

Woda do produkcji zielonego wodoru

CO TRZEBA WIEDZIEĆ?

EUROWATER
A GRUNDFOS COMPANY

Woda do produkcji zielonego wodoru

Woda jest niezbędna do produkcji zielonego wodoru, a wraz z dojrzwaniem rynku do tego typu rozwiązań zaczynają pojawiać się kluczowe pytania dotyczące jej wykorzystania. Ile potrzeba wody? Jaki poziom jakości wody jest wystarczający? I skąd ją brać? Rzućmy nieco światła na te fundamentalne pytania.

Aby móc kompetentnie rozmawiać o wykorzystaniu wody do produkcji zielonego wodoru, musimy najpierw ustalić, co w tym przypadku oznacza „woda”.

W produkcji zielonego wodoru trzeba rozróżniać między trzema rodzajami wody:

- Wodą ultraczystą (stosowaną jako surowiec do elektrolizera)
- Wodą chłodzącą
- Wodą surową

Ilość wody ultraczystej używanej do elektrolizy różni się od ilości wody surowej pozyskiwanej ze środowiska. Co więcej, jakość wody ultraczystej i wody chłodzącej też się różni. Każdą z tych kategorii trzeba więc rozpatrywać osobno. Przyjrzyjmy się najpierw wodzie ultraczystej.

Czym jest woda ultraczysta?

Wodę odpowiednią do elektrolizy powszechnie nazywa się wodą

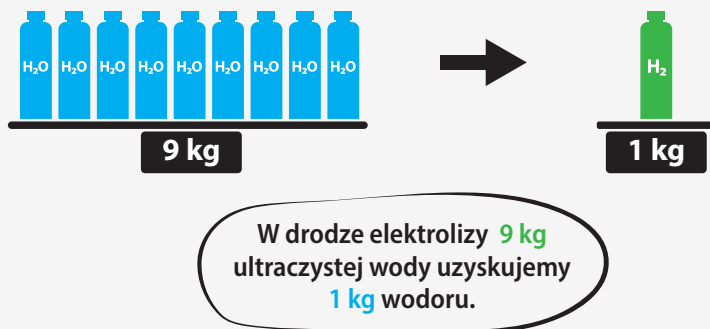
ultraczystą. Co należy przez to rozumieć?

Na jakość wody odpowiedniej do elektrolizy wpływa szereg parametrów. Obejmują one m.in. typ elektrolizera, materiał elektrod, konstrukcję systemu, a nawet markę elektrolizera.

Dodajmy, że wszystkie jony i cząsteczki zawarte w wodzie mają różny wpływ na elektrolizer. Niektóre mogą zwiększać koszty operacyjne, ponieważ wywołują korozję lub wymuszają częstsze czyszczenie, a inne obniżać wydajność elektrolizera lub go nieodwracalnie uszkadzać i degradować.

W obliczu tylu zmiennych i różnorodnych czynników, które mają wpływ na działanie elektrolizera nie jest zaskoczeniem, że uzdatnianie wody dostosowuje się do konkretnego projektu. To znacznie utrudnia opracowanie jednolitego standardu jakości wody dla wszystkich elektrolizerów.

Ile ultraczystej wody potrzeba do produkcji H₂?



©Silhorko-Eurowater A/S

Rysunek 1 Zasada 1:9 zużycia wody ultraczystej w produkcji zielonego wodoru.

Aby uprościć to zadanie, producenci elektrolizerów mogą wyznaczać na tyle niski poziom wymaganej przewodności, aby zapewnić, że poziomy stężenia problematycznych jonów i cząsteczek były na pewno niższe od poziomu wymaganego przez elektrolizer. Dobrym punktem wyjścia może być $< 1 \mu\text{S}/\text{cm}$ dla standardowych elektrolizerów alkalicznych¹ i $< 0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ dla elektrolizerów PEM i alkalicznych wykorzystujących zaawansowane elektrody. Warto jednak pamiętać

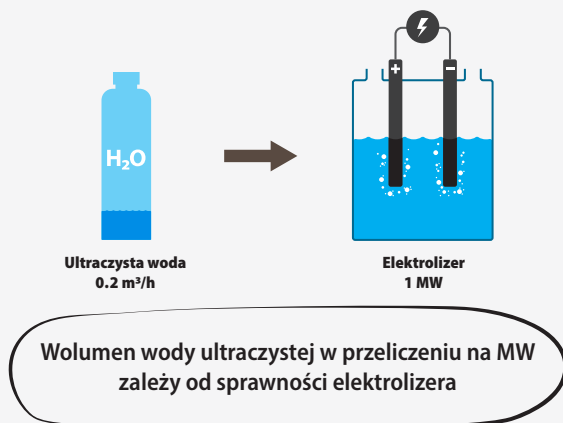
o dwóch rzeczach, tj. 1) uzdatnianie wody stanowi stosunkowo niewielką część całkowitego nakładu inwestycyjnego instalacji produkcji wodoru i 2) nigdy nie doszło do sytuacji, żeby elektrolizer uszkodziła zbyt czysta woda.

Zapewnienie układu uzdatniania wody wysokiej jakości i niezawodności może zatem być najlepszą inwestycją w system elektrolizera.

¹Mówi się, że $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ powinno być limitem dla standardowej elektrolizy alkalicznej, ale na rynku widoczny jest obecnie trend rosnących wymagań dotyczących jakości wody – również w przypadku elektrolizy alkalicznej.

Power-to-X

Ile potrzeba wody ultraczystej na MW?



©Silhorko-Eurowater A/S

Rysunek 2 Ogólna zasada zużycia ultraczystej wody na 1 MW mocy elektrolizera.

Zużycie wody ultraczystej

Wolumen wody ultraczystej wymagany do produkcji zielonego wodoru można precyzyjnie obliczyć na podstawie budowy atomowej cząsteczki wody, czyli H_2O . Ponieważ tlen jest 16 razy cięższy od wodoru, odpowiada on za 89 proc. masy wody. To oznacza, że do wyprodukowania 1 kg wodoru potrzeba 9 l wody (Rysunek 1). Ten sam współczynnik jest również przydatny w określeniu zapotrzebowania na wodę dla określonego wolumenu produkcji wodoru. Na przykład,

produkcja 100 000 ton zielonego wodoru rocznie wymaga zużycia 900 000 m³ (ton) ultraczystej wody.

Powyższa metoda pozwala określić średnie zapotrzebowanie na wodę, ale nie wskazuje chwilowego zużycia wody (m³/h), co jest niezbędne do wymiarowania systemu uzdatniania wody. W tym aspekcie trzeba przeanalizować moc znamionową elektrolizera (MW). Moc znamionowa określa szybkość produkcji wodoru, a tym samym szybkość zużycia wody. Wolumen wody ultraczystej potrzebnej na MW zależy od tego,

ile energii zużywa elektrolizer, by przekształcić 9 litrów (kg) wody ultraczystej w 1 kg wodoru. Większość elektrolizerów zużywa 45 – 55 kWh na kg wodoru, co oznacza, że potrzeba 0,16 – 0,2 l ultraczystej wody na kWh lub 163 – 200 l/h ultraczystej wody na MW mocy elektrolizera.

Przepływ 200 l/h stanowi doskonałą wstępną zasadę do oszacowania zapotrzebowania ultraczystej wody (Rysunek 2). Na tej podstawie wiemy, że instalacja o mocy 10 MW potrzebuje 2 m³/h ultraczystej wody, a instalacja o mocy 1 GW – 200 m³/h.

Zużycie wody chłodzącej

Zużycie ultraczystej wody jako surowca jest nieodłącznym elementem ekologicznej instalacji wodorowej. Natomiast trudniej jest precyzyjnie ocenić zużycie wody chłodzącej. Wiele realizowanych obecnie mniejszych projektów wykorzystuje suche chłodzenie. Z kolei w bardzo dużych układach elektrolizerów, które obecnie są w fazie planowania, możliwym rozwiązaniem jest wykorzystanie ciepła resztkowego do innych systemów infrastruktury wodnej, jak np. oczyszczalnie ścieków czy systemy ciepłownicze. W instalacjach typu offshore do chłodzenia można też wykorzystywać wodę morską.

W przypadku projektów, w których

wybrano system chłodzenia oparty na wodzie, stopień jej zużycia zależy od konkretnego rozwiązania chłodzącego. W przypadku wyparnych wież chłodniczych do istotnych parametrów należą wyjściowa jakość wody, stosunek między chłodzeniem przez przewodzenie i wyparnym, współczynnik znoszenia i współczynnik koncentracji. Wszystkie te czynniki sprawiają, że trudno jest podać konkretne liczby. Jednak na potrzeby szacunków przyjmuje się, że na MW elektrolizera potrzeba 400 l/h wody chłodzącej, czyli około dwukrotność wolumenu potrzebnego do elektrolizy.

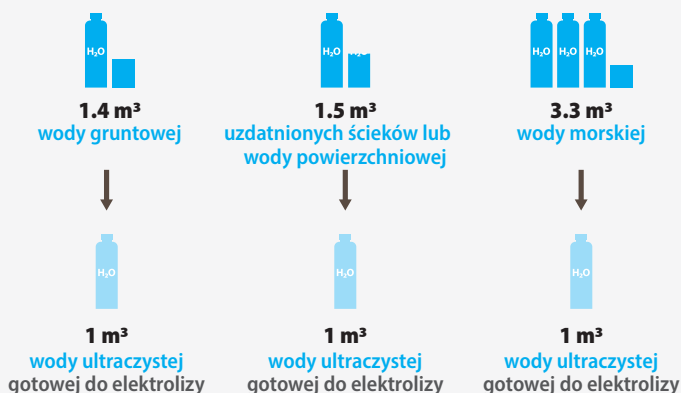
Należy też pamiętać, że wymogi jakościowe wody chłodzącej i wody do elektrolizy są diametralnie różne.

Zużycie wody surowej

Aby określić wpływ instalacji uzdatniania wody do produkcji zielonego wodoru na lokalne systemy wodne, trzeba wziąć pod uwagę nie tylko zużycie wody ultraczystej, ale także konieczny wolumen wody surowej, którą trzeba pobrać, aby tę ultraczystą wodę wyprodukować.

Woda do produkcji zielonego wodoru pochodzi z różnych źródeł. W większości mniejszych działających obecnie projektów wykorzystuje się wodę z sieci wodociągowej. Jednak

Ile wody na 1 m³ wody ultraczystej?



©Silhorko-Eurowater A/S

Rysunek 3 Wolumen wody surowej potrzebny do produkcji wody ultraczystej do elektrolizy

w przypadku coraz większych instalacji do produkcji zielonego wodoru takie rozwiązanie nie jest zrównoważone i ekologiczne. Dlatego trzeba pozyskiwać wodę z innych źródeł.

Trzy najpopularniejsze źródła wody surowej dla dużych projektów wodorowych to wody gruntowe, oczyszczone ścieki i woda morska. Z punktu widzenia systemu uzdatniania wody, wody powierzchniowe z rzek i jezior są pod wieloma względami podobne do oczyszczonych ścieków i dlatego

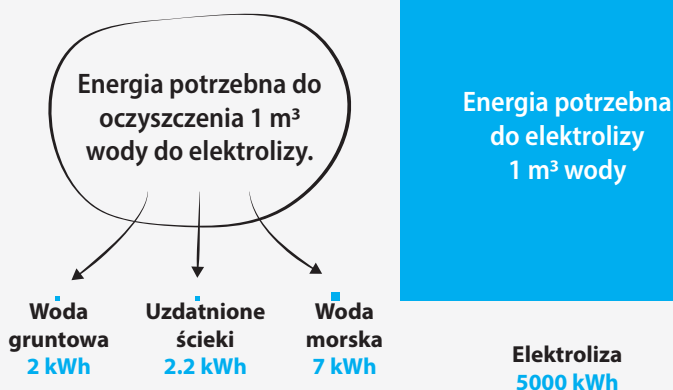
można je traktować jako jedną kategorię. Każdy rodzaj wody surowej wymaga innego systemu uzdatniania. System uzdatniania determinuje ilość wody surowej, którą trzeba pozyskać. Najmniej wody surowej trzeba pobrać z wód gruntowych, a najwięcej z wody morskiej (Rysunek 3). Pozyskiwany wolumen oczyszczonych ścieków jest zbliżony do wolumenu wód gruntowych.

Różnice wynikają z poziomu odzysku na etapie obróbki wstępnej każdego rodzaju wody surowej przed obróbką

wykańczającą do jakości ultraczystej. W przypadku wód gruntowych w drodze standardowej filtracji można osiągnąć bardzo wysokie wartości odzysku – >98 proc. Oczyszczone ścieki filtrowane metodą ultrafiltracji cechują się zazwyczaj nieco niższym odzyskiem na poziomie 90-95 proc. W przypadku odsalania wody morskiej odzysk jest zwykle ograniczony do 40-50 proc. ze względu na rosnące ciśnienie osmotyczne. Na etapie obróbki do jakości ultraczystej również dochodzi do odzysku, zwykle na poziomie 75 proc.

Dzięki tym ogólnym wartościom można szybko oszacować zapotrzebowanie na wodę dla danego projektu produkcji zielonego wodoru. Elektrolizer zaprojektowany do produkcji 100 000 ton wodoru będzie potrzebował 900 000 m³ wody ultraczystej i będzie musiał w tym celu pobrać 1 200 000 m³ wód gruntowych, 1 300 000 m³ oczyszczonych ścieków lub 3 000 000 m³ wody morskiej. Często pojawiają się obawy dotyczące zużycia energii w procesie uzdatniania wody, szczególnie w odniesieniu do odsalania wody morskiej.

Elektroliza i uzdatnianie wody: **zużycie energii**



©Silhorko-Eurowater A/S

Rysunek 4 Energia potrzebna do produkcji wody ultraczystej z różnych źródeł wody surowej.

Jak uzdatnia produkcji **zielon**

Woda gruntowa



Filtracja żwirowa
i napowietrzanie

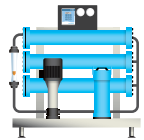
Chlorowana woda
wodociągowa



Węgiel aktywny



Zmiękczenie



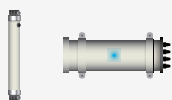
Demineralizacja

H₂

Rysunek 5 Etapy uzdatniania wody od wody surowej

się wodę do ego wodoru H_2 ?

Oczyszczone ścieki lub
woda powierzchniowa



Ultrafiltracja
i naświetlanie UV

Woda morska



Odsalanie



Odgazowywanie



Obróbka
wykańczająca
EDI/ mixed bed

Woda ultraczysta
gotowa do elektrolizy

Woda ultraczysta gotowa do elektrolizy

Trzeba jednak pamiętać, że podczas gdy w procesie uzdatniania wody pokonywana jest siła przyciągania między cząsteczkami wody a jonami, to proces elektrolizy musi pokonać silne wiązania kowalencyjne między atomami w cząsteczkach wody. Jak widać na Rysunku 4, konwersja wody morskiej w wodę ultraczystą może wymagać trzy- do czterokrotnie więcej energii niż w przypadku wody gruntowej i oczyszczonych ścieków, co i tak stanowi zaledwie jedną tysięczną energii wymaganej do elektrolizy.

Produkcja wody ultraczystej

Proces przekształcania wody surowej w wodę ultraczystą można podzielić na dwa etapy:

1. Wstępna obróbka wody surowej
2. Obróbka wykańczająca do wody ultraczystej

Oczyszczanie wstępne ma na celu doprowadzić wodę surową do takiego poziomu jakości, by stała się odpowiednim materiałem wsadowym do systemu obróbki wykańczającej. Oznacza to, że jakość wody surowej powinna być zbliżona do jakości wody w sieci miejskiej. Rodzaj systemu oczyszczania wstępnego zależy od typu pobieranej wody, ponieważ każdy z nich wiąże się z określonymi wyzwaniem. Wody gruntowe zawierają rozpuszczone substancje

powstające w drodze utleniania i redukcji, jak żelazo i mangan, które po wytrąceniu mogą zatkać układ obróbki wykańczającej. Można je skutecznie usunąć w drodze napowietrzania i filtracji żwirowej. W przypadku oczyszczonych ścieków głównym problemem są cząstki stałe, substancje organiczne i mikroorganizmy. W tym przypadku do uzyskania odpowiedniej jakości wody stosuje się ultrafiltrację w połączeniu z promieniowaniem UV. Woda morska wymaga przede wszystkim odsalania, ale także usunięcia cząstek stałych i nieaktywnych mikroorganizmów. Wystarczy do tego standardowe odsalanie metodą odwróconej osmozy (RO).

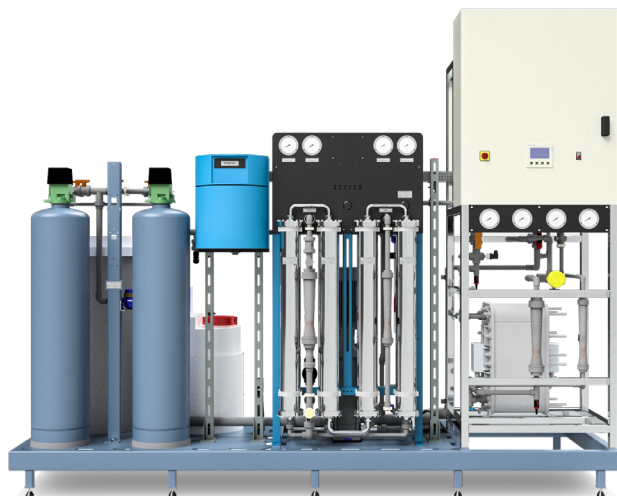
Po wstępnym oczyszczeniu wody surowej trzeba zająć się dalszymi kwestiami, aby przekształcić ją w wodę ultraczystą. Są to:

- Zawartość jonów – przewodność
- Twardość
- TOC
- Krzemionka
- Gazy

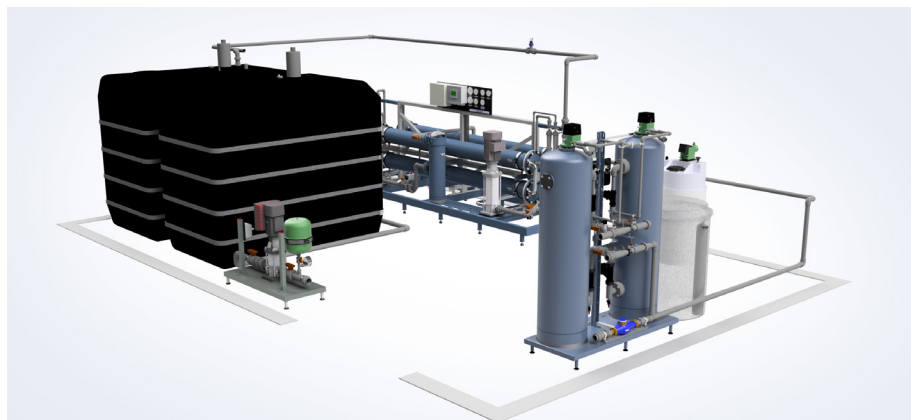
Do usunięcia większości ładunku jonowego stosuje się odwróconą osmozę (RO). Membrana zatrzymuje jony, cząsteczki i cząstki stałe, a w efekcie eliminuje również substancje organiczne (TOC) i krzemionkę. Osiągnięcie wystarczająco niskiego stężenia

często wymaga zastosowania systemu podwójnej osmozy, w którym permeat z pierwszej fazy RO jest ponownie filtrowany podczas drugiej fazy. Aby system RO działał prawidłowo, wodę należy najpierw uzdatnić, aby uniknąć osadzania się kamienia i uszkodzenia membran. Jeżeli w wodzie znajduje się wolny chlor, trzeba go usunąć za pomocą węgla aktywnego, aby uniknąć utleniania warstwy selektywnej membrany. Twardość spowodowana obecnością np. jonów Ca i Mg może powodować osadzanie się kamienia i ograniczać szybkość odzysku.

W tym przypadku można zastosować zmiękczac, który wymienia jony wielowartościowe na Na lub dozować środki przeciwdziałające odkładaniu kamienia. Membrany osmotyczne nie zatrzymują rozpuszczonych gazów, takich jak CO_2 . Do ich usunięcia potrzebny jest odrębny proces. W razie wyboru opcji instalacji wolnej od chemikaliów, za membraną RO można zainstalować odgazowywacz membranowy. Alternatywna metoda zakłada dozowanie ługu przed membranami, by przekształcić CO_2 w jony wodorowęglanowe, które są następnie



Rysunek 6 Montowany na ramie system uzdatniania wody do produkcji wody nadającej się do elektrolizy ($<0,1 \mu\text{S/cm}$). Wydajność tego systemu sięga $1\text{--}2 \text{ m}^3/\text{h}$ i odpowiada sprawności elektrolizera $5\text{--}10 \text{ MW}$



Rysunek 7 System uzdatniania wody dla projektu HySynergy o mocy 20 MW.

usuwane w procesie odwróconej osmozy (RO). Do osiągnięcia bardzo niskiej przewodności, której wymaga wiele elektrolizerów, konieczna jest końcowa dejonizacja. Można tu zastosować filtr mixed-bed lub elektrodejonizator (EDI). W ramach tych procesów wszystkie pozostałe jony wymieniane są na jony H^+ i OH^- . Po zużyciu filtr mixed-bed wymaga regeneracji lub wymiany. Natomiast elektrodejonizator (EDI) może działać w sposób ciągły dzięki budowie umożliwiającej samoregenerację. Obie te technologie dejonizacji stosuje się często w połączeniu z filtrem mixed-bed, który umieszczony jest jako „filtr bezpieczeństwa” za EDI.

Na rysunku 5 zilustrowano ogólną konfigurację procesu, a na rysunku 6 przedstawiono przykład takiego systemu.

Przykład – Everfuel

Konkretnym przykładem instalacji uzdatniania wody do produkcji zielonego wodoru jest projekt HySynergy realizowany przez Everfuel. Obejmuje on trzy etapy: 20 MW (2022), 300 MW (2025 r.) i 1 GW (2030 r.). Celem projektu jest produkcja zielonego wodoru zarówno dla celów mobilności, jak i przemysłowych użytkowników końcowych. Do pierwszego etapu wybrano elektrolizer alkaliczny, który wymaga przepływu $4,5 \text{ m}^3/\text{h}$ wody ultraczystej o przewodności $<5 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$. Wodę pozyskuje się z sieci wodociągowej o twardości 11°dH bez wolnego chloru. W tym przypadku spełnienie kryteriów jakościowych jest możliwe dzięki użyciu systemu podwójnej odwróconej osmozy (RO) połączonego z usuwaniem CO_2

i złożem jonowymiennym przed membranami osmotycznymi (RO), co umożliwia bardzo niskie stężenie jonów wieloatomowych.

Doczyszczanie wody wewnątrz instalacji

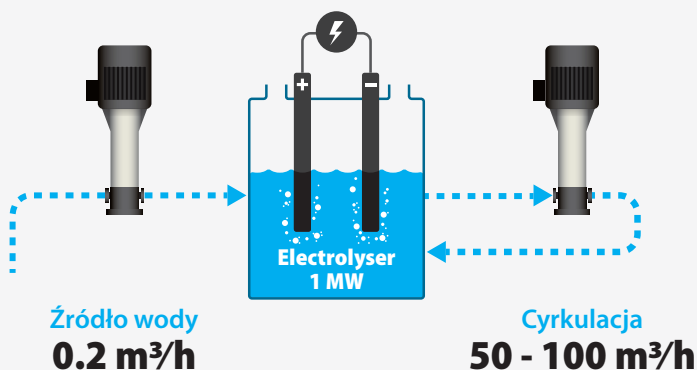
W przypadku takich systemów elektrolizerów jak PEM i AEM, które działają bezpośrednio na ultraczystej wodzie, uzdatnianie nie kończy się na wodzie uzupełniającej. Po wprowadzeniu do systemu elektrolizera woda jest stale zanieczyszczana jonami metali z rurociągów i urządzeń

przetwarzających, a także jonami i substancjami organicznymi z bloku elektrolizera. Usunięcie tych zanieczyszczeń jest konieczne, aby utrzymać żywotność i sprawność elektrolizera.

Problem ten można rozwiązać poprzez wprowadzenie jednostki czyszczącej do strumienia bocznego wewnątrz elektrolizera w obiegu anody.

Dostępne są dwa procesy doczyszczania strumienia bocznego: wymiana jonowa w filtrze mixed-bed i EDI. Zastosowanie elektrodejonizacji (EDI)

Jakiej **sprawności pomp** potrzeba?



©Silhorko-Eurowater A/S

Rysunek 8 Wymogi dotyczące pomp do cyrkulacji ultraczystej wody nad blokiem elektrolizera.



Rysunek 9 Modułowe rozwiązanie do uzdatniania wody dla elektrolizera 300 MW

jest w tym przypadku ograniczone ze względu na temperatury podczas działania elektrolizera oraz fakt, że EDI wytwarza skoncentrowany strumień odpadów. Preferowaną opcją są filtry mixed-bed, ponieważ pozwalają ograniczyć utratę wody do minimum i zapewniają większą elastyczność w spełnianiu wymagań pracy systemu elektrolizera.

Pętlę strumienia bocznego należy zwymiarować tak, aby zanieczyszczenia były usuwane w tempie równym lub wyższym niż szybkość ich uwalniania, co pozwala uniknąć ich akumulacji

w elektrolizerze. Szybkość uwalniania trudno oszacować, ponieważ zależy zarówno od doboru materiałów w urządzeniach przetwarzających i elektrolizerze, jak i od warunków działania. Przepływ w pętli doczyszczającej mieści się zwykle w zakresie 2-10 proc. natężenia przepływu w obiegu anody. Im wyższa wartość procentowa, tym wyższa jakość wody przesyłanej do elektrolizera.

A co z pompami?

Na koniec trzeba też zająć się kwestią pompowania i wpływem układu pomp na jakość wody. W systemach

elektrolizerów, pomp używa się w kilku punktach, ale ich najważniejszą rolą jest zapewnienie cyrkulacji nad blokiem elektrolizera. Proces elektrolizy uwalnia duże ilości ciepła, a do utrzymania akceptowalnej różnicy temperatur w układzie wymagane są bardzo wysokie natężenia przepływu. Do utrzymania wzrostu temperatury w zakresie 2-4°C potrzeba przepływu na poziomie 50-100 m³/h na MW. Oznacza to, że jest on 250 - 500 razy większy niż przepływ wody uzupełniającej do bloku elektrolizera. W efekcie znaczna część nakładów inwestycyjnych na system produkcji zielonego wodoru przeznaczona jest na pompy. To zwykle 10-20 proc. łącznych nakładów na komponenty układu i urządzenia uzupełniające. Stawia to operatorów przed trudnym wyzwaniem. Koszt pomp skłania ich do stosowania ekonomicznych rozwiązań, ale surowe wymogi jakościowe oraz trudne warunki pracy

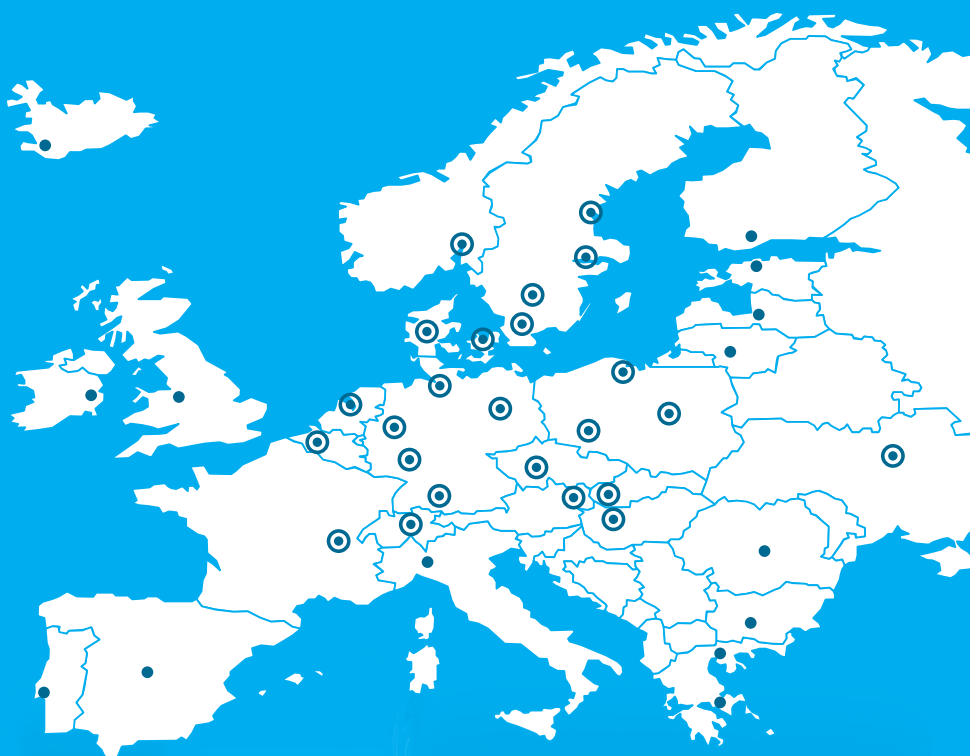
wymuszają wykorzystywanie wysokiej jakości specjalistycznych produktów. Problem ten można po części rozwiązać dzięki podejściu holistycznemu i rozpatrywaniu zagadnienia uzdatniania wody do produkcji wodoru w połączeniu z układem pomp. Usprawnienie systemu obróbki wykańczającej pozwala ograniczyć uwalnianie metali, a tym samym obniżyć wymagania w zakresie pomp używanych do recyrkulacji.

Patrząc w przyszłość, oczywistym jest fakt, że uzdatnianie wody będzie odgrywać kluczową rolę w przemyśle zielonego wodoru, a w miarę rozwoju branży systemy uzdatniania wody, podobnie jak inne elementy ekologicznych instalacji wodorowych, również staną przed ważnymi pytaniami dotyczącymi skalowalności, modułowości, redundancji itp. Rysunek 9 ilustruje, jak mogą wyglądać instalacje zakrojone na dużą skalę.

EUROWATER
A GRUNDFOS COMPANY

EUROWATER projektuje, produkuje i instaluje niezawodne stacje uzdatniania wody już od 1936 r. Nasze instalacje są projektowane oraz budowane w oparciu o zasadę niezawodności, długowieczności i minimalnej konserwacji.

Od 2020 r. EUROWATER jest częścią Grupy Grundfos. Wspólnie dążymy do tego, aby stać się pionierem rozwiązań światowych wyzwań związanych z deficytem wody i zmianami klimatu, a tym samym mieć istotny wpływ na poprawę jakości życia.



eurowater.at
eurowater.be
eurowater.ch
eurowater.cz
eurowater.de

silhorko.dk
eurowater.fr
eurowater.hu
eurowater.nl
eurowater.no

eurowater.pl
eurowater.se
eurowater.sk
eurowater.ua
eurowater.com

EUROWATER
A GRUNDFOS COMPANY