



UNIVERSITY OF TARTU



Vesinikutehnoloogiate tutvustus: uued lahendused, väljakutsed ja ohutus vesinikuenergeetikas

Enn Lust

enn.lust@ut.ee

Keemia instituut, Tartu Ülikool,

Eesti Teaduste Akadeemia,

Euroopa Liidu Teaduste Akadeemiate Assotsiatsiooni energeetika vaatluskomitee liige

Riigikogu Vesinikupäev, 22.10.2020



Euroopa eesmärgid 2050. aastaks vältimaks kliimakatastroofi (70 % CO₂ vähenemine 2030; 100% vähenemine 2050).

Koostatud: Green Deal, Covid Recovery Plan, Strategy for Energy System Integration and a Climate –Neutral Europe andmetel.

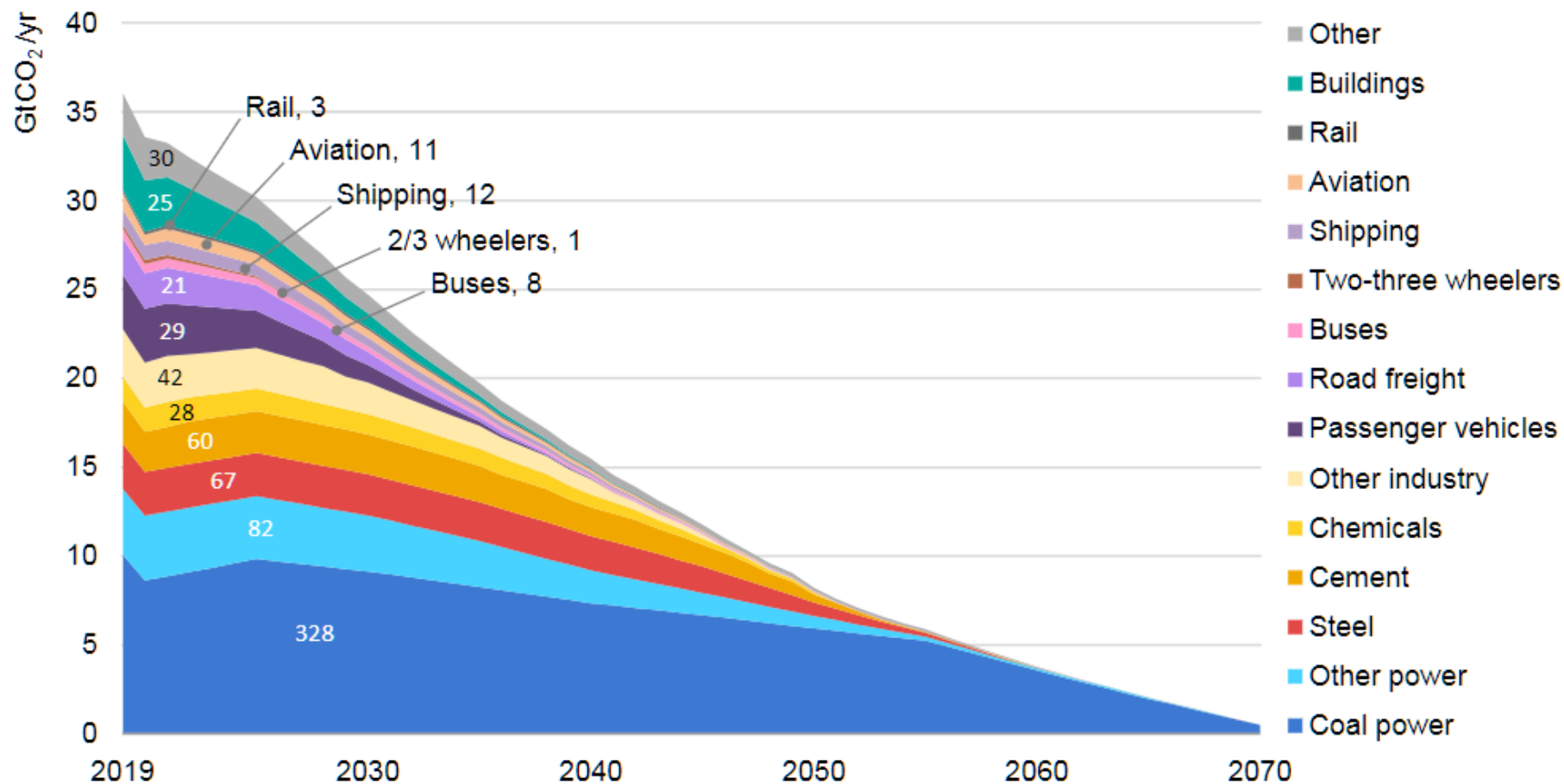
- Alalisvooluvõrkude arendamine ja H₂ **energeetika intensiivne juurutamine, elektri salvestusvõimsuste arendamine**
- Elektrolüüserite võimsuse tõstmine: **60 MW (2018) - 6GW (2024)** (24-42 miljardit € ning 80-120 miljardit € PV ja tuuleelektri genereerimiseks); kuni **40 GW (2030)** 220-340 miljardit €;
- Elektrolüüserite hinnad on momendil 800-1000 €/kW , aga langevad: 450-480 €/kW 2030. a. Momendil Hiinas toodetud elektrolüüser: 220-240 €/kW:
- **65 miljardit H₂** transpordi (H₂ torustikud, H₂ tsisternveokid, tankurlaevad, tankurrongid) ja jaotussüsteemi (H₂ tankurid tanklates, survepaagid, kompressorid , jne) arendamiseks
- Euroopas 2050. a **500 GW** ja kulutused ehitamiseks **2.2 triljonit** (Goldman Sachs); kogu maailmas 4.0- 5.0 TW, kulutused **11 triljonit** (Bank of America prognoos 2020 a);
- **2020. a 1kg H₂ maksab tanklas 2.5-5.5 €**, 2030. langeb 1.1-2.4 €-le;
(kui toota tuulest siis on omahind 1kg H₂ = 0.28 € (momendil **tuuleelekter 14 €/MWh** ja (2030) 8-9 €/MWh (siis 1kg H₂ = 0.16-0.18 € tuulejaamas kohapeal)
- **11 miljardit € H₂ fossiilselt allikatest H₂ tootmise muutmiseks CCUS** (carbon capturing, utilisation and storage) vastavaks tehnoloogiaks.

Kõik kokku: 320-458 miljardit €.

Momendil toodetakse 75-85 miljonit tonni (115-130 miljardit USD) vesinikku: 46-48 % metaanist, 28-30% naftast, 16-18% söest, 5-8% elektrolüüsil. Põhiliselt kasutatakse tööstuses: toornafta ja toor maagaasi puhastamiseks, ammoniaagi (Haberiprotsess: 3H₂+ N₂= NH₃) sünteesiks ja muude keemiatööstuse protsessideks.



Figure 1.11 Global CO₂ emissions from existing energy infrastructure by sub-sector, 2019-70



Aastaks 2050 tuleb viia läbi tehnoloogiline tööstuspöör - neljas tehnoloogiline revolutsioon

IEA 2020. All rights reserved.

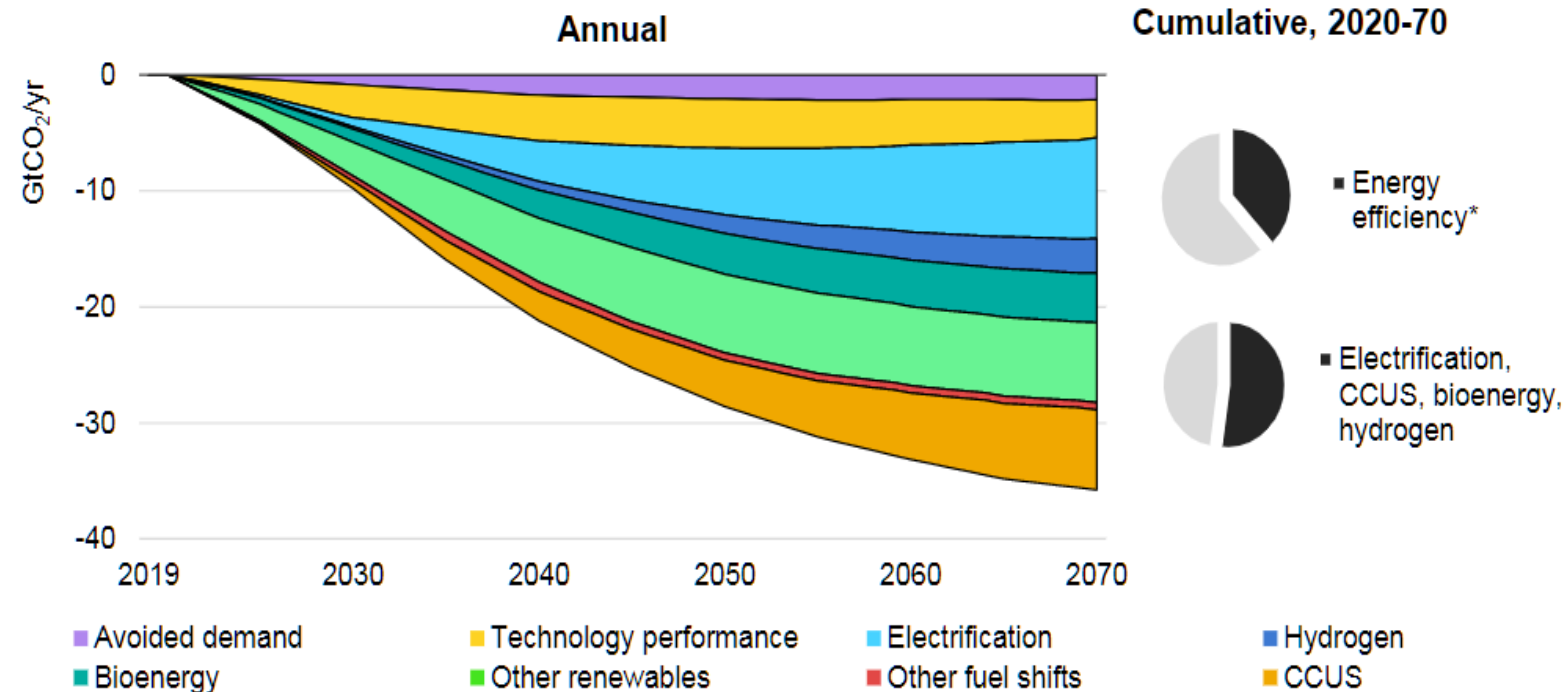
Notes: Includes assets under construction in 2019, the base year of this analysis. Numeric area labels on the graph denote cumulative emissions quantities by sub-sector in GtCO₂. Analysis includes industrial process emissions, and emissions are accounted for on a direct basis. Annual operating hours over the remaining lifetime are based on the level in 2019.



CO₂ tootmise vältimise põhilised võimalused/suunad:

- roheline elekter,
- vesiniktehnoloogiad,
- bioenergia,
- muud taastuenergia liigid (hüdro-, pumphüdroenergia, tõusud/mõõnad, ookeanide laineenergia, geotermaalenergia)
- süsteemide energiaefektiivsuse tõstmine:
- hoonete soojustamine,
- ekso- ja endotermisiste protsesside kombineerimine (paralleelne toimumine/läbiviimine)

Figure 2.2 Global energy sector CO₂ emissions reductions by measure in the Sustainable Development Scenario relative to the Stated Policies Scenario, 2019-70



IEA 2020. All rights reserved.

* Energy efficiency includes enhanced technology performance as well as shifts in end-use sectors from more energy-intensive to less energy-intensive products (including through fuel shifts).

Notes: CCUS = carbon capture, utilisation and storage. See ETP model documentation for the definition of each abatement measure. *Hydrogen* includes low-carbon hydrogen and hydrogen-derived fuels such as ammonia.

Electrification, CCUS, bioenergy and hydrogen-derived fuels contribute to more than half of cumulative emissions reductions from 2020 to 2070 in the Sustainable Development Scenario relative to the Stated Policies Scenario.



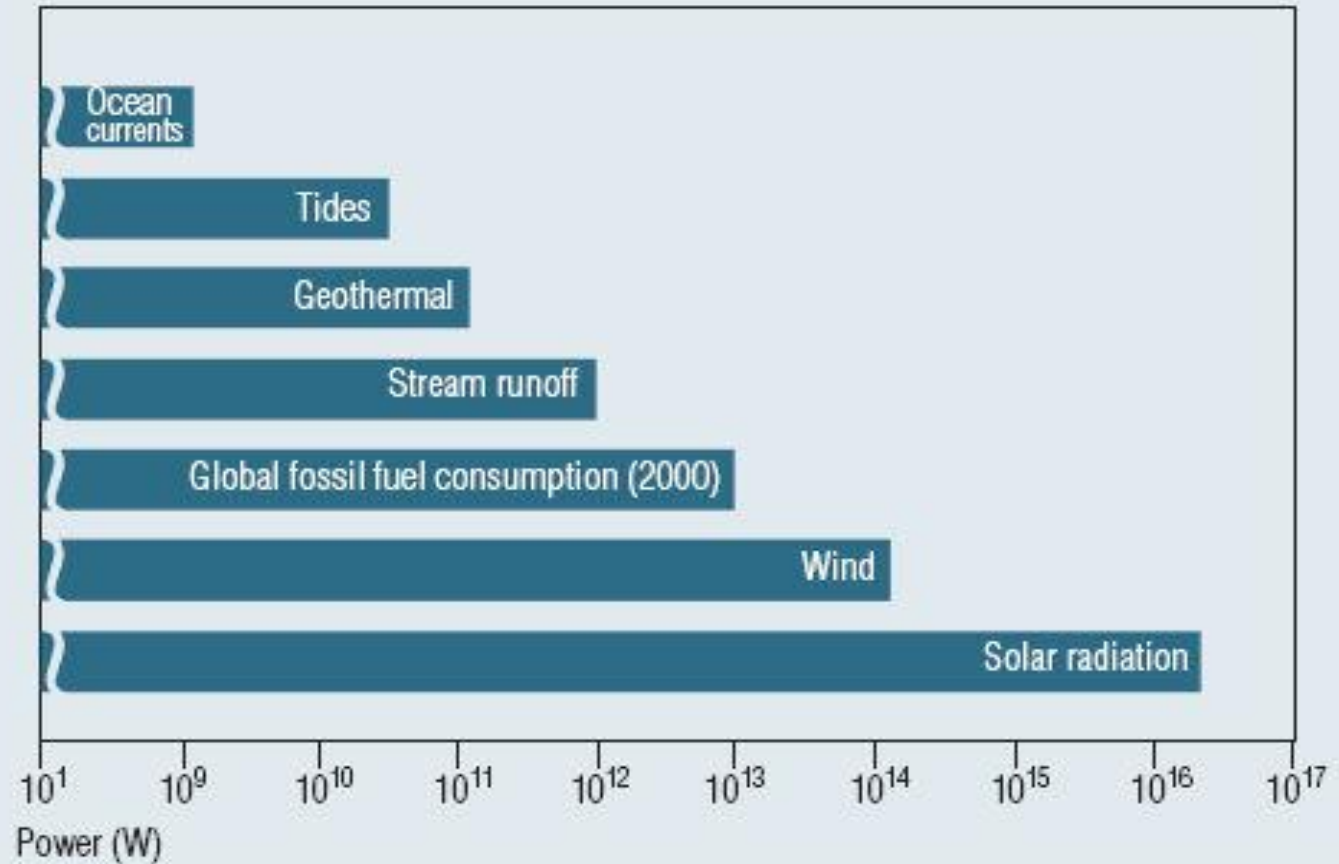
Tuuleenergiat 15-25 korda rohkem ja Päikeseenergiat langeb Maale 1500-2000 korda rohkem kui momendil kogu käideldava energeetika maht. Seega ülikiiresti tuult ja Päikest püüdma!

<http://www.oecdobserver.org/images/2081.photo.jpg>



1. Energy potential

Global flux of renewable energies vs. fossil fuel consumption



Source: V. Smil



EURO VI standardbusside saaste

(kui keskmine läbisõit on 80 tuhat km aastas)

- Üks diiselbuss toodab aastas: 79 tonni CO₂, lisaks 475 kg CO, 41 kg VOC, 127 kg NO_x ja 3.3 kg nanoosakesi (NP), FC bussid aga filtreerivad linna õhku ja korjavad saastet kokku!
- Kuid nanokiud-filtrid on kallid, seega peaks FC busside operaatoritele õhu puhastamise eest tasu maksma!

The following assumptions underlie the air quality analysis

The average mileage of of a bus is 80,000 km

Pollutant emissions analysis		CO	HC	NO _x	PM
Euro VI standard	<i>g / kWh</i>	1.50	0.13	0.40	0.01
Bus efficiency	<i>kWh / 100km</i>	396	396	396	396
Bus mileage	<i>km / year</i>	80,000	80,000	80,000	80,000
Pollution over 12 year lifetime	<i>Tonnes</i>	5.70	0.49	1.52	0.04
Marginal cost of pollutant	<i>EUR / tonne</i>	-	-	1,000	67,650
Cost per bus	<i>EUR / bus</i>	-	-	1,520	2,571

Õhusaaste kahjulikud mõjud lisaks kliima soojenemisele:

- Saastatud õhk (**NO_x, SO_x, VOC, NP**) põhjustab **680 000** inimese enneaegse surma südame- ja veresoonkonna haigustesse aastas (Euroopa Liidu maad), kogu maailmas 6-9 miljonit
- Põhjustab **4-6 miljonil inimesel allergia** ja hingamisteede haiguseid (EL)
- Põhjustab kuni **28 miljardi suuruse otsese majandusliku kahju ja kuni 2.7 triljonit Eurot kogu kahju!** (EL)
- EASAC Energy Steering Committee ja EASAC Environmental Protection Committee tegi 2020. a ettepaneku maksustada tarbijad nii CO₂ kui ka NO_x, VOX ja NP kahjude kuludega, lisades selle kütuste hindadesse (diisel, bensiin, kivisüsi, pruunsüsi, looduslik gaas ja biogaas)

➔ **fossiilsete kütusete hinnad kerkivad kuni 3-4 korda!**

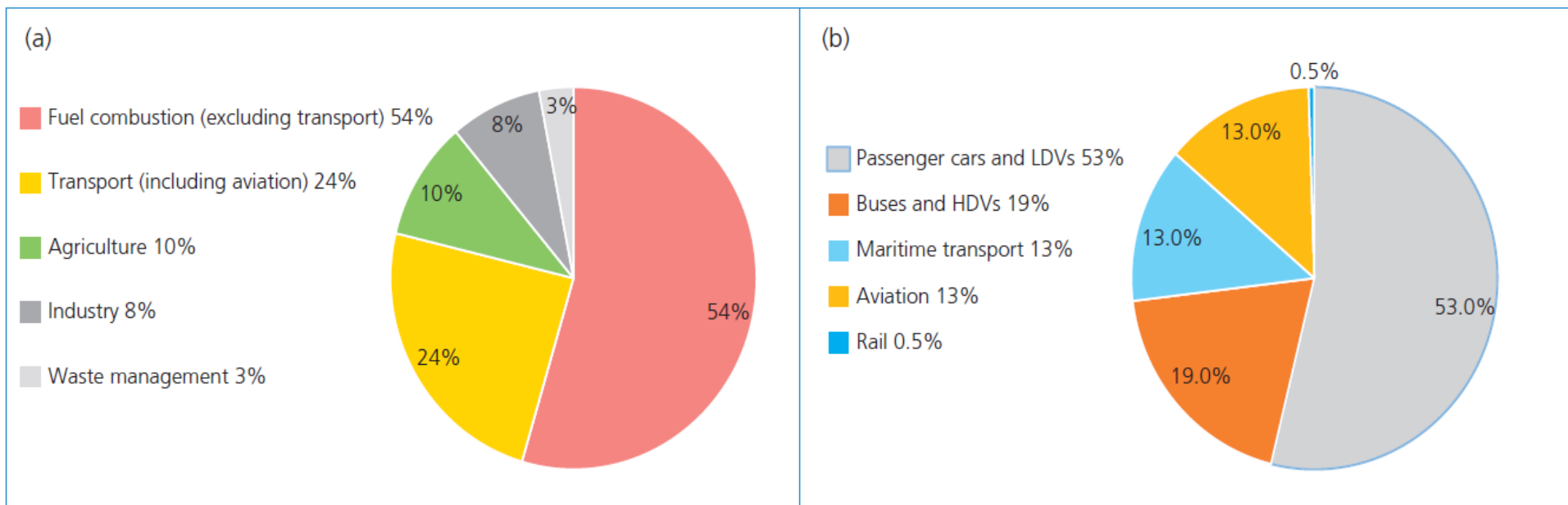


Figure 1.1 (a) Total GHG emissions from the EU. (b) GHG emissions from the EU transport sector.



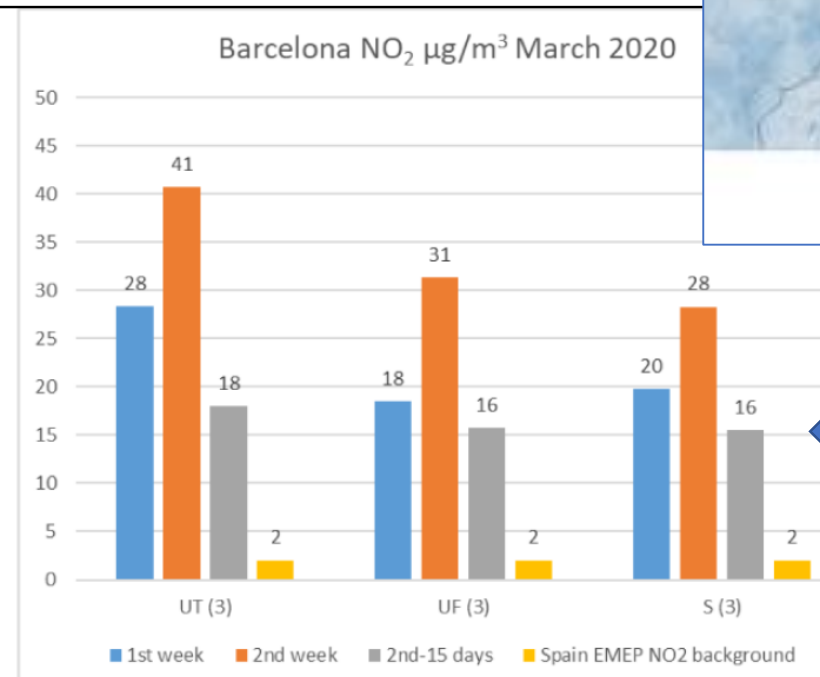
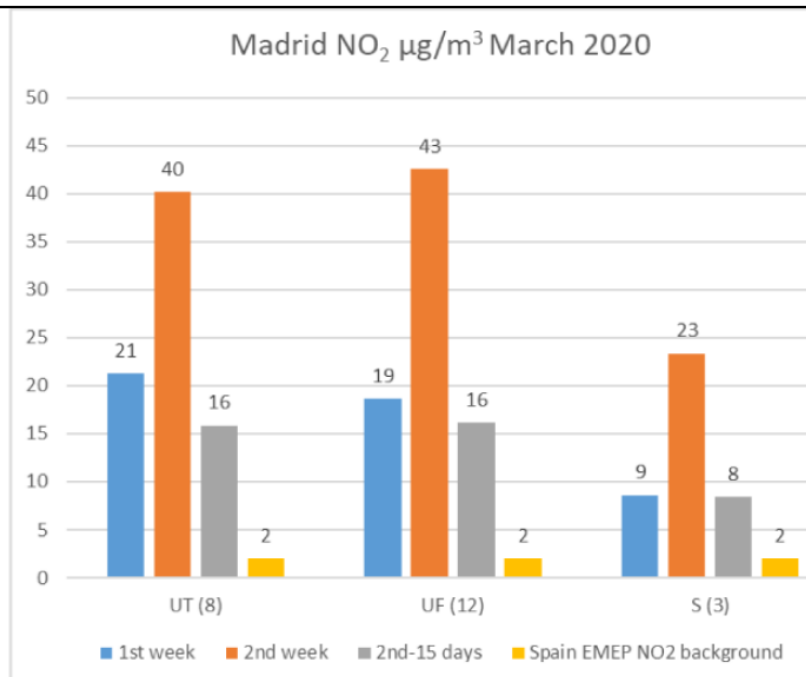
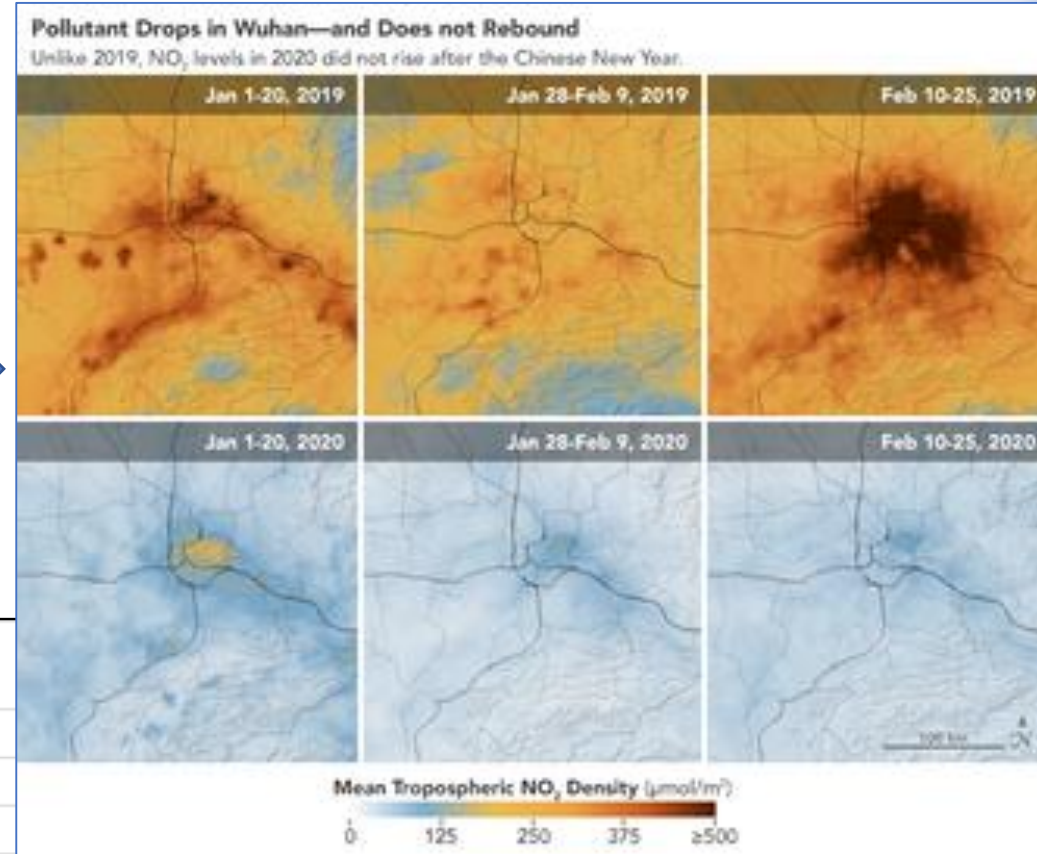
COVID-19 pandeemia mõju keskkonnale

Kui pole intensiivset transporti ja tööstust, pole ka CO₂, CO, NO_x, NP, VOC jt saastet: seega inimkond ikka ise suures ulatuses genereerib CO₂, NO_x, VOC, NP, CO jne.

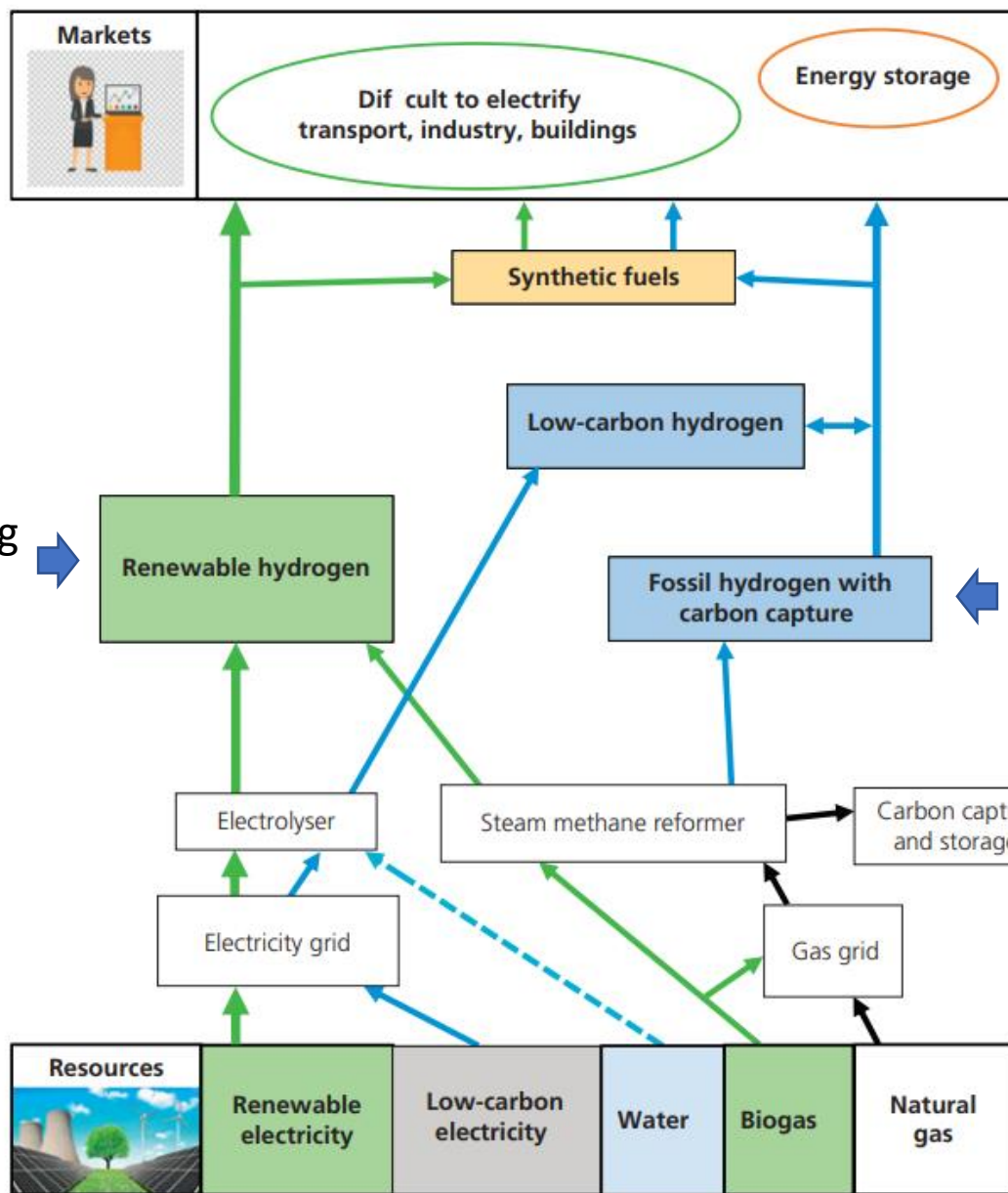
➔ **Enam pole võimalik siinkohal midagi vaidlustada!**

Images from the NASA Earth Observatory show a stark drop in pollution in Wuhan, when comparing NO₂ levels in early 2019 (top) and early 2020 (bottom)

https://en.wikipedia.org/wiki/Impact_of_the_COVID-19_pandemic_on_the_environment#:~:text=The%20worldwide%20disruption%20caused%20by,large%20drop%20in%20air%20pollution.



J. M. Baldasano, Covid-19 lockdown effects on air quality by NO₂ in the cities of Barcelona and Madrid, *Science of the Total Environment* 741 (2020) 140353.



Vähem kui 10 g
CO₂-eqv/kWh

30...120 g CO₂-eqv/kWh:
1kg vesinikutootmisel 1-9 kg CO₂

EASAC Energy Steering Committee soovitusel Euroopa Komisjonile ja Parlamendile:
maksustada saaste vahetud tootjad õiglase tervishoiukulude, saaste- ja ressursimaksudega [tootjad, tööstus, transport (bensiin/diislikütus tanklas) jne]

Figure 1 Overview of the emerging hydrogen economy, based on terminology used in EU hydrogen strategy. Production pathways for renewable hydrogen are shown in green; fossil hydrogen with carbon capture and low-carbon hydrogen are in dark blue.



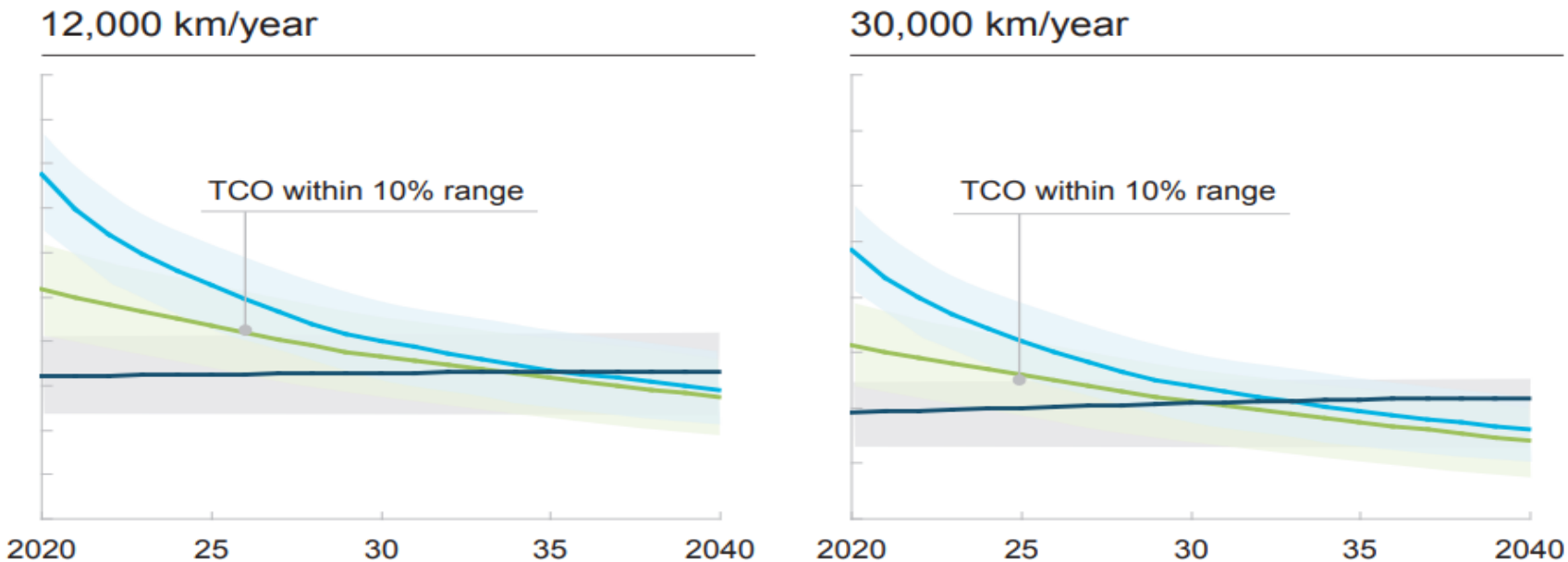
Hydrogen Council:

2030. a on vesinikuenergeetika sama kallis kui fossiilenergeetika!
(ka ilma uute lisanduvate maksudeta fossiilkütustele)

Exhibit 11: FCEVs could become cost competitive between 2030 and 2040

TCO ranges¹ of different powertrain technologies, EUR/km (indexed)

ILLUSTRATIVE C/D SEGMENT
FCEV BEV ICE



¹ Based on fuel price variants and sensitivities to learning curves
SOURCE: A Portfolio of Powertrains for Europe (2010), updated with Hydrogen Council vision

Hydrogen scaling up. A Sustainable pathway for the global energy transition, Hydrogen Council, Nov. 2017

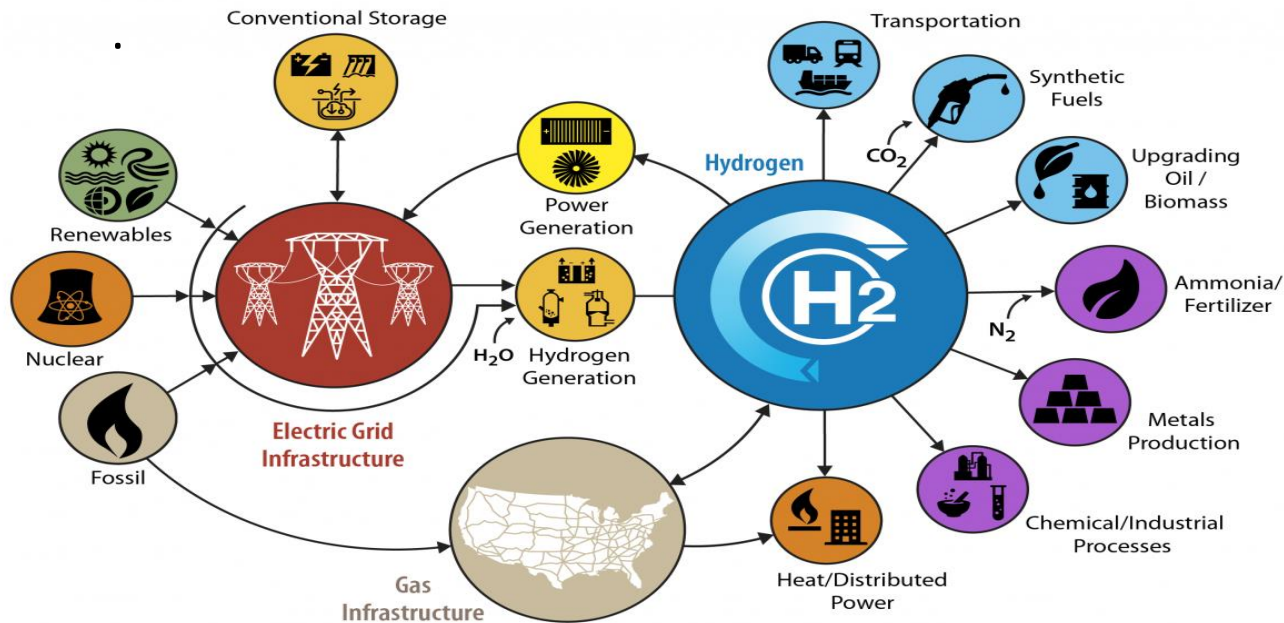


H₂O-st on võimalik H₂ toota kasutades väga erinevaid taastuenergia meetodeid

- Elektrolüüs
- Keemiliselt toetatud elektrolüüs, kasutades nn kütuseid (sageli C) hapnikelektroodi poolel. Selline C lisamine võimaldab vähendada elektrienergia kulu ja alandab H₂ omahinda.
- Radiolüüs (H₂O kiiritamine näiteks ära kasutatud tuumareaktorite kütustega). Loodusest tuntud efekt Lõuna-Aafrika kullakaevanduses
- Termolüüs - $T \geq 2500 \text{ }^\circ\text{C}$ H₂O laguneb otseselt H₂ ja O₂-ks. $T \leq 2500 \text{ }^\circ\text{C}$ juures on vajalikud d-metallkatalüsaatorid.
- Termokeemilised tsüklid.
 - Väävel - jood (S-I) tsükkel $T = 950^\circ\text{C} \rightarrow$ saagis 50% H₂, I₂ ja polümeriseerunud väävel. Väävel ja I₂ on korduvalt kasutatavad.
 - Vase – kloriid-iooni tsükkel $T = 530 \text{ }^\circ\text{C}$, saagis 43% H₂.
 - Ferrosiliitsiumi (ferrosilicon) meetod (sõjaväes kasutusel, NaOH, Fe₄Si₃, H₂O) Fe₄Si₃ + NaOH segatakse ballooni, hiljem lisatakse H₂O. $T \rightarrow 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ja tekib H₂ + H₂O aur.
- Fotobioloogiline H₂ tootmine. Kasutatakse erinevaid vetikaid reaktoris.
- Fotokatalüütiline H₂O lagundamine, vajalikud fotokatalüsaatorid (neid on väga erinevaid ja palju).
- Biovesiniku meetod (biomass ja orgaanilised jäätmed lagundatakse gasifitseerimisel, H₂O reformimisel, bioloogilised ja biokatalüütilised protsessid).
- Fermentatiivne H₂ tootmine (kas valguse käes või ka pimedas) vetikate abil, kaudse biofotolüüsi abil kasutades tsüanobaktereid, fotofermentatsiooni, anaeroobselt fotosünteesivaid baktereid ja pimedas fermentatsiooni jne.
- Kasutatakse rakuvaba sünteetilist ensümaatilist biomuundumise rada (SyPaB) ehk glükoosi oksüdeerimist H₂O kui oksüdeerijaga (2007); see reaktsioon neelab keskkonnast hajutatud soojust (2009). Töötati välja ka tselluloosist H₂ tootmise meetod.
- Biokatalüütiline elektrolüüs (elektrolüüs mikroobide abil), mida kasutatakse mikroobkütuseelemendis.

Vesinikuenergeetika - neljas tehnoloogiline revolutsioon, hõlmates nii pulseeruva tuule- ja päikeseelektri salvestamise, keemia- ja rasketööstuse moderniseerimise, transpordi, küttemajanduse, võimalikud täiesti uudsed tööstusharud.

- Momendil toodetakse 75-95 miljonit tonni vesinikku, 7-9 % juba elektrolüüsil.
- Koos odava elektri genereerimise mahtude tõusuga toimub ülikiire (ligilähedaselt eksponentsiaalne) elektrolüüsi osatähtsuse tõus!
- Elektrolüüsikomplekse on mitmeid kordi odavam ehitada kui metaani katalüütilise lagundamise tehast! Ei pea rajama suure salvestusmahtuvuse ja läbilaskega vesinikutorustikke (momendil 1700-2600 km). Kaod ja kulutused transpordile vähenevad oluliselt.



Fotol Toyota Mirai: 1kg H2=130-150km

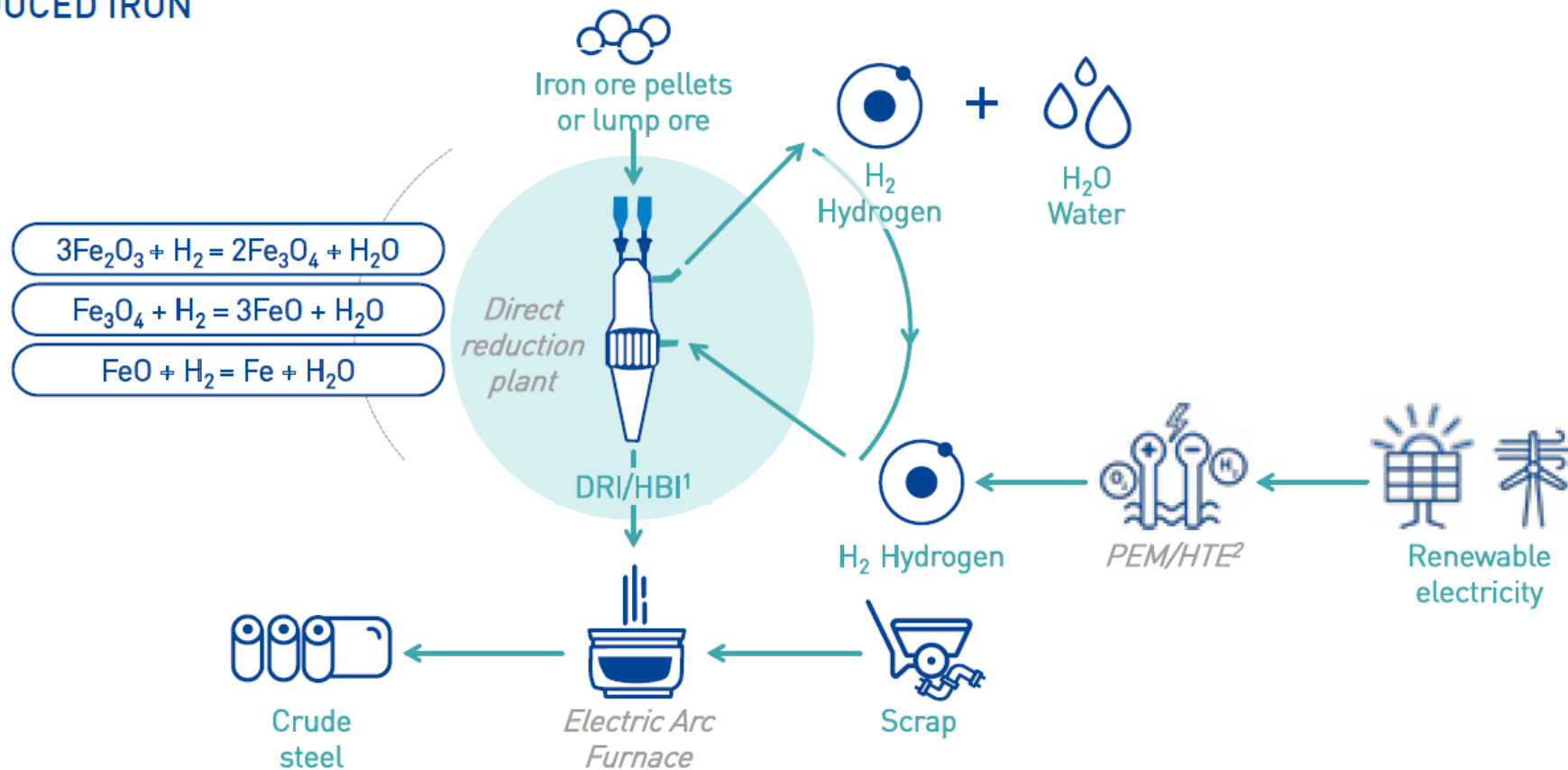
Ainus „puudus“ kihutajate arvates:ei tee müra

Vesinikul baseeruv tööstus

Võimalik üles ehitada moodne **saastevaba tööstus!**

Puhta raua (ei sisalda süsinikku) CO₂-vaba tootmine näiteks Ida-Virumaal Jõhvi-Toila piirkonnas; Võimalik enamuse oksiidsete metallimaakide korral, samuti sulfiidide korral.

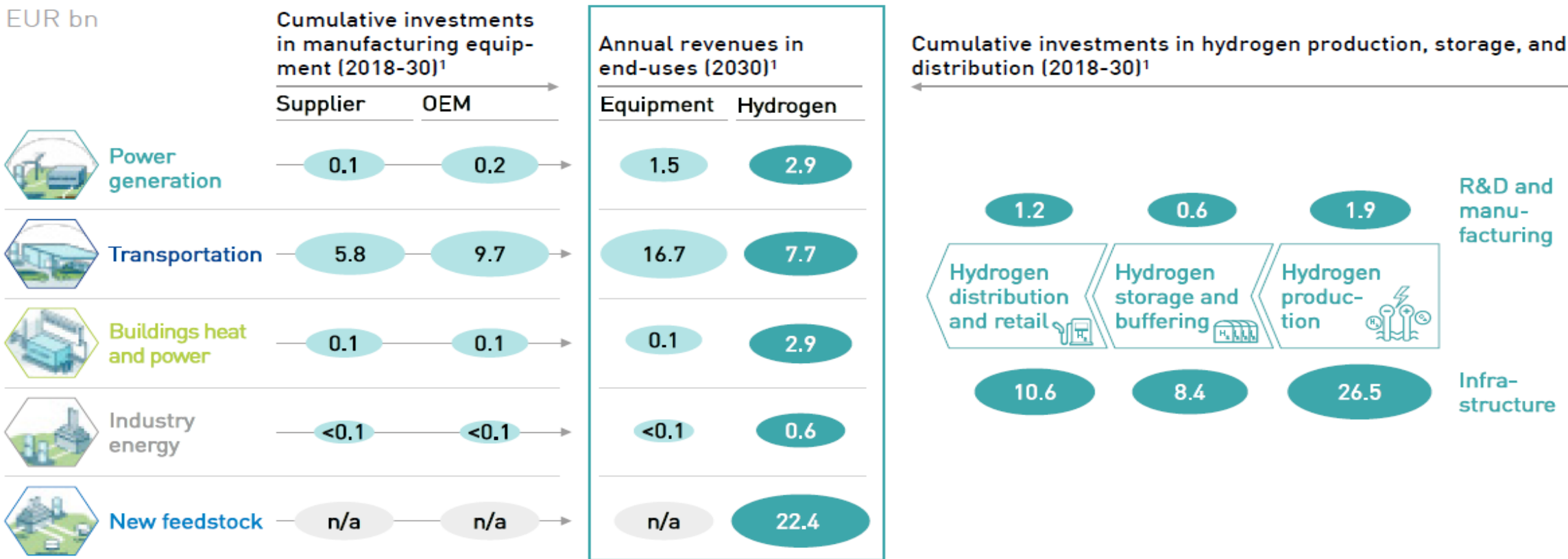
EXHIBIT 18: DEEPLY DECARBONIZED STEELMAKING THROUGH HYDROGEN-BASED DIRECT REDUCED IRON



1 Direct reduced iron/hot briquetted iron

2 Polymer electrolyte membrane electrolysis/high temperature electrolysis

EXHIBIT 26: INVESTMENTS OF EUR 65 BILLION REQUIRED UNTIL 2030 ALONG THE VALUE CHAIN

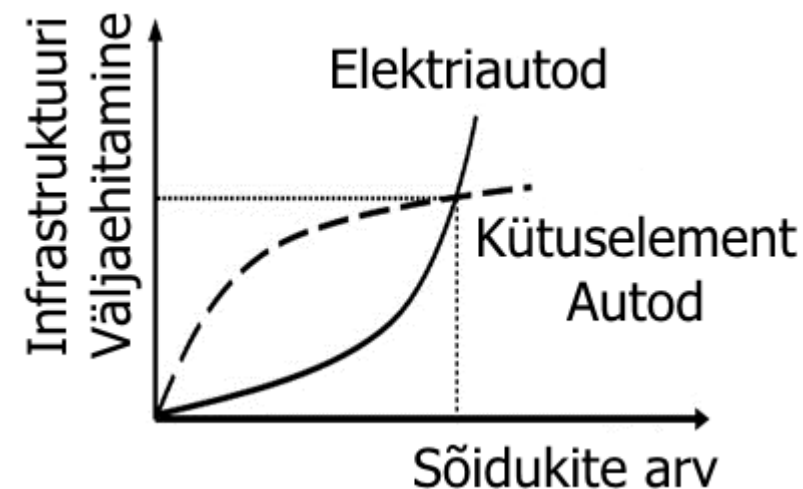
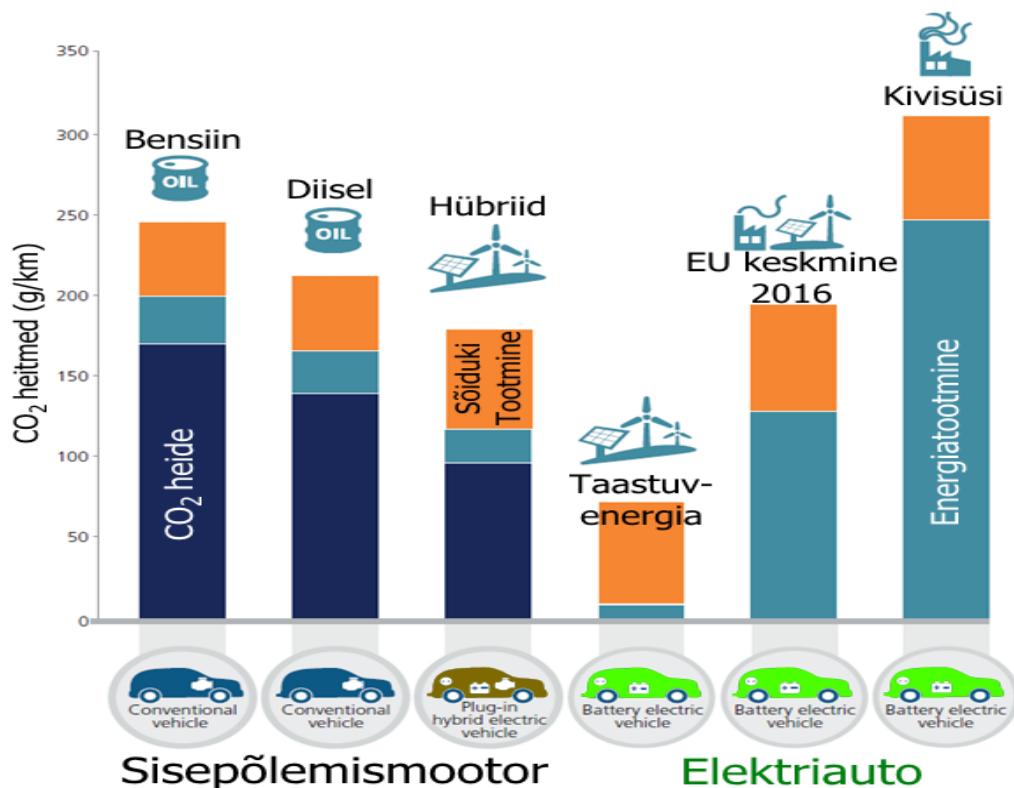


¹ Including investments/revenues in aftermarket services and new business models (assumption: 8% of investment/revenue)

- Vesiniku tootmine (elektrolüüs ja seadmed) moodustavad 50-55% kogu tootmisahela seadmete maksumusest/kulutustest
- Vesiniku salvestamine ja transport (20-22%) maksumusest
- Vesiniku laialijaotamine/müümine (23-28%) maksumusest
- Need peaksid olema keskmised objektiivsed kulude vahekorrad ka Eestisse ehitatavates tanklates!

Transpordi elektrifitseerimine või vesiniku rakendamine?

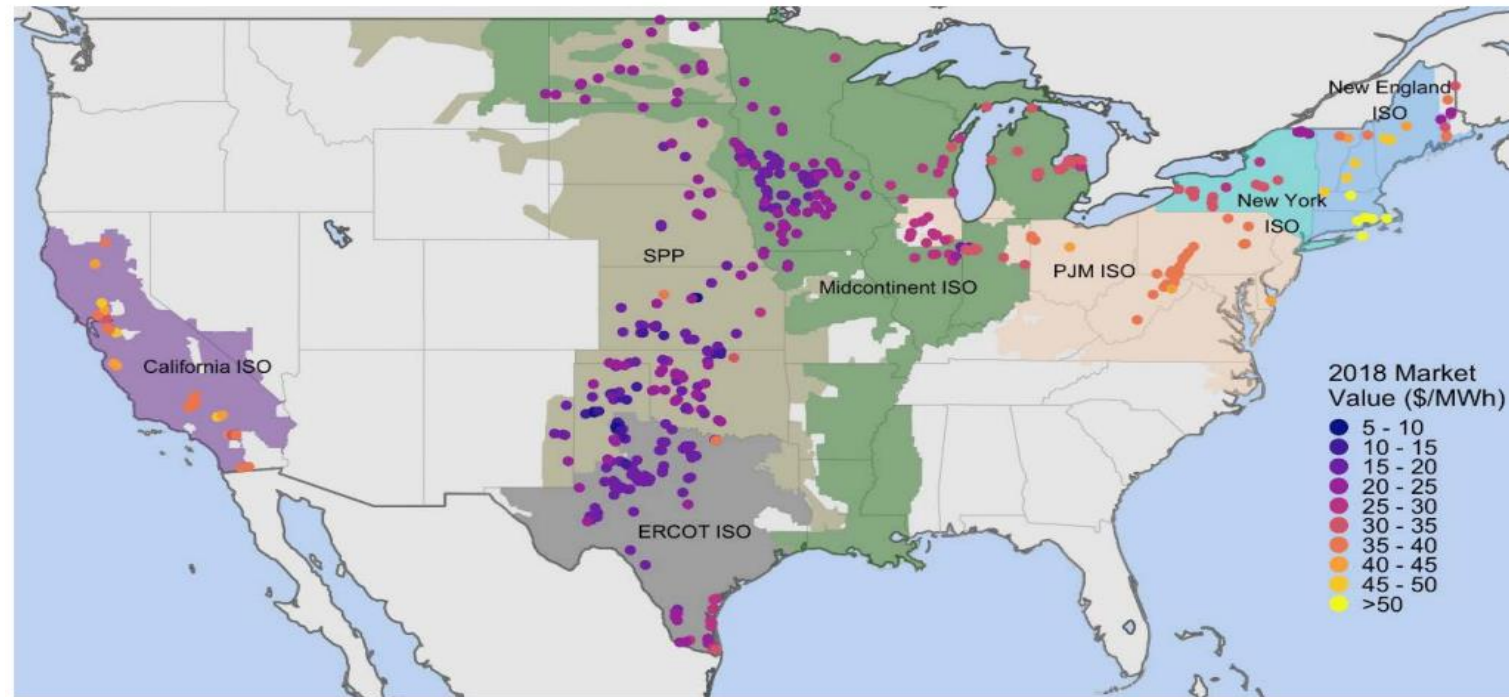
- Elektrifitseerimine on kordades kallim kui vesiniktehnoloogia arendamine:
- Ülekandeliinide ja transformator-alajaamde ehitamine on kallis!
- Uudsed vesinikutrassid (spetsiaalsetest polümeeridest) tootmiskohtadest Eesti linnadesse ja teistesse tarbimiskohtadesse!





The Wholesale Market Value of Wind Energy in 2018 Varied by Region: Lowest in ERCOT, Highest in ISO-NE

- Tuulest genereeritud elekter võib olla väga odav, näitab USAs CalTech'i poolt läbiviidud uuring (2018).
- Uuriti 2000-2018 ehitatud tuuleparkide näitajaid: kui õiges kohas ja õige kõrgusega ning generaator õige võimsusega, siis elekter **väga odav (5-10 \$/MWh)**



- Market value estimates in 2018 at project level span a wide range, from a low of \$7/MWh to a high of \$72/MWh, with a median value of \$22/MWh

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY

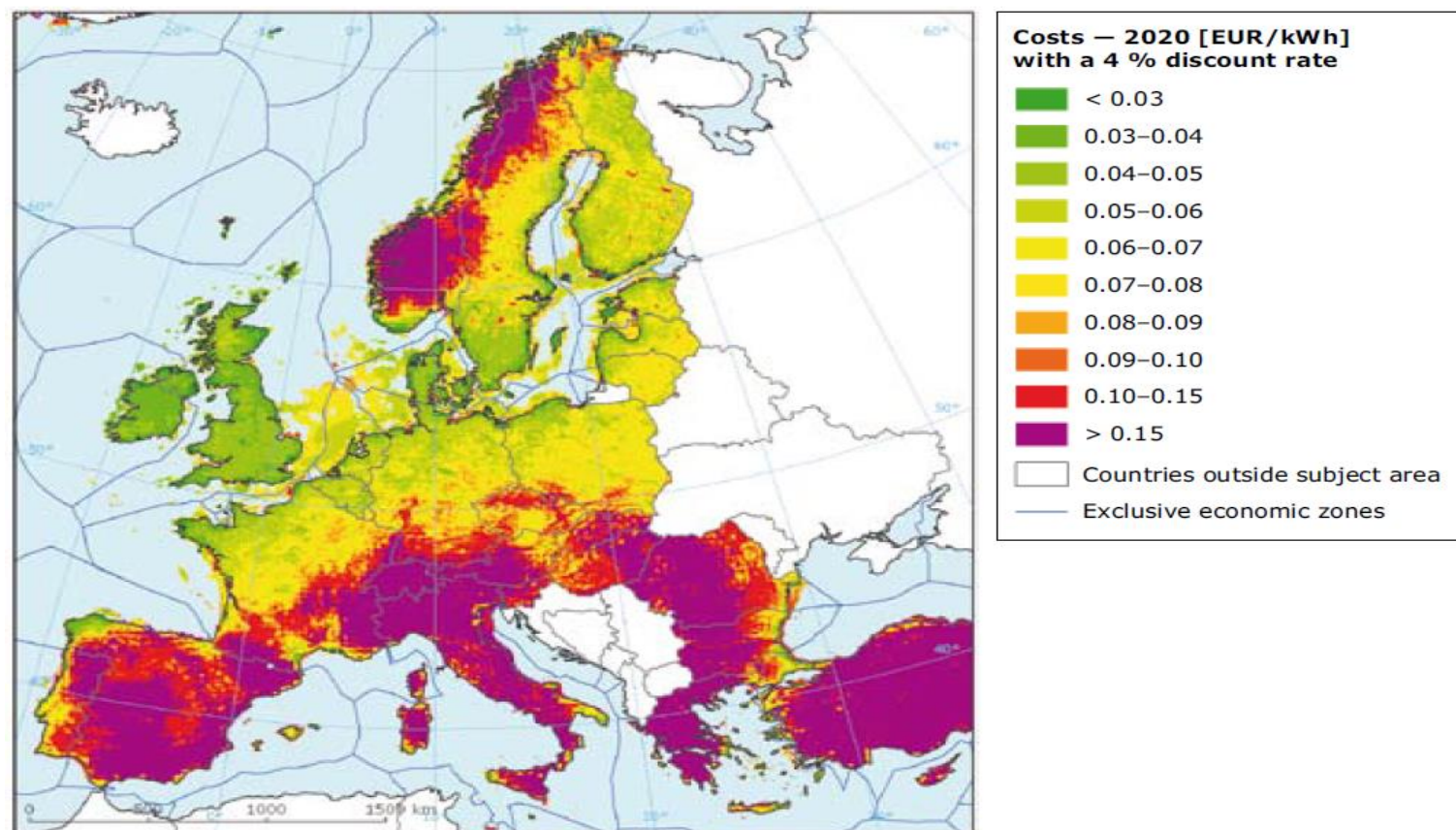
- 12 m bussil vesiniku kulu ainult 7-8,5 kg 100 km läbimiseks - diiselkütust kulub 40 liitrit, tekib 80-120 kg CO₂
- 1kg H₂ = 3,685 dm³ bensiini (bensiini/diiselkütuse hind peaks olema 0,1 USD) – 3,685 dm³ diisliga läbisõit ainult 45-60 km, nomendil 8 liitrit diislit maksab 7,9 USD. Ja tekib CO₂, NO_x, CO, VOC, NP.
- 1kg H₂ = 0,35 USD (1 kg vesiniku tootmiseks 50 kWh elektrit - läbisõit väikeautoga 120-150 km; 6-8 korda efektiivsem kui bensiiniauto)

Tuuleenergia tootmise hinnad Euroopas

Tuulest genereeritud elektri hind võib olla väga madal, isegi alla 30 € / MWh

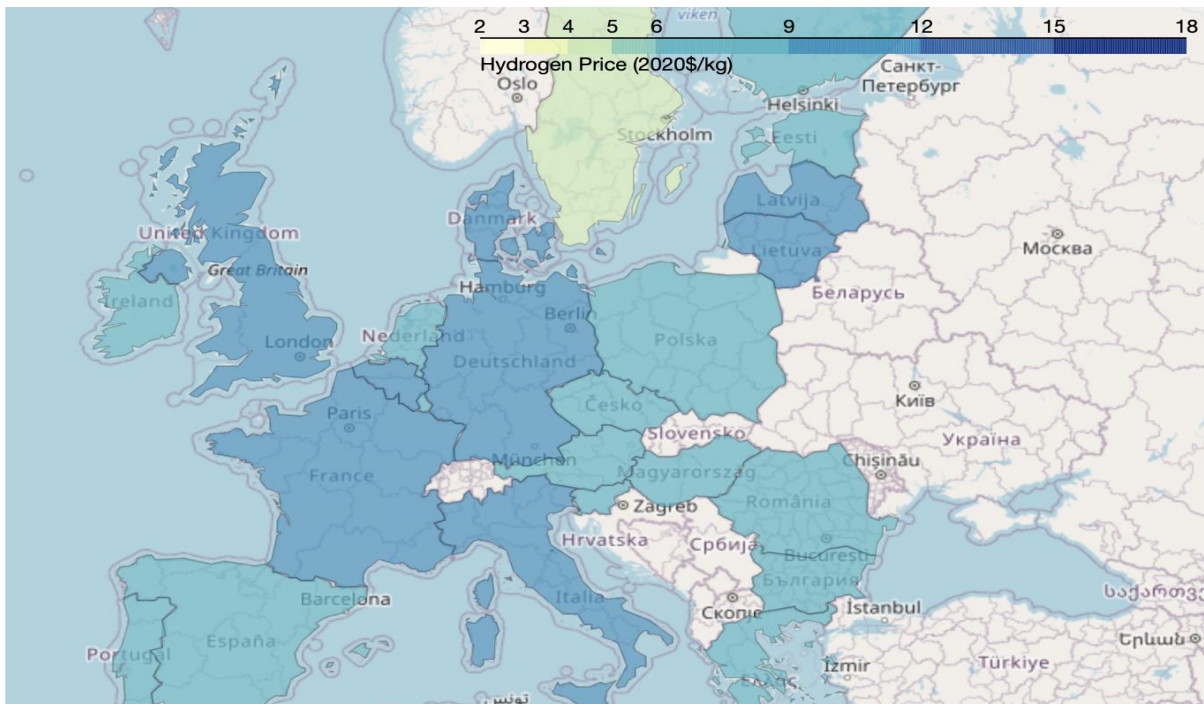
Seega vesiniku genereerimise hind UKs, Iirimaa, Taanis, Läänemere ümbruses alla 1.5 €/kg

Map 6.1 Generation cost for wind energy in Europe (top 2020, bottom 2030), 4 % interest rate (variant reflecting public investment against financing costs of 4 %)

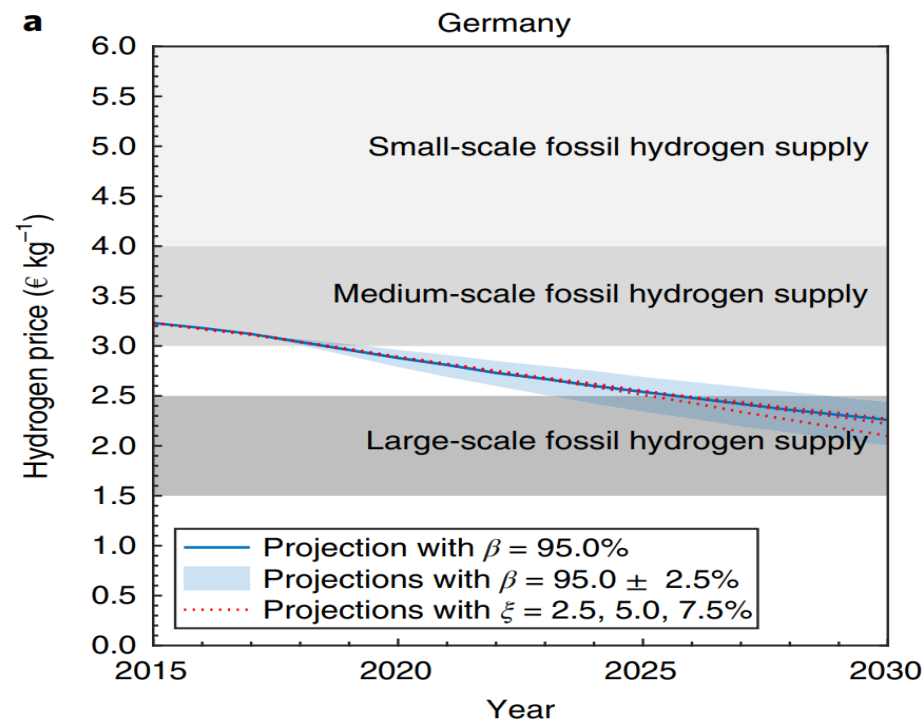


Vesiniku tootmise hind sõltub elektri hinnast otseselt

- 1 kg H₂ tootmiseks kulub praktikas ~39-50 kWh; 1kg H₂ = 3,68 liitrit diislikütust! 1 kg H₂ = 32,9 kWh
- Vesinik toodetud rohelisest elektrist (tuul, Päike (PV ja CSP): < 3,5 €/kg H₂; ei teki CO₂ jt saasteaineid
- Metaani katalüütilisel lagundamisel 2,5-3,5 €/kg H₂ (1 kg H₂= 8-12 kg CO₂, lisandus H₂ hinnale hakkab kasvama sõltuvalt CO₂ maksust (USA DOE prognoos, ilmselt ligilähedaselt sama ka ELs)
- Auto läbisõit 130 km/kg H₂ vs. 20 km/kg bensiini - 100 km läbimisel H₂ maksab 3 €, bensiiniga aga 6 € + ja peaks lisanduma CO₂, NO_x NP jne maks



A. Christensen, 2020, Assessment of Hydrogen Production Costs from Electrolysis: United States and Europe, International Council on Clean Transportation

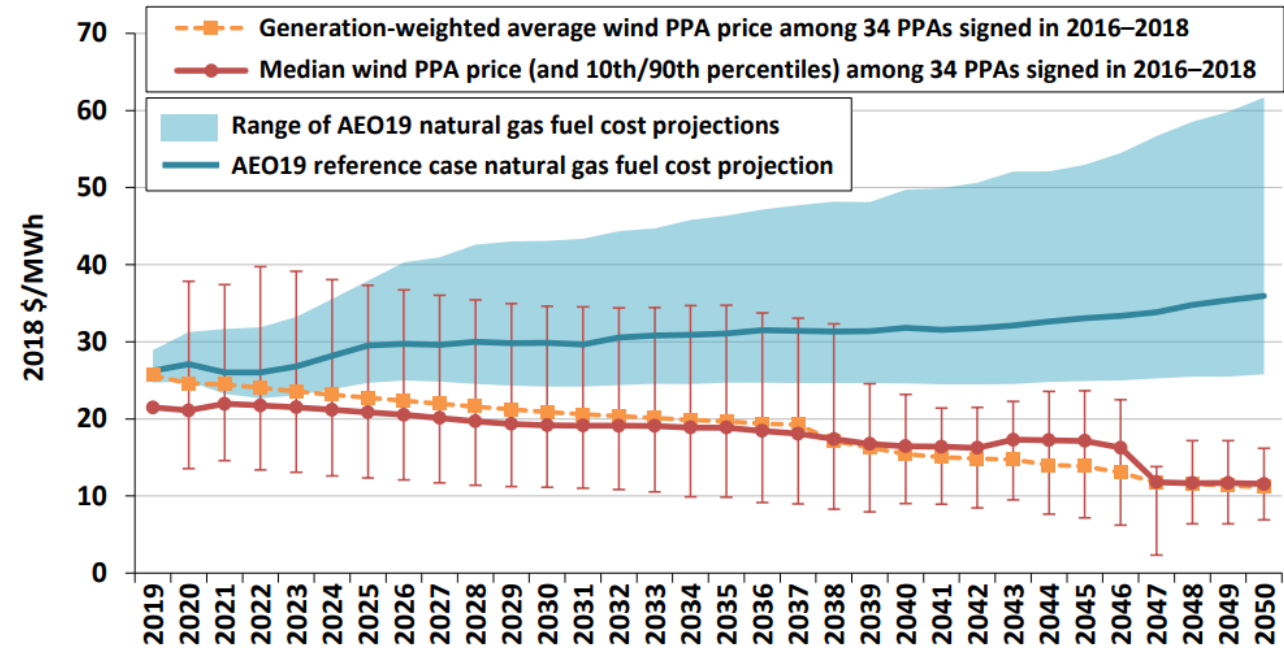


G. Glenk, S. Reichelstein, Nat. Energy 4 (2019) 216



- Kuna tuuleelektri hinnalangus jätkub ja metaanist toodetud energia kallineb (saastemaksud suurenevad)... seega ka metaanist toodetud vesinik kallineb!
- 2050. aastaks on metaanist toodetud vesinik 2x kallim kui tuulest
- Millist vesinikku Sina eelistaksid?

Recent Wind Prices Are Competitive with the Expected Future Cost of Burning Fuel in Natural Gas Plants



- Price comparisons shown are far from perfect—see full report for caveats

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY

- Kui 1 MWh maksab 21 USD, siis tuulelektrist toodetud H₂ kg maksab ainult 1 EUR ja sellega saab läbida vähemalt 130-150 km (Toyota Mirai) või 12-13 km (12 m buss)
- Seega Eestis tuleb tuulepargid (nii mere- kui ka maismaa) valmis ehitada igal juhul, et säästa Ida- ja Lääne-Virumaad täielikust hävingust, asuda arendama kõrgtehnoloogilist tööstust ja koguda kokku Eesti tuules peituv RAHA.
- Loodusele tekitatavad kahjud Ida- ja Lääne-Virumaal on suurusjärg või veelgi rohkem suuremad kui maismaa- ja mere-tuuleparkide potentsiaalne kahju!

Vesiniku tootmine taastuvelektrist on hästi väljatöötatud ja odav tehnoloogia

- Süsteem koosneb **elektrolüüserist, vesinikusalvestist ja kompressorist, transporttorustikust** (või spetsiaalsest autost) ja **kütuseelemendist**, mis toodab tagasi elektri ja soojust (põhiliselt tarbimise tipptunni välisel ajal).
- Vajatakse demineraliseeritud või vähese soolsusega vett ja elektrit.
- 1 kg vesiniku tootmiseks 8-9 kg vett ja 39-50 kWh elektrit.
- **1 kg vesinikku sisaldab 32,9 kWh energiat** (kõige kõrgem kaaluline energiatihedus: **2.42 korda suurem kui metaanil ja 2.5 korda suurem kui bensiinil**)

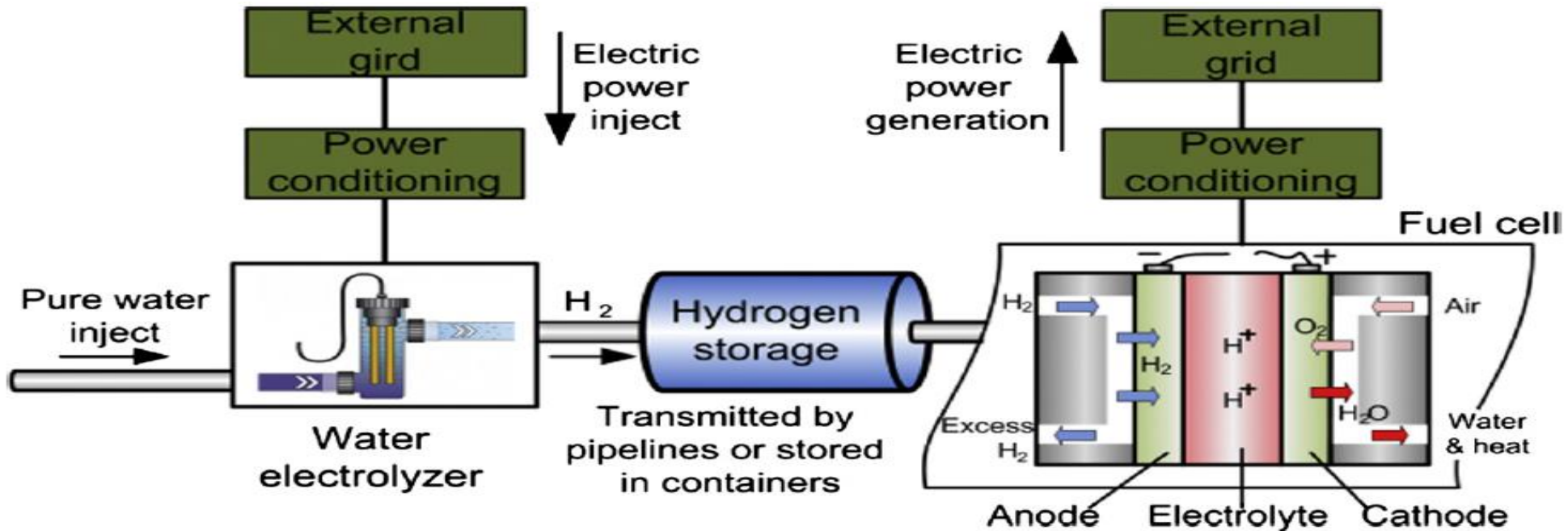


Fig. 12. Topology of hydrogen storage and fuel cell.



Tuule- ja päikeseenergia salvestamise ja taaskasutamise kompleks

Kui väga tahta, siis saab/saaks ka Eestis kohe rakendada

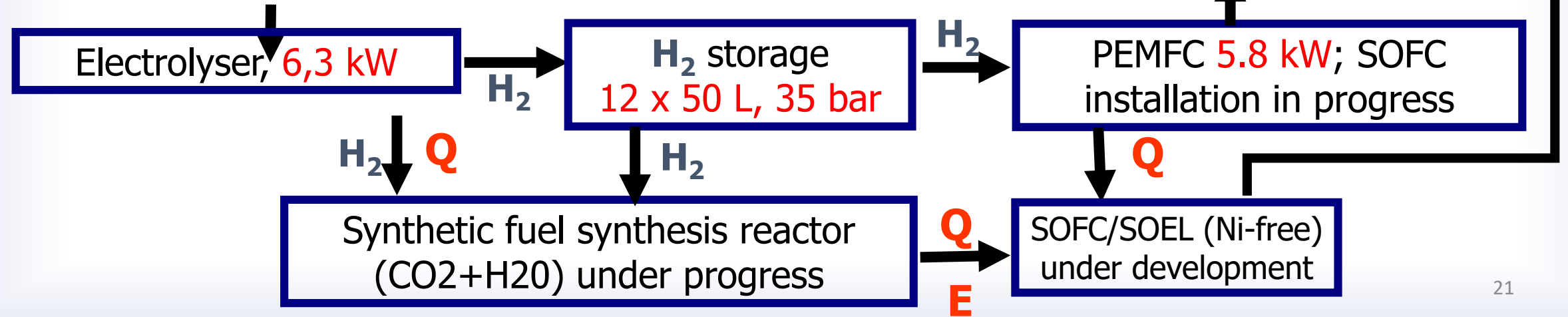
TÜ keemia instituudi peaesmärk:
toota odav ja maksustamata (hinna moonutusteta, roheline energia ja ülekande tasudeta) elekter ja vältida elektri hinna dotatsioonidest tingitud moonutusi

Estonian electricity installations 1.76 GW

E to grid

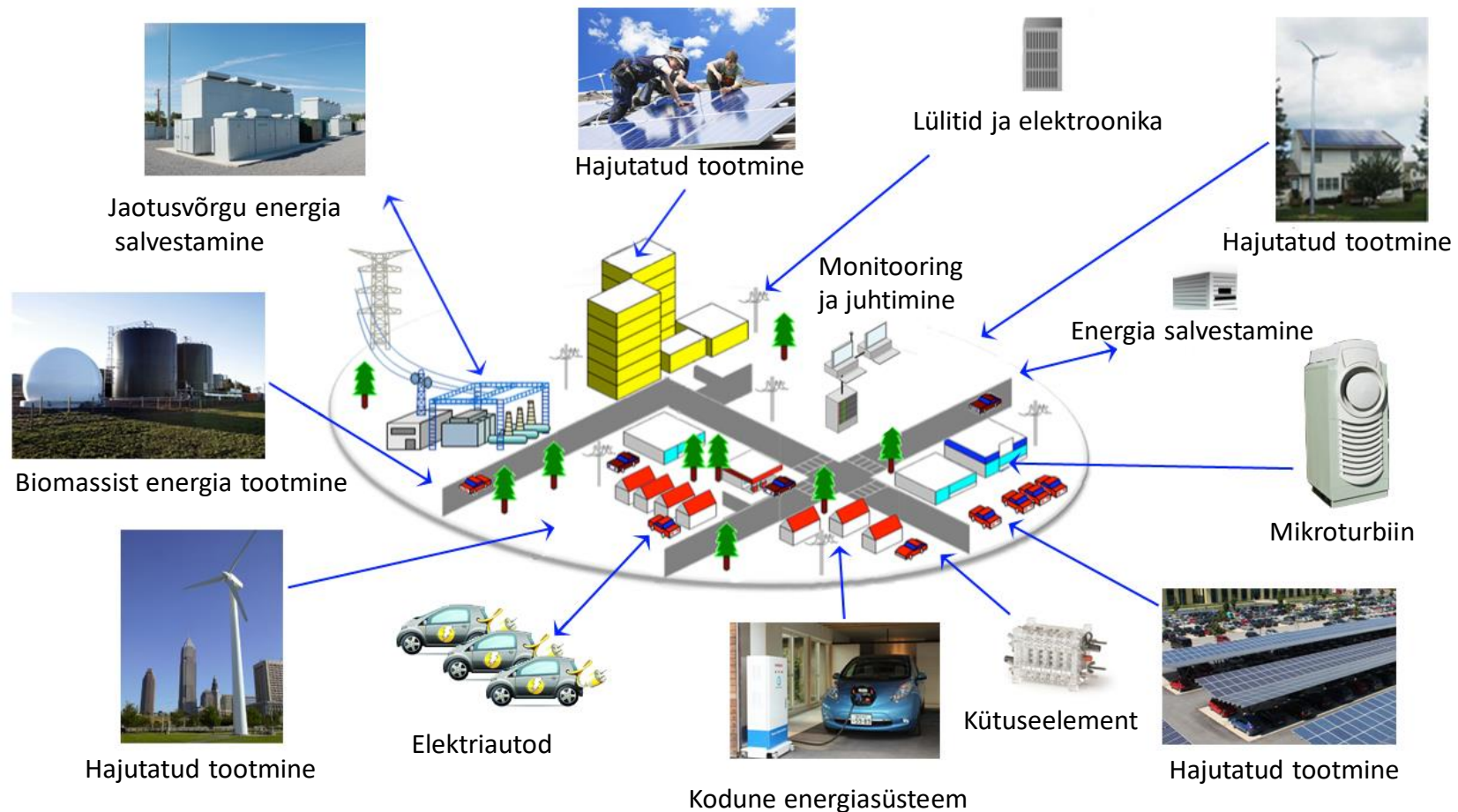
Capacitor (Skeleton, UT IC)
Li-ion and Na-ion batteries (UT IC);
Lead/acid batteries, installed (24 x 208 Ah)

60.0 kW PV demo system completed at TU IC in Chemicum



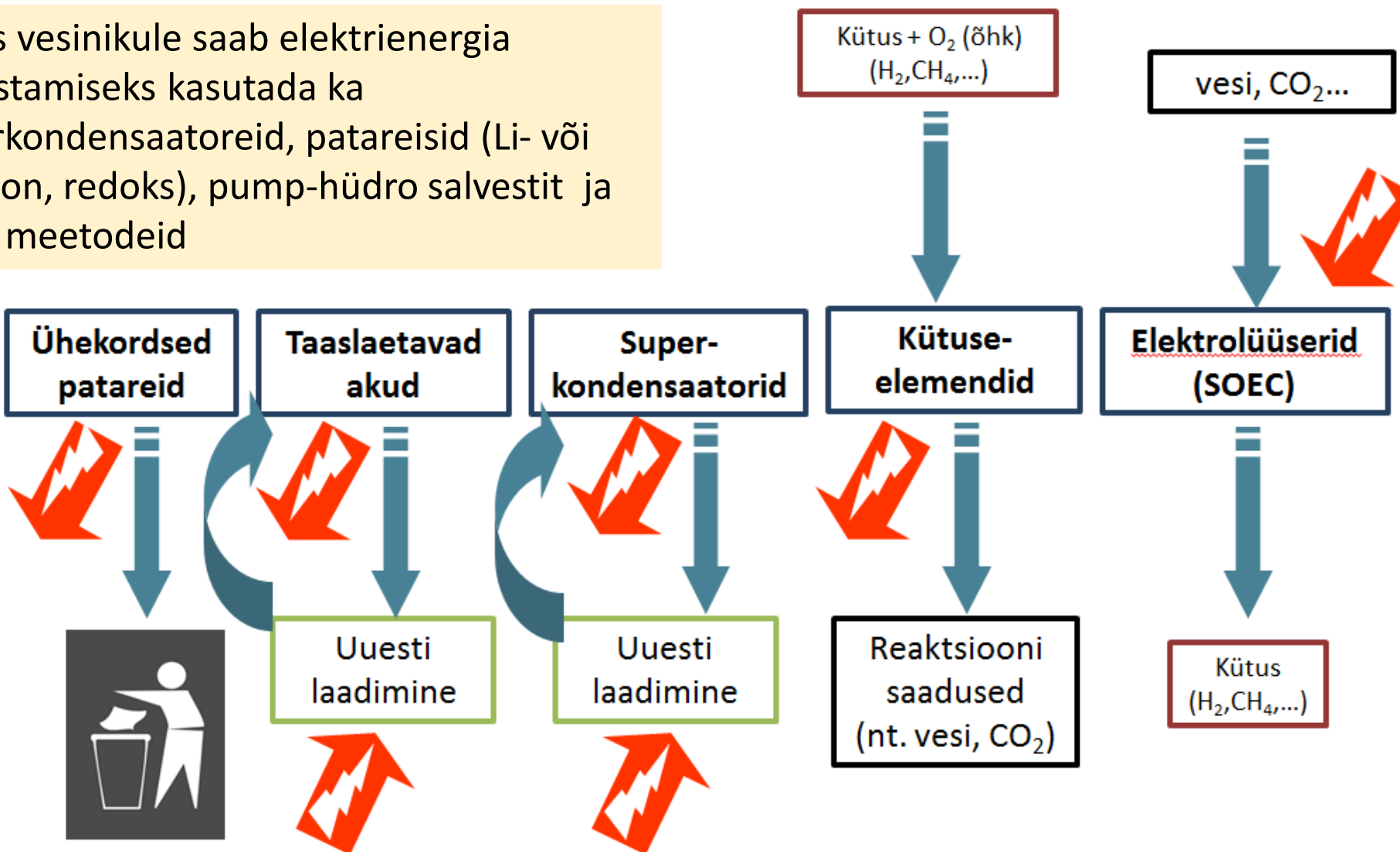
Elektri ja soojuse genereerimis- ning salvestussüsteemide hierarhiline jaotus (lokaalse jaotusvõrgu tarbimise tasandil)

Parim võimalus energiajulgeoleku tagamiseks on hajutatud energeetika arendamine ja energia (elekter ja soojus) lokaalne säilitamine: sobivaim meetod loodusressursside (hajutatud tuule- ja päikeseenergia) ning elanikkonna kaasamiseks energeetika arendamisel!



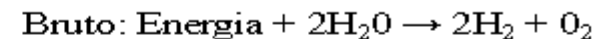
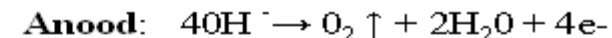
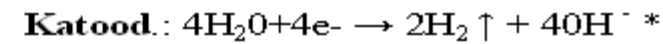
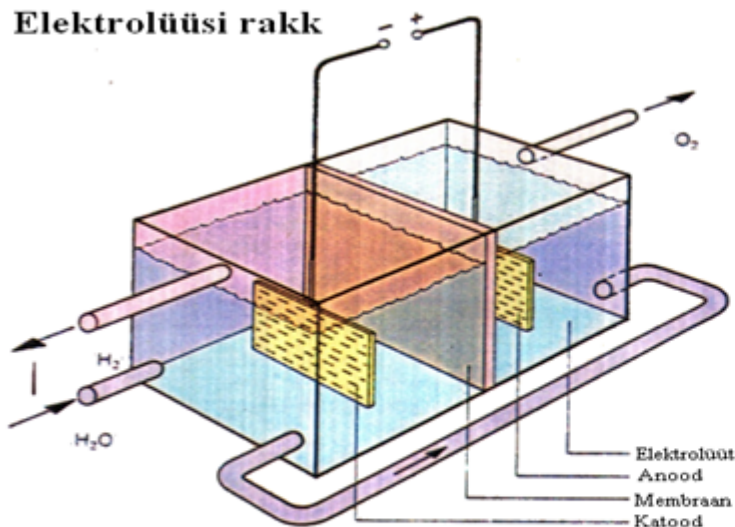
Erinevad elektrienergia salvestamise võimalused

Lisaks vesinikule saab elektrienergia salvestamiseks kasutada ka superkondensaatoreid, patareisid (Li- või Na-ioon, redoks), pump-hüdro salvestit ja muid meetodeid

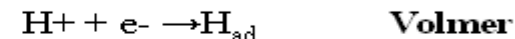


Elektrolüüs

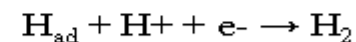
Momendil 7-9 % vesinikku toodetakse elektrolüüsil. Väga hästi skaleeritav moodul tehnoloogia. Suurimad katse kooslused kuni 200 MW, mis koosnevad 100- 200kW elektrolüüseritest



* Sammud:

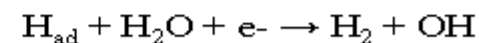


or



Heyrowski

or



1m³ vajab 0.8 l vett

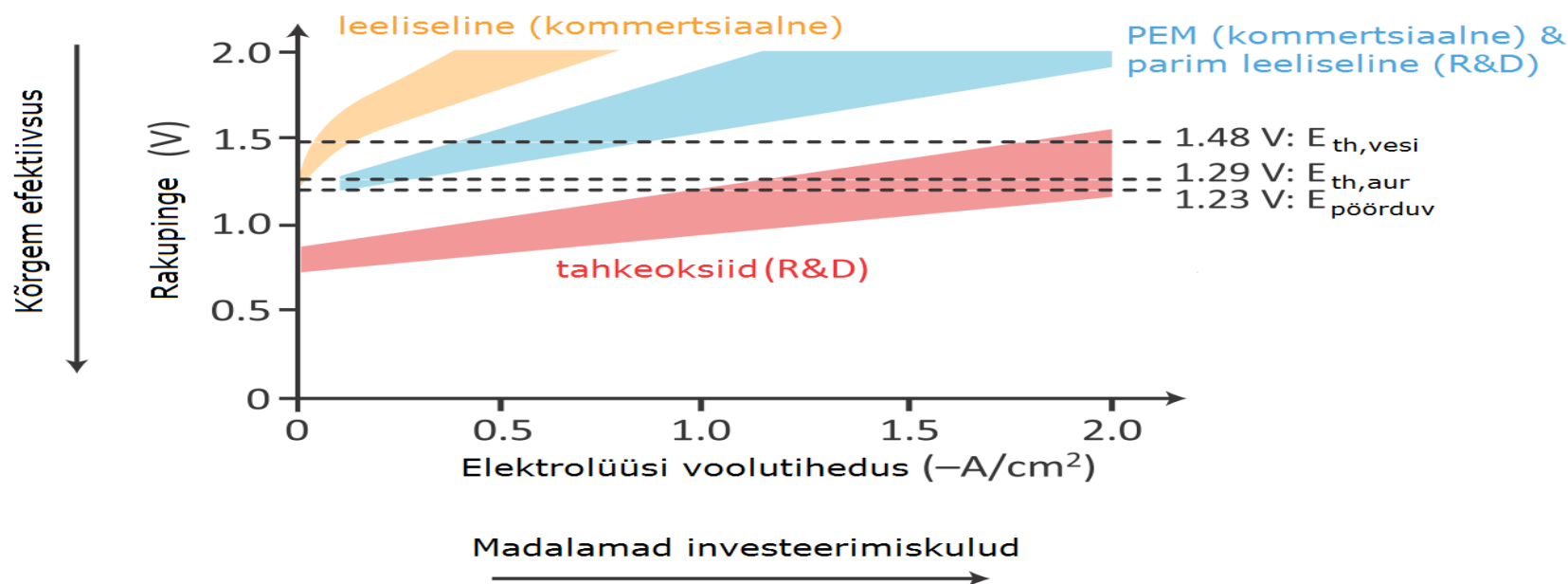
1 kWh ~ 250 cm³ vett

- Elektrolüüs (vee lagundamine vesinikuks ja hapnikuks elektrivoolu toimetel) avastati 1789. a (J.R. Deinman, A.P. von Troostwijk)
- 1836. a M. Faraday formuleeris elektrolüüsi seadused.
- 1 m³ (90 g) vesiniku tootmiseks vee elektrolüüsil traditsioonilises aluselise elektrolüüdiga elektrolüüseris kulub ainult 0,8 liitrit vett!
- 1kg vesiniku tootmiseks (energialt võrdne 1 galloni (3,68 liitrit) bensiiniga) kulub 9-12 kg vett ja 39-50 kWh elektrit (sõltuvalt elektrolüüseri tüübist).
- Elektrolüüsil toodetud H₂ keskmine hind on 3,23-4,5 USD, looduslikust gaasist (koos CO₂ utiliseerimisega, 20 USD/tonn) 3,0-4,6 USD. NB! Vesiniku hind sõltub riigist ja turustavast firmast, sest igaühel oma tootmise ja müügi (turu võitmise) strateegia



Erinevate kaasaegsete elektrolüüserite polarisatsioonikõverate vahemikud

- Momendil kolm põhilist tüüpi: keskmistemperatuurne aluselise elektrolüüdiga (AEL), polümeerelektrolüüt-membraan (PEMEL) ja kõrgtemperatuurne tahkeoksiid-elektrolüüser (SOEL).
- **Mida kõrgem töötemperatuur, seda kõrgem elektri vesinikuks muundamise kasutegur**
- **Tahkeoksiid-elektrolüüseritega saaks veelgi väiksema elektri kuluga (1kg H₂ 39-44 kWh, momendil vajavad arendamist, arendustegevus ka TÜs (G.Nurk et al.))**



$E_{th,vesi}$ ja $E_{th,aur}$ tähistavad vastavalt vee ja auru termoneutraalse elektrolüüsi pingeid.
 $E_{pöörduv}$ on vee elektrolüüsi pöörduv potentsiaal standardolekus.

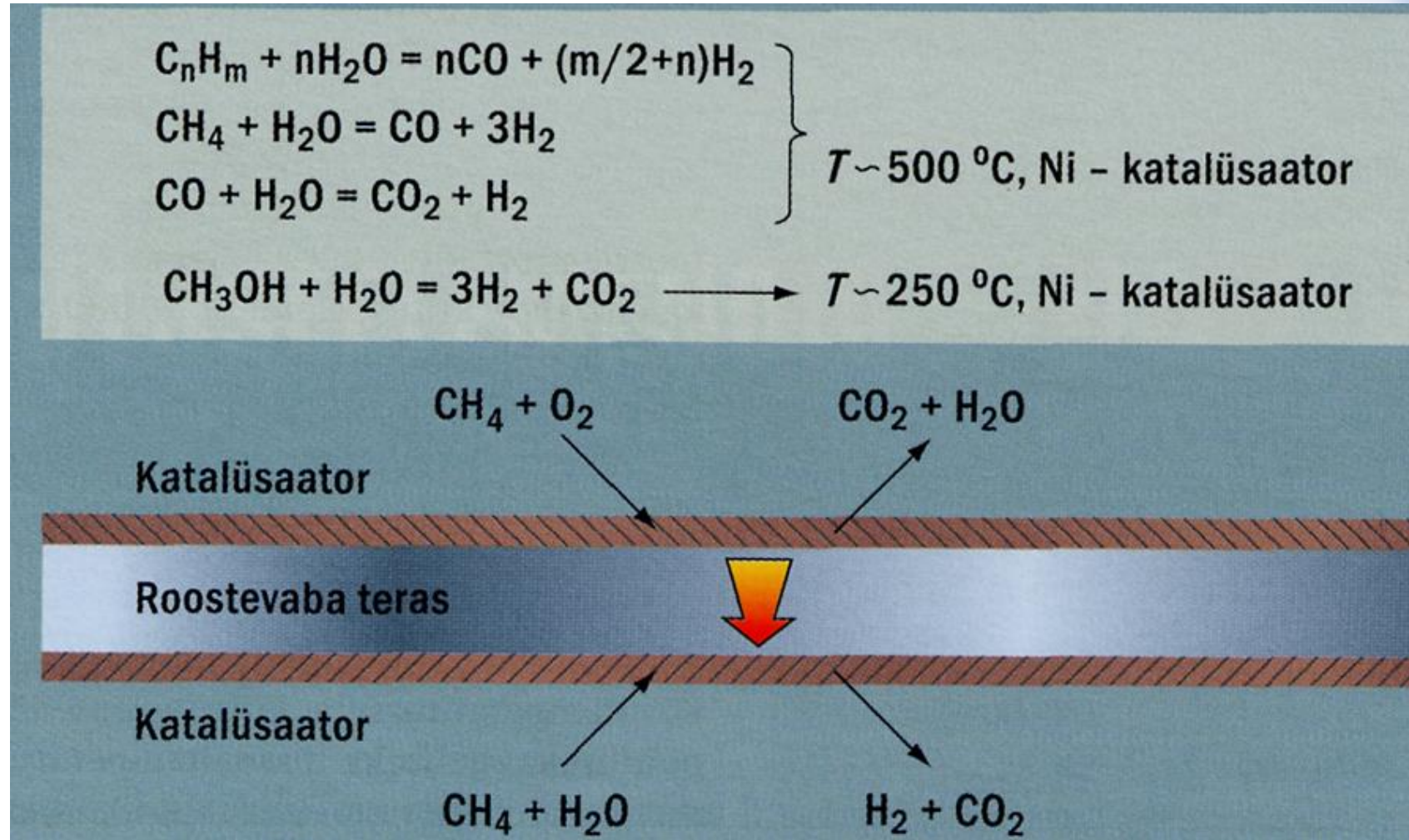


Metaani katalüütiline

lagundamine: **1 kg vesiniku**
tootmisel tekib 9-12 kg
süsinikdioksiidi!

Metaani põletamine soojuse
saamiseks. ☹ süsinikdioksiidi
tekkimine

Metaani reaktsioon veega:
moodustub **vesinik** ja süsinik-
dioksiid ja muud lisandid

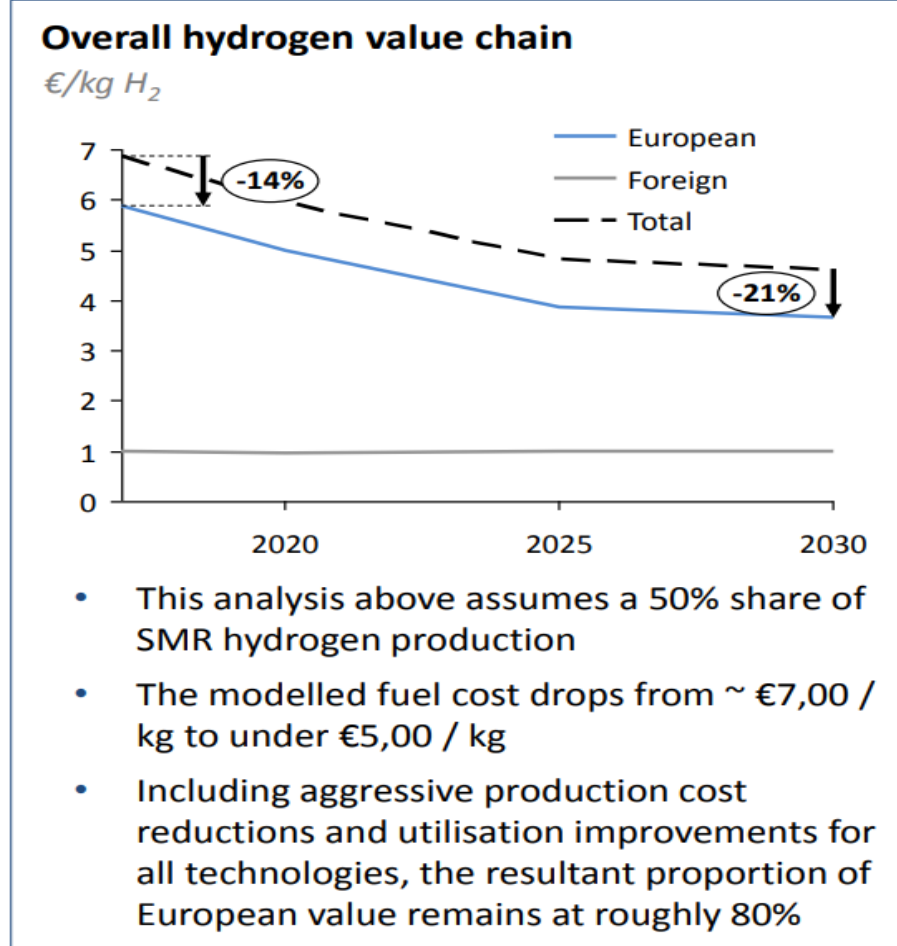
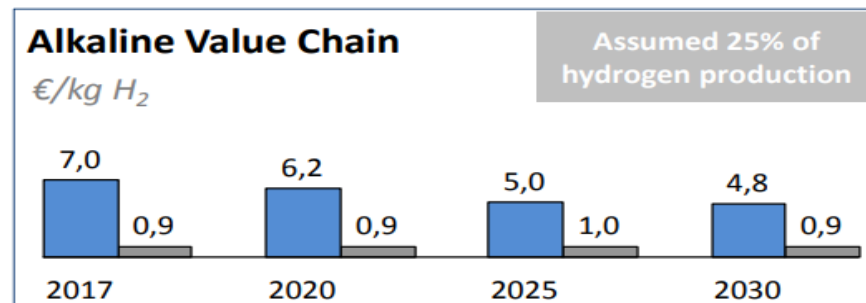
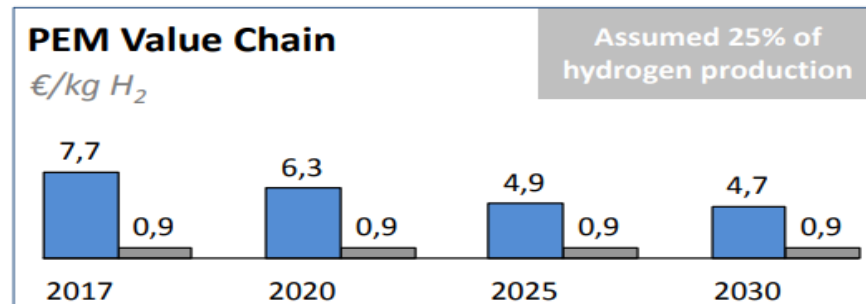
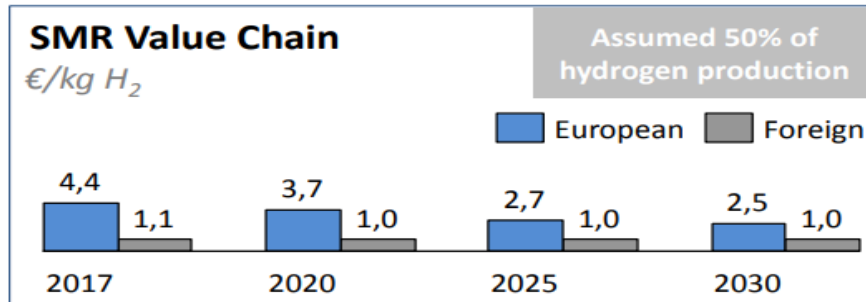


Reformeri ühel küljel toimub katalüütiline eksotermiline metaani oksüdeerumine süsihappegaasiks ja veeks. Eraldunud soojus juhitakse läbi roostevabast terasest kandja reformeri teisele küljele, kus toimub katalüütiline endotermiline protsess – metaani lagundamine põhiliselt **vesinikuks** ja süsihappegaasiks. **Moodustuvad kahjuks ka CO, C₂H₆ jne. ja saadud vesinik vajab kallite puhastusmeetodite rakendamist, et kütuseelemendis kasutada. Puhastamisel hind tõuseb 1,7 kuni 2 korda.**



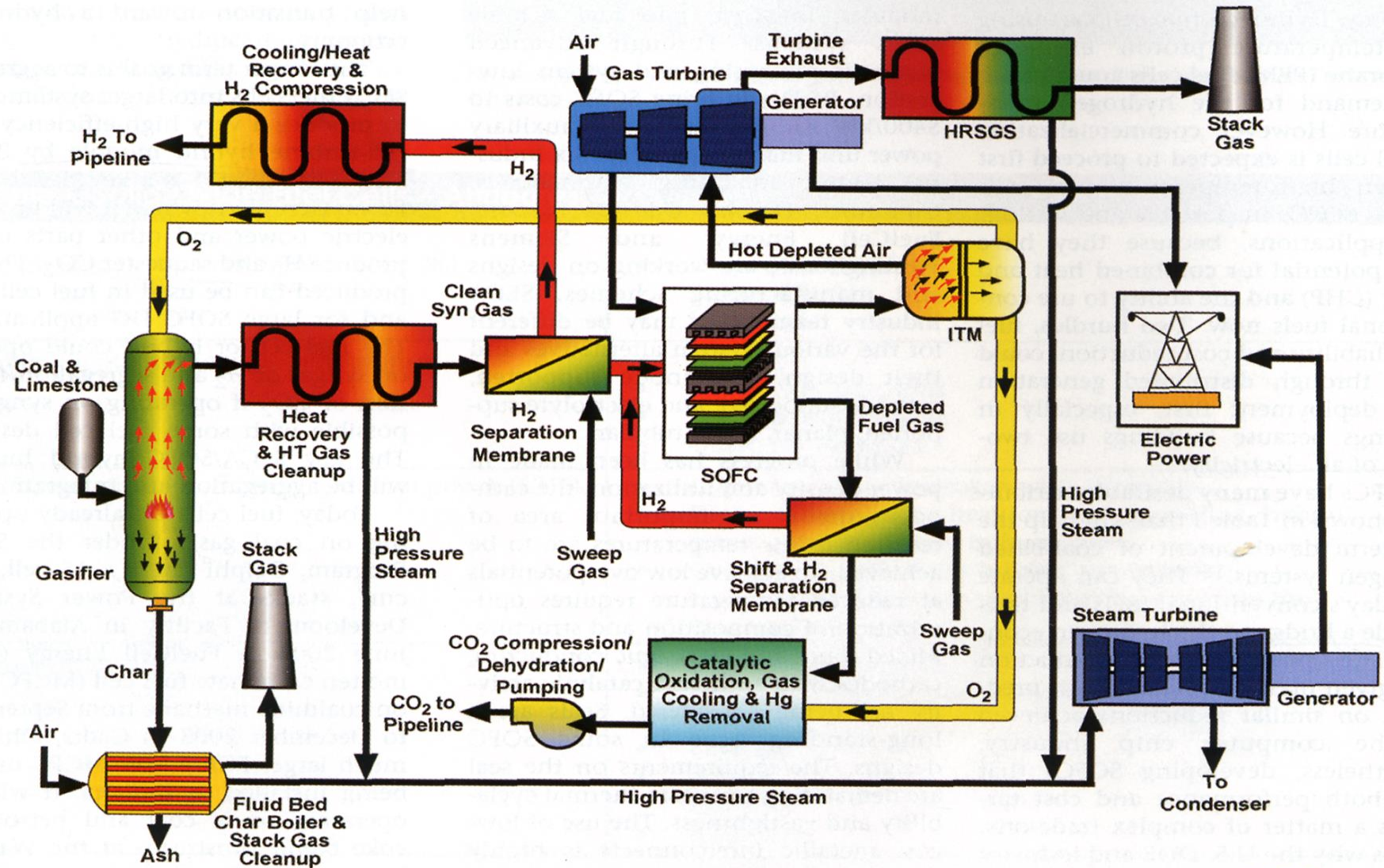
Vesiniku tootmise maksumus metaani katalüütilisel lagundamisel, vee aluselisel elektrolüüsil ja PEMFC-s

1 kg H₂ tootmisel metaani katalüütilise lagundamise meetodil tekib 9-12 kg CO₂



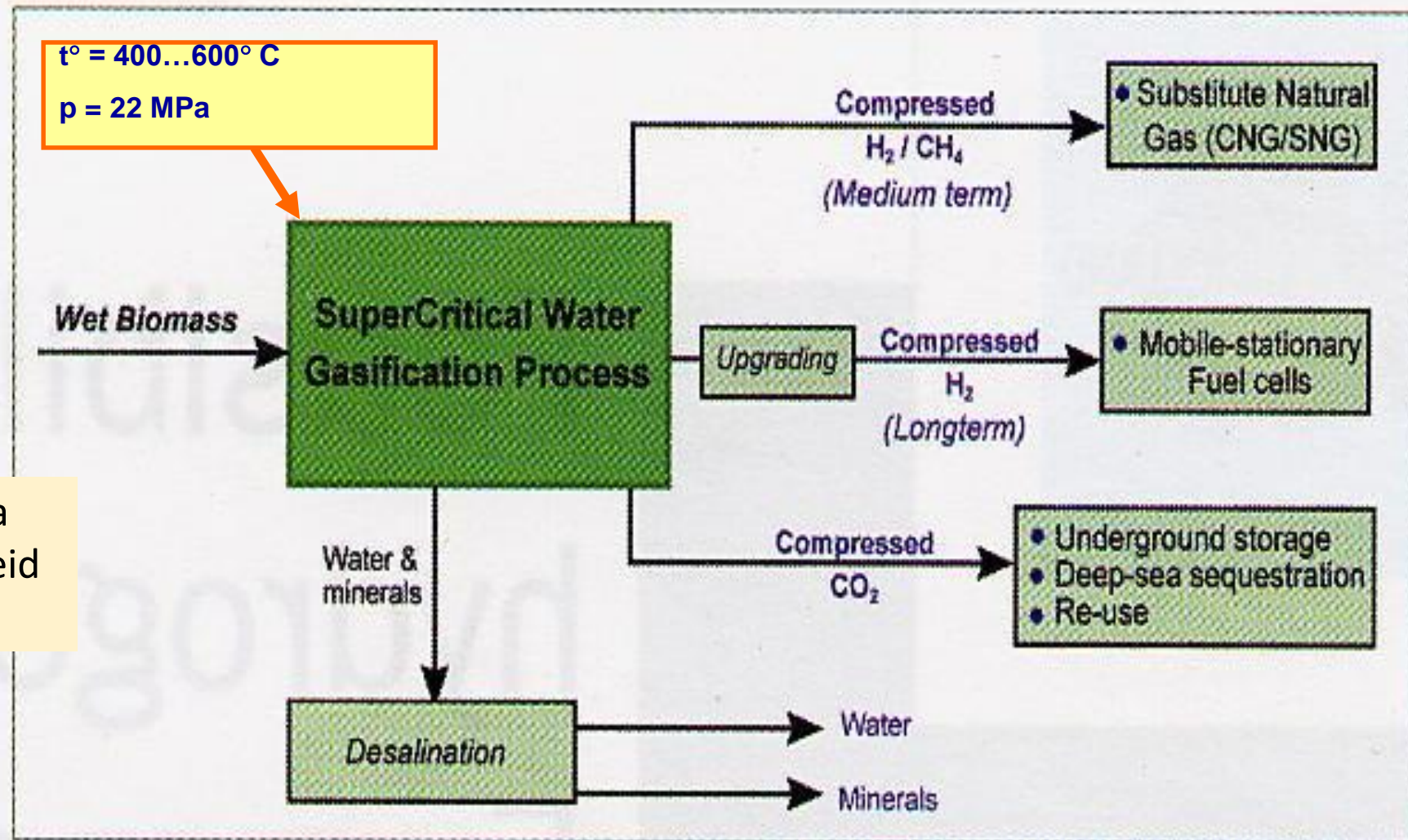
Puhta energia tootmine kivisööst (FutureGen Plan, USA)

- Algselt töötati välja 1970-ndatel naftakriisi tingimustes:
- Kivisöetolmu ja veeauru segust toodetakse vesinikku, CO_2 , CO , NO_x , SO_x , VOC ja NP segu, mis vajab väga keerulise puhastustehnoloogia rakendamist
- saadud ülipuhas vesinik (FC kasutamiseks) on/oleks väga kallis (kallim kui looduslikust gaasist toodetud)



Töötavad tehased Ohios, Pensilvanias, Wisconsinis ja mujal keemiatööstuses vesiniku kasutamiseks

Märja biomassi (tegelikult vee) superkriitiline lagundamine



- Tegemist on ülikalli meetodiga
- Saadud vesinikus palju lisandeid
- Puhastamine on ülikallis

Figure 2: Medium and longterm potential of the supercritical water gasification process.

CO₂ ja H₂O koos-elektrotaandamine/utiliseerimine Na-ioon patareides

- Kuna Nasicon on kallis, Na ja orgaaniline veevaba elektrolüüt ka, siis on saadud vesinik ülikallis
- CO₂ peab olema eelnevalt puhastatud lisanditest, eriti nanotolmust, väävli- ja lämmastikoksiididest, As ja Sb, halogeniididest ning H₂S ja VOC

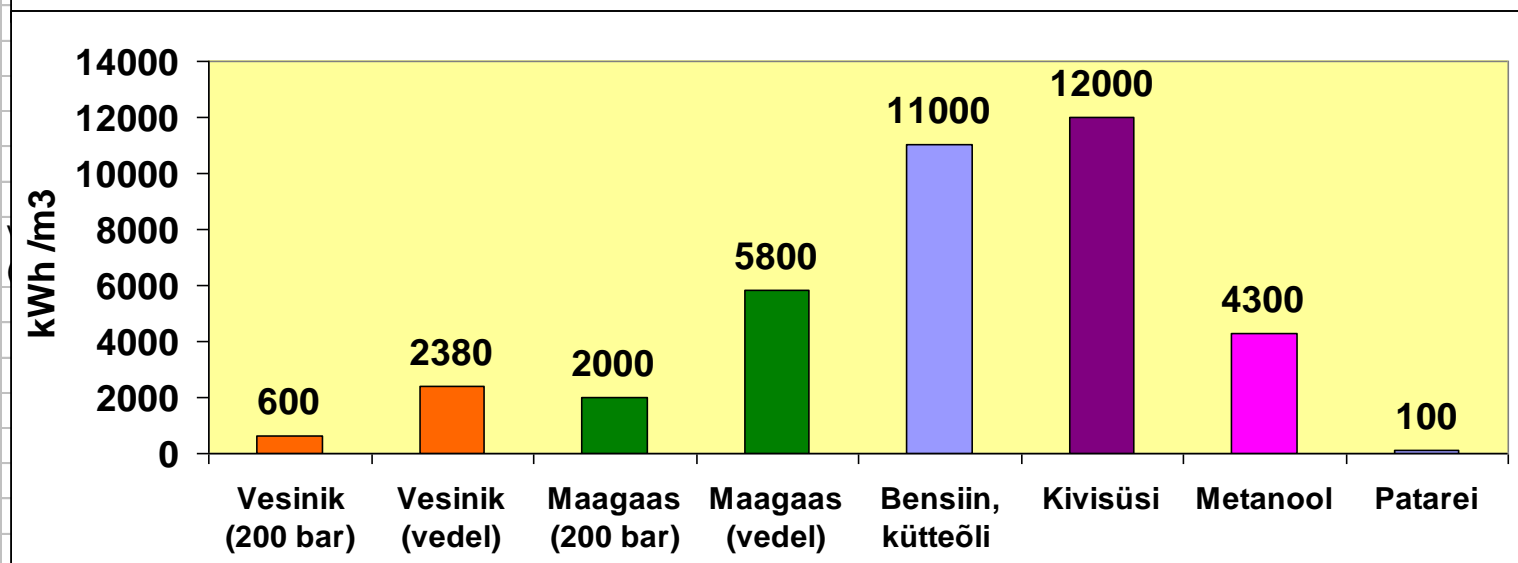
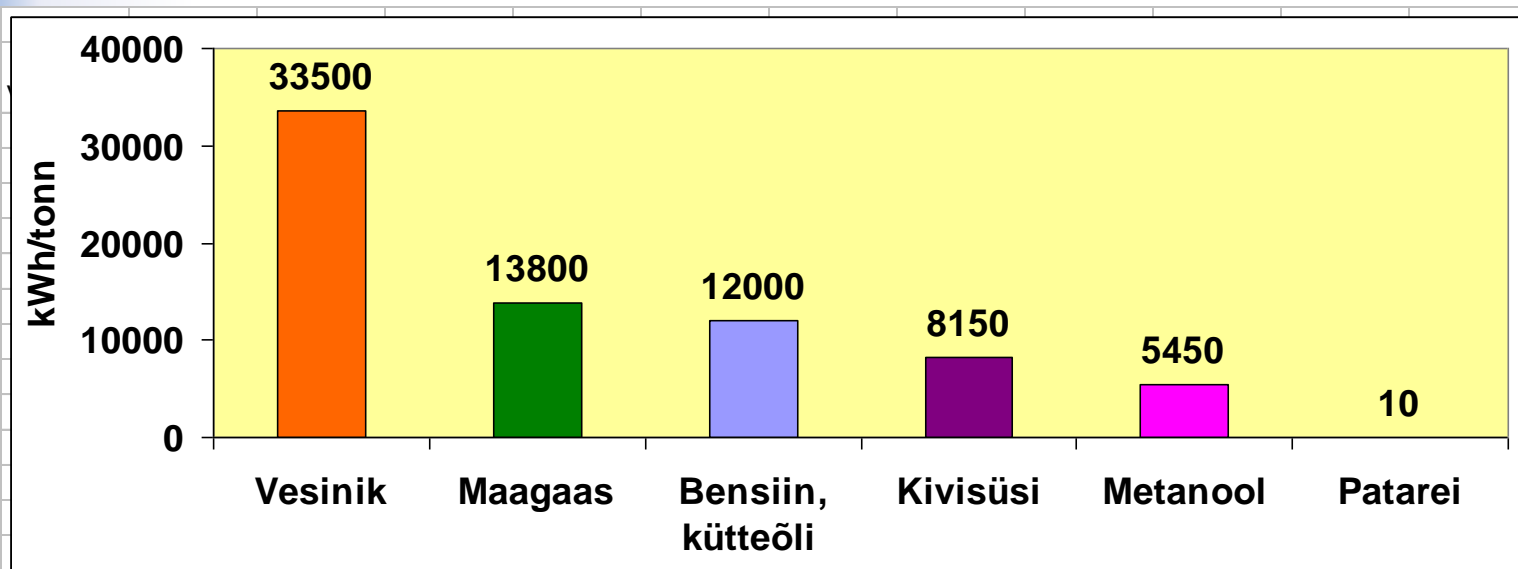


C. Kim et al., Efficient CO₂ Utilization via a hybrid Na-CO₂ system based on CO₂ dissolution, Science 9 (2018) 278-285.



Kütuste energiasisaldus massi- ja ruumalaühiku kohta

Väärtused võetud: Handbook of Chemistry and Physics, 75th edition, 1994, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo



Vesiniku gravimeetriline energiatihedus on 2,43 korda suurem kui maagaasil ja 2,78 korda suurem kui bensiinil/diislikütusel

NB!

- Patareid ei sobi oma väga väikese gravimeetrilise energiatiheduse pärast suurtele/rasketele transpordivahenditele, kuigi on lihtsad kasutada! Kasuliku massi (energia salvestusmassi) suhe üldmassi on ainult 5-7 %, vesinikul vähemalt 25-35%. Pole ka piisavalt loodusressursse (Li, Co, grafiit)!
- Lisaks väga aeglaselt laetavad (kümned minutid ja tunnid) ja kasutustsüklite arv väga väike (mitte üle 2000-3500 täieliku täislaadimise tsükli).

Vesiniku füüsikaliste parameetrite võrdlus teiste kütustega

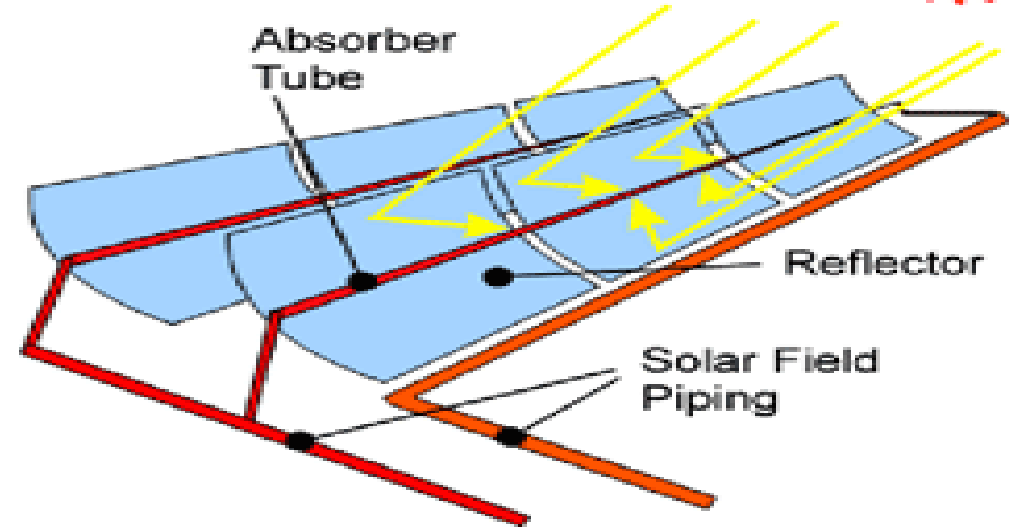
- Metaan/looduslik gaas ja bensiin (aurud) on palju plahvatusohtlikumad kui vesinik.
- Vesiniku isesüttimise temperatuur on väga kõrge, plahvatusjõud väga madal ja vesinik hajub lekke korral väga kiiresti! Seega ei teki enamiku lekete korral plahvatusohtlikku segu nn paukgaasi õhuga (võimalik ainult suletud ruumis). NB! Kinnistel ruumidel/garaažidel peab olema loomulik ventilatsioon kõrgeimast ruumi punktist!
- Vajalikud infrapuna- või termodetektorid vesiniku leekide avastamiseks! Sellepärast päästeamet ei soosi vesinikkütuste rakendamist. Individuaalmajadel erinõuded.
- Liiklusvahendite/tanklate tankimine on tehtud ülimalt turvaliseks (neljakordne kontroll – peab olema piisav jääkrõhk masinas/tankla reservuaaris, termiline, infrapuna ja elektrooniline)
- Tangitakse jahutatud vesinikku (-40 kuni -20 °C), mille aururõhk on madal ning mida pidevalt jahutatakse, sest vesinik paisumisel (üleviimisel kõrgemalt rõhult tankimisseadmest auto paaki madalamale rõhule) soojeneb!

	Hydrogen	Natural gas	Petrol
Lower heating value (MJ/kg)	120	50	44.5
Auto-ignition temperature (°C)	585	540	228-501
Flame temperature (°C)	2,045	1,875	2,200
Limits of flammability in air (vol %)	4-75	5.3-15	1.0-7.6
Minimum ignition energy (μJ)	20	290	240
Limits of detonation in air (vol %)	13-65	6.3-13.5	1.1-3.3
Theoretical explosive energy (kg TNT/cu metres gas)	2.02	7.03	44.22
Diffusion coefficient in air (sq cm/s)	0.61	0.16	0.05

Peegelväljad päikeseenergia kogumiseks


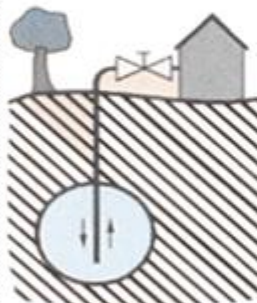



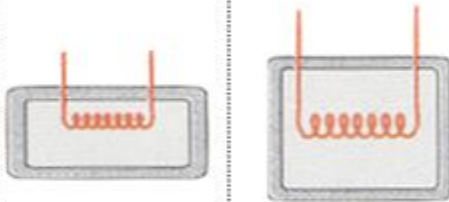


- Päikesereaktoris väga kõrgeid temperatuure $>3700\text{ K}$
- Vee (ioonise vedeliku) kuumutamine ja edasi generaatorisse vahelduvvoolu genereerimiseks: kasutegur väikene!
- $\text{H}_2\text{O} + h\nu = \text{H}_2 + \text{O}_2$ ($T=3300\text{ K}$) vee termokeemiline lagundamine
- Keeruline on aga veel vesiniku ja hapniku ohutu eraldamine!
- Kõrgtemperatuurised protsessid: metallide lihtne ja moodne tootmine:
 $\text{CdS} + h\nu = \text{Cd}(\text{aur}) + \text{S}(\text{aur})$ või $\text{ZnS} + h\nu = \text{Zn}(\text{aur}) + \text{S}(\text{aur})$, kuna metalli aurude tihedus on väga suur ja erinev väevli auru tihedusest, siis väga lihtne eraldada!



Vesiniku säilitamise võimalused

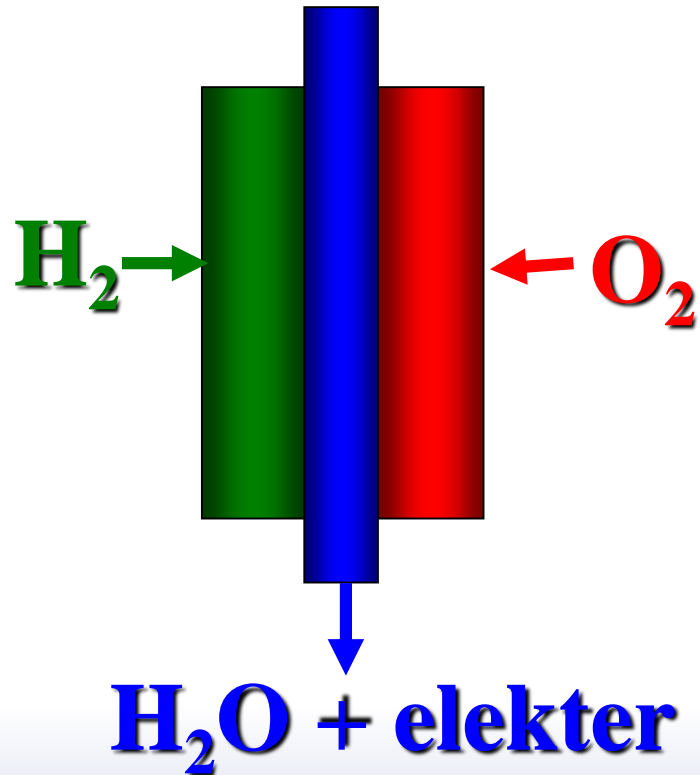
- Odavam säilitada kuni 800 bar rõhu all (kokkusurumiseks kulub 10-12 % vesinikus olevast energiast)
- Veeldamine väga kallis, kuna veeldub alles -253 °C juures (energiakulu 29-31% veeldatud vesiniku energiast)
- Kõige ohutum ja odavam on säilitada metallhüdriididena või adsorbeerituna poorses süsinikus ja muus poorses materjalis!
- Metallhüdriidide ja poorsete salvestite arendustegevus toimub ka TÜs (R. Palm et al.)

Rõhu all		Veeldamine		Keemiline	
Gaasi kujul hoiustamine		Krüogeenne hoiustamine		Metanoolina	“Tahke gaas”
					Metallhüdriidid
					
teisaldatav paak (rõhk 70 MPa)	maa-alune hooajaline hoiustamine	Suuremahuline hooajaline hoiustamine	Veeldatud vesiniku paak sõiduautos	Metanooli kütusepaak sõidu-autos	statsionaarne/ teisaldatav/ kaasaskantav salvesti

Kütuseelemendid

$$\Delta E^0 = -\Delta G/nF = (RT/nF) \ln K_a$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



- Kütuseelemendid, Sir W. Grove, 1839; Pt/Pt element H_2SO_4 vesilahuses
- Teoreetilised alused: W. Ostwald, 1896 (mida kõrgem töötemperatuur, seda suurem kasutegur)
- NASA Apollo projekt: Case Western Reserve Univ., E. Jaeger, 1960-2020
- Arendusel ka TÜ keemia instituudis: J.Nerut, R.Jäger, K.Tammeveski jt.

Erinevate kütuseelementide võrdlus

Momendil neli põhilist tüüpi: enim kasutuses PEMFC ja SOFC

Polümeerelektrolüüt-
membraan-kütuseelement

Fosforhappe-
kütuseelement

Sulakarbonaat-
kütuseelement

Tahkeoksiidne
kütuseelement

	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolüüt	Nafion	H ₃ PO ₄	Na ₂ CO ₃ -Li ₂ CO ₃	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ , Ce _{1-x} Gd _x O _{2-δ}
Töötemperatuur / °C	70-90	200	650-800	500-1000
Kütus	H ₂	H ₂	H ₂ , CO, CH ₄	H ₂ , CO, CH ₄ , H ₂ S, CH ₃ OH, C ₃ H ₈ , NH ₃ , bensiin
Eeldatav efektiivsus (HHV) / %	48	35-42	45-65	45-80
Võimsus / kW	200	100	20 000	200 000
Efektiivsus / %	40-48	40	65	50-85

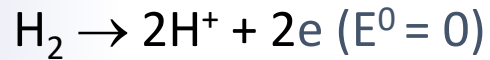
Madal temperatuur

Kõrge efektiivsus

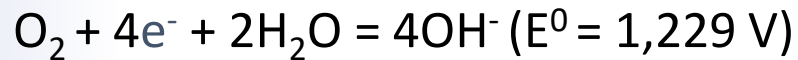
H₂-O₂ kütuseelement

- H₂-O₂ kütuseelement - 1839 Sir W.Grove, 1893-1898 W. Ostwald (teooria, TÜ professor) (Pt/Pt +happeline lahus)
- PEMFC - 1955 T. Grubb, 1958 L. Niedrach (General Electric, NASA), pH < 7, prootonjuhtivusega kütuseelement

Anoodil vesinik (kütus) oksüdeerub



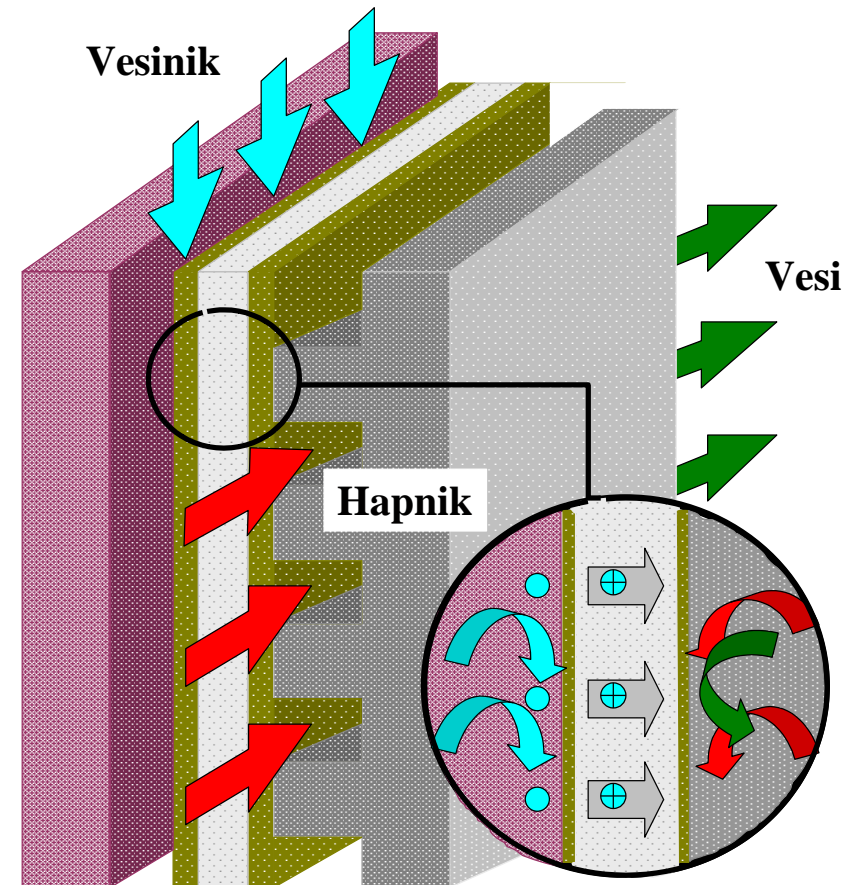
Katoodil hapnik redutseerub



Summaarne ioonreaktsioon: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$

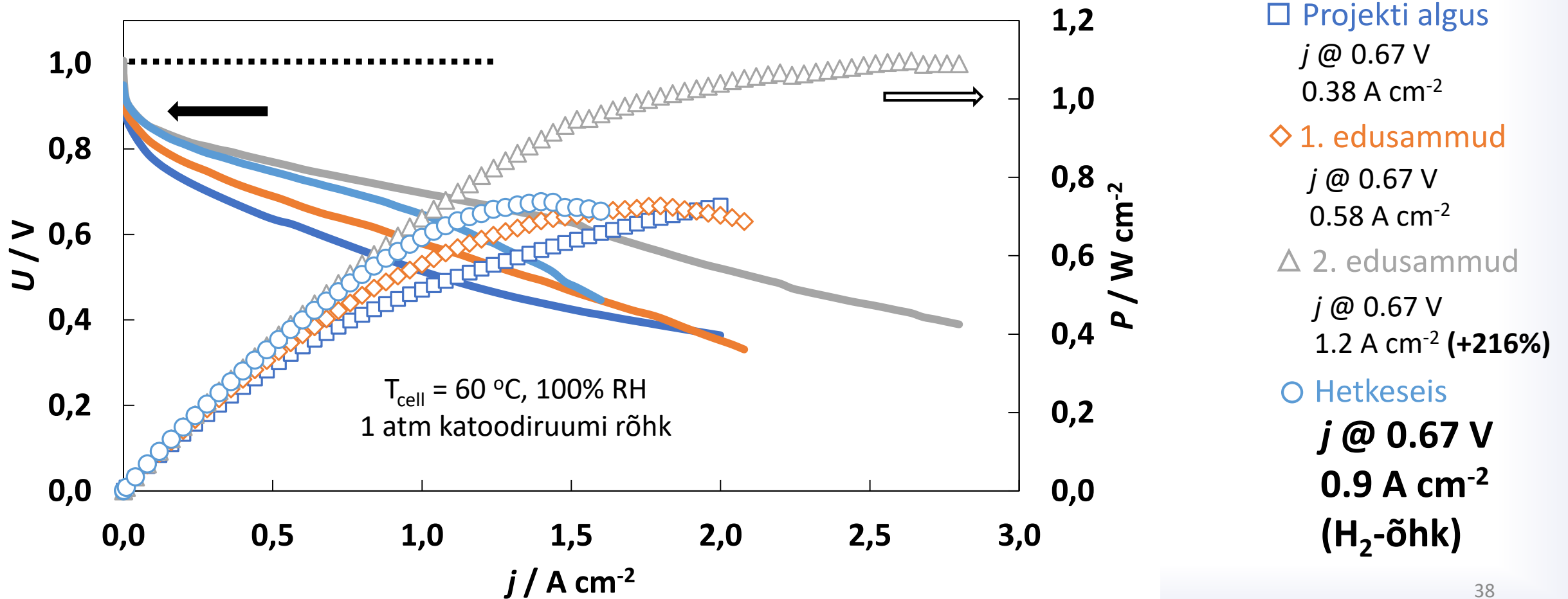
- Pole kõrvalprodukte!
- T = 60-80 °C
- Tekib elektrivool ja soojus ning ainult ülipuhas vesi!
- Vett saab koguda ja kasutada vesiniku taastootmiseks, kui PEMFC võimsus 50 kW ja rohkem!

$$\Delta E^0 = -\Delta G / nF = RT \ln K / nF$$



TÜ panus: PEMFC Pt –metallide vabade katalüsaatorite optimeerimine

Iseauto-le (AuveTech) 3kW FC tootmine (J. Nerut, P. Valk, S. Sepp, R. Kanarbik, R. Jäger jt, USA patent)

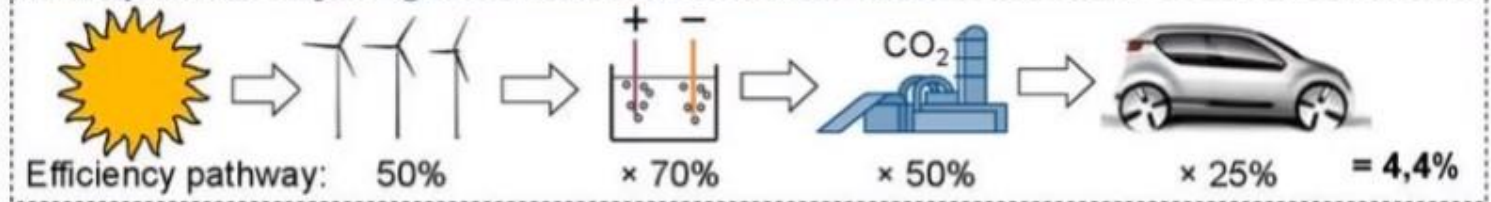


Erinevate süsteemide efektiivsus suvel ja talvel

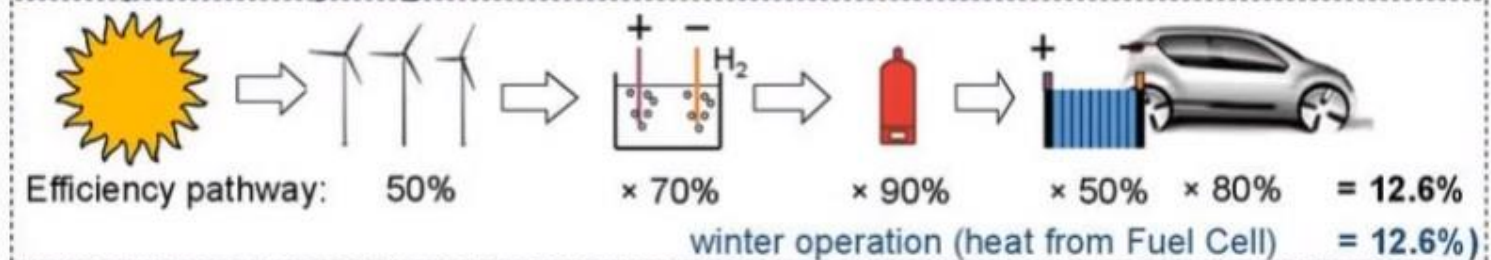
- Patareidega auto omab eeliseid, kui keskkonna $t = 10\text{ °C}$ ja kõrgem,
- Kui $t < -10\text{ °C}$, siis on juba eelisseisundis FC auto!

Efficiency chains compared

Wind power – Hydrogen – Methane – Gas vehicle



Wind power – Hydrogen – Fuel Cell – Electric vehicle

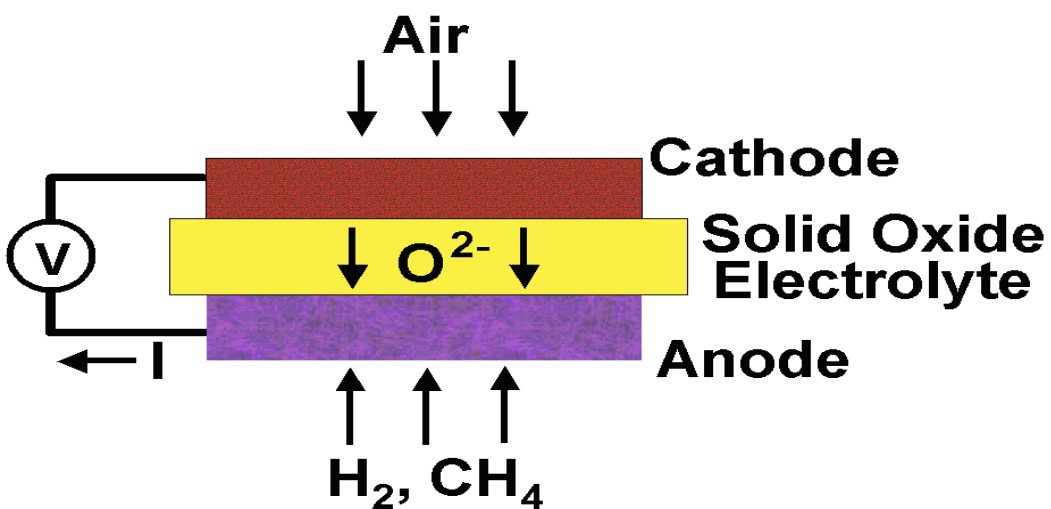


Wind power – Battery – Electric vehicle



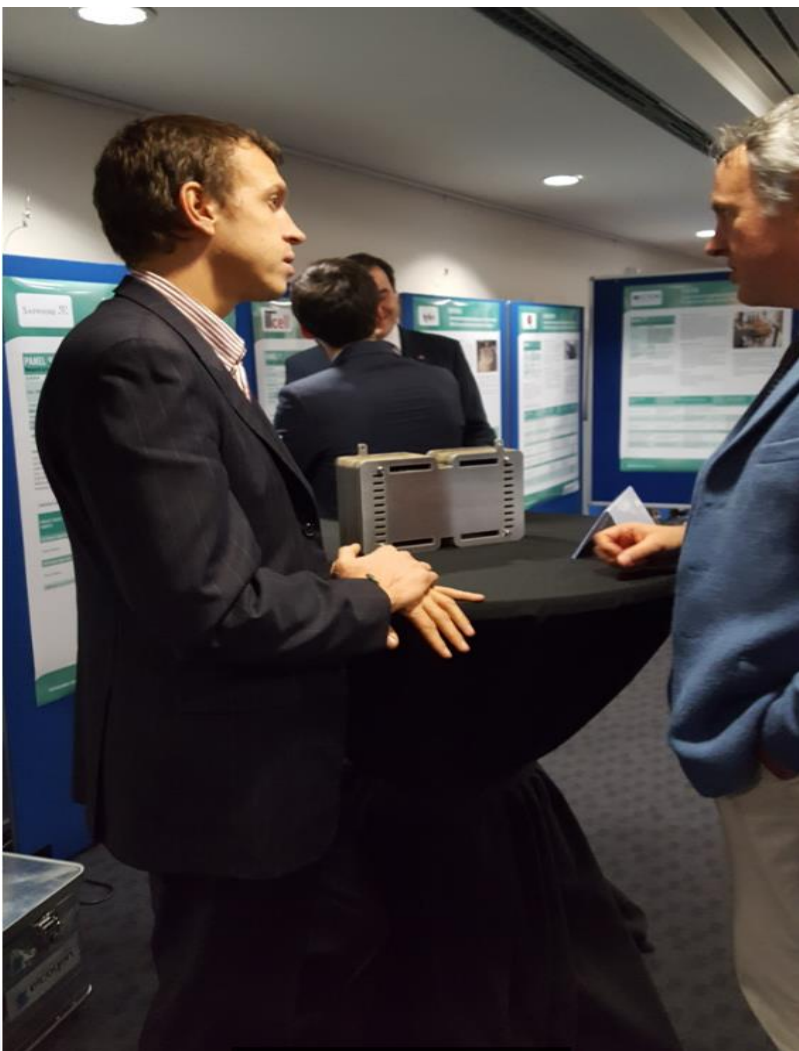
Tahkeoksiidne kütuseelement

- Tahkeoksiidne-kütuseelement (SOFC) $t = 1100\text{ °C}$, W. Nerst (1902-1907), kaudselt W. Ostwaldi õpilane
- nüüd $t = 600-900\text{ °C}$; massiline kommertsialiseerimine eeldab hinda alla 500-700 USD / kW ja vähemalt 50000 tundi stabiilset tööd, testid süsteemidega 1100 USD /kW momendil.
- Parimad töötanud kuni 70000 tundi, kuid hind on endiselt probleem



- Teoreetiline energia muundamise kasutegur (elekter+soojus) on 80-85 %,
- Saavutatud eksperimentaalselt 78-80 %

AS Elcogen/Elcogen OY, põhiliselt toodab 0,8 ja 1kW SOFC mooduleid



- Alustatud koostööd TÜ keemia instituudiga 2001. aastal
- Patendid USA 2005, EL 2005, Vene Föder. 2006, jne.
- Horizon 2020 Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaken (FCH II) ekspertide hinnangute andmetel on tegemist **kõige kõrgema energiatihedusega SOFC süsteemiga, mida toodetakse ELs. Võitis 2019 Euroopa Innovatsioonifondi peaauhinna!**
- **Uute materjalide (prootonjuht oksiidid, Ni-vabad oksiidid) arendustegevus ka TÜs: O. Korjus, M. Maide, G. Nurk, jt.**
- 150-300 kW süsteemid väga head veoautodele, pikaliini bussidele;
- 500-10000 kW süsteemid sobilikud rongidele, laevadele, naftatankeritele jne.
- 10 MW ja suuremad elektri ja soojuse tootmise kombijaamad

Kui on palju odavat elektrienergiat, siis saab süsinikdioksiidi ja veeauru õhust kokku koguda ja nendest sünteetilist gaasi teha. Sealt edasi on võimalik sünteesida igasuguseid kemikaale, kasutades erinevaid selektiivseid katalüsaatoreid. Hapnik on ülipuhas ja tuleb ka koguda, võimalik kasutada meditsiinis jne.

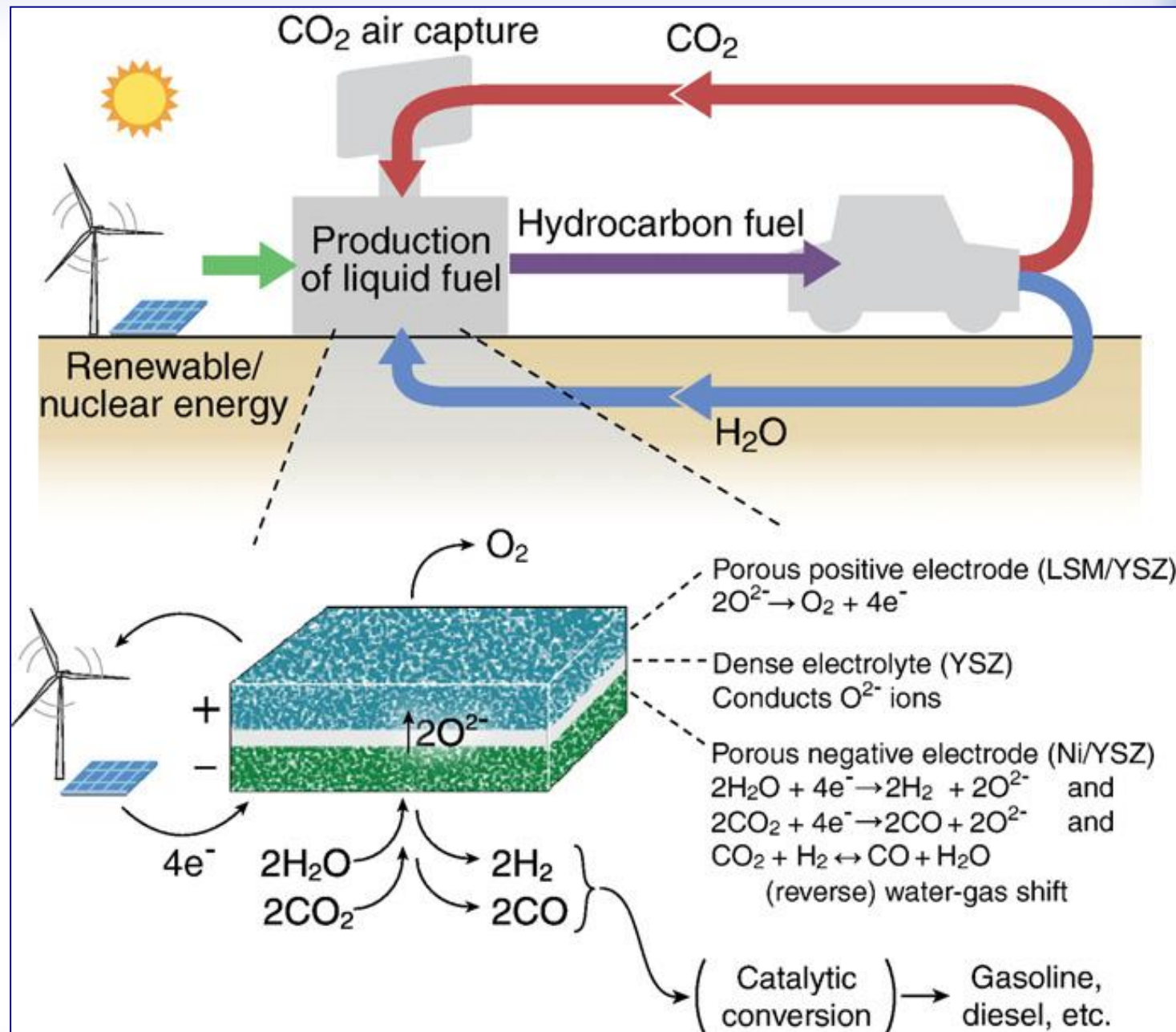


EXHIBIT 23: SUPPLY SCENARIOS TO MODEL FUTURE PRODUCTION OF HYDROGEN

What you need to believe

Water electrolysis dominant

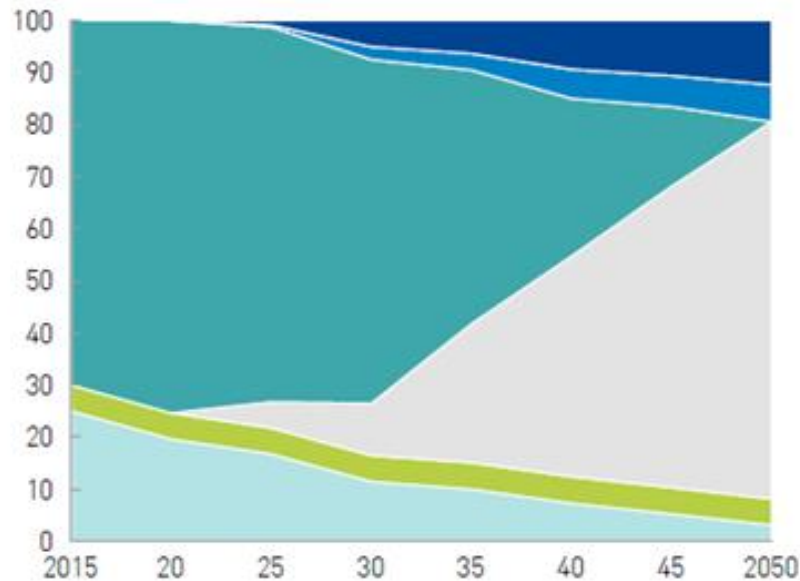
- Significant drop in cost of electrolysis and cost of renewable electricity
- Sufficient renewable capacity to power electrolyzers/imports of liquid hydrogen from regions with renewable capacity
- There are benefits to regional production and providing services to the grid
- Little political acceptance of CCS

Resulting supply mix, percent by method



SMR/ATR dominant

- SMR/ATR with CCS is most (cost-)efficient hydrogen production method
- CCS feasible and politically accepted
- Electrolysis mainly for regional production (e.g., refueling stations in residential hours) and powered directly from renewables



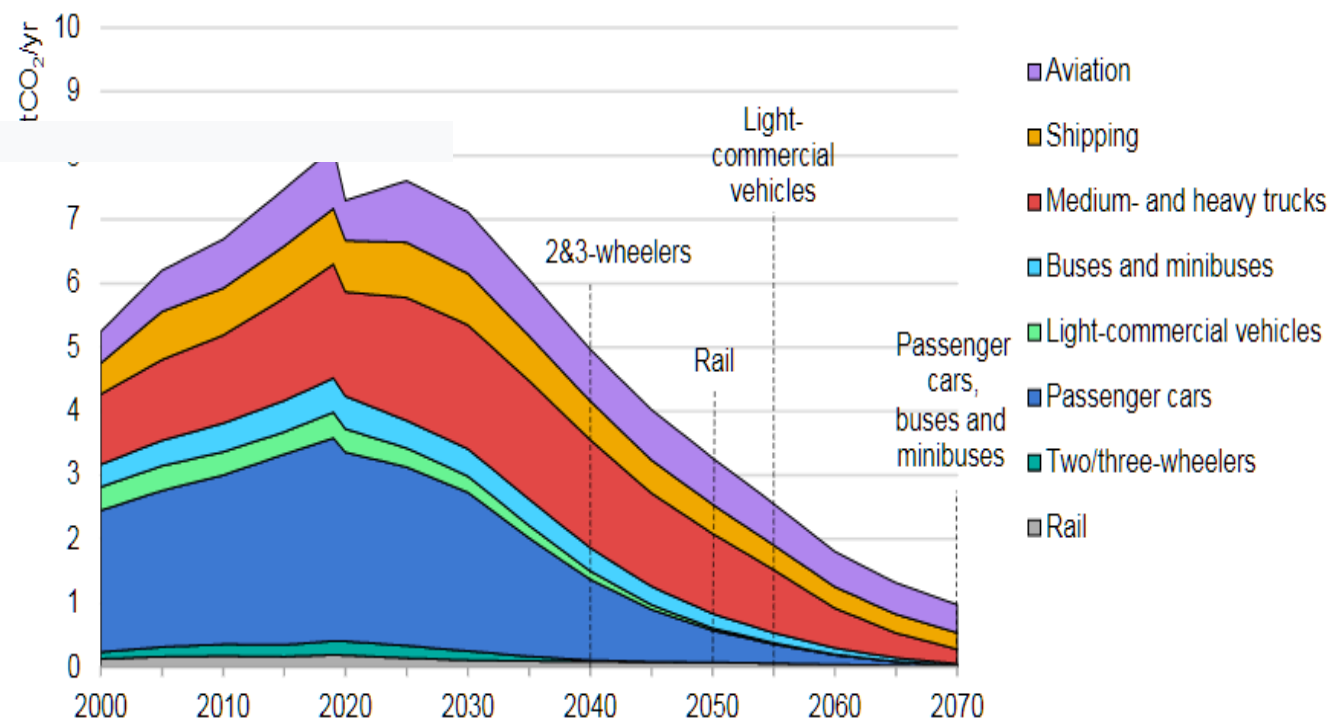
Vesiniku tootmine 2050. a:

- elektrolüüs suurtes tuule-ja päikese-elektri parkides 50%,
- regionaalne/lokaalne elektrolüüs 25%,
- biogaasist 5%,
- tööstusest kaasprodukt 2-3%,
- looduslikust gaasist 1%

Proгноос 2070. а (maailmas):

17 000 vesinikujaama;
650-750 miljonit FC-autot,
17 miljonit kiirlaadijat,
800-950 miljonit BEV

Figure 3.16 Global CO₂ emissions in transport by mode in the Sustainable Development Scenario, 2000-70



IEA 2020. All rights reserved.

Notes: Dotted lines indicate the year in which various transport modes have largely stopped consuming fossil fuels and hence no longer contribute to direct emissions of CO₂ from fossil fuel combustion. Residual emissions in transport are compensated by negative emissions technologies, such as BECCS and DAC, in the power and other energy transformation sectors.

Most modes of transport are decarbonised by 2070 in the Sustainable Development Scenario, but trucking, shipping and aviation continue to produce some emissions due to practical difficulties with their decarbonisation.

Kokkuvõte:

Peamised vesinikutehnologia arendussuunad Eestis ja Läänemere regioonis:

- Intensiivistada vesinik- ja taastuveneergetika spetsialistide ettevalmistamist (magistrid, doktorid, järeldoktorid) uue komplekteeritava aineprogrammi alusel
- Projekteerida ja välja ehitada tuule- ja päiselektri (PV) tootmise väljad ja luua ühendused alalisvoolu elektrivõrguga ja vesinikutrasside või loodusliku gaasi võrguga (kui viimase tehniline tase võimaldab)
- Varustada elektrit tootvad kompleksid elektrit salvestavate patareidega, et salvestatud elektrit kasutada elektrolüüsi toimimiseks tuule- ja päikesekiirguse puudumisel;
- Valida välja elektrolüüser (umbes 20-25% PV max. võimsusest) ja juurutada vesiniku tootmine
- Luua vesiniku salvestamise võimalus ka meretuuleparkide elektrist
- Ehitada välja kolmerõhulised (350, 700 ja 1040 bar) vesinikutanklad busside, tänavakoristusautode, prügiveomasinate, päästeautode, sõiduautode, laevade, rongide, väikeautode jne varustamiseks vesinikkütusega
- Soetada vesinikbussid, eriotstarbelised autod, vedurid, laevad ja alustada nendega opereerimist/kogemuste kogumist
- Kaaluda vesiniku kasutamise võimalusi kohaliku elamufondi kütusena või selle lisamist/segamist loodusliku või biogaasiga (mis tõstaks biogaasi kütteväärtust).
- Kaaluda biogaasi (60-65 % CH₄ ja 30-35% CO₂) metanogeense väärindamise võimalusi Eesti erinevate biogaasi tootjate juures täiendavaks koguseks metaaniks (lõpptulemusena 90-95% metaani) ja metaani kasutamine ainult kütuseelementides
- Toetada nn targa asumid (toodab endale ise elektrit ja soojust) arendamise võimalusi, installeerides kütuseelemente ja elektrolüüserid ning energiasalvestid, ühildades need ilmastikuprognosidega ja elektrienergia börsihindadega

Täna tähelepanu eest!

Täna:

- ETAG (IUT20-13, PRG676)
- Euroopa Strukturiifond (Eesti teaduste tippkeskused TK 117 ja TK 141, energiatehnoloogia projekt SLOKT10209T, materjalitehnoloogia projektid SLOKT12180T, ja SLOKT12181T)
- Iseauto leping AuveTECH OÜ

