

Energiatehnoloogia instituut

**VESINIKU KASUTAMISE POTENTSIAAL JA SELLE
ÜHENDITEST TULENEV MÕJU MAAGAASI
ÜLEKANDETORUSTIKELE**

**POTENTIAL FOR THE USE OF HYDROGEN
AND THE IMPACT OF ITS COMPOUNDS ON NATURAL GAS
TRANSMISSION PIPELINES**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Rene Krutob

Üliõpilaskood: 182762 MASM

Juhendaja: Andres Siirde
Energiatehnoloogiainstituudi
direktor

Tallinn 2021

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

18.12.2020

Autor: Rene Krutob

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

"....." 201.....

Juhendaja: Andres Siirde

Kaitsmisele lubatud

"....."201... .

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Rene Krutob, 182762 MASM

Õppekava: MASM 02/18; Energiatehnoloogia ja soojustehnika

Juhendaja: Andres Siirde; Energiatehnoloogiainstituut, direktor; telefon: 37255569815

Lõputöö teema:

(eesti keeles) VESINIKU KASUTAMISE POTENTSIAAL JA SELLE ÜHENDITEST TULENEV MÕJU MAAGAASI ÜLEKANDETORUSTIKELE

(inglise keeles) POTENTIAL FOR THE USE OF HYDROGEN AND THE IMPACT OF ITS COMPOUNDS ON NATURAL GAS TRANSMISSION PIPELINES

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Anda ülevaade peamistest vesinikutehnoloogiaste arengusuundadest maailmas
2. Uurida vesiniku tootlikkust ja kasutamist maailmas
3. Pakkuda välja parimad vesiniku kasutuselevõtu võimalused Eestis
4. Lõpuks panna inimesi mõtlema, kuidas aidata kaasa vesinikutehnoloogia arengule Eesti tänapäeva tingimustes

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Lõputöö teema valik	30.08.20.
2.	Kirjandusega tutvumine	15.09.20.
3.	Iseseisev töö jooniste ja tabelitega	15.10.20.
4.	Lõputöö valmis kirjutamine	01.11.20.
5.	Lõputöö täiendamine	01.12.20.

Töö keel: Eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: 18.12.2020 aasta

Üliõpilane: Rene Krutob 19.01.2021 aasta

Juhendaja: Andres Siirde 19.01.2021 aasta

SISUKORD

Autorideklaratsioon	2
Lõputöö ülesanne.....	3
Sisukord	4
Eessõna	5
Sissejuhatus.....	6
1. Regulatsioon.....	7
1.1 Tehnoloogia valmisoleku tasemed ja nende hindamise meetodika.....	7
1.2 Euroopa Liidus kehtivad standardid.....	8
1.3 Euroopa Vesinikutehnoloogiate arendamise manifest.....	9
2. Eesti maagaasivõrgu lühiiseloostus	11
3. Vesiniku tootmise tehnoloogiad	17
3.1 Vesiniku tootmise mõju keskkonnale.....	22
4. Vesiniku kasutamise valdkonnad	29
4.1 Vesiniku kasutamise tingimused	30
5. Vesiniku ülekandmise termodünaamilised iseärasused	33
5.1 Rõhu ja temperatuuri mõju olenevalt torujuhtme pikkusest	34
6. Ohutusarvustikud vesinik/maagaasi segule	38
7. Vesiniku salvestamise tehnoloogiad	42
8. Süsinikdioksiidi töötlemine P2G protsessi jaoks	49
9. Wobbe indeksi tähtsus gaasides	54
10. Vesiniku/maagaasi segude rakendused erinevatele lõppkasutussektoritele...	57
11. Korrosioon ja muud vesinikukahjustused	60
11.1 Meetmed vesinikukahjustuste vältimiseks	63
11.2 Vesinikukahjustuste modelleerimine.....	64
12. Vesiniku võimalus tänapäeva Eestis	66
12.1 Eesti gaasisüsteemi piirangud vesinikusegule	66
12.2 Vesiniku võimalik kasutamine Eesti raudteel lähiajal	68
Kokkuvõte.....	70
Summary	71
Kasutatud kirjandus	72
Lisa 1 Ülevaade maagaasi/vesiniku infrastruktuurist	74
Lisa 2 Vesiniku reguleerimise ja standardite uuring. Vastuste kokkuvõte.....	75
Lisa 3 Euroopa Liidu ja ISO standardid maagaasivõrgu infrastruktuurile.....	76
Lisa 4 Vesiniku kompass. Osad 1-3	77
Lisa 7 Näiteid vesinikukahjustustest	78
Lisa 8 Vesiniku elektrolüüsamise viisid.....	79

EESSÕNA

Antud magistritöö teema on ajendatud sellest, et üha enam tuntakse puudust innovaatsetest ja keskkonnasõbralikest energia tootmise ja tarbimise viisidest. Kuna vesinik eraldab tarbimisprotsessis vaid kuuma veeauru on see kliimaeesmärkide täitmiseks tänapäeval suurepärane energia väljund. Samuti on vesinikul väga head omadused, et salvestada temasse vahelduvat (nt tuul) energiat. Järgnev lõputöö uuribki siis eeskätt vesiniku potentsiaali kasutamaks teda Eesti maagaasivõrgus seguna.

Minu lõputöö teema on valitud kooskõlas Energiatehnoloogiainstituudi professori Andres Siirdega.

Avaldan tänu dotsent Andrei Dedovile kasutatud kirjanduse soovitude eest (ptk 11). Ning juhendajat prof Siirdet igakülgse abi eest.

Võtmesõnad: Vesiniku kasutamine Eestis; Vesinik maagaasivõrgus; Vesiniku kasutamise tulevik; Vesiniku/maagaasi segamine — magistritöö.

SISSEJUHATUS

Üha rohkem kogub maailmas populaarsust tänapäeval vesinikuenergeetika. Vesinik on oma olemuselt väga väikese tihedusega; õhust kergem peaaegu 15 korda, samas 15 korda suurema kütteväärtusega kui nt kivisüsi. Seega saab rääkida ka väikestest edastamiskuludest energiaühiku kohta mis on võrdväärne metaaniga, kuid peaaegu 7 korda odavam kui elektrienergia. Vesiniku tarbimine maailmas kasvab pidevalt, ligikaudu 10% aastas, ulatudes 70-ne miljoni tonnini 2019. aastal. Üle poole sellest kasutatakse ammoniaagi tootmiseks vesinikust, peamiselt väetisetööstuses, ülejäänud nafta töötlemiseks (hüdrokrakkimiseks), et saada kergemaid mootorkütuseid. Vesinikku toodetakse 50% ulatuses maagaasist, ca 30% juhtudel naftast ja vähemal määral, kasutades söe reageerimist veega. Veel praegugi on vee elektrolüüsi osatähtsus vesiniku tootmisel väike ca 6-9%.

Vesiniku peamiseks probleemiks on tema tootmise kõrge hind. Vesiniku laiema rakendamise huvides on vaja leida tõhusamaid tootmisviise, näiteks vee kuum elektrolüüs või termoelektrolüüs tuumareaktorites, see võimaldaks tootmiskulusid vähendada ligi poole võrra. Eriti tähelepanuväärne on katalüütiline fotoelektrolüüs, mis võimaldab vesinikku toota taastuva energiaallika ehk päikesekiirguse abil. [1]

Raketikütusena kasutatakse vesinikku juba pikka aega, samuti transpordisektoris, vaatamata ühele tema peamistest negatiivsetest omadustest, plahvatusohtlikkusest, millele alati viidatakse. Kuid ka sellele küsimusele proovin leida rahuldavaid vastuseid käesolevas töös. Ning võin juba ette ära öelda, et see palju räägitud plahvatusohtlikkus polegi nii hull probleem kui algul paistab.

Vesiniku hind tänapäeval on ca 2-3 €/kg kui teda ei toodeta kohapeal, kuid kui kasutame taastavaid energiallikaid, võib tema hind jääda isegi alla 1€/kg kohta. Seda näiteks juhul, kui elektrienergiat elektrolüüsi protsessi tarvis saadakse nt tuulegeneraatorist, kui juhtub soodusaeg olema. Lisaks, vesiniku hind sõltub paljuski ka tema puhtusastmest, siin võivad erinevused olla kümneid kordi.

Samuti on tähtis uurida energia salvestamise võimalusi. Vesinikku salvestatud energiat hoitakse tänapäeval gaasina madala rõhu all olevates tsisternides ning parimateks salvestamise kohtadeks on osutunud mereäärsed kaevandused (soolakaevanduste koopad ehk kavernid) ning ammendunud õli/gaasi kaevandamise väljad. Mõni aasta tagasi avati Texas, Beaumontis, maailma mahukaim vesiniku maaalune ladustamispaik – 70 m läbimõõduga ja 1500 m sügav. Ennem seda oli üks mahukamaid Cleveron Philips Clemens Terminal (samuti Texas), mis asetses allpool maapinda 850m ning oli läbimõõduga 49 m ja kõrgusega 300 m ning võimalik ladustusmaht ca 2500 tonni (vt lk 52).

Samuti huvitab mind küsimus – milline võib olla vesiniku protsentuaalne sisaldus maagaasi/vesiniku segus ning sellest tingituna soovitatav torumaterjal.

Järgnevates peatükkides toon välja vesiniku olemuse, tema kvaliteedi ja kasutamise tingimused, salvestamise võimalused, ohutusarakteristikud, termodünaamilised omadused ning korrosiooniga seotud probleemid. Järgneb peatükk sellest kuidas kasutada ära elektri jaamades üle jäänud CO₂ metaanimise protsessis. Ning lõpuks otsin vastust küsimusele, millistel tingimustel võiks maagaasi segamine vesinikuga toimuda Eestis juba lähiajal.

1. REGULATSIION

1.1 Tehnoloogia valmisoleku tasemed ja nende hindamise meetodika

On kindlaks määratud uute tehnoloogiate kasutusele võtmiseks teatavad kriteeriumid ehk tehnoloogia valmisoleku hindamise tasemed (TRA). See on üldistatud standard, mille kaks peamist eesmärki on:

- Tehnoloogia valmisoleku hindamine ja selle jätkusuutlikkuse planeerimine;
- Riskide analüüs uuritava tehnoloogia laialt kasutatavaks võtmiseks.

Tehnoloogia valmisoleku tasemed töötati kõigepealt välja NASA (1980-ndad) poolt ja seejärel võeti kasutusse USA sõjaväes, et parandada keerukate tehniliste arendusprogrammide tulemuslikkust. Tänapäeval on see hindamiskriteeriumiks paljudele suuretele organisatsioonidele ja ettevõtetele.

On kasutusel definitsioonid:

TRL/SRL – tasemed, mis määratlevad tehnoloogiate väljatöötamise ja katsetamise valmisoleku enne täielikku turustamist.

TRL – tehnoloogia valmisoleku tasemed (Technology Readiness Levels)

SRL – süsteemi valmisoleku tasemed (System Readiness Levels)

See TRL-skaala on esimene kriteeriumide kogum, mille alusel hinnatakse uuringualuste süsteemide komponentide tehnilist valmisolekut. Enamiku projektide puhul eeldatakse, et kõik tehnoloogiad vastavad või on lähedal kriteeriumidele, mis viivad kolme esimese astmeni (TRL/SRL 7-9).

Nendeks valmisoleku astmeteks on näiteks: projekteerimise, valmistamise, integreerimise ning tarkvara valmisolek, ka tööhõive ja organisatsiooni sisesene valmisolek. Need tasemed on oma olemuselt kvalitatiivsed ning nende eesmärk on vaid välja tuua uuringuobjektid, mis ei ole veel tehniliselt valmis ning kuidas neid edasi arendada. [2]

TRL - analüüsi skaala, mida rakendatakse Euroopa Liidu uuringuprojektidele:

TRL 1 Baasinformatsiooniga tutvumine, vaatlus ja esitlus;

TRL 2 Süsteemi kontseptsiooni ja/või rakenduse formuleering;

TRL 3 Analüütilised uuringud ja eksperimenteerimine süsteemielementidega;

TRL 4 Allsüsteemi komponendid, mis on valmis katseteks;

TRL 5 Süsteemi testitakse simuleeritud keskkonnas;

TRL 6 Süsteemi on demonstreeritud simuleeritud töökeskkonnas, sealhulgas arvestades välismõjusid;

TRL 7 Süsteemi prototüübi demonstratsioon töövälises keskkonnas;

TRL 8 Süsteem, mis on tõestatud töötamiseks etteantud töökeskkonnas arvestades ka väliseid faktoreid;

TRL 9 Süsteemi rakendamine töötingimustes pikema aja jooksul.

1.2 Euroopa Liidus kehtivad standardid maagaasile

o Euroopa maagaasiinfrastruktuuris kasutatavad tehnilised standardid

Alates 1990. aastast on gaasitööstus, keda toetab paljuski Marcogaz, töötanud välja gaasi infrastruktuuri standardeid Euroopa Standardikomitee raames. Selle valdkonna spetsiaalne tehniline komitee on: CEN/TC-234 (Gaasitaristu). CEN-i liikmetena osalevad gaasisüsteemi käitajate eksperdid riiklike standardiorganite delegaatidena. Gaasi infrastruktuuri tööstuse ülesanne on transportida ja jaotada maagaasi, säilitades samal ajal gaasivõrgu terviklikkuse, lisaks pakkuda tarbijatele usaldusväärset maagaasi tarnimist ning tagada ohutus vastuvõetavate tegevuskulude juures. Seega keskendub standardimine järgmisele – ohutus, töökindlus, kättesaadavus, kogukulu, opereerimine ja litsents, jätkusuutlikkus jne. Standardimine on vahend, mis aitab saavutada neis aspektides optimaalsust – andes tehnika, pakkudes välja parimad valikud lahendused vastavalt kasutatavatele tehnoloogiatele. Need sätted peaksid põhinema, kuid mitte piirduma järgmisega: parim realiseerimine, tõestatud tehnoloogiad, laialdane kogemus, riiklikud õigusaktid. Gaasiinfrastruktuuri osas peavad võrguoperaatorid (gaasi ülekande- ja jaotusettevõtted) end vastutavaks praeguste standardite säilitamise ning vajaduse korral uute väljatöötamise eest. Selle kohta on järgmistes tabelites (vt lisa 2;3) esitatud peamised Euroopa ja rahvusvahelised standardid, mida kasutatakse gaasiinfrastruktuuri korral. Nende Euroopa standardite normviidetes viidatakse täiendavatele ja konkreetsematele standarditele. Üldiselt koosneb maagaasitaristu gaasihelast alates tootmisest kuni tarbijateni. Allpool olevas tabelis on reguleeritud gaasi ülekandmine ja jaotamine alates gaasi sisenemisest võrku kuni tarbijatepoolsete ühenduste ja seadmeteni, sealhulgas mitmesugused taristud, tuulikute maismaa- ja avamere torujuhtmed, gaasihoidlad, LNG terminalid, gaasi tarnejaamad jpm.

Lühendid: (vt lisa 2;3) [3;4]

PL - Pipeline - torustik

LNG - Liquefied Natural Gas terminal - veeldatud maagaasi üksus

UGS - Under Ground Storage – maa-alune hoidla

CS - Compressor station - kompressorjaam

GDS - Gas delivery station - gaasi tarnejaam

PRS - Pressure regulation station - rõhu reguleerimisjaam

VS - Valve station - ventiiljaam

VSR - Valve station with remote control - kaugjuhtimisega kontrolljaam (ventiiljaam)

1.3 Euroopa vesinikutehnoloogiate arendamise manifest

Eesti riik, keda siinkohal esindas Majandus- ja Kommunikatsiooniministeerium, on 17. detsembril 2020a allkirjastanud alloleva manifesti [5]

Paljud Euroopa riigid püüdleavad ambitsioonikate vähese süsinikdioksiidiheitega ja taastuva vesinikuga seotud eesmärkide poole ning plaanivad aidata kaasa Euroopa tippasemele jõudmisele mainitud valdkonnas.

Oleme nõus, et vesinikurakendused ja -tehnoloogiad võivad aidata kaasa nii jätkusuutlike tööstuslike töökohtade loomisele kui ka Euroopa energia- ja kliimaeesmärkide saavutamisele kooskõlas Pariisi lepinguga. Siinkohal tuleb meenutada Euroopa Komisjoni aruannet: „Kliimaneutraalse Euroopa vesinikustrateegia” ja nõukogu kokkuvõtet: „Euroopa suund vesinikuturule”.

Me tunnistame, kui oluline on edendada piiriülest koostööd ja töötada välja suuremahulised ühisinvesteeringuprojektid, et toetada vesinikutehnoloogiate ja -süsteemide arendamist ja kasutuselevõttu, eelkõige raskesti kasutatavates sektorites, kus vesinik ja tema saadused on kasainus kättesaadav või kõige kulutõhusam dekarboniseerimislahendus, ning edendada lähitulevikus jätkusuutlikku ja Euroopa vesinikuturgu ning toetada eksporditööstusi.

Ühisprojektid hõlmavad kogu vesiniku väärtusahela sektoreid, eeskätt:

- 1) vesiniku ohutut madala süsinikusisaldusega tootmist, kus tuleks rõhutada taastuvatest energiaallikatest pärit vesinikku ja selle tooteid;
- 2) seadmeid, mis valmistavad (sh elektrolüüsijad) või tarbivad vesinikku näiteks bussid, veokid, raskesti elektrifitseeritavad raudteelõigud, laevandus või lennundus;
- 3) vesiniku ladustamise, edastamise ja jaotamise lahendusi;
- 4) vesinikutehnoloogia tööstuslike rakendusi, eeskätt tööstuse rakendust tänu heitmevaesele vesinikule.

Projektid peaksid hõlmama teadusuuringuid, arendustegevust, innovatsiooni, esmakordset tööstuslikku kasutuselevõttu ning sellega seotud rajatiste, tehaste ja võrkude ulatuslikku kasutuselevõtmist ja laialdast rakendamist, mis põhineb võimaluse korral kompaktset lähenemisviisi, et saavutada minimaalne hulk vesinikul põhinevaid kasvuhoonegaaside heitkoguseid, mis on Euroopa Liidu keskkonna -, energia- ja transpordistrateegia eesmärkide seisukohast väga oluline.

Selleks püüame edendada vesinikutehnoloogiate ja -süsteemide Euroopa ühise huvi oluliste projektide (”IPCEI* on Hydrogen”) elluviimist nagu on soovitatud IPCEI strateegilises aruandes kuue peamise väärtusahela kohta („Vesinikutehnoloogiad ja -süsteemid”).

Kutsume kõiki teisi huvitatud EL-i ja EFTA liikmesriike ühinema selle algatusega, mis on avatud riikidele, kes on valmis osalema vesiniku arengule kaasa aitamises. Vesinikku käsitleva IPCEI eesmärk on tagada Euroopa tehnoloogiline juhtpositsioon, võimaldada Euroopa ettevõtetel võtta liidriroll arenevatel vesinikuturgudel ning luua ühtne raamistik vesiniku väärtusahela tekkeks. Samal ajal on eesmärk anda märkimisväärne panus kasvuhoonegaaside heitkoguste vähendamisse ja taastuvate

energiaallikate integreerimise hõlbustamise manifestile allakirjutanud riikides, kooskõlas nende riiklike energia- ja kliimakavadega. Me kohustume käivitama IPCEI vesiniku valdkonnas ja algatama järgmised sammud koostöös Euroopa Komisjoni, Euroopa Puhta Vesiniku Liidu ja Euroopa tööstusega. Selle eesmärgi saavutamiseks kavandame järgmise soovitusliku ajakava IPCEI esimeseks laineks vesiniku valdkonnas:

- Reklaam ja seminaride läbiviimine: veebruar ja märts 2021
- Kava koostamine: algab kohe pärast eelmist faasi
- Tulemuste ülevaatus: mai 2021
- Projekti rakendamise algus: 2022

*IPCEI – tähtis projekt, mis huvitab kogu Euroopat (important project of common European interest)

Allakirjutanud riigid: Belgia, Bulgaaria, Tsehhi, Taani, Saksamaa, Kreeka, Hispaania, Prantsusmaa, Horvaatia, Itaalia, Luksemburg, Ungari, Holland, Norra, Austria, Poola, Portugal, Rumeenia, Sloveenia, Slovakkia, Soome, Rootsi ja **Eesti**. [5]

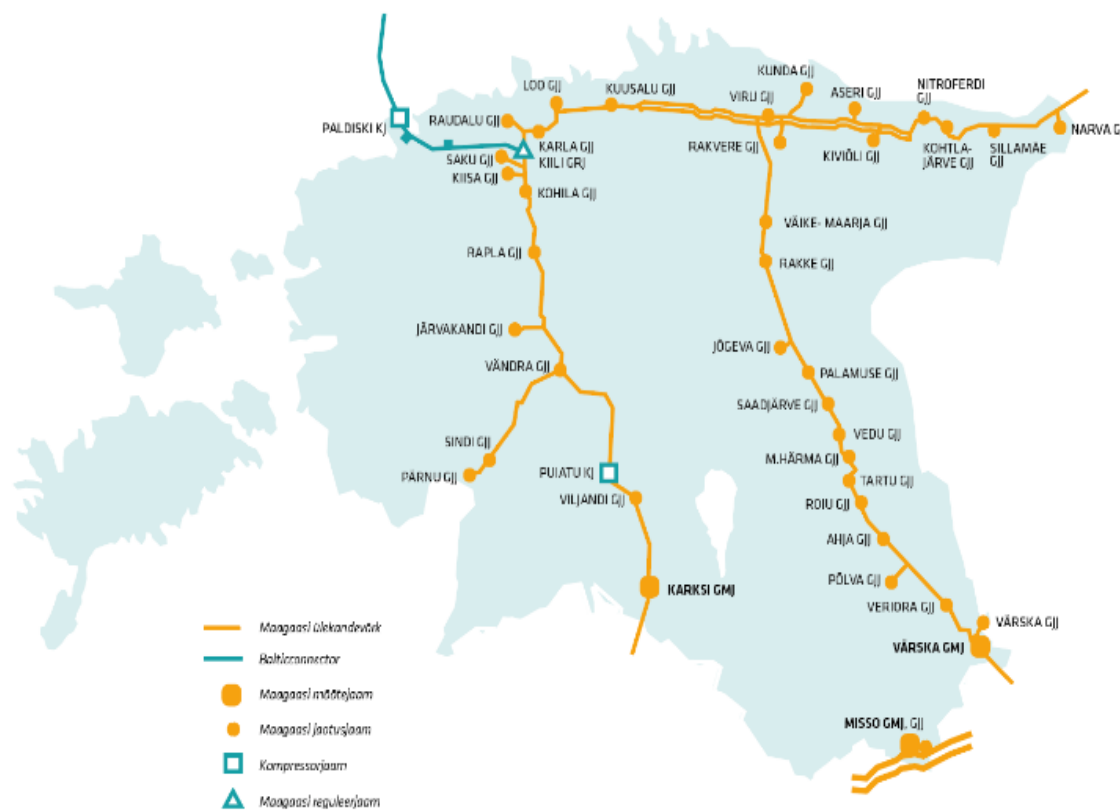
2. EESTI MAAGAASIVÕRGU LÜHIISELOOMUSTUS

Tänapäeval on Eesti gaasisüsteem isoleeritud Lääne-Euroopa gaasisüsteemist ja sõltub suures osas Venemaa gaasitarnetest (seisuga 2020 märts).

- 2021.aastani planeeritud investeeringute teostumisel on Eesti gaasisüsteem ühendatud ülejäänud Euroopaga ning on loodud täiendavad tarnekanalid varustuskindluse suurendamiseks.
- Eesti gaasitarbimine on vähenenud enam kui poole võrra võrreldes kümne aasta taguse tarbimisega, kuid järgneval kümnel aastal gaasitarbimises olulist vähenemist ette ei nähta.

Eesti maagaasi ülekandevõrk koosneb käesolevaga 977,4 km ulatuses gaasitorustikest, kolmest gaasimõõtejaamast (2020. aastal peaks lisanduma 4.jaam – Paldiski gaasimõõtejaam (GMJ)), kus toimub ülekandevõrku siseneva gaasi koguste mõõtmine ja gaasi kvaliteedi määramine, 36. gaasijaotusjaamast (GJJ), kus toimub ülekandevõrgust väljuva gaasi rõhu redutseerimine, koguste mõõtmine, lõhnastamine ja kokkulepitud tarbimisrežiimi tagamine ning ühest gaasireguleerjaamast (Kiili GRJ), mis võimaldab ülekandevõrgu osasid juhtida erinevatel tööõhkudel.

Samuti toimub Kiili GRJ-s Balticconnector süsteemi torustikust väljuva gaasikoguse mõõtmine, kuid Kiili GRJ ei liigitu otseselt gaasimõõtejaama alla. 2020. aasta teises pooles peaks lisanduma Paldiski gaasimõõtejaam, mis võimaldab Eesti poolel Balticconnectorit läbiva gaasi (kahesuunaliselt) kogust mõõta. TSO-de vahelise koostöö kokkuleppe alusel toimuvad 2020. aastal gaasikoguste mõõtmised Soome poolel Inkoo gaasimõõtejaamas ja 2021. aastal Eesti poolel Paldiski gaasimõõtejaamas, st et ka tulevikus vahetatakse juhtimist üle aasta.



Joonis 2.1 Eesti maagaasi ülekandevõrk [6]

Balticconnectori nõuetekohaseks töötamiseks on teostatud või on tegemisel mitmeid töid Eesti-Läti ühenduse moderniseerimisel ja tugevdamisel:

- Torustikule on ehitatud täiendavad liinikraanisõlmed (nt Lilli LKS–Karksi GMJ-st Läti suunal);
- Olemasolevate kraanisõlmede rekonstrueerimised (nt Lokuta LKS täielik rekonstrueerimine 2018 ja automaatjuhtimise lisamine 2020);
- Karksi gaasimõõtejaam on täielikult rekonstrueeritud. Karksi GMJ tagab kahesuunalised gaasikoguste mõõtmised;
- Ehitamisel on Puiatu kompressorjaam (lisandub 2020 aastal);
- 2019 aastal valmis Kiili gaasireguleerjaam, mis võimaldab ülekandevõrgu osasid juhtida erinevatel töörihkudel, samuti toimub Kiili GRJ-s Balticconnector süsteemi torustikust väljuva gaasikoguse mõõtmine;
- Karksi sondisõlme ehitamine ja torustikule ühendamine 2020/21 –eesmärk on tagada torusisese diagnostika läbiviimine
- 2018 on läbiviidud torusisene diagnostika Vireši-Tallinn torustikul ja selle tulemuste alusel on läbi viidud vajalikud torude väljavahetamise ja/või remonditööd. [6]

Tabel 2.1 Eesti maagaasi ülekandevõrgu torustik [6]

Torustik	Pikkus [km]	Nominaal-diaameeter [mm]	Maksimaalne töörihk [barg]	Ekspluatatsiooniline vanus [a]
Balticconnector (<i>off-shore</i>)	39,2	500	80	Kasutuselevõtmine 2019. a.
Kiili - Paldiski	53,4	700	54	Kasutuselevõtmine 2019. a.
Vändra - Pärnu	50,2	250	54	15
Vireši - Tallinn	202,4	700	50*	26
Irboska - Inčukalns	21,3	700	46*	35
Irboska - Rakvere	218,7	500	42*	44
Pihkva - Riia	21,3	700	47*	47
Tallinn - Kohtla-Järve II	149,1	500	30**	57
Kohtla-Järve - Narva	45,1	350/400	30**	64
Tallinn - Kohtla-Järve I	97,5	200	30**	68
Harutorustikud	79,2	100 - 700	≤ 30** - 54	< 68
Kokku	977,4			

Vaadates eelpool olevat tabelit näeme, et Eesti ülekandevõrk koosneb mitmest erinevast torustikust. Torustikud erinevad üksteisest maksimaalse lubatud töörihu (MOP), diameetri ja vanuse poolest. Igal torulõigul on tagatud töörihk vähemalt 50 [barg]. Saavutatud lubatav töörihk torustikus on eelduseks kompressorjaamade töötamise võimaldamiseks.

Tabelis 2.2 välja toodud läbilaskevõimed on indikatiivsed. Iga ühenduspunkti tegelik läbilaskevõime sõltub mitmesugustest tingimustest (nt hetke tarbimisest süsteemis; gaasi rõhust sisendpunktis; kui kaugel asub tarbimine varustatavast ühenduspunktist jne).

Tehniline läbilaskevõime on arvutuslik torustike läbilaskevõime maksimaalsetel rõhkudel sisendpunktides, mida torustike tehniline seisukord võimaldab rakendada.

Läbilaskevõime tavatingimustel on arvutuslik torustike läbilaskevõime tavapärastel rõhkudel sisendpunktides.

Minimaalne läbilaskevõime on arvutuslik torustike läbilaskevõime erakordselt madalatel sisendrõhkudel sisendpunktides.

Tabel 2.2 Eesti gaasiülekandevõrgu sisendpunktide läbilaskevõimest erinevatel rõhutingimustel [6]

	Tehniline läbilaskevõime (mln m³/päevas / GWh/päevas) gaasi rõhk ühenduspunktis Karksi GMJ - 40-42 bar Värskas GMJ - 40-42 bar Narva - 28-30 bar BC - 68-70 bar	Läbilaskevõime tavatingimustel (mln m³/päevas / GWh/päevas) gaasi rõhk ühenduspunktis Karksi GMJ - 34-36 bar Värskas GMJ - 34-36 bar Narva - 22-24 bar BC - 35-37 bar	Minimaalne läbilaskevõime (mln m³/päevas / GWh/päevas) gaasi rõhk ühenduspunktis Karksi GMJ - 24-26 bar Värskas GMJ - 24-26 bar Narva - 18-20 bar BC - 32-34 bar
Narva ühendus ²	3 / 31.5	1.2 / 12.6	0.8 / 8.4
Värskas GMJ	4 / 42.0	3.4 / 35.7	2.2 / 23.1
Karksi GMJ	10 / 105	6.0 / 63.0	4.0 / 42.0
BC	7.7 / 81.2	5.6 / 58.8	4.0 / 42.2
Kokku	24.7 / 259.8	16.2 / 169.8	11.0 / 115.7

Lisaks BC, Värskas ja Karksi ühenduspunktidele on Eestil veel kaks ühenduspunkti. Kagu-Eestis asuvad paralleeltorustikud (Irboska-Inčukalns ja Pihkva-Riia) on Murati ühenduspunktis ühendatud Lätiga ja Luhamaa ühenduspunktis Venemaaga. Mainitud paralleeltorustikud pole ülejäänud Eesti gaasiülekandevõrguga ühendatud ning neid kasutatakse eelkõige gaasi transportimisel Venemaa ja Läti vahel. Narva ühendus on kasutatav ainult tehnilisel eesmärgil ehk torustikel läbiviidavatel hooldus- või remonditöödel ning ka avarii korral.

Regionaalne gaasi ülekandevõrk

- *Soome*

Soome ülekandevõrgu kogupikkus on ligikaudu 1360 km ning omab ühte ühenduspunkti Venemaaga (Imatra), mille kaudu käib gaasivarustus. Soome võrgus on neli kompressorjaama (Inkoo, Imatra, Kouvola ja Mäntsälä), mille koguvõimsus on 70MW. 2020. aasta alguses valminud Balticconnector abil ühendati Soome ülekandevõrk Balti riikide ülekandevõrkudega.

- *Läti*

Läti ülekandevõrgu kogupikkus on ligikaudu 1200 km ning omab kolme ühenduspunkti teiste võrkudega. Kaks neist on ühendatud Eestiga (Karksi ja Murati) ning üks Leeduga (Kiemenai). Läti territooriumil asub Inčukalnsi maagaasihoidla, mis on ainuke maagaasihoidla Baltikumis. Ajalooliselt suveperioodil, kui regiooni maagaasi tarbimine on madal, täidetakse maagaasihoidla gaasiga ja talvel kasutatakse hoiustatud gaasi regiooni varustamiseks. Läti võrgus asub ka üks kompressorjaam Inčukalnsi maagaasihoidla territooriumil mida kasutatakse peamiselt gaasi sisestamiseks hoidlasse.

- o *Leedu*

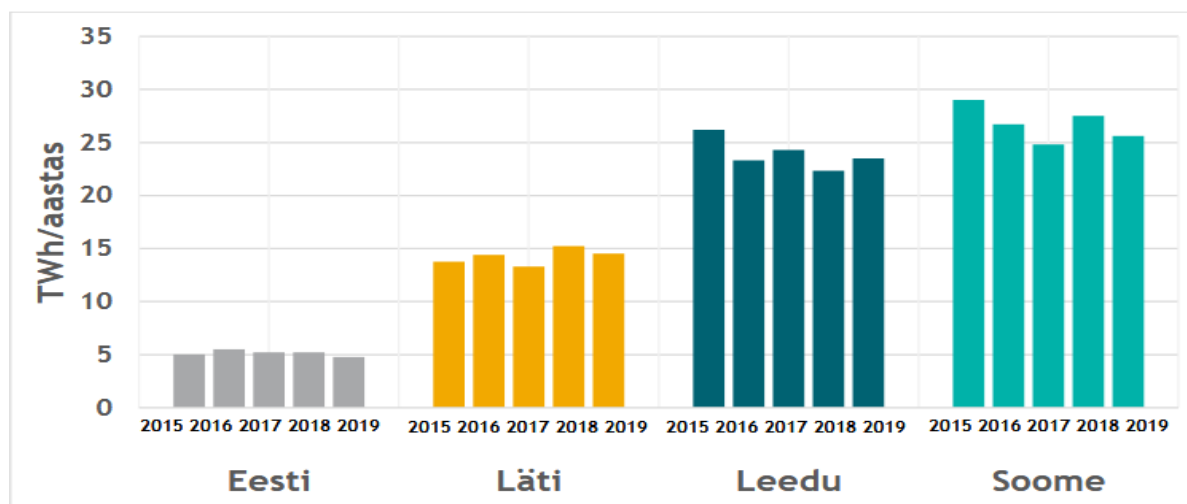
Leedu ülekandevõrgu kogupikkus on ligikaudu 2100 km. Leedul on ühenduspunkt Valgevenega (Kotlovka), läbi mille käib peamine gaasivarustus, kahesuunaline ühendus Lätiga (Kiemenai) ja ühenduspunkt Kaliningradiga (Sakiai), mida kasutatakse ainult gaasitransiidiks Kaliningradi. Võrgus töötab kaks kompressorjaama, mille koguvõimsus on 42,2 MW. 2014 alustas tööd Klaipeda LNG terminal, mis pakub regioonile alternatiivset gaasiallikat.

- o *Poola*

Poola ülekandevõrgu kogupikkus on ligikaudu 11 000 km ja omab kuut ühenduspunkti teiste riikide võrkudega ning ülekandevõrgus on 6 maagaasihoidlat. 2016. aastal valmis Swinoujscie LNG terminal ja 85 km maismaa torustiku lõik, mis seob LNG terminali ja Poola ülekandevõrgu. LNG terminal suudab ülekandevõrku gaasi anda 55000 GWh aastas. Poola ülekandevõrk on ühendatud Euroopa gaasivõrguga ja otsene ühendus Balti riikide ülekandevõrkudega täna veel puudub, kuid plaanide järgi toimub ühendamine läbi Leedu-Poola gaasitoru (GIPL) aastal 2022. [6]

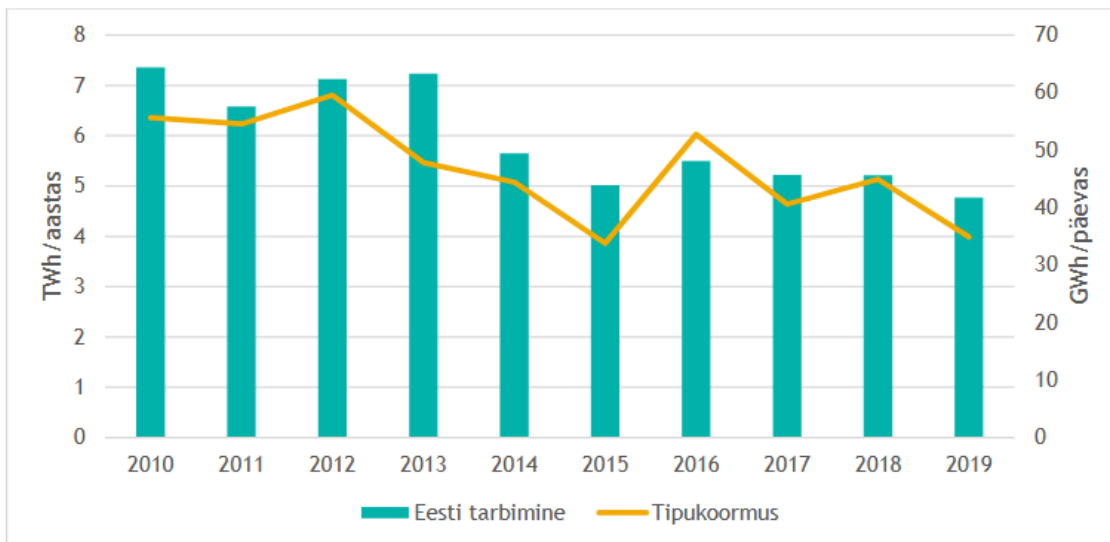
Maagaasi tarbimine Eestis ja Balti regioonis

Viimasel viiel aastal on maagaasi tarbimine püsinud sarnasel tasemel, jäädes vahemikku 4,8-5,5 TWh aastas. 2019. aastal langes maagaasi tarbimine Eestis 2018. aastaga võrreldes ligikaudu 8%. [6]



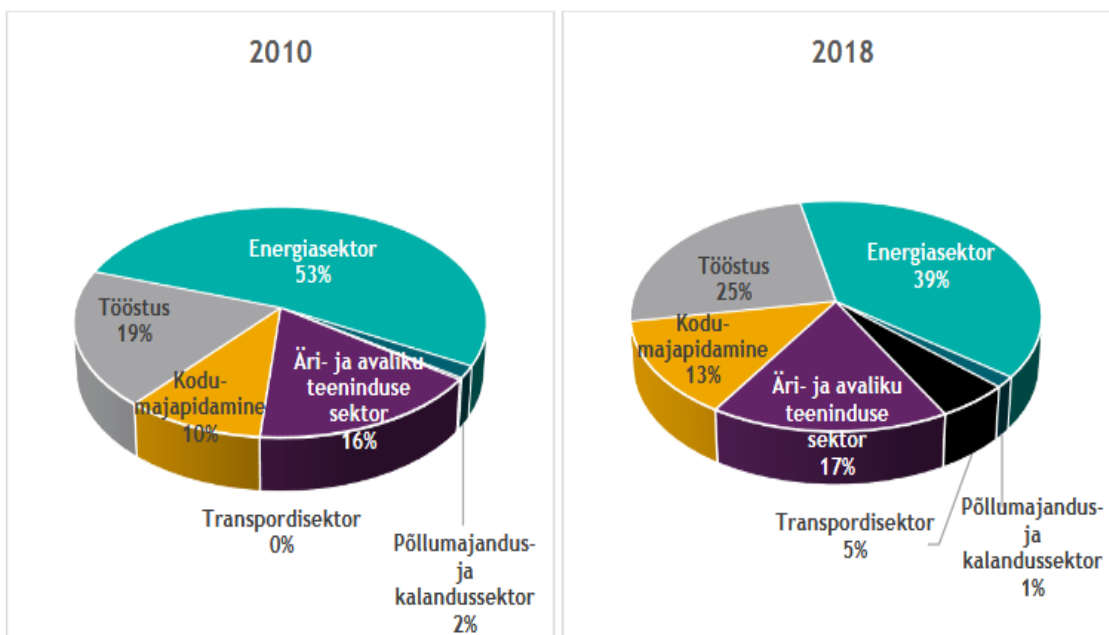
Joonis 2.2. Maagaasi tarbimine Balti regioonis 2015-2019 [6]

Allolev joonis toob ilmekalt välja selle, et maagaasi tarbimise trend on kergelt langevas jones. Lisaks sellele on tipukoormus väga kõikuv. Näiteks 2013 jäi see tuntavalt alla ööpäevasele tarbimisele, kuid 2016 ületas see ööpäevase tarbimise koguni 5 GWh võrra. See annabki järjekordselt tunnistust sellest, et oleks väga hea omada vähemalt ühte energia salvestamise meetodit (nt vesinikku), mis rahuldaks mõlemat olukorda.



Joonis 2.3. Eesti maagaasi tarbimine (TWh/a) ja tipukoormus (GWh/24h), aastatel 2010-2019 [6]

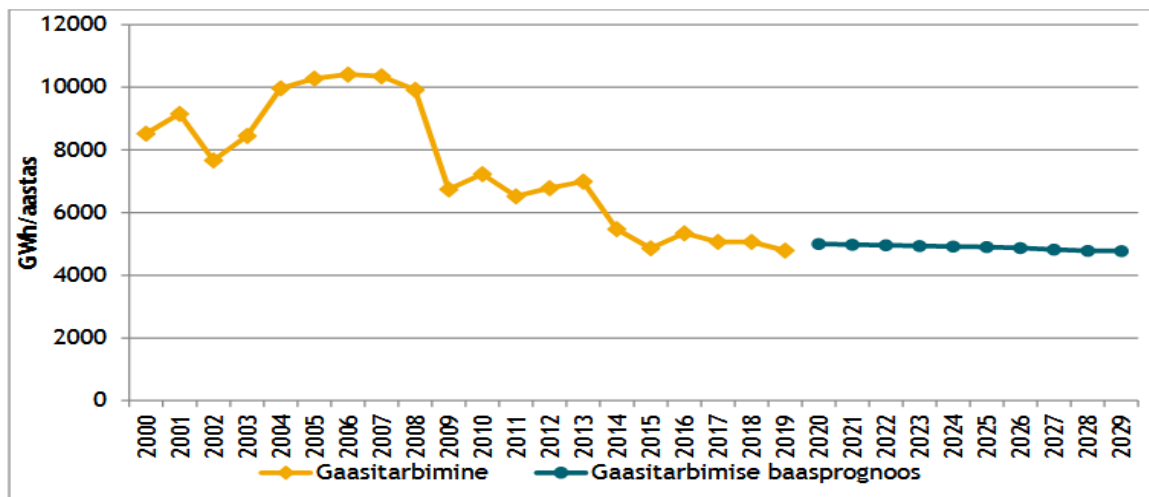
Joonistel 4 ja 5 on välja toodud gaasi tarbimise jaotus sektorite kaupa aastatel 2010 vs 2018. Selgub, et peaaegu samaks on jäänud kaks sektorit – põllumajandus- ja kalandussektor, hõlvates 1-2% kogu turust ning äri- ja avaliku teenindussektor, osakaaluga 16-17%. Veidike on tõusnud kodumajapidamiste gaasi tarbimine (10%->13%). Tänu gaasi tarbimisele ühistranspordis on transpordisektor teinud tõusu (0%->5%). Ja tublisti on suurenenud tarbimine ka tööstuses 6% (19%->25%). Kuid kõige silmatorkavam on energiasektoris gaasi tarbimise suur langus, 14% (53%->39%).



Joonised 2.4 ja 2.5 Gaasi tarbimise jaotus sektorite kaupa (2010 vs 2018) [6]

Maagaasi tarbimise prognoos aastani 2029

Allpool olev joonis 2.6 toob välja maagaasi tarbimise prognoosi järgneval kümnel aastal, näidates kergest langustrendi, kuid jäädes keskeltläbi suurusjärku 5000 GWh/a.



Joonis 2.6 Aastase gaasitarbimise statistika ja prognoos järgneva kümneks aastaks [6]

Siinkohal toon välja peamised gaasi tarbimist vähendanud projektid (üleminek kohalikele kütustele):

- 2008. aasta lõpus valmis puiduhakkel töötav Tallinna elektrijaam (aastane soojuse toodang kuni 480 GWh/a) ja Tartu CHP (soojuse ja elektri koostootmisjaam), mille planeeritud soojuse toodang ~300 GWh/a.
- 2011 jaan. avati Pärnu CHP (planeeritud soojuse toodang 220 GWh/a).
- 2013. aasta suvel sai avatud Iru CHP prügipõletusplakk (hinnanguline soojuse toodang kuni 430 GWh/a).
- 2013. aastal valmis Rakvere CHP (hinnanguline soojuse toodang 25 GWh/a).
- 2014. aastal sai valmis 4 MW tahke biokütustel töötav katel Põlvas (soojuse toodang umbes 25 GWh/a).
- 2017. aastal alustas tööd täiskoormusel Tallinna soojusvõrku soojust andev Vao 2 koostootmisjaam (planeeritud soojuse toodang hinnanguliselt 400 GWh/a).

Prioriteediks investeeringute viie aasta kavas on tagada gaasisüsteemi tööks vajatavad tööõhud torustikel (vt tabel 2.3). Esmatähtis on tagada Vieši-Tallinn torustiku valmisolek kompressorjaamade, Puiatu ja Paldiski, ning probleemideta töötamine gaasivoogude juhtimisel Läti-Eesti-Soome vahel.

Tabel 2.3 Trassi Vieši-Tallinn torulõigud ja lubatud tööõhud (2019 aasta lõpp) [6]

Nr.	Nimetus	Torulõigu tähis	Pikkus (m)	Tööõhk (barg) 2019 lõpp
1.	Riigi piir - Lilli LKS	T411	4 644	52,7
2.	Lilli LKS - Karksi LKS/GMJ	T413	6 826	56,0
3.	Karksi LKS - Sudiste LKS	T416	5 870	55,6
4.	Sudiste LKS - Õisu LKS	T418	14 967	53,4
5.	Õisu LKS - Viljandi LKS	T420	9 650	53,3
6.	Viljandi LKS - Puiatu LKS/KJ	T425	12 250	57,5
7.	Puiatu LKS/KJ - Navesti LKS	T435	26 173	50,0
8.	Navesti LKS - Kalmaru LKS	T440	21 270	57,0
9.	Kalmaru LKS - Lokuta LKS	T445	16 400	52,0
10.	Lokuta LKS - Rapla LKS	T450	25 660	54,4
11.	Rapla LKS - Kohila LKS	T455	20 370	56,2
12.	Kohila LKS - Kiili LKS/GRJ	T460	11 800	52,7
			175 880	

3. VESINIKU TOOTMISE TEHNOLOOGIAD

Esiteks toon välja vesiniku tänapäevase kuvandi.

Vesiniku mitu varjundit

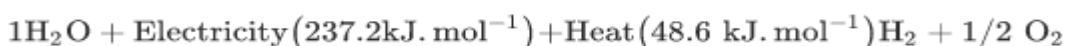
- Elektripõhine vesinik (Electricity-based hydrogen) – vesinik saadakse elektrolüüserist, aga elektri enda päritolu ei ole oluline;
- Taastuvenergiapõhine vesinik (Renewable hydrogen; Clean hydrogen) – nn **roheline vesinik**, kus elektrolüüseris kasutatav elekter on pärit taastuvatest allikatest ning lisaks ka biogaasist või biokeemilisest tööstusest;
- Fossiilkütustel põhinev vesinik (Fossil-based hydrogen) – nn **hall vesinik**, kus vesinik saadakse peamiselt maagaasist või söe gaasistamisest. Nii saadakse enamuse hetkel kasutatavast vesinikust;
- Fossiilkütustel põhinev vesinik koos süsiniku kinni püüdmisega (Fossil-based hydrogen with carbon capture) – nn **sinine vesinik**, kus fossiilkütustest pärit vesiniku tootmisel eralduv CO₂ püütakse suures osas kinni;
- Madala süsinikumõjuga vesinik (Low-carbon hydrogen) – sarnane sinise ja elektripõhise vesiniku kirjeldusega, aga süsiniku kasutamise intensiivsus on madalam;
- Vesinikupõhised sünteetilised kütused (Hydrogen-derived synthetic fuels) – vesiniku ja süsiniku põhised gaas- ja vedelkütused. [7]

- Vee elektrolüüs

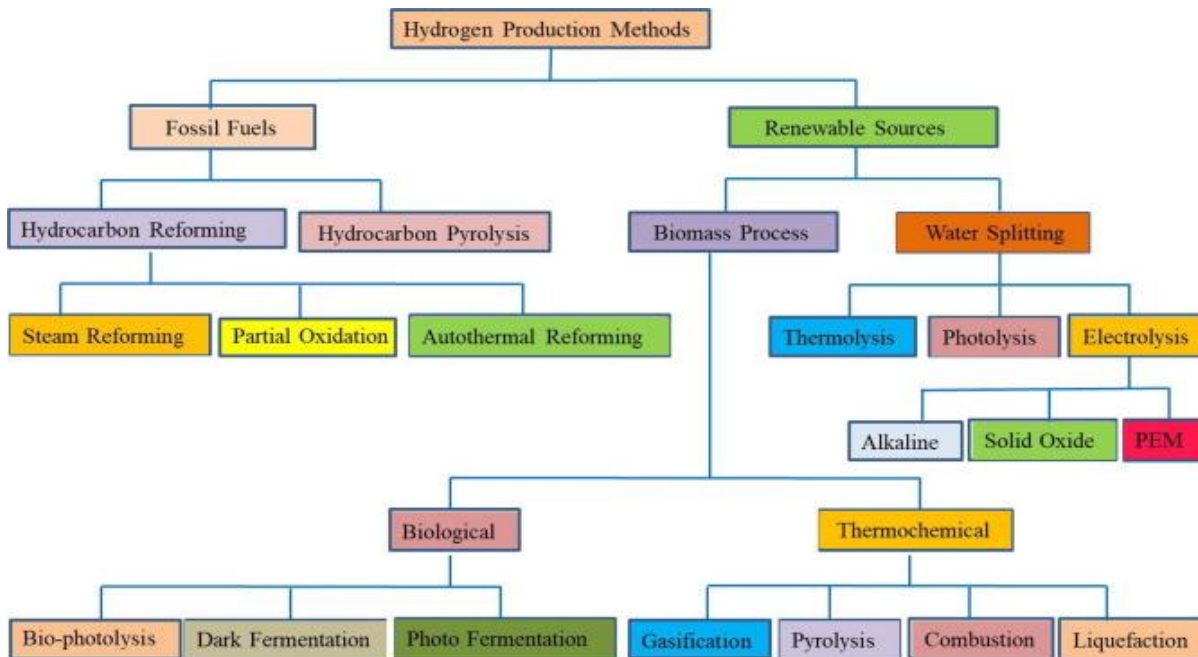
Vee elektrolüüs on üks levinumaid vesiniku tootmise meetodeid, sest kasutab vaid vett ja toodab kõrvalsaadusena puhast hapnikku. Lisaks võib kasutada elektrolüüs alalisvoolu säästvatest energiaressurssidest, näiteks päikesest, tuulest või biomassist. Vee elektrolüüsi takistuseks on siiani olnud tootmise majanduslik pool. Praegu on vee elektrolüüsi osakaaluks 7-9% kogu toodangu mahust.

Põhiliselt on kasutusel neli liiki elektrolüüsi meetodeid – leeliselise vee elektrolüüs (AWE), tahke oksiidide elektrolüüs (SOE), mikroobne elektrolüüs (MEC) ja prootonvahetusega membraan elektrolüüs (PEM). Tänapäeval on jätkusuutlikud ka anioonvahetusega membraan elektrolüüserid.

Paljude vesiniku tootmismeetodite hulgas võib ökosõbralikku ja kõrge puhtusastmega vesinikku (99,99%) saada vee elektrolüüsist; seda reaktsiooni kirjeldatakse üldiselt järgnevalt:



- Tegelikult on tehnoloogiaid vesiniku saamiseks väga palju. Kuid põhiliselt on kaks allikat, ja nendest johtuvat viisi; üldiselt, kas *fossiilkütused* – süsivesinike reformimine ja süsivesinike pürolüüs; või *taastuvenergiaallikad* – protsessid biomassiga ja vee molekulide lõhestamine.



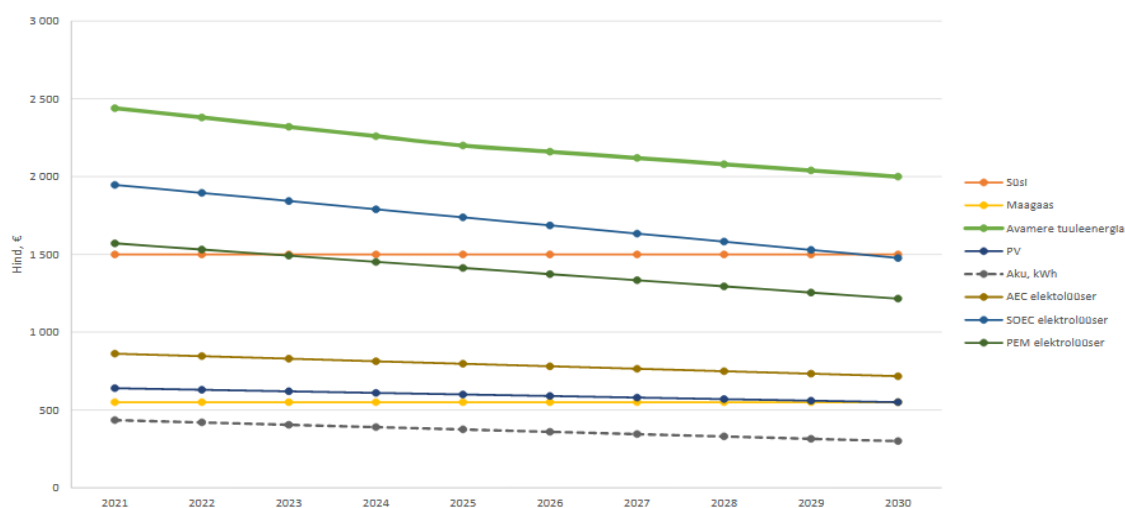
Joonis 3.1 Vesiniku tootmise tehnoloogiad [8]

Tabel 3.1 Mitmesugused vesiniku tootmismeetodid koos nende eeliste, puuduste, kasutegurite ja maksumusega, mis kulub 1kg vesiniku tootmiseks [8]

Meetod	Eelised	Puudused	Kasutegur	Maksumus [\$ /kg]
Aurureformimine	Arenenud tehnoloogia ja olemasolev infrastruktuur	Toodetakse CO, CO2 ebapüsiv	74–85	2.27
Osaline oksüdatsioon	Väljakujunenud tehnoloogia	Koos H2 tootmisega saadakse raskeid õlisid ja naftakoksi	60–75	1.48
Automaatne termiline reformimine	Hästi arenenud tehnoloogia ja olemasolev infrastruktuur	Toodetakse CO2 kõrvalsaadusena, fossiilkütuste kasutamine	60–75	1.48
Bio fotolüüs	Tarbitakse CO2, toodetakse O2 kõrvalsaadusena, töötab lihtsates tingimustes.	Madal H2 saagikus, vajalik päikesevalgus, vajalik suur reaktor, suur materjalikulu.	10–11	2.13
Tume fermentatsioon	Lihtne meetod, ilma valguseta toodetud H2, ilma piiranguteta O2, CO2-neutraalne, hõlmab jäätmete ringlussevõttu	Rasvhapete eliminatsioon, reaktori suure mahu vajalikkus	60–80	2.57
Foto fermentatsioon	Hõlmab roiskvee ringlussevõttu, kasutatakse erinevat orgaanilist heitvett, CO2-neutraalne	Madal kasutegur, madal H2 tootmiskiirus, vajalik päikesevalgus, reaktori suure mahu vajalikkus	0.1	2.83
Gasifitseerimine	Odav lähteaine ja CO2 neutraalne	Kõikuv H2 saagikus, mis tuleneb lähteaine lisanditest, hooajalisest kättesaadavusest ja tõrva moodustumisest	30–40	1.8–2.0

Meetod	Eelised	Puudused	Kasutegur	Maksumus [\$/kg]
Pürolüüs	Odav lähteaine ja CO2 neutraalne	Tõrva moodustumine, kõikuv H2 kogus lähteaine lisandite ja hooajalise kättesaadavuse tõttu	35–50	1.6–1.7
Termolüüs	Puhas ja säästlik, O2-kõrvalproduktiks, rikkalikult lähteainet	Kõrged kapitali kulud, elementide toksilisus, korrosiooni probleemid	20–45	8–8.4
Fotolüüs	O2 kui kõrvalsaadus, rohke lähteaine, ei mingeid heitmeid	Vähene efektiivsus, mitteefektiivne fotokatalüütiline materjal, nõuab päikesevalgust	0.06	8–10
Elektrolüüs	Tuntud tehnoloogia, null tasemega emission, olemasolev infrastruktuur, O2 kõrvalproduktiks	Ladustamise-transpordi probleemid	60–80	10.3

Tehnoloogiate maksumus väheneb



Joonis 3.2 Tehnoloogiate maksumuse võrdlus, €/KW, €/KWh [7]

Alati on tähtis teada kavandatava tehnoloogia ligikaudset maksumust. Nagu eelnevast näha on kõik tehnoloogiad oma hinna poolest kerges langustrendis. Kõige kallimaks on hinnatud avamere tuuleenergia ning kõige odavamaks patareid-aku kasutus. Samuti võime eelpool olevast veenduda, et veel suhteliselt kallid taastuvad tehnoloogiad iga aastaga on odavnemas; samas söe ja maagaasi kasutamise tehnoloogiate maksumus jääb prognoosi kohaselt endiseks. Siinkohal on välja toodud ka elektrolüüserite tehnoloogiate võrdlus. Kalleimaks osutub PEM-tüüpi elektrolüüser (kuni 1500 eurot), nii AEC kui ka SOEC-tüüpi elektrolüüserid on märksa odavamad, vahemikus 700-900 eurot. [8]

Vee elektrolüüsi termodünaamika

Elektrolüüsi protsessis osalev vesi jaguneb vesinikuks ja hapnikuks, samas teades, et selle vee osadeks lõhustumiseks on vaja võrdset energiat sellega, mis vabaneb veemolekuli moodustamisel

vesiniku ja hapniku gaasidest. Seetõttu saab väikseima vaja mineva energia arvutada Gibbsi võrrandist (ΔG). Standardsetel tingimustel Gibbsi vaba energia vee lõhustumiseks vesinikuks ja hapnikuks saab arvutada alljärgnevalt:

$$\Delta G = nFE_{\text{rev}}$$

Kus:

n-elektronide arv;

F-Faraday konstant;

E- muutuv pinge

Seega:

$$E_{\text{rev}} = \frac{\Delta G}{nF} = 1.23V$$

Kuid veeosakeste lõhustumise ajal toimub protsessis entroopia muutus. Seega on sobivam kasutada entalpia muutust ΔH arvutustes ΔG asemel. Järelikult on standardsetes tingimustes entalpia muutus $\Delta H = 285,84$ kJ/mol ja Gibbsi vaba entalpia muutus $\Delta G = 237,22$ kJ/mol. Seega võib vee elektrolüüsi miinimumpinge (V_{TN}) arvutada järgmiselt:

$$V_{TN} = \frac{\Delta H}{nF} = \frac{\Delta G}{nF} + \frac{T\Delta S}{nF} = 1.48V$$

Kus: V_{TN} – miinimumpinge;

ΔS – entroopia muutus protsessis;

T- temperatuur

Termodünaamika esimese seaduse kohaselt energia konserveeritakse. Seega kasutegur arvutatakse elektrienergia alusel; kui palju seda oli vaja muundumaks keemiliseks energiaks. Tavaliselt arvutatakse vee elektrolüüsi kasutegur vesiniku ülemise kütteväärtuse (HHV) järgi. Selle võib arvutada järgmiselt:

$$\eta = \frac{V_{TN}}{V_{\text{cell}}}$$

kus: V_{cell} – kütteelemendi pinge

Seega vee elektrolüüseri kasuteguri saab arvutada volutiheduse järgi. Madalamate volutiheduste kasutamisel madalamate pingete juures muutub elektrolüüseri kasutegur kõrgemaks. [8]

- Faraday kasutegur

Vee elektrolüüsis on Faraday kasutegur üks kvantitatiivsetest teguritest, mille abil on võimalik kindlaks teha, kui palju elektrone viiakse väliskontuurist elektroodi pinnale, et viia elektrokeemiline reaktsioon läbi kas hapniku reaktsiooni (OER) või vesiniku reaktsiooni (HER) või muid elektrokeemilisi reaktsioone kasutades. Seetõttu võib Faraday kasutegurit määratleda kui gaasiväärtuse (vesiniku või

hapniku) katseliselt saadud mahu ja teoreetiliselt arvatud gaasiväärtuse mahu suhet, nagu on näidatud allpool:

$$\eta_{\text{faraday}} = V_{H_2(\text{toodetud})} / V_{H_2(\text{arvatud})}$$

Gaasi teoreetilist mahtu saab arvutada Faraday seaduste kohaselt, võttes aluseks gaasi tiheduse, elektrolüüsi aja ja elektroodi pindala. Kui katses saadud praktilist kogust saab mõõta näiteks gaasikromatograafia analüüsiga:

$$V_{H_2} = V_M (l) \left(\frac{10^3 \text{ ml}}{l} \right) \left(\frac{t(60s)}{\text{min}} \right) \left(\frac{I(\frac{C}{s})}{2F(C.)} \right)$$

Kui V_{H_2} näitab teoreetilise vesiniku tootlust, siis V_M on ideaalse gaasi väljendus:

$$\left(V_M = \frac{R(273+T)}{P} \right)$$

Kus R tähistab ideaalset gaasikonstanti (0.082 l atm·K/mol), T tähistab temperatuuri (°C), P tähenstab rõhku (Pa), t on aeg (s), I on rakendatav voolutugevus (A) ja F tähistab Faraday konstanti (96485 C/mol) [8]

- Alljärgnevalt toon välja elektrolüüsi puudustest ja eelistest:

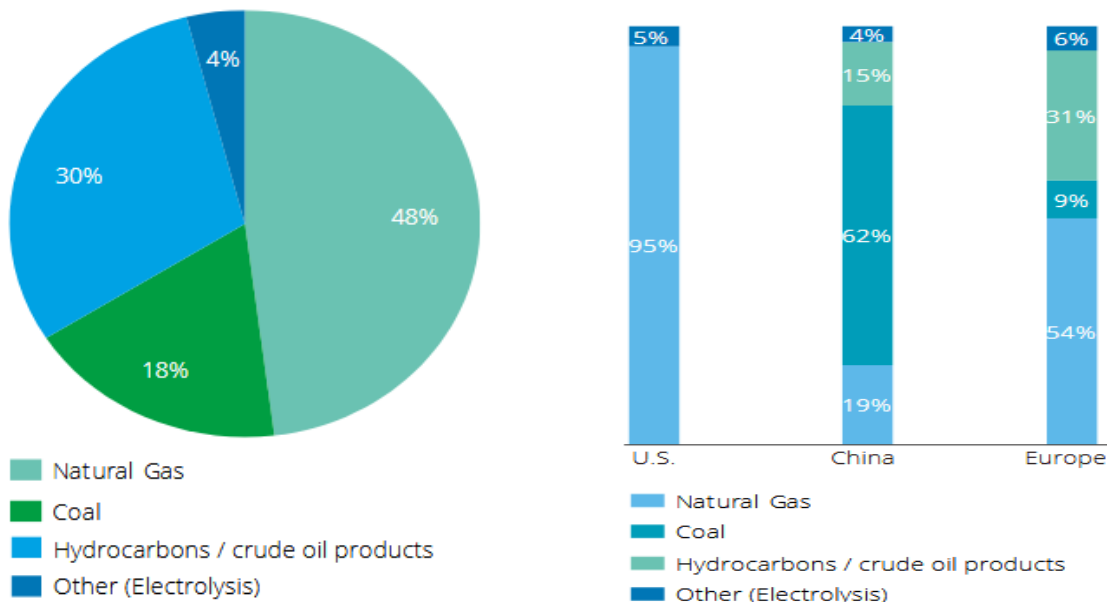
Tabel 3.2 Vee elektrolüüsi eelised ja puudused [7] (vt ka Lisa 8)

Elektrolüüsi protsess (algusaasta)	Eelised	Puudused
Alkaline elektrolüüs; 1789; (AWE)	Teada ja tuntud tehnoloogia; tehnoloogia suhteliselt odav; laialt kasutusel juba pikka aega; elektriline kasutegur (70-80%); uuritakse jätkusuutlikke anioonvahetusega-membraan (AEM) elektrolüüsereid	Madal voolutugevus; töötemperatuur madal (30-80°C); madal töö rõhk (3-30bar); madal energiatõhusus; gaaside madal puhtusaste; piiratud voolutihedus (alla 400 mA/cm ²); karbonaatide moodustumine elektroodil vähendab elektrolüüseri jõudlust
Tahke oksiidi elektrolüüs; 1980; (SOE)	Kõrge tootlikkuse kasutegur (90-100%); Suhteliselt kõrge töötemperatuur (500-850°C) ja töö rõhk	Jätkuvad uuringud; suure mahukusega tehniline lahendus; madal vastupidavus
Mikroobne elektrolüüs; 2005; (MEC)	Kasutatakse erinevaid orgaanilisi vedelikke, ka reovett ja biomassi	Arengu järgus; madal vesiniku tootlikkus; suhteliselt madal vesiniku puhtusaste
PEM elektrolüüs; 1966	Kõrge voolutugevus; kompaktne disain; sobib hästi koos töötama taastuvate energiaallikatega; gaasidel kõrge puhtusaste (>99%); suur jõudlus; kõrge elektriline kasutegur (80-90%)	Meetod osaliselt uurimata; elementide suur maksumus; happeline keskkond; madal vastupidavus; laiem kasutus lühiajal

Järeldused – nagu eelnevast tabelist näha, siis alkaline elektrolüüs, mis on kõige enim kasutatavam meetod vesiniku saamiseks on üks kindlaimaid, sest juba ammu kasutusel. Tahke oksiidi elektrolüüs ja mikroobne elektrolüüs vajavad veel uurimist, kuigi ka seal võib leida häid väljavaateid. Viimasel ajal on leidnud populaarsust ka anioonvahetusega membraan-elektrolüüserid ja võibolla nende edu jätkub ka tulevikus. Samas on palju positiivset PEM elektrolüüsil. Nii et kõike neid meetodeid tuleb vaadata eraldi vastavalt vajadusele ja tingimustele.

3.1. Vesiniku tootmise mõju keskkonnale

Kui korraks mainida ka autotransporti, siis Ülemaailmne Vesinikunõukogu (Hydrogen Council) andmetel oli maagaasist SMR-i (metaani aurureformimine) protsessi käigus tekkinud CO₂ emissioon ca 75 g läbitud kilomeetri kohta, mis moodustab ca 60% FCEV (kütuseelemendiga elektriauto) kogu emissioonist tema olelusringi käigus. Seega on vesiniku tootmisel oluline roll, et tagada FCEV vähese süsinikdioksiidiheitega käitlus.



Joonis 3.3 Puhta vesiniku tootmine maailmas kokku (2018); Joonis 3.4 Vesiniku tootmine energiaallika kohaselt geograafiliselt [9]

Allpool on esitatud kaks peamist põhjust, miks suurem osa vesinikust toodetakse „ebapuhaste“ meetoditega:

-Traditsiooniliselt kasutatakse vesinikku peamiselt tööstuslikes protsessides, kusjuures transpordisektor ja kütuseelemendid moodustavad vaid väikese osa kasutusest;

- Vee elektrolüüs, kuigi põhimõtteliselt väga lihtne protsess, on teiste tootmismeetoditega võrreldes kallim, sest kõigepealt tuleb toota elektrit, mille tulemuseks on vesiniku tootmise üldine madalam kasutegur.

Samas vesiniku tootmise protsess võib olla ka odavam, kuid on keerulisem, sest taastuenergiaallikate kasutamist mõjutavad hooajalisus ja tippkasutustsüklid, mille tulemuseks on elektritootmise liigne võimsus. Taastuenergia marginaalne kulu on vahest nullilähedane, mistõttu nii saadud elektri hind võib jääda allapoole valitsevat turuhinda; nõ on negatiivselt hinnatud. Näiteks negatiivselt hinnatav elekter on tekkinud Saksamaal, Belgias, Suurbritannias, Prantsusmaal, Hollandis ja Šveitsis elektri ületootmise tõttu. Näiteks USA võrguelektri baasil elektrolüüsi käigus toodetud vesinik kasutab suhteliselt suurel hulgal fossiilseid kütuseid ning tulemuseks on suur kasvuhoonegaaside heide. See tuleneb suuresti söepõhiste elektrijaamade suhteliselt madalast

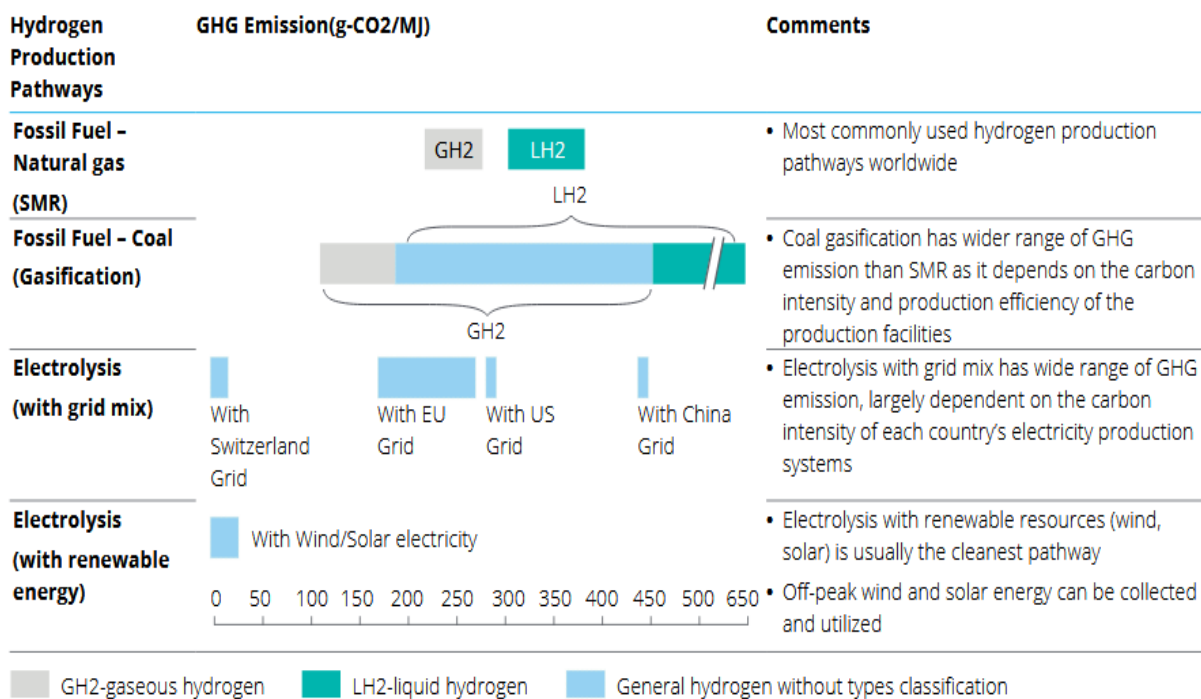
kasutegurist ja suurtest heitkogustest; need trendid valitsevad USA kogu elektritootmises. Sarnane on olukord ka Hiinas.

Vesiniku tootmise allikas erineb oluliselt ka geograafiast (joonis 3.4). USA-s toodetakse 95% vesinikust suurtes kesksetes tehastes maagaasi reformimise teel. Põhjus miks maagaasi reformimine moodustab nii suure osa toodangust on tingitud sellest, et see on praegu kõige kasulikum tootmismeetod.

Hiina on siiani olnud suurim vesiniku tootmise riik, kus 2017. aastal toodeti ca 19 miljonit tonni vesinikku, umbes 62% vesiniku toodangust tuli söe/koksi ahju kasutamisest. See ei ole üllatav, sest Hiina on traditsiooniliselt olnud sõltuv kivisöe kasutusest. See trend aga on aga muutumas, sest Hiina nihkub rohelisele taastuvenergiapõhisele üleriigilisele tootmisele. Hiina Vesinikuliidu andmetel loodetakse toota 2050. aastaks ligikaudu 70% vesinikust taastuvate energiaressursside abil.

Euroopa moodustab ca 21% ülemaailmsest vesiniku toodangust; siinkohal domineerivad praegu tootmises fossiilkütused 94%, millest 54% tuleb maagaasist, 31% naftast ja 9% kivisöest. Siiski teeb Euroopa jõupingutusi nn rohelise vesiniku suunas. Vee elektrolüüsi osatähtsuse suurendamine oleks siinkohal tähtis. Näiteks kasutab Saksamaa aktiivselt vesiniku tootmisel elektrolüüsi protsessil tuuleenergiast toodetud elektrit.

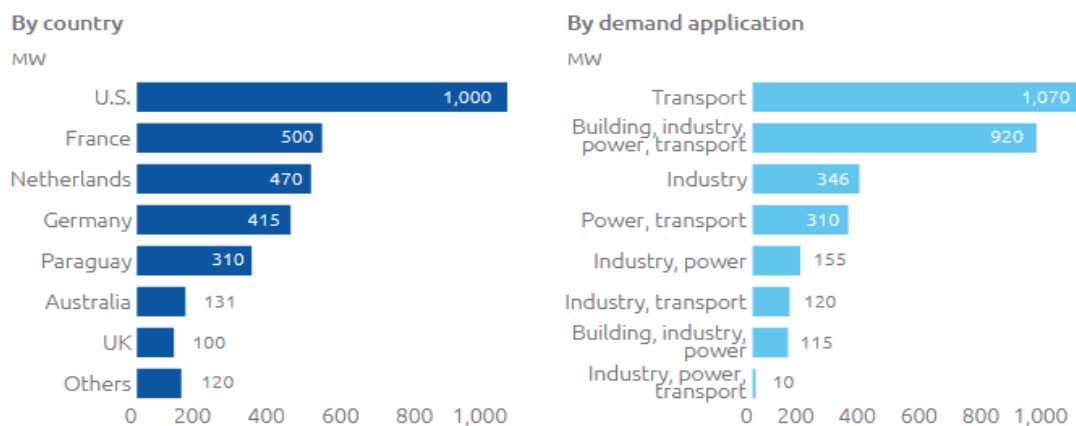
Nagu on näidatud joonisel 3.5 on erinevate vesiniku tootmisahelate elutsükli kasvuhoonegaaside heitkogused erinevad; vee elektrolüüs vabastab kõige suurema hulga kasvuhoonegaaside heitkoguseid, samas kui taastuvenergia elektrolüüs on kõige keskkonnasõbralikum.



Joonis 3.5 Kasvuhoonegaaside heitkogused erinevate vesiniku tootmisviiside korral [9]

- o Vesiniku tootmise elektrolüüserite maht

Puhta vesiniku kasutamine on tänapäeval kallid. 2018. aastal võeti kasutusele umbes 130 MW jagu elektrolüüsereid, mille keskmine võimsus oli 2-3 MW kokku. Trend hoogustus 2019. aasta keskpaigaks kui kogu maailma elektrolüüserite maht oli 3GW aastas.



Joonis 3.6 Kavandatavad elektrolüüseri-projektid alates 2019. aasta juulist [10]

Eelnevalt jooniselt on näha, et USA on elektrolüüsiprojektide esirinnas, kogumahuga 1000 MW, mis on umbes sama palju kui Euroopa suurriigid, Suurbritannia, Prantsusmaa ja Saksamaa kokku. Sektorite kaupa on liider muidugi transport, millele järgneb ehitussektor.

Järgnevalt on välja toodud erinevate elektrolüüserite kvalitatiivsed omadused, nende käivitamiseks kuluv aeg ning nn eluiga.

	leeliselektrolüüdiga kütuseelement (AEC)	prootonvahetusmembraaniga elektrolüüs (PEM)	Tahke oksiidiga elektrolüüsirakk (SOEC)
Külmkäivitus aeg (min)	<60	<20	<60
Töötundide arv (h)	60 000 - 90 000	20 000-60 000	<10 000

Joonis 3.7 Elektrolüüserite külmkäivitusajaga ja töötundide arv [7]

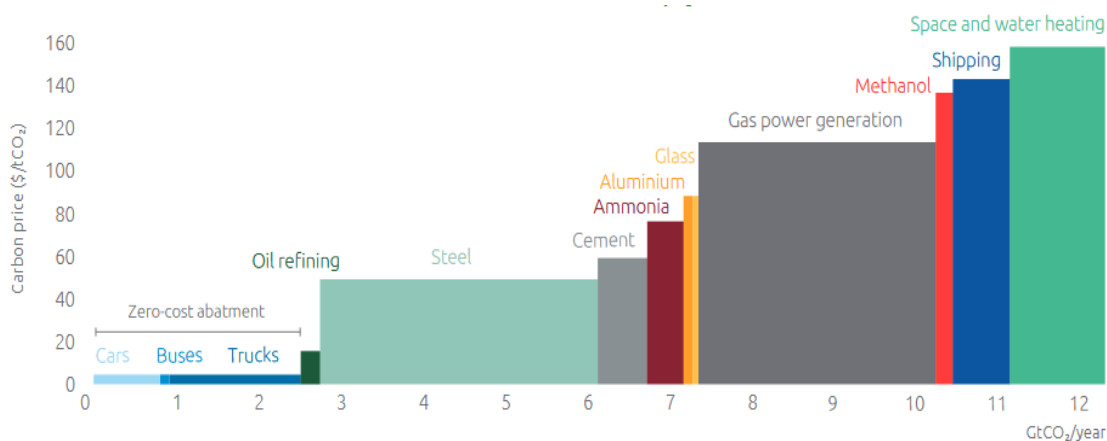
Eelnevast on näha, et PEM elektrolüüserid on väikseima käivitusajaga, alla 20 minuti, mis on nt kolm korda väiksem kui AEC ja SOEC elektrolüüserite korral. Samas on PEM elektrolüüserite töötundide arv väiksem, kui AEC elektrolüüserite korral, kuid veel väiksem on töötundide arv SOEC tüüpi elektrolüüseritel ja seda mitmeid kordi.

- o Vesiniku hind ja nõudlus

Näiteks kui taastuv vesinik tarnitakse hinnaga 1 €/kg, on süsiniku hind mida on vaja, et muuta see tänapäeval kasutatavate fossiilkütustega konkurentsivõimeliseks: 50€/tCO₂ terase valmistamisel, 60 €/tCO₂ tsemenditootmisel, 78€/tCO₂ ammoniaagile ning 90 €/tCO₂ alumiiniumi ja klaasi tootmiseks.

Kui on olemas toetav poliitika vesiniku kasutamise dekarboniseerimiseks ja laiendamiseks, võib BNEF`i hinnangul 2050. aastaks kasutada 187 miljonit tonni vesinikku, mis on piisav, et täita 7%

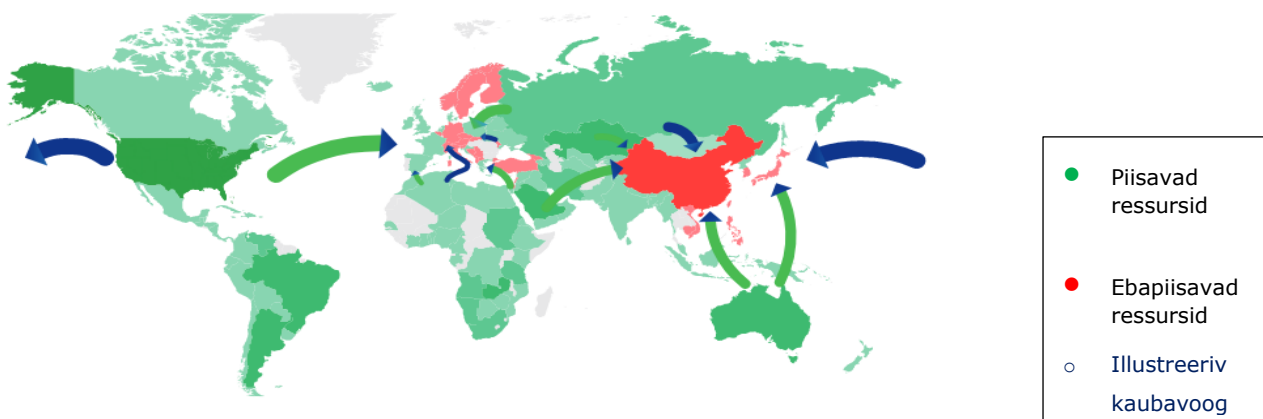
prognoositavast lõplikust energiavajadusest olukorras, kus globaalne soojenemine on piiratud 1,5 °C. Kui kehtib tugev ja terviklik vesinikutööstuse poliitika ka tulevikus võiks kasutada 696 MMT vesinikku, millest piisaks 24% lõplikust energiavajadusest. Üle 11 triljoni dollari – tootmise, ladustamise ja transpordi infrastruktuurile oleks vaja, et vesinik vastaks 2050. aastal neljandikule ülemaailmsest energiavajadusest. Kui eesmärgid aga ei realiseeru, ei suurene nõudlus oluliselt võrreldes praegusega.



Joonis 3.8 Kulude vähenemise kõver tänu vesiniku kasutamisest tingitud heitkoguste vähenemisele, võrreldes fossiilkütustega, sektorite kaupa 2050. aastal [10]

- o Vesinik annab gaasi infrastruktuurile kindluse pikaajalisel kasutamisel

Algatuse "Vali vesinik" (Get H2) eesmärk on luua Saksamaal üleriigiline vesinikuinfrastruktuur. Eesmärgiks on luua 5900 km pikkune vesinikuvõrk, mis ühendaks nii kohalikku taastuvat vesiniku tootmist kui ka rahvusvahelist importi tööstusliku nõudlusega terase tootjate, naftatöötlemistehaste ja põhikemikaalide tootjate poolt. Hinnanguliselt põhjustab gaasijuhtmete vesinikule kohandamine kogukulu, mis on 10–20% sihtotstarbelise gaasijuhtme ehitamise kuludest. Esimene projekt, Get H2 Nukleus, kuulutati välja märtsis 2020. Selle eesmärk oli tellida esialgu 130 km pikkune vesiniku ülekandejuhe 2022. aasta lõpuks. [11]



Joonis 3.9 Hinnanguline suurriikide võime toota 50% elektrienergiast ja 100% vesinikust nii tuulest kui ka päikeseenergiast aastaks 2050 [10]

Märkus:

Roheline – riigil on piisavalt hinnangulisi päikese- ja tuulevarusid, et 2050. aastaks toota 50% elektrist ja 100% vesinikust;

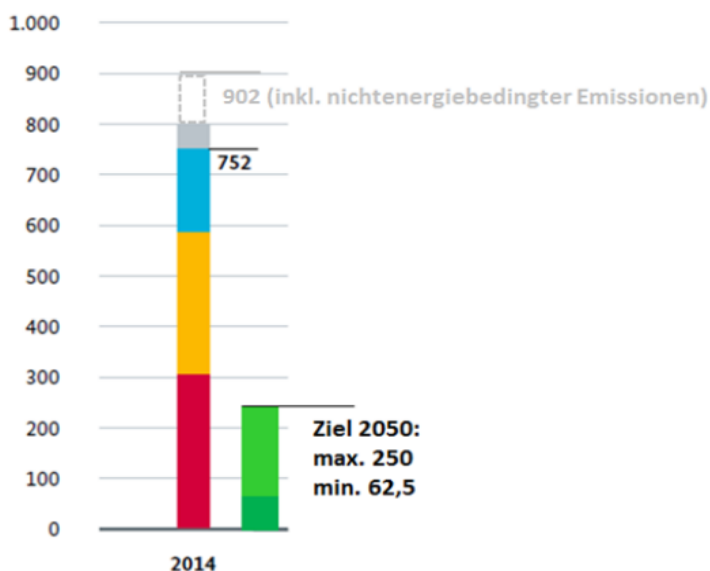
Punane – riigil ei ole piisavalt hinnangulisi päikese- ega tuulevarusid, et toota 2050. aastaks 50% elektrist ja 100% vesinikust;

Sinine – illustreeriv vesiniku- ja elektrikaubandus, et toota taastuenergiat ülejäägi asukohtadest vajaduse sihtkohtadeni. [10]

Süsinikdioksiidi emissiooni vähenemine tänu P2G protsessile

Järgnevalt toon välja Saksamaa plaani seoses vesiniku kasutamise kasumlikkusega.

Erinevates energiakasutusega sektorites on võimalik saavutada tulevikus märkimisväärset CO₂ heite vähenemist, asendades fossiilsetest allikatest pärinev energia taastuva vesiniku või sünteetilise metaani kasutamisega. Joonisel 3.10 on esitatud Saksamaa aastane energiaga seotud CO₂ heide sektorite kaupa ja võrreldud seda soovitava 2050. aasta heitkogusega. [11]



Joonis 3.10 Energiaga seotud CO₂ heide sektorite kaupa (2014) ja eesmärk 2050. aastaks, milj. t CO₂ [11]

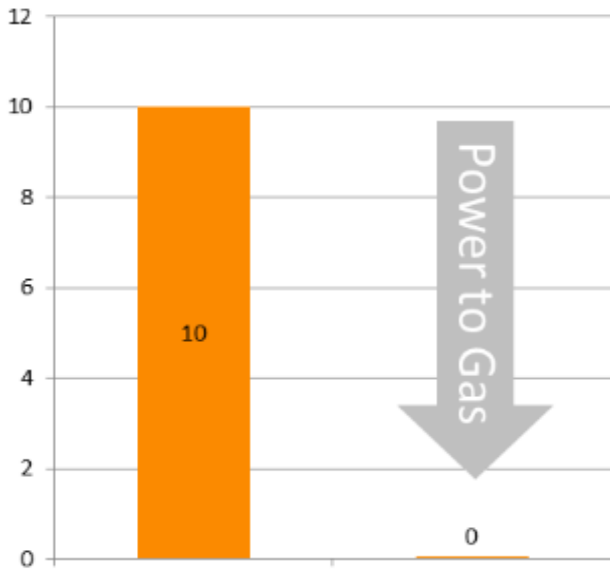
■ soojuse tootmine ; ■ elektri tootmine

■ transpordi sektor ■ ülejäänud sektorid kokku

■ reaalsem eesmärk aastaks 2050; 250 miljonit tonni CO₂/a

■ vähem reaalsem eesmärk aastaks 2050; 62,5 miljonit tonni CO₂/a

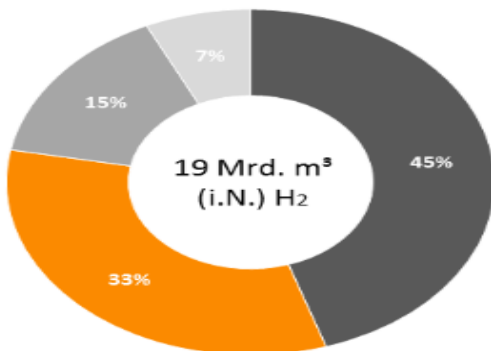
Nagu näha eelmisest joonisest on nii soojuse tootmine kui ka elektri tootmine umbes võrdsed CO₂ heitme tekitajad, ca 300 milj. tonni aastas; transpordi sektor lisab ca 150 milj. tonni. Ning eesmärgid on suured, 2050 aastaks jõuda 800 milj. tonnilt vähemalt 250-ni. Parimate soovide kohaselt isegi 62,5 miljoni tonnini aastas.



Joonis 3.11 Tööstusliku vesiniku tootmise CO₂ eriheitme võrdlus; P2G protsess vs auru reformatsioon [11]

- maagaasil põhinev vesiniku tootmine, protsessiks auru reformatsioon
- elektri baasil vesiniku tootmine P2G protsessi korral

Nagu jooniselt näha, siis enim kasutatavama vesiniku tootmise viisi, maagaasi aurureformatsiooni puhul on CO₂ eriheide ca 10 kg CO₂/kg vesiniku kohta ja elektril põhineva P2G protsessi korral ca 0 kg CO₂/kg vesiniku kohta.



Joonis 3.12 Vesiniku tootmine Saksamaal primaarenergia baasil (2013) [11]

- vesiniku tootmine toornafta baasil, osakaal 45%
- vesiniku tootmine maagaasi baasil (33%)
- vesiniku tootmine kivisöe baasil (15%)
- vesiniku tootmine kasutades elektrolüüsi (7%)

Eelnevast on näha, et vesinikku toodeti Saksamaal kõige rohkem toornafta baasil – 45%, maagaasi baasil 33%, kivisöe baasil 15% ning elektrolüüsi kasutades vaid 7%. Kogu tootmise maht oli 19 miljardit m³ aastas (2013).

Üleminek taastuvalle vesinikule P2G korral vähendaks kasvuhoonegaaside heidet ca 10 kg CO₂ võrra iga kilogrammi tavapäraselt toodetud vesiniku asemel, mis on saadud (SMR) teel. Maagaasi abil toodetud vesiniku täielik asendamine võimaldaks säästa Saksamaal aastas 5,6 miljonit tonni CO₂, mis moodustab umbes 9% tööstusprotsesside ja tootmiste aastasest kasvuhoonegaaside heitkogusest.

- *Saksamaa tööstuse vesiniku vajadus*

Keemiatööstus – praegu on Saksamaa keemia ettevõtete vesinikuvajadus umbes 100 000 m³ tunnis, mida varustatakse Linde'i vesinikutoru kaudu. Kui need kogused täielikult asendataks nn taastuva vesinikuga oleks võimalik vältida 700 000 tonni CO₂ eradumist aastas. Suurte koguste ning ärisuhete ja ostutusktuuride tõttu on vesiniku ostuhind enamikus keemilistes protsessides võrdlemisi madal. Ekspertide hinnangul on see praegu umbes 1-2 eurot/kg kohta (2014).

Metallurgia – lisaks tavalisele süsinikul põhinevale raua redutseerimisprotsessidele kõrgahjus võib terase tootmine toimuda ka otsese redutseerimise teel vesiniku ja süsinikmonooksiidi abil. Otseseks redutseerimiseks on vaja suuri vesinikukoguseid. Ühe miljoni tonni tooterase tootmiseks aastas on vesinikuvajadus üle 50 000 m³ tunnis. Lisaks, vesinikku kasutatakse kaitsegaasina terase kuumtöötlemisel (nt hõõgmenetlus), et vältida oksüdatsioonireaktsiooni.

Klaasitööstus – Saksamaal toodetakse lehtklaasi igal aastal 2 miljonit tonni. Seega on aastane klaasitööstuse vesinikuvajadus 9 miljonit kuupmeetrit ehk 750 000 kg. Järelikult, maagaasi aurureformi asendamisel P2G protsessiga oleks võimalik säästa (klaasitööstuses) 7500 tonni CO₂ heidet aastas.

Olemasoleva maagaasiinfrastruktuuri võib ümber ehitada vesiniku, süsinikdioksiidi või biometaani transportimiseks või ladustamiseks. Näiteks olemasolevate gaasijuhtmete kohandamine vesiniku või süsinikdioksiidi ülekandmiseks võib olla kuni 90% odavam kui uute spetsiaalsete võrkude ehitamine. Biometaan, vesinik ja CCUS tehnoloogia võivad võimaldada ka edukakat süsiniku-ringlust. See on süsteem kus süsinikdioksiidi ei eraldata lihtsalt jäätmetena, see taaskasutatakse. Süsinikdioksiidi kogumine ja säilitamine on esimene samm, et luua ringlev süsinikumajandus ja vähendada märkimisväärselt kahjulikke heitkoguseid. [11]

4. VESINIKU KASUTAMISE VALDKONNAD

- *Metallid:*

Vesinik segatakse inertgaasidega, et saavutada redutseeriv atmosfäär, mis on vajalik paljude metallurgiatööstuse rakendustel näiteks terase kuumtöötlusel ja keevitusel. Vesinikku kasutatakse sageli roostevabast- ja magnetterasest sulamite paagutamisel ja karastamisel ning vasesulamite lõõmutamisel.

Segu, mis koosneb 75% vesinikust ja 25% mononukleaarsest lämmastikust (N) kasutatakse kaitsva atmosfäärina selliste rakenduste puhul nagu jootmisel (kõvajoodis) või lõõmutamisel.

- *Kemikaalid, farmaatsiatooted ja naftatööstus:*

Vesinikku kasutatakse suures koguses toorainena ammoniaagi, metanooli, vesinikperoksiidi, polümeeride ning lahustite keemilise sünteesi protsessis.

Rafineerimistehastes kasutatakse seda toorõlis sisalduva väävli eemaldamiseks. Vesinik on katalüütiliselt kombineeritud erinevate vahetöötlusprotsessidega ning teda kasutatakse koos katalüütiliste toimingutega raskete ja küllastumata ühendite teisendamiseks kergemateks ja stabiilsemateks ühenditeks.

Ravimitööstus kasutab vesinikku vitamiinide ja teiste farmaatsiatoodete valmistamiseks.

Suuri vesinikukoguseid kasutatakse mitmete gaaside (nt argooni) puhastamiseks, mis sisaldavad jälgi hapnikust, kasutades hapniku ja vesiniku katalüütilist kombinatsiooni.

- *Klaas ja keraamika:*

Klaasi tootmisel on vaja vesinikku, et vältida töövahendite nt vannide oksüdeerumist.

- *Toiduainetööstus:*

Vesinikku kasutatakse küllastumata rasvhapete hüdrogeenimiseks loomsetes ja taimsetes õlides, tootes tahkeid rasvu margariini ja muude toiduainete jaoks.

- *Elektronika:*

Vesinikku kasutatakse kandegaasina selliste aktiivsete mikroelementide puhul nagu arsiin ja fosfiin. Lisaks pooljuhtivate kihtide tootmisel integraallülitustes.

- *Muud:*

Suurte elektrijaamade generaatoreid jahutatakse sageli vesinikuga kuna gaas omab suurt soojusjuhtivust samas madalat hõõrdetakistust.

Vedelat vesinikku kasutatakse raketikütusena.

Tuumakütusetööstus kasutab vesinikku kaitsva atmosfäärina kütusevarraste tootmisel. [12]

4.1. Vesiniku kasutamise tingimused

Siinkohal toon välja professor Enn Lusti hinnangu vesiniku kasutamise maagaas/vesiniku süsteemide korral, samuti tanklates:

- Metaan/looduslik gaas ja bensiin on plahvatusohtlikumad kui vesinik;
- o Enamiku lekete korral ei teki plahvatusohtlikku segu, nn. paukgaasi õhuga (see on võimalik ainult suletud ruumide korral);
- o Soovitus – kinnistel ruumidel peab olema loomulik ventilatsioon ruumi kõrgeimast punktist;
- o Vajalikud infrapuna- või termodetektorid vesiniku leekide avastamiseks;
- o Liiklusvahendite tankimine tanklates on tehtud ülimalt turvaliseks (neljakordne seire – peab olema piisav jääkrõhk masinas/tankla reservuaaris, termiline-, infrapuna- ja elektrooniline kontroll);
- o Tangitakse jahutatud vesinikku (-40°C kuni -20°C), mille aururõhk on madal ning mida pidevalt jahutatakse, sest vesinik paisumisel soojeneb;
 - o *Vesiniku tankimise ja ülekandmise ohtlikkus:*
- a) vesinik plahvatab ainult siis, kui on väga õige moolsuhe hapnikuga, mida on väga raske avatud tanklas saavutada. Sellega peab nägema palju vaeva, et korralik plahvatussegu tekiks.
- b) vesinikul (nagu sai ka eespool mainitud) on kõrgem isesüttimistemperatuur kui bensiinil ja metaanil ning väga madal plahvatusjõud.
- c) vesinikul on entroopia kasvu efekt negatiivne, mitte positiivne; seega ta ei toeta plahvatust vaid hoopis neelab plahvatusenergiat.
- d) oht seisneb vaid selles, et vesiniku leek ei ole üldjuhul nähtav. Samas eeliseks on see, et vesiniku põlemise nn saba on 20 cm, metaanil mitu korda enam.

Risk 10% vesiniku segamisel maagaasiga sõltub kahe teguri kombinatsioonist (ühismõjust) – primaarõhu määrast ja Wobbe indeksist. Madala Wobbe indeksiga gaasidega kasutatavad atmosfääripõletid on vesiniku suhtes tundlikumad, kuid neid saab vastavalt kohandada. Vesiniku lisamisel on otsene mõju ka kodumasinates kasutatavate põletite leegi omadustele; vesinik suurendab veidi leegi kiirust ning suurendab õhu suhet. Seetõttu võivad eelsegupõletid kalduda kõrvale ettenähtud töörezhiimist, välja arvatud juhul, kui on olemas süsteem, mis seda kontrollib ning vastavalt vajadusele muudab kaudselt leegi põlemise kiirust.

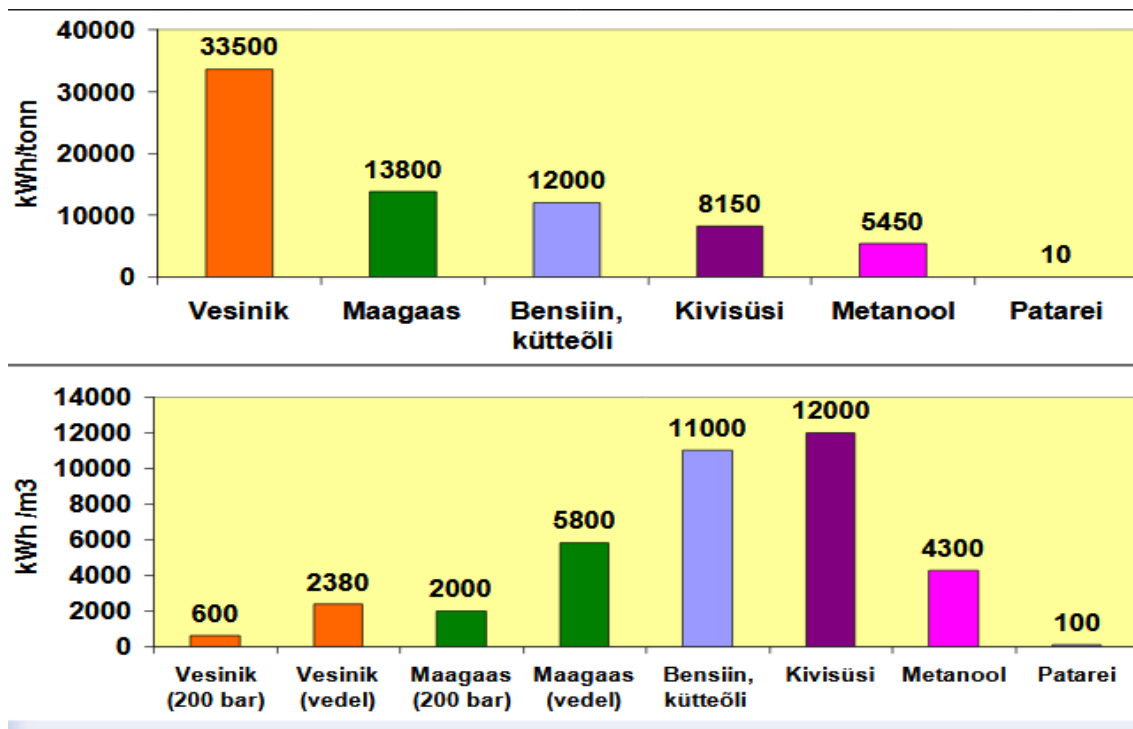
Alljärgnevalt on välja toodud tabel, mille kohaselt võib igaüks ise veenduda, et vesiniku füüsikalised omadused on igati vastuvõetavad maagaasiga segamise tingimustele, eeskätt ohutust silmas pidades (võrrele omavahel tabeliridu 2 ja 7). [7]

Tabel 4.1 Vesiniku füüsikalised parameetrid [7]

Kütus/füüsikaline parameeter	Ühik	Vesinik	Maagaas	Bensiin
Alumine kütteväärtus	MJ/kg	120	50	44,5
Ise süttimise temperatuur	°C	585	540	228-501
Leegi temperatuur	°C	2045	1875	2200
Tuleohtlikkus õhus	mahu%	4-75	5,3-15	1,0-7,6
Minimaalne süttimise energia	μJ	20	290	240
Plahvatusohtlikkus õhus	mahu%	13-65	6,3-13,5	1,1-3,3
Teoreetiline plahvatusenergia	kg TNT/m ³ maagaas	2,02	7,03	44,22
Diffusioonikõefitsient õhus	cm ² /s	0,61	0,16	0,05

- *Vesiniku kasutamine:*
- Vesiniku gravimeetriline energiatihedus on 2,43 korda suurem kui maagaasil ja 2,78 korda suurem kui bensiinil ja diislikütusel;
- Patareid ei sobi oma väga väikese gravimeetrilise energiatiheduse pärast suurtele ja rasketele transpordivahenditele, kuigi on lihtsad kasutada. Kasuliku massi (energia salvestusmassi) suhe üldmassi on ainult 5-7 %, vesinikul vähemalt 25-35%. Pole ka piisavalt loodusressursse;
- Lisaks kõigele on patareid väga aeglaselt laetavad (kümned minutid või tunnid) ja kasutustsüklite arv väga väike, mitte üle 2000-3500 täieliku täislaadimise tsükli;
- Vesiniku tootmine taastuvenergiast on hästi välja töötatud ja odav tehnoloogia – süsteem koosneb elektrolüüserist, vesinikusalvestist, kompressorist ning transporttorustikust ja kütuseelemendist, mis toodab tagasi elektri ja soojust (põhiliselt tarbimise tipptunni välisel ajal);
- Vajatakse demineraliseeritud või vähese soolsusega vett. [7]

Alljärgneval joonisel on näha, et vesiniku energiasisaldus massi kohta on selgelt parim võrreldes teiste energiaallikatega ning ka ruumalaühiku kohta on vesinik suurepärase, eelkõige tema väike väärtus rõhul 200 bar, seega väga hea variant ladustamiseks/salvestamiseks ja ülekandmiseks.



Joonis 4.1 Kütuste energiasisaldus massi- ja ruumalaühiku kohta [7]

- 1 kg vesiniku tootmiseks on vaja vaid 8-9 kg vett ja 39-50 kWh elektrit; samas sisaldades 32,9 kWh energiat ning $1\text{ kg H}_2 = 3,68$ liitrit diislikütust;
- 1 m³ (90 grammi) vesiniku tootmiseks vee elektrolüüsil traditsioonilises aluselise elektrolüüdiga elektrolüüseris kulub ainult 0,8 kg vett;
- Elektrolüüsi teel toodetud vesiniku keskmine hind on 3,23-4,5 USD; looduslikust gaasist 3,0-4,6 USD. Vesiniku hind sõltub riigist ja turustavast firmast, sest igalühel on oma turustrateegia;
- Tuulest genereeritud elektri hind võib olla väga madal, isegi alla 30€/MWh. Seega vesiniku genereerimise hind UK-s, Iirimaa, Taanis, Läänemere ümbruses alla 1.5 €/kg
- Eesmärgiks on elektrolüüserite võimsuste tõstmine – 60 MW (2018) -> 6GW (2024); kuni 40 GW (2030);
- Elektrolüüserite hinnad on momendil 800-1000 €/kW, aga langevad 450-480 €/kW (2030).
- Vesiniku tootmine ja elektrolüüs hõlmavad 50-55% tootmisahela seadmete kulutustest;
- Vesiniku salvestamine ja transport ca 20-22% kogu maksumusest;
- Vesiniku laiali jaotamine/müümine kuni 28% maksumusest;
- Elektri hind tootmisprotsessis mõjutab otseselt vesiniku lõpphinda. [7]

5. VESINIKU ÜLEKANDMISE TERMODÜNAAMILISED PROBLEEMID

Torujuhtme valik vastavalt termodünaamilistele parameetritele

Enne gaasijuhtme hüdraulilist analüüsi tuleks kindlaks määrata torujuhtme optimaalne läbimõõt selliste parameetrite jaoks nagu eeldatav tööõhk, torujuhtme pikkus, karedus jne. Läbimõõdu valimine on oluline ka sisendrõhu määramiseks. Analüüsitud juhul määrati läbimõõt sisendrõhu funktsioonist torujuhtme alguses eeldatava väljalaskesurvega torujuhtme lõpus 24 bar. Arvutused põhinesid üldisel vooluvõrrandil, mis tuleneb otseselt Bernoulli seadusest. Esitatud võrrand sisaldab ka elementi (Δh), mis osutab torujuhtme kõrguse muutusele eeldatava võrdlustaseme suhtes:

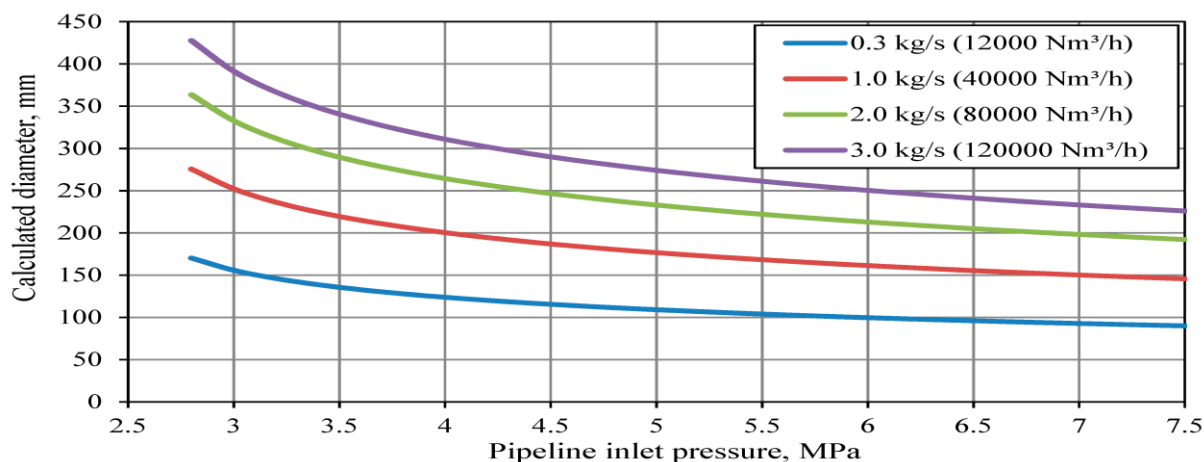
$$D = \sqrt[5]{\frac{16\lambda \cdot Z^2 \cdot R^2 \cdot T^2 \cdot L \cdot \dot{M}^2}{\pi^2 \cdot (Z \cdot R \cdot T \cdot (p_1^2 - p_2^2) - 2 \cdot g \cdot P_{av}^2 \cdot \Delta h)}}$$

Arvutused viidi läbi puhta vesiniku ja metaani/vesiniku segudega, mille maksimaalne vesinikusisaldus oli 15% mooli kohta.

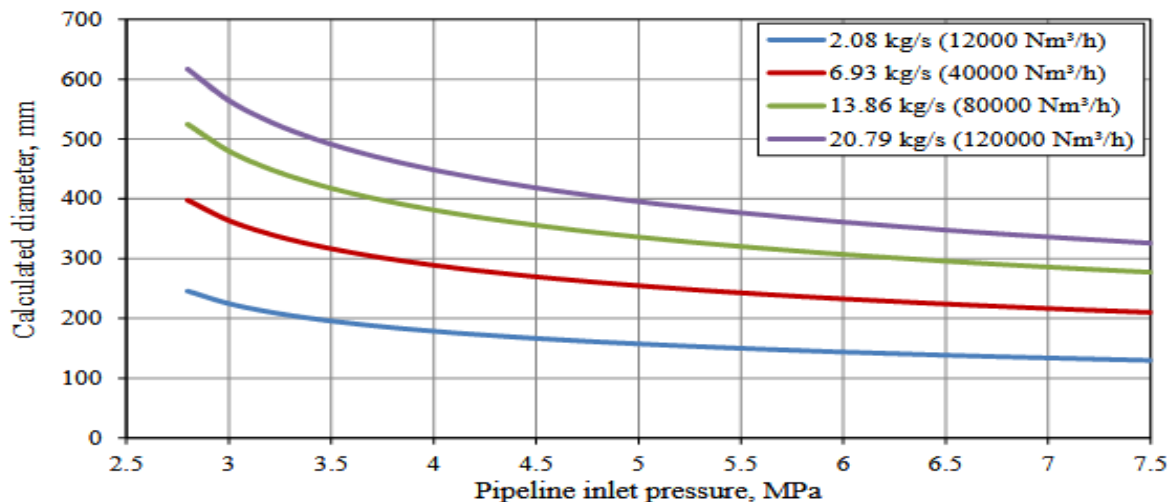
Tuleb märkida, et massivoolukiiruse seisukohast on puhta vesiniku soovitatavad läbimõõdud palju väiksemad kui metaani/vesiniku segude puhul, mis tuleneb vesiniku väikesest tihedusest. Torujuhtme soovitatav läbimõõt puhta vesiniku ja metaani (15%) vesiniku segu jaoks on allolevas tabelis. [13]

Tabel 5.1 Soovitatavad gaasijuhtme diameetrid puhta vesiniku ja metaani/vesiniku segu ülekandeks [13]

Vooluhulk, Nm ³ /h	Puhas vesinik, toru diameeter; mm	Metaan (85%) + vesinik (15%), toru diameeter; mm
12 000	100-150	125-200
40 000	150-250	250-300
80 000	200-300	300-400
120 000	250-400	350-500



Joonis 5.1 Puhta vesiniku gaasijuhtme läbimõõdu sõltuvus gaasijuhtme sisselaskerõhust [13]



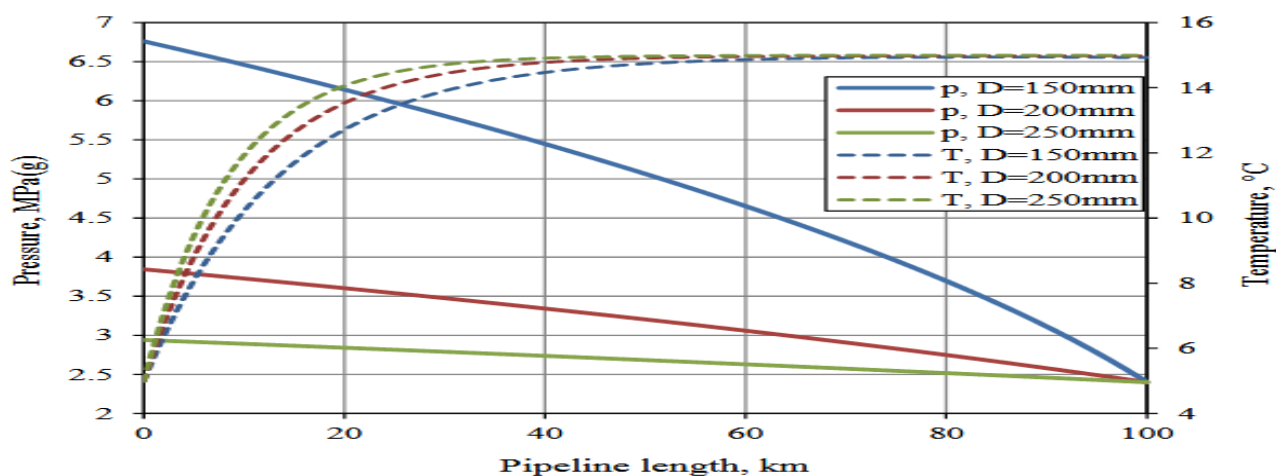
Joonis 5.2 Metaan/vesiniku (15%) gaasijuhtme läbimõõdu sõltuvus gaasijuhtme sisselaskerõhust [13]

Seega, metaani/vesiniku segu soovitatavad toru diameetrid on märgatavalt suuremad kuna puhta vesiniku tihedus normaaltingimustes on 7 korda suurem kui vesinik/metaani segu, vastavalt - 0,09 ja 0,62 kg/m³.

5.1 Rõhu ja temperatuuri mõju olenevalt torujuhtme pikkusest

Rõhu ja temperatuuri muutused torujuhtme soovitatava läbimõõdu korral, eeldataval massivoolukiirusel 1,0 kg/s (40 000 Nm³/h) ning vesiniku sisselasketemperatuuri 5°C korral, on toodud allpool oleval joonisel. Rõhulangusprofiilide modelleerimise tulemused kinnitasid toru läbimõõdu esialgseid arvutusi.

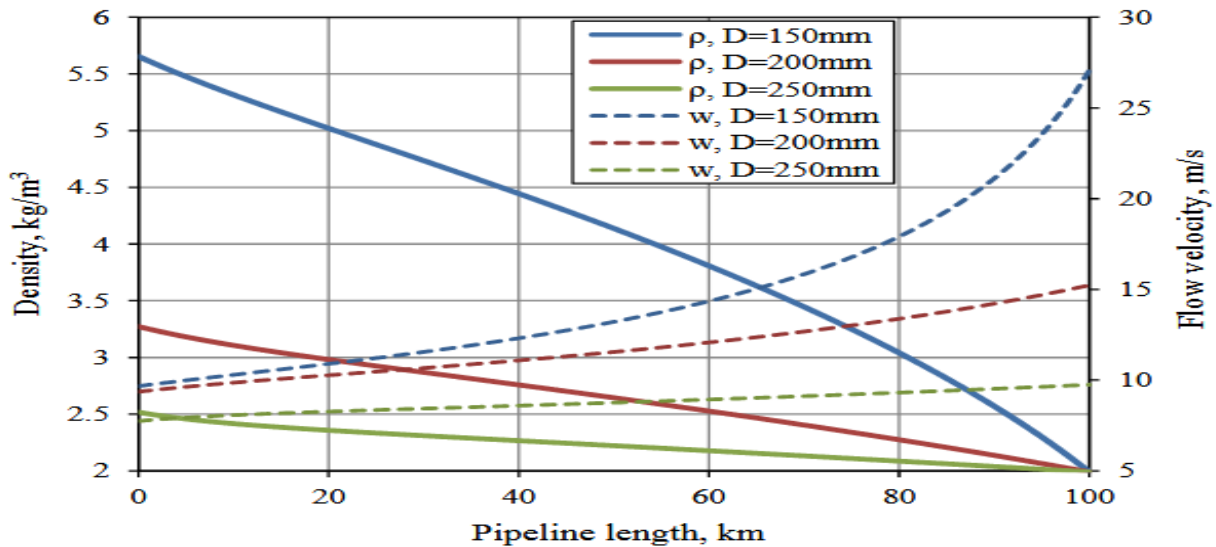
Seega, valitud voolukiiruste väiksemate soovitatud läbimõõtude korral oli torujuhtme sisendrõhk vahemikus 6,01 kuni 6,76 MPa, samas kui suuremate soovitatud läbimõõtude korral oli sisendrõhk vahemikus 2,91 kuni 3,2 MPa. Temperatuuri muutuste analüüs näitas, et edastatud vesinik soojeneb väiksema läbimõõdu ja suurema voolukiiruse korral aeglasemalt. [13]



Joonis 5.3 Rõhu (p) (pidevjooned) ja temperatuuri (T) (kriipsjooned) muutused vesiniku massivoolu kiirusel 1,0 kg/s (40 000 Nm³/h) erinevate torujuhtme pikkuste korral [13]

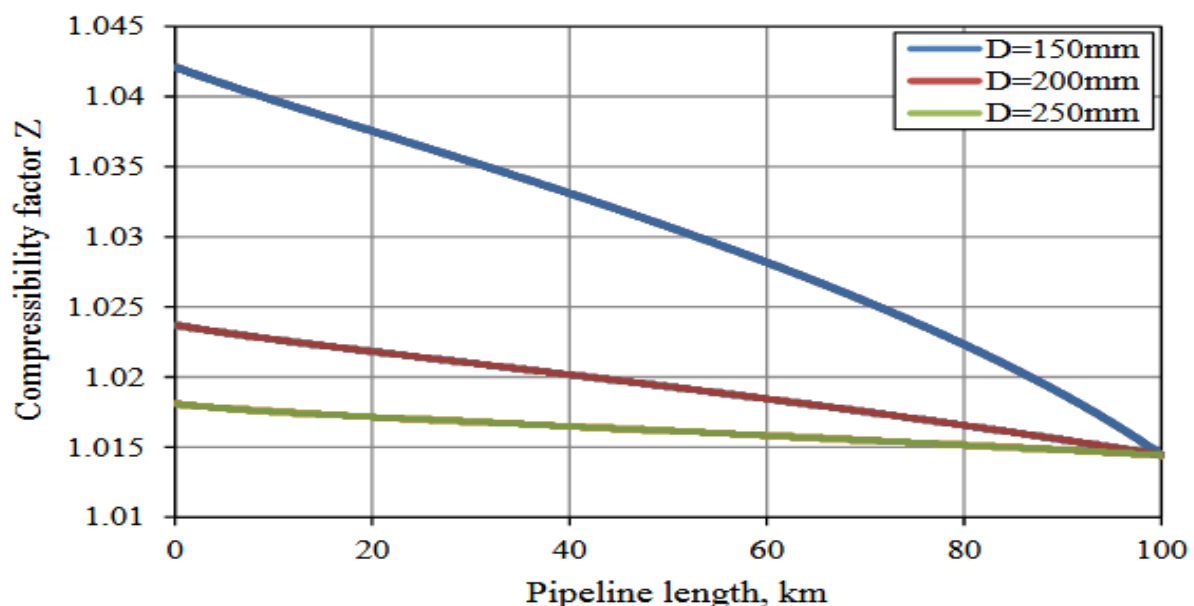
Termodünaamiliste parameetrite analüüs

Järgnevalt toon välja valitud termodünaamiliste parameetrite - tiheduse, vooluhulga, kokkusurutavusteguri, isobaarilise erisoojuse ja Joule-Thomson koefitsiendi analüüsid, mis on esitatud vesiniku ülekande puhul piki torujuhet voolukiirusega 40 000 Nm³/h (1,0 kg/s).



Joonis 5.4 Tiheduse (ρ) (pidevjooned) ja voolukiiruse (w) (kriipsjooned) muutused vesiniku vooluhulga 1,0 kg/s (40 000 Nm³/h) korral piki torujuhet valitud torujuhtme läbimõõtudel [13]

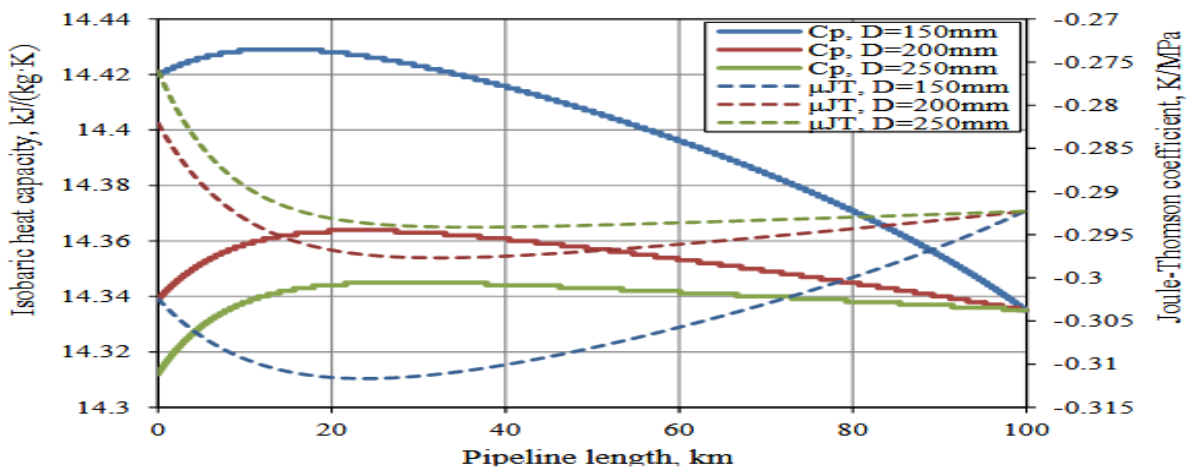
Kokkusurutavus on torujuhtme rõhulanguse määramise põhiparameeter ning enamik analüüsitud gaasi termodünaamilised parameetrid ja temperatuuri muutused sõltuvad torujuhtme pikkusest. Tiheduse muutus on otseselt seotud kokkusurutavusteguri muutusega nagu on esitatud joonisel 5.5. Vesiniku Z on suurem kui üks, isegi suhteliselt madala rõhu väärtuste puhul. See on vesiniku üks iseloomulikuid omadusi, mis eristab teda paljudest teistest gaasidest. Näiteks on maagaasi korral $Z > 1$ tavaliselt vaid rõhul, mis on vähemalt 40 MPa. [13]



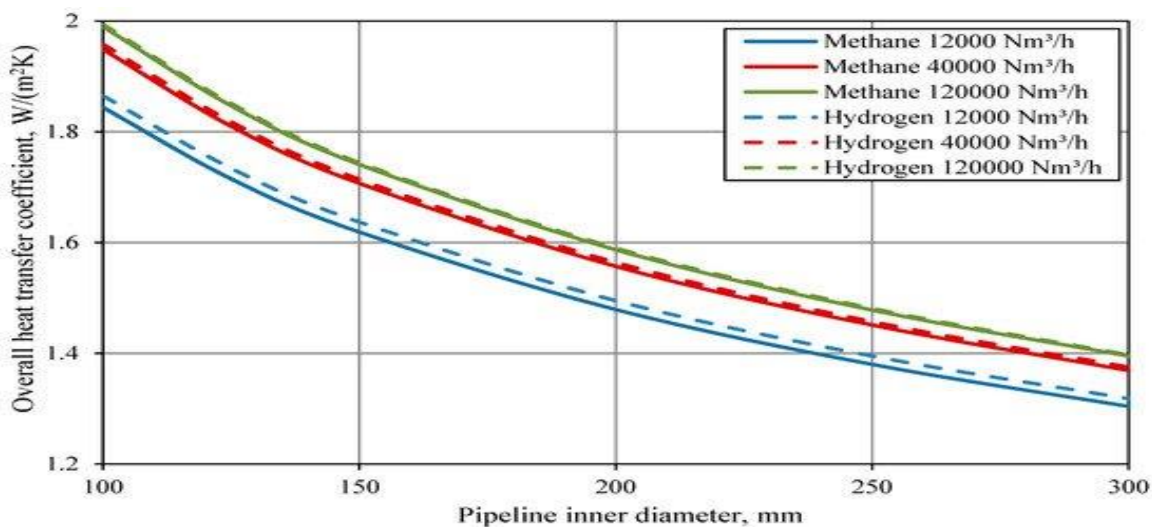
Joonis 5.5 Kokkusurutavusteguri Z muutumine piki torujuhet vesiniku massivoolu kiirusel 1,0 kg/s [13]

Teiseks vesiniku iseloomulikuks parameetriks on Joule–Thomson`i koefitsient. *Vesiniku puhul on Joule`i–Thomsoni efekti kirjeldusel eriline tähendus. Erinevalt maagaasist on vesiniku Joule`i–Thomsoni koefitsient negatiivne, mis tähendab, et vesiniku temperatuur tõuseb koos isoentalpilise paisumisega.* [7]

Joule–Thomson`i efekt toimub tänu gaasi temperatuuri muutumisele isoentalpilise rõhu languse ajal. Enamiku reaalsete gaaside puhul on Joule–Thomson`i toime positiivne (st gaasi temperatuur väheneb koos rõhu vähenemisega). Vesiniku puhul (joonis 5.6) ilmneb vastupidine efekt – rõhu kiire muutusega suureneb vesiniku temperatuur. See nähtus on teoreetiliselt võimalik vesiniku ülekande puhul, kus gaasijuhtme pikkuse ühiku kohta on märkimisväärsed rõhulangused (nt torujuhtmete korral, mida läbivad kas liiga väikesed või väga suured vooluhulgad). [13]



Joonis 5.6 Isobaarilise erisoojuse (C_p) (pidevjoon) ja Joule–Thomson`i koefitsiendi (μ_{JT}) (kriipsjooned) muutused vesiniku massivoolu kiirusel 1,0 kg/s (40000 Nm³/h) [13]



Joonis 5.7 Soojusülekande teguri väärtuse muutus sõltuvana torujuhtme siseläbimõõdust ja vooluhulkadest nii puhtale metaanile kui ka puhtale vesinikule [13]

Eelneval joonisel sai välja toodud puhta vesiniku ja puhta metaani üldise soojusülekande teguri arvutused torujuhtme läbimõõdu funktsioonina. Muud parameetrid, näiteks soojusisolatsiooni paksus või gaasijuhtme sügavus maapinnast allpool on jäänud muutumatuks. Arvutused tehti kolme erineva mahulise voolukiiruse kohta (12000 Nm³/h, 40000 Nm³/h, 120000 Nm³/h). Nagu jooniselt näha, langeb kõigi uuritud juhtumite korral soojusülekande teguri väärtus lineaarselt, kui suurendada samal ajal torujuhtme sisediaameetrit. Lisaks sai selgeks, et saadud tulemused on nii puhta metaani kui ka puhta vesiniku osas antud mahu voolukiiruste korral väga sarnased.

- **Järeldused**

Vesinikujuhtme ülekande analüüs käsitles 100 km pikkust torujuhet ja 24 bar väljundrõhku. Valitud gaasijuhtme diameetrite ja massivoolukiiruse 1,0 kg/s puhul määrati rõhulanguse ja temperatuuri muutumine, mis vastab vesiniku vooluhulgale 40000 Nm³/h. Metaani ja vesiniku segule tehti analoogne analüüs, kus maksimaalne vesinikusisaldus oli 15%.

Kuna vesiniku mass on oluliselt väiksem kui metaanil, nõuab metaani ja vesinikusegude ülekandmine gaasijuhtmesse suuremaid torude diameetreid sarnaste vooluhulkade jaoks.

Torujuhtme rõhu- ja temperatuuri muutuste kindlaks määratud suuruste põhjal tehti termodünaamiliste parameetrite üksikasjalik analüüs. See analüüs oli oluline vesiniku ja metaani/vesiniku segu gaasijuhtme ülekande seisukohast.

Analüüs hõlmas eelkõige tihedust, voolukiirust, isobaarilist erisoojust, kokkusurutavustegurit Z ja Joule-Thomson`i koefitsienti. *Kahe viimati mainitud parameetri näitajad, mis transpordi tingimusi oluliselt mõjutavad, on vesinikule ainuomased. Vesinikul on Joule-Thomson`i koefitsiendi negatiivsed väärtused ja kokkusurutavusteguri väärtus ületab ka suhteliselt madalate rõhkude korral 1,0 piiri.*

Erinevate termodünaamiliste parameetrite tõttu põhjustab vesiniku sisaldus metaaniga segus olles olulisi muutusi maagaasijuhtme ülekande tingimustes. Kõige olulisem muudatus on rõhulanguse vähenemine. Olulised erinevused ilmnevad ka gaasijuhtme temperatuuri muutumises, sest vesiniku sisaldus vähendab Joule-Thomson`i efekti mõju maagaasile. Tuleb märkida, et simulatsioonis eeldati, et transporditava gaasi ja ümbritseva keskkonna vahel võib toimuda täielik soojuse ülekande. Vesiniku molaarfraktsioon segus maagaasiga võib mõjutada kahjulikult selle ülekandmise tingimusi. Siiski ei tohiks vesiniku sisaldus segus ületada 15–20%. Kui vesiniku sisaldus on üle 20%, langeb ülemine kütteväärtus (HHV) alla 35 MJ/Nm³.

6. OHUTUSKARAKTERISTIKUD VESINIKU/MAAGAASI SEGULE

On uuritud P2G tehnoloogiaga seotud maagaasi/vesiniku segude plahvatusnäitajaid. Vesiniku fraktsioonist olenevalt on määratud katseliselt kindlaks madalaimad plahvatuspiirid (LEL) ja ülemised plahvatuspiirid (UEL), hapnikusisalduse piir (LOC), suurimad katselised ohud (MESG), maksimaalne plahvatusrõhk (p_{max}) ja maksimaalne rõhu tõus $(dp/dt)_{max}$. Vesiniku lisamine mõjutas peamiselt UEL, LOC, MESG ja $(dp/dt)_{max}$.

Segud muutuvad vesiniku fraktsiooni suurenedes plahvatusohtlikkuse suhtes nõ. kriitilisemaks. Siiski ei ole ohutusnäitajate sõltuvus vesiniku sisaldusest alati lineaarne. *Kuni 10% vesiniku lisamine maagaasile ei mõjutanud peaaegu üldse ohutusnäitajaid.* Rohkem kui 25% vesinikufraktsioonide puhul täheldati suuremat mõju ohutusomadustele, plahvatusgrupp muutus IIA->IIB. Arvestades suurt plahvatuspiirkonda ja rõhu tõusu (dp/dt) , on isegi 50% vesiniku lisamine maagaasile vaadeldavate omaduste suhtes üsna väikese mõjuga. Lisaks saab vesiniku/maagaasi segule p_{max} arvutada hea täpsusega eeldades ideaalseid adiabaatilisi tingimusi.

Vesiniku lisamise tagajärgi olemasolevale maagaasisüsteemile on uuritud ulatuslikult mitmetes teostes, mis puudutavad küsimusi erinevates valdkondades nagu kemikaaliohutus, materjali vastupidavus, efektiivsus, majandus ja keskkond. Kemikaaliohutuse valdkonnas on projekti NaturalHy raames läbi viidud ulatuslikud katsed, nagu aurupilvede plahvatused avatud ruumis ja torujuhtme tulekahjud seoses metaani/vesiniku segudega (nt Tiekstra, 2008). Laminaarset põlemiskiirust uuris (Huang et al.,2006). Metaani/vesiniku segude LELi ja UELi uuriti näiteks (Miao et al.,2011) poolt. Lisaks on läbi viidud mõned uuringud metaani/vesiniku segude plahvatusrõhu kohta (Salzano et al ,2012). Uuringuid inertgaaside mõju kohta plahvatuspiiridele või selliste segude nagu LOC on raske leida (Zlochower ja Green/2009). Siiski ei ole varasemates teostes enamasti kohaldatud ühtseid Euroopa standardeid ohutusnäitajate eksperimentaalseks määramiseks.

o Katse kirjeldus

Katsetati kahte liiki maagaasi, mis esindasid tüüpilisi Euroopa maagaasifraktsioone - ühte kuiva tüüpi, mitte pika ahelaga süsivesinikke, mis sarnanevad Venemaa või Saksamaa maagaasiga, ja ühte niiskemat tüüpi, millel on märkimisväärne kogus pikemate ahelatega süsivesinikke, mis sarnanevad põhjamaise maagaasiga. Inertsed gaasid nagu lämmastik ja süsinikdioksiid jäeti tähelepanuta. Järgmises tabelis on esitatud selle töö käigus uuritud pikema-ahelalisi süsivesinikke sisaldavat maagaasi koostist. [14]

Tabel 6.1 Analüüsitud niiske maagaasi koostis [14]

Komponent	metaan (CH ₄)	etaan (C ₂ H ₆)	propaan (C ₃ H ₈)	n-butaan (C ₄ H ₁₀)
Sisaldus, mool %	89,3	8	2	0,7

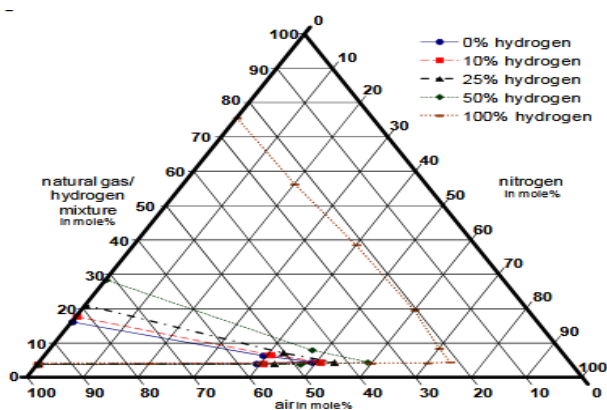
Plahvatuspiiride (EL) ja hapniku kontsentratsiooni (LOC) määramine toimus vastavalt Euroopa standarditele EN 1839 ja EN 14756. EL ja LOC määramiseks valideeriti mittesüttimised vähemalt nelja

kordustestiga. Suurimate katse ohutuslünkade määramine (MESG) toimus vastavalt standardile EN 60079-20-1. MESG valideeriti vähemalt nelja kordustestiga. Plahvatusrõhu (p_{max}) ja plahvatusrõhu tõusu $(dp/dt)_{max}$ määramine toimus vastavalt standardile EN 15967. Muutes küttegaasi kontsentratsiooni õhus süsteemselt vastavalt standardile, määrati suurim plahvatusrõhk ja suurim plahvatusrõhu tõus suletud süsteemis, mis ei sõltunud õhu koostisest. P_{max} ja $(dp/dt)_{max}$ valideeriti vähemalt kahe kordustestiga.

o Eksperimentaalsed tulemused

Joonisel 6.1 on kujutatud näitlikult vesiniku erinevate fraktsioonidega maagaasi plahvatuspiirkonnad kolmiküsteemses skeemis.

Vesiniku lisamise mõju on mõlemal juhul väga sarnane. Puhta vesiniku plahvatuspiirkond on palju suurem kui puhta maagaasi puhul. Nagu oligi oodata, vesiniku lisamisega maagaasile, muutuvad plahvatuspiirkonnad suuremaks. Madalamatel plahvatuspiiridel (LEL) peaaegu mingit vahet ei ole näha, kuid on oluline mõju ülemistele plahvatuspiiridele (UEL) ja hapniku kontsentratsiooni piirmääradele (LOC). UEL ja LOC ei muutu siiski lineaarselt vesinikufraktsiooni suurenedes. 10% vesinikuga muutub UEL ja LOC ainult väga vähesel määral. Isegi 50% vesiniku puhul suureneb UEL vaid veidi. Nagu võime veenduda, siis mõlema juhtumi puhul tõuseb UEL väga hüppeliselt, kui vesiniku kontsentratsiooni suurendada 50%-lt 100%.



Joonis 6.1 Maagaasi/vesinikusegude plahvatuspiirkonnad erinevate vesiniku kontsentratsioonide korral [14]

Tabelis 6.2 on näidatud metaani ja maagaasi plahvatuspiirid sõltuvalt vesiniku kontsentratsioonist maagaasis.

Tabel 6.2 Metaan/vesinikusegu ja maagaas/vesinikusegu plahvatuspiirid [14]

Vesiniku kontsentratsioon maagaasis	LEL	UEL	LOC	LEL	UEL	LOC
0 mool%	4,2	16,6	10,1	3,8	16,2	9,7
5 mool%	4,2	17,4	9,8	3,8	17,2	9,7
10 mool%	4,2	18,2	9,6	3,8	17,8	9,4
25 mool%	4,2	21,2	9,1	4	21	8,9
50 mool%	4	29	7,9	3,8	28,4	7,6
100 mool%	4,1	75,6	4,3	4,1	75,6	4,3

	metaan/vesiniku segu
	maagaas/vesiniku segu

Maagaas/vesinikusegu MESG

Puhta metaani kui maagaasi põhikomponendi MESG liigitatakse vähem kriitilisse plahvatusrühma IIA, samas kui puhas vesinik kuulub kõige kriitilisemasse plahvatusrühma IIC. Tabelis 6.3 on esitatud metaani ja vesiniku segude MESG. Sarnaselt 10% vesinikuga plahvatuspiirkondadele väheneb MESG ainult vähesel määral. Sõltuvus on siiski lineaarsem kõrgemate vesiniku kontsentratsioonide puhul. Kui lisatakse üle 25% vesiniku langeb MESG ja seega kuulub see segu plahvatusgruppi IIB. Rohkem kui 75% vesiniku puhul omistatakse see segu IIC plahvatusrühmale.

Tabel 6.3 Metaani/vesiniku segu MESG [14]

Vesiniku kontsentratsioon, mool%	0	10	25	50	75	90	100
MESG, mm	1,14	1,1	0,96	0,75	0,52	0,33	0,29

○ P_{max} ja $(dp/dt)_{max}$ mõju maagaas/vesinikusegule

P_{max} on puhta metaani ja puhta vesiniku puhul väga sarnane. Tabelis 6.4 on esitatud metaani ja vesiniku segude plahvatusastme parameetrid, $(dp/dt)_{max}$ asemel kuvatakse KG-väärtus parema võrreldavuse huvides. Nagu muude ohutusnäitajate puhul täheldati, ilmneb, et 10% vesiniku lisamisel maagaasile on ebaoluline mõju plahvatusastmele. Isegi 50% vesiniku lisamisel on mõju sellest maagaasi KG-väärtusele üsna väike.

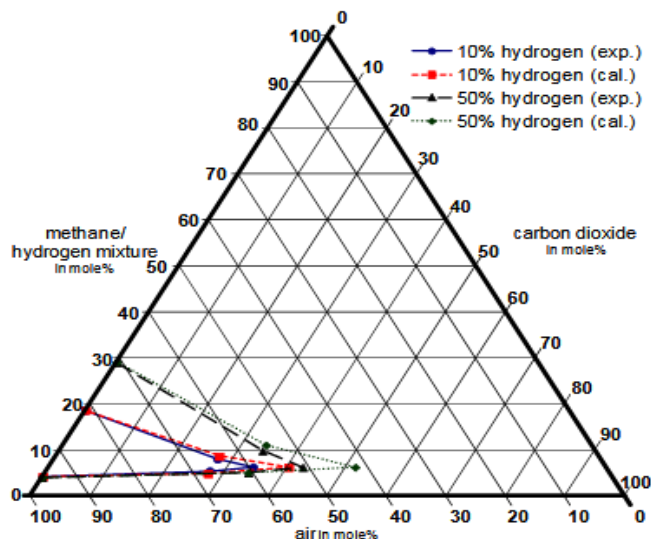
Tabel 6.4 Metaani/vesiniku segu puhul kindlaks määratud plahvatuspiiride parameetrid [14]

Vesiniku kontsentratsioon, mool%	0	5	10	25	50	100
p_{max} , bar	8,2	8,2	8,2	8,1	8	8
KG väärtus, bar*m/s	69	68	71	81	106	980

Tabel 6.5 Eksperimentaalselt kindlaks määratud ja arvatud p_{max} omavaheline võrdlus [14]

Vesiniku kontsentratsioon maagaasis	p_{max} , bar; eksperiment	p_{max} , bar; kalkatsioon	Gaasikontsentratsioon õhus, eksperiment	Gaasikontsentratsioon õhus, kalkatsioon
0 mool%	8,2	9,0	10,5	10,0
5 mool%	8,2	9,0	10,8	10,4
10 mool%	8,2	9,0	11,2	11,0
25 mool%	8,1	8,9	12,6	12,2
50 mool%	8,0	8,8	16,0	16,6

Katseandmete põhjal arvutati inertgaasina lämmastikku sisaldavate süsteemide võrdlustemperatuuri määramiseks metaani/vesiniku plahvatuspiirid ja LOC inertgaasina süsihappegaasi kasutatavates süsteemides. Sellised segud on olulised näiteks *biogaasitehastes*. Arvutuste tulemused võrreldes katsetulemustega on esitatud joonisel 6.2.



Joonis 6.2 Metaani/vesiniku segude arvutatud ja katseliselt kindlaks määratud plahvatuspiirkonnad süsinikdioksiidi ja õhuga süsteemis [16]

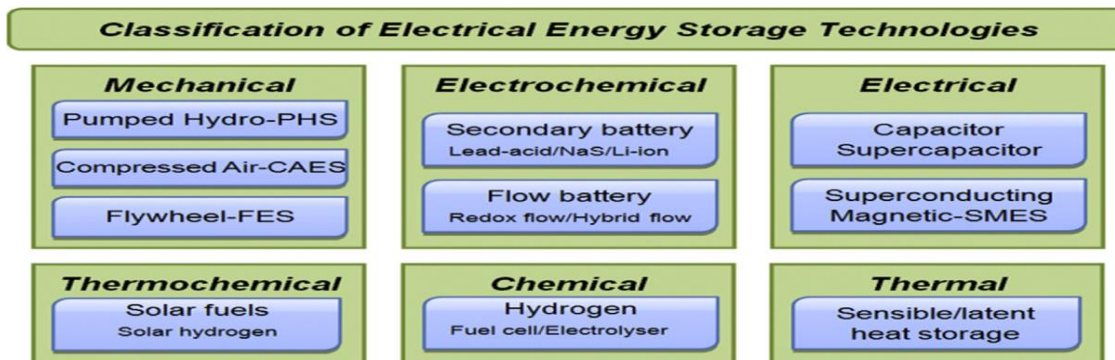
Arvutuste ja katsete vaheline kõrvalekalle on suurim plahvatuspiirkonna tipus. LEL ja UEL puhul oli keskmine kõrvalekalle tipu lähedal 0,6 mool% (maksimaalselt 1,2 mool%). Keskmine kõrvalekalle tipu juures oli 7,4 mool%, sõltuvalt õhu kontsentratsioonist. Hapniku sisaldusest johtuvalt on keskmine hälve 1,6 mool%. [14]

- Järeldused

Seega, eelnevast johtuvalt, 10-25 mahuprotsendi vesiniku lisamine maagaasile ei mõjuta oluliselt ohutusomadusteid ning ei pea tegema tehnilisest küljest suuremaid muudatusi tema ülekandmisel mööda torujuhet. Kuigi vesiniku UEL, LOC, MESG ja KG-väärtused on puhta maagaasiga võrreldes omajagu „kriitilisemad“, siis vaatamata sellele, on isegi 50% vesiniku lisamine maagaasile suhteliselt talutava mõjuga kogu segu ohutusomadustele, nii vähemalt selles teadustöös arvati. See kehtib eeskätt tüüpiliste maagaasiliikide korral, kus on suurem kogus pikema ahelaga süsivesinikke, nt põhjamaist tüüpi maagaasile. [14]

7. VESINIKU SALVESTAMISE TEHNOLOOGIAD

Energia salvestamine on tänapäeval üks tähtsamaid probleeme kuna see on seotud paljuski elektrienergia vajadusega teatud piirkonnas ja teatud ajahetkel. Kahjuks need ajahetked tihtipeale ei kattu. Seega on igasuguse energia salvestamine väga vajalik, et seda kasutada siis, kui on vajadus. Seega alljärgnevalt toon välja elektrienergia salvestamise ühe liigitustest:

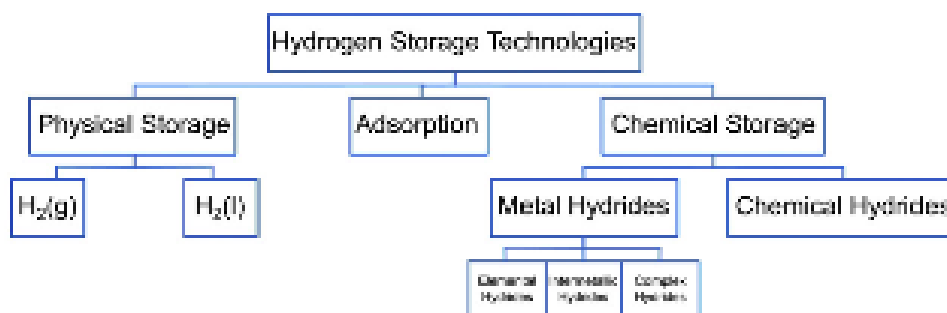


Joonis 7.1 Elektrienergia salvestamise tehnoloogiad [15]

Nagu eelnevalt jooniselt selgub on elektrienergia salvestamine jagatud siinkohal kuude liiki:

- 1) Mehaaniline – kokkusurutud õhu ja hüdroenergia meetodid;
- 2) Elektrokeemiline salvestus – peamiselt patarei/aku tehnoloogiad;
- 3) Elektriline - kondensaatorid, mis seotud energia mahtuvusega;
- 4) Termoelektriline – peamiselt päikeseatareid, ka vesiniku osalemine selles protsessis;
- 5) Keemiline muundamine – vesiniku elektrolüüsi meetodid ning kütuseelemendi võimalused;
- 6) Soojusliku ülekande võimalused.

- *Meid aga huvitab eeskätt vesiniku salvestamine. Seega vesiniku salvestamise võimaluste rohkuse tõttu on soovitatav need jagada kategooriatesse. Siin kasutatav liigitus põhineb peamiselt sellel, et kuhu vesinik on salvestatud ja on esitatud alljärgneval joonisel:*



Joonis 7.2 Üks võimalus vesiniku salvestamise tehnoloogiate jaotusest [16]

Üleval olev joonis jagab vesiniku salvestamise tehnoloogiad kolme põhikategooriasse:

- o vesinikku võib ladustada füüsiliselt nii gaasi kui vedelikuna puhtal molekulaarsel kujul;
- o molekulaarne vesinik võib olla adsorbeeritud materjali mida seovad suhteliselt nõrgad van der Waalsi sidemed;
- o aatomi vesinik võib olla keemiliselt seotud. Lisaks on kasulik jagada keemilisel sidumisel põhinevad ladustamistehnoloogiad kahte alamkategooriasse: metallhüdriidid ja keemilised hüdriidid.

- *Puhta vesiniku ladestamine* – Vesiniku puhtal, molekulaarsel kujul hoidmist saab teostada gaasilises või vedelas faasis. Need on ainsad vesinikuhooldlate tüübid, mida praegu kasutatakse.
- *Suruvesiniku ladestus* – tihendatud vesinikgaasi hoiustamissüsteemil on kaks peamist komponenti: hoiuruumid ja kompressorid, mida on vaja säilitamisrõhu hoidmiseks. Materiaalsete omaduste ja töökulude tõttu ei hoita maapealsetes anumates tavaliselt suurtes kogustes gaasilist vesinikku rõhul üle 100 baari ja 200 baari maa-aluses hoidlas. Kuna säilitamisrõhud on piiratud, on seda ka vesiniku tihedused: 100 baari ja 20 ° C juures on vesinik-gaasi tihedus umbes 7,8 kg/m³. Madalam vesiniku tihedus toob kaasa suured säilitatismahud ja suuremad investeerimiskulud.

Tihendatud vesiniku ladustamine võib toimuda maapinnast kõrgemal või madalamal. Investeerimiskulud on oluliselt suuremad suuremate maapealsete hooldlate puhul, seetõttu ei eelistata neid tavaliselt. Üks levinuim lahendus on ladustatud gaasi säilitamine metallmahutis. Praegu kasutatakse kolme peamist metallanumat suurema koguse maagaasi ladustamiseks:

1) gaasihoidikud, mille hoiurõhk on veidi üle atmosfäärilise rõhu; 2) kerakujulised surveanumad maksimaalse rõhuga 20 baari; 3) toruhoidikud, mille maksimaalne hoiurõhk on ca 100 bar. Tänu suuremale ladustamisrõhule ja seega ka ladustustihedusele on nende hulgas kõige paljutöötavam võimalus vesiniku suuremahuliseks ladustamiseks toruladustus.

- Vedel vesinik – lisaks kompressioonile võib puhta vesiniku tihedust suurendada ka selle veeldamise kaudu. Vedeliku fraktsioonil on eelis, et väga suurt vesiniku säilitustihedust on võimalik saavutada juba atmosfäärirõhul (küllastunud vedelvesiniku tihedus 1 baari juures on 70 kg/m³).

Peamine probleem vedelvesiniku ladustamisel on energiamahukas veeldamisprotsess. Kaks põhilist põhjust, miks vesiniku veeldamine nõuab olulist energiasisendit on vesiniku madal keemispunkt (253 °C; 1 baari juures) ja asjaolu, et vesinikgaas ei jahtu protsesside ajal. Viimase probleemi tõttu on vajalik eeljahutamine protsessi käigus, kõige sagedamini vedellämmastikku kasutades.

Pärast vesiniku veeldamist on oluline, et seda saaks säilitada nii, et aurustumine oleks minimaalne. Vedelvesiniku hooldlad on kõige sagedamini kahekordse seinaga, mille seinte vahel on suur vaakum. Vaakum minimeerib soojusülekanne juhtivuse ja konvektsiooni kaudu. Vahel seinte vaheline ruum sisaldab ka lisamaterjale nagu alumiiniumkattedega polüesterlehed; alumiiniumfooliumi ja klaaskiudude vahelduvad kihid või alumiiniumi-, räni - või perliitosakesed. Nende materjalide eesmärk on kaitsta soojuse edastust kiirguse kaudu. [16]

- Vesiniku adsorptsioon – Van der Waalsi sidemete nõrkuse tõttu tuleb tavaliselt rakendada madalaid temperatuure ja kõrgendatud rõhke, et saavutada adsorptsiooni abil oluline vesiniku ladustamistihedus. Kõige levinum vesiniku adsorptsiooniks kasutatav külmutusaine on vedel

lämmastik (keemispunkt $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Rakendatud vesinikurõhk on tavaliselt 10-100 baari, kuid varieerub sõltuvalt adsorbendist. Vesiniku ladustamiseks on soovitatud palju adsorbente: poorsed süsinikupõhised materjalid, metall-orgaanilised raamistikud (MOFs), poorsed polümeersed materjalid ja zeoliidid.

- Metallhüdriidid – vesinik on metallhüdriidides keemiliselt ühendatud. Need sidemed on palju tugevamad kui vesiniku adsorbeerimisega seotud füüsilised sidemed. Sellest tulenevalt on keemiliselt ühendatud vesiniku vabastamiseks vaja energiat. Teisest küljest võimaldab tugevam sidumine vesinikku säilitada suure tihedusega ka ebasobivates ümbritseva keskkonna tingimustes.
- Elementaarsed metallhüdriidid – Enamik metallielemente võivad moodustada binaarühendeid vesinikuga, kõige lubatavamateks peetavad elementaar metallhüdriidid on magneesiumhüdriid (MgH_2) ja alumiiniumhüdriid (AlH_3). [17]

Magneesiumhüdriid (MgH_2) mis on atraktiivne vesiniku säilitamismaterjal kahel peamisel põhjusel, sellel on kõrge teoreetiline vesiniku säilitamisvõimsus 7,6% (wt) ning magneesiummetall on laialdaselt saadaval madala maksumusega. Kahjuks on magneesiumi ja vesiniku vaheline side tugev.

Alumiiniumhüdriid (AlH_3) on samuti hea salvestamiseks ning omab erinevaid omadusi kui MgH_2 . Seal on vesinik omavahel ühendatud suhteliselt nõrgalt. See on eelis siinkohal.

Alanaadid (naatrium-alumiinium-hüdriid) on kõige põhjalikumalt uuritud kompleksne hüdriidmaterjal vesiniku säilitamiseks (nt NaAlH_4). Erinevalt eelnevalt käsitletud metallhüdriididest on NaAlH_4 dehüdrogeenimine keerukas mitmeastmeline protsess.

Boorhüdriidid – boorhüdriididel on komplekssete hüdriidide suurim teoreetiline gravimeetriline vesiniku säilitamise maht, kuni 18,5% (wt) eeskätt liitiumboorhüdriidi (LiBH_4) puhul. Samas on neil eelsoodumus väga stabiilsete elementaarsete hüdriidide (näiteks LiH) tekkimiseks boorhüdriidide dehüdrogeenimisel, vähendades kasutamiskõlblikku säilitamismahtu

Amiidid (karboksüülhapete funktsionaalderivaadid, kus -OH rühma asemel on aminorühm) – nagu eelpool kirjeldatud RHC-id, koosnevad ka amiidipõhised nn säilitussüsteemid kahe ühendi segust, näiteks on seni paljulubavaim variant LiNH_2 segu MgH_2 -ga. Segu, mis koosneb 2,0 LiNH_2 - 1.1 MgH_2 - 0,1 LiBH_4 koos ZrCoH_3 võib pöördumatult säilitada vesinikku 4,5-5,2% (wt) ulatuses, kusjuures dehüdrogeenimine toimub 1 baari ja 150°C juures ja hüdrokeenimine 150°C ja 70 baari juures ning võib saavutada mahuliseks vesiniku säilitustiheduseks kuni 54 kg/m^3 .

- Keemilised hüdriidid – nagu metallhüdriidid nii on ka keemilised hüdriidid keemiliselt sidestatud vesinikuga. Kuna keemilised hüdriidid koosnevad kergematest elementidest on nende omadused metallhüdriididest radikaalselt erinevad. Kõige olulisem erinevus on ehk see, et keemilised hüdriidid on üldjuhul vedelikud normaalsetes tingimustes lihtsustades seeläbi nende transportimist ja ladustamist ning soojuse- ja massi ülekandmist dehüdrogeenimise ja hüdrokeenimise protsessi ajal. Mitmed vesiniku salvestamiseks kasutatavad keemilised hüdriidid nagu metanool, ammoniaak ja sipelghape on tavaliselt looduslikust gaasist sünteesitud kemikaalid. [16]

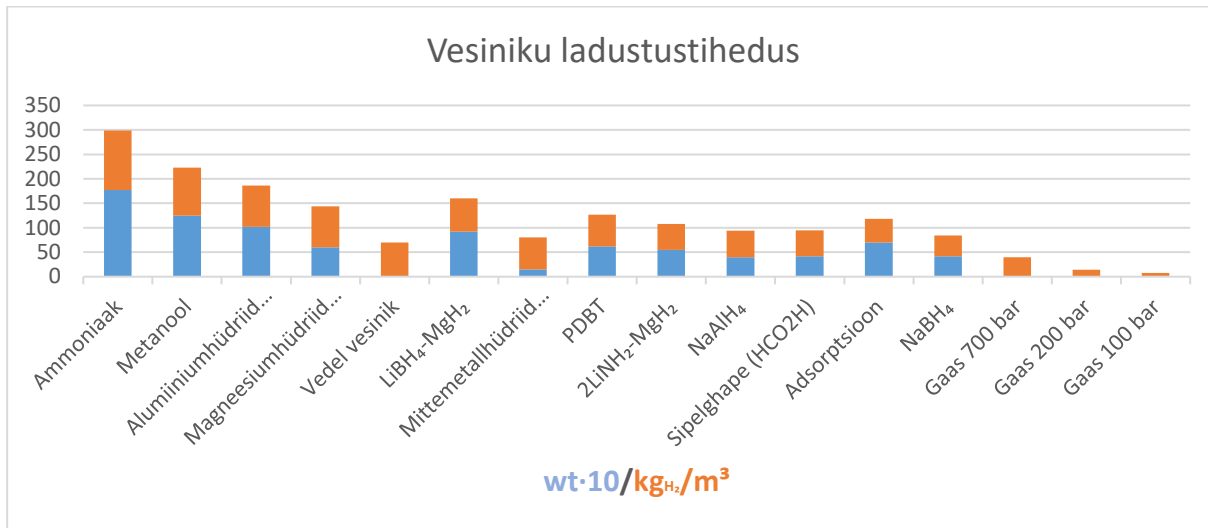
- Metanool (CH_3OH) on alkohol, mille gravimeetiline ja mahuline vesiniku talletusvõimsus on vastavalt 12,5% (wt) ja 99 kg/m^3 . Kõige levinuim viis metanooli tootmiseks on süsihappegaasi hüdrogeenimine. Vesiniku vabanemist metanoolist võib realiseerida mitmel viisil: aurureformatsiooni käigus, veega reageerimisel, hapnikuga osalise oksüdatsiooni teel või metanooli termolüüsi kaudu.
- Ammoniaak (NH_3) on mitmes mõttes sobilik vesiniku salvestamiseks – tal on väga suur vesiniku talletamise tihedus, ligi 17,7% (wt) gravimeetriselt ja 123 kg/m^3 mahu järgi. Lisaks on elektrolüüsil põhineva ammoniaagi süntees tuntud protsess.
- Sipelghape ehk metaanhape – seni vaadeldud keemiliste hüdriidide hulgas on sipelghappel (HCO_2H) madalaim vesiniku säilitamisvõimsus, 4,4% (wt) gravimeetriselt ja 53 kg/m^3 mahuliselt, kuid tema oluline eelis ammoniaagi ja metanooli ees on see, et tema dehüdrogeenimist saab teha väga lihtsates tingimustes, mõnel juhul isegi toatemperatuuril.

Praegu domineeriv sipelghappe tootmisprotsess põhineb metüülformiaadi hüdroolüüsil, kuid suur kogus sipelghapet toodetakse ka äädikhappe tootmise kõrvalproduktina. Katalüsaatorite osas on selle protsessi jaoks saadaval lai valik väga aktiivseid homogeeniseid katalüsaatoreid kuigi kõige efektiivsemad on väärismetallide kasutamise tõttu suhteliselt kallid.

- Vedel orgaaniline vesinik – vedelaid orgaanilise vesiniku kandjaid (LOHC) iseloomustab pöörduv dehüdrogeenimine. Pange tähele, et kuigi metanool ja sipelghape on nii orgaanilised kui ka vedelad, ei ole need käesoleva määratluse kohaselt LOHC-id, kuna nende dehüdrogeenimise tulemuseks on ainult gaasilised ained.

Kõige paremini uuritud LOHC-id on metüülsükloheksaan ja tolueen (MCH-TOL), dibensüültolueen ja perhüdro-dibensüültolueen (DBT-PDBT) ning N-etüülkarbasool ja dodekahüdro-N - etüülkarbasool (NEC-DNEC). Kõik need ühendid on dehüdrogeenitud kujul aromaatsed ning osaliselt sellest tulenevalt on nende gravimeetiline vesiniku säilitustihedus vaid 6% (wt) ning mahuline $47\text{-}64 \text{ kg/m}^3$. [16]

Ladustustihedus – kuigi vesiniku suur salvestustihedus on vesiniku hoiustamiseks sisuliselt alati kasulik, on selle suhteline tähtsus võrreldes teiste teguritega sõltuvalt vesiniku hoiustamisest erinev. Vesiniku salvestustihedus peamiselt kompenseerib investeerimiskulusid; mahuline vesiniku salvestustihedus määrab salvestuse suuruse ning gravimeetiline vesiniku salvestustihedus näitab, kui palju on vesinikku massi kohta võimalik ladustada. Vaadeldud mahulised ja gravimeetriselised vesiniku salvestustihedused on ära toodud allpool esitatud joonisel. [16]



Joonis 7.3 Mahuline (kg/m³, sinine) ja gravimeetiline (wt%*10, oranž) vesiniku ladustustihedus vaadeldavate tehnoloogiate puhul [16]

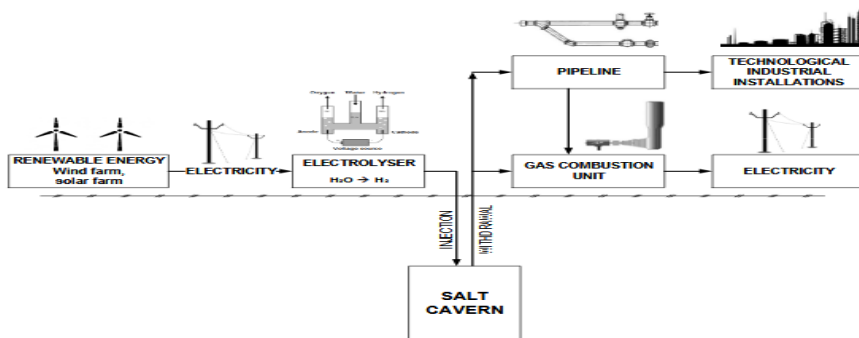
Märkus: Metallhüdriidide puhul näitavad graafikus esitatud väärtused vesiniku säilitustihedust, mis on praktikas saavutatud.

Nagu näha, on gaasilise vesiniku ladustamisel väikseim mahuline vesiniku salvestustihedus, isegi kui rõhk on kuni 700 baari. Kõrgeimad säilitustihedused saavutatakse metanooli ja ammoniaagiga, millel koos MgH₂ ja AlH₃ on suurimad mahulised säilitustihedused. Üldine suundumus on, et suurem mahuline säilitustihedus on korrelatsioonis suurema gravimeetrilise säilitustihedusega. Selle reegli märkimisväärne erand on AB₂-tüüpi intermetalne hüdriid, millel on väga madal gravimeetiline vesiniku talletustihedus.

Vesiniku säilitamise energianõudlus – et hakata hindama vesinikuhoidla tegevuskulusi, tuleb kõigepealt arvesse võtta erinevate vesiniku säilitamise ja keemiliste protsesside energia vajadust. Esimese kolme arutatud ladustamisvõimaluse, surugaasi, vedela vesiniku ja adsorptsiooni puhul on selge, et põhiline osa tegevuskuludest on seotud vajaliku mehaanilise energiaga. Vesiniku eraldamine näiteks metalli- ja keemilistest hüdriididest vajab märkimisväärset kogust energiat ja seda eeskätt just soojuse kujul. Lisaks tuleb eraldatav vesinik ka puhastada, mis nõuab samuti palju energiat. [16]

- **Vesiniku hoiustamine soolakaevandustesse**

Vesinikku peetakse tavaliselt metaaniga sarnaseks gaasiks. Seetõttu on enamik vesiniku ülekandetorustike tehnoloogilisi nõudeid identsed maagaasijuhtmete omadega, kus on tehtud teatavaid muudatusi seoses ohutuse, infrastruktuuri ja materjalidega. Vesinik edastatakse erinevate läbimõõtude ja pikkustega torujuhtmete kaudu sõltuvalt vesiniku kasutamise viisist ja tingimustest. Gaasijuhtmeülekanne on üks odavaimaid meetodeid suurte vesiniku koguste transportimiseks. Järgnevalt toon üheks näiteks välja skeemi energia salvestamisest soolakaevandustes:



Joonis. 7.4 Vesiniku ladustamise skeem soolakaevandustesse [13]

- *Praktilised vesiniku hoiustamise võimalused tänapäeval: (Siinkohal on tsiteeritud professor Enn Lusti).* [7]
 - Odavaim viis on säilitada kuni 800 bar rõhu all (kokkusurumiseks kulub 10-12 % vesinikus olevast energiast);
 - Veeldamine on väga kallis, kuna veeldub alles -253 °C juures (energiakulu 29-31% veeldatud vesiniku energiast);
 - Kõige ohutuim ja odavaim viis on säilitada metallhüdriididena või adsorbeerituna poorses süsinikus ja muus poorses materjalis;
 - Metallhüdriidide ja poorsete salvestite arendustegevus toimub ka Tartu Ülikoolis [8]

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 sõiduautos	statsionaarne/ teisaldatav/ kaasaskantav salvesti

Joonis 7.5 Vesiniku hoiustamise võimalused tänapäeval [7]

Tabel 7.1 Näide neljast vesiniku salvestamise üksusest [17]

Localisation	Clemens Dome (US)	Moss Bluff (US)	Spindletop (US)	Teeside (UK)
Operator	Conoco Philips	Praxair	Air Liquide	Sabir
Start	1983	2007	2014	1972
Volume (10 ³ m ³)	580	566	>580	3*70
Pressure (bar)	70-135	55-152	Confidential	45
Energy (GWh)	92	120	>120	25

- Siinkohal toon välja ühe artikli kokkuvõtte:

Mõni aasta tagasi (2017) avati Texas, Beaumontis, maailma mahukaim vesiniku maa-alune ladustamisüksus kavernites – 70 m läbimõõduga ja 1500 m sügav rajatis. Mainitud hoidla on võimeline mahutama piisavalt vesinikku, et varundada 30. päeva jooksul suuremahulist aurumetaani reformaatorit (SMR).

See teeb sellest maailma suurima vesinikuhooldla ning parandab Air Liquide'i tarnimisvõimalusi Pärsia lahe rannikul, pakkudes klientidele paindlikkust ja vesinikuga varustamise lahendusi, Pärsia lahe ranniku torujuhtmesüsteemi kaudu.

"Air Liquide'i investeeringud maailma suurimasse vesinikuhooldlasse aitavad kaasa USA ranniku rafineerimis- ja naftakeemiatoodete turgude tugevuse tõstmisele ning suurendavad nõudlust vesiniku järele," väitis Michael Graff, Air Liquide'i kontserni juhatuse liige ja asepresident, ja lisas: "See ainulaadne hoidla võimaldab meil pakkuda klientidele veelgi suuremat kindlustunnet uuenduslike lahenduste abil." Samas, ei ole tegemist Air Liquide'i ainsa maa-aluse gaasihoidlaga. See uus vesinikuhooldla järgneb Air Liquide'i esimesele puhta heeliumi hoidla kasutuselevõtmisele Saksamaal 2016. aasta juulis.

Ennem seda oli üks maailma mahukamaid vesinikuhooldlaid: Cleveron Philips Clemens Terminal (samuti Texas), mis on ladustanud vesinikku maa alla alates 1980. aastatest vanas soolakaevanduses. See rajatis asetses allpool maapinda 850 m, oli silindrilise kujuga ning läbimõõduga 49 m ja kõrgusega 300 m ja võimalik ladustusmaht $30.2 \times 10^6 \text{ m}^3$ ehk 2520 tonni. [31]

8. SÜSINIKDIOKSIIDI TÖÖTLEMINE P2G PROTSESSI JAOKS

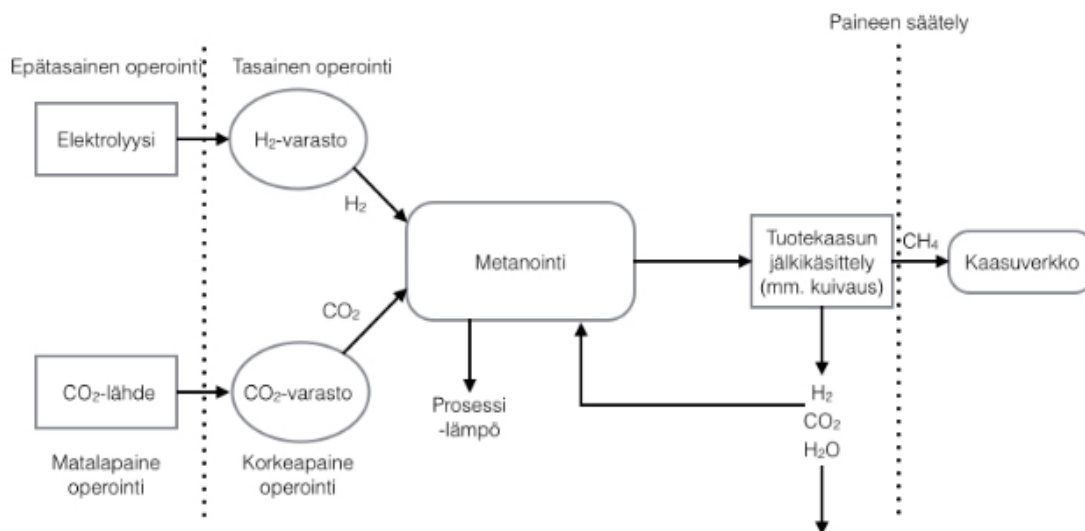
Power-to-Gas (P2G) tähendab elektrienergia muundamist gaasiks. Kõne all on kontseptsioon, kus taastuvenergiat ladustatakse gaasis keemilise energiana. Selles protsessis toodetav gaas on kas vesinik või metaan. Power-to-Gas kontseptsioonis kasutatakse metaanimise lähteainena vesinikku ja süsihappegaasi. Vesinikku toodetakse kütuseelementidega ja süsihappegaasi saadakse protsessi käigus elektrijaamadest. *Süsihappegaasi ammutamine elektrijaamadest on üsna uus nähtus.*

Süsinikdioksiidi kogumise etapid - kõigepealt tehakse läbi metaanimise protsess ja selgitatakse välja, milline hulk CO₂ on vajalik ning milline peab olema süsihappegaasi kvaliteet. Seejärel toimub gaasi transportimise ja ladustamise protsess.

- Metaanimine P2G protsessi osana

Power-to-Gas protsessis vesiniku tootmine on ebaregulaarne ja sõltub taastuva energiaallika toodangust. Kuid keemilise metaanimise protsessis ei saa läbi viia korduvaid protsessi katkestamisi ja käivitamisi. Seetõttu on vajalikud ajutised hoidlad vesiniku ja CO₂ tarbeks, sõltudes gaasi tootmise määrast.. Siinkohal tarvitatakse süsihappegaasi lähteainena, enamalt on kasutatud süsinikmonooksiidi.

Allpool on toodud skeem P2G metaanimise protsessil vajaminevatest komponentidest (joonis 8.1), kui süsihappegaasist ja vesinikust toodetakse metaani. Pärast metaanimist töödeldakse tootegaasi nii, et sealt võetakse ära kõik peale metaani, mis sisestatakse maagaasivõrku. Vesinik ja süsihappegaas taaskasutatakse, kuid vesi eemaldatakse lõplikult. [18]



Joonis 8.1 P2G protsessis metaanimise põhimõtteskeem [18]

Lähteained vesinik ja süsihappegaas tuleb allutada vajalikule protsessi rõhule. Elektrolüüs toimub sageli kõrgemal rõhul, samal ajal kui süsihappegaas on tavaliselt ümbritseva keskkonna rõhul.

P2G protsessis osalevate metaanimise jaamade suurus ja töökoormus võivad väga palju varieeruda. Metaanimisjaam tuleb kujundada nii, et see oleks hõlpsasti suuremaks skaleeritav, töötab paindliku koormusega ja võib olla pikalt ooteseisundis. Majandusliku tasuvuse parandamine on üks selle protsessi arengu olulisemaid eesmärke. Seda saab tõsta näiteks reaktsioonis vabanenud soojust kasutades, katalüsaatorite kasutamise tööea suurendamisega ning suurendades metaanimisjaama töötundide arvu aastas.

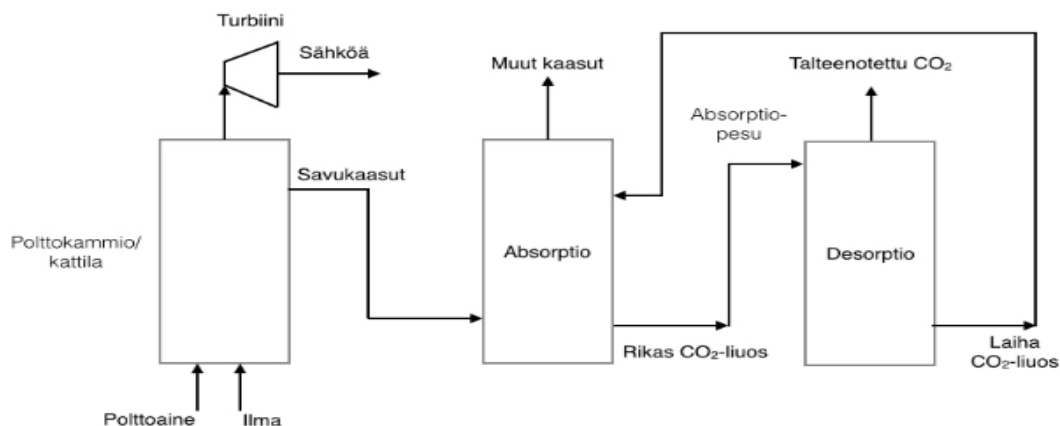
- *P2G protsessis eralduva jääksoojuse kasutamine*

P2G protsessi kulusid saab vähendada, kasutades jääksoojust. Eesmärk on kasutada süsinikdioksiidi kogumisel metaniseerimisest üle jäänud soojust. Protsesside tõhusust on võimalik parandada CO₂ jahutusvajaduse vähendamisega. Elektrolüüsist taastuvat energiat saab kaugkütteks kasutada tänu selle madalale temperatuurile (60-80°C). Metaanimisel tekkivat reaktsioonisoost saab kasutada aurutoiteprotsessis. Metaanimise protsessi vahejahutamisel tekkinud aurud (kas 65 baari, 400°C või 120 baari, 324,6°C) sisaldavad palju rohkem energiat, kui on vaja süsiniku sidumiseks (2 baari, 120,3°C). Selle tulemusena saab protsessist saadud auru kasutada turbiinides energia tootmiseks.

- *Süsinikdioksiidi kogumine*

Süsinikdioksiidi kogumisel on kolm põhilist lähenemisviisi – põletamiseelne süsinikdioksiidi kogumine (pre-combustion), põletusjärgne kogumine (post-combustion) ja hapnikupõletus (oxy-combustion). Erinevate meetoditega saadud süsinikdioksiidi koguste puhtus on erinev, mis mõjutab hiljem vajalike süsinikdioksiidi ülekandmise ja töötlemisviiside valikut. Süsinikdioksiidi kogumisjärgne kvaliteet on esitatud tabelis 8.1. Metaanimise puhul on tähtis ennekoike väävelvesiniku kogus.

Põletusjärgne süsinikdioksiidi kogumine (joonis 8.2) on meetoditest kõige lihtsam, asetledes kohe elektri jaama järgselt. Süsinikdioksiidi võetakse suitsugaasidest mis sisaldavad põhiosas lämmastikku, süsinikdioksiidi ja veeauru, ning väikese koguse muid keemilisi ühendeid. Suitsugaasidest eemaldatakse esmalt saasteained, mille järel võetakse süsihappegaas taaskasutusse erinevate meetoditega, millest enim levinuim on adsorptsioon. Adsorptsiooniga seob lahus süsihappegaasi endasse ja seejärel lahus annab teises tsisternis toodetud soojuse mõju üle süsihappegaasile, mis on seejärel väga puhas. [18]



Joonis 8.2 Põletusjärgne süsinikdioksiidi kogumine [18]

Süsinikdioksiid eraldatakse tavaliselt absorptsioonlahusega. Enne süsihappegaasi neeldumist tõstetakse gaasi rõhku ja jahutatakse 40–60 °C kraadini. Gaasi jahutatakse, sest süsihappegaas lahustub paremini, kui temperatuur on madalam. Gaas juhitakse läbi suure neeldumistorni, kus see on kontaktis absorptsioonlahusega (vee ja amiini lahus). Süsihappegaasi neeldunud lahus juhitakse teise torni, kus lahus soojendatakse. See soojendamine eraldab süsihappegaasist amiini. Nüüd saab süsihappegaasi viia soovitud rõhule ja temperatuurile. Amiini taaskasutatakse absorptsioonitornis. See taastootmisest saadud süsihappegaas on küllaltki puhas. Lämmastiku- ja väevliühendid tuleks eemaldada enne süsinikdioksiidi kogumist kuna need põhjustavad protsessis häireid. [18]

Tabel 8.1 Tüüpiline süsinikdioksiidi koostis [18]

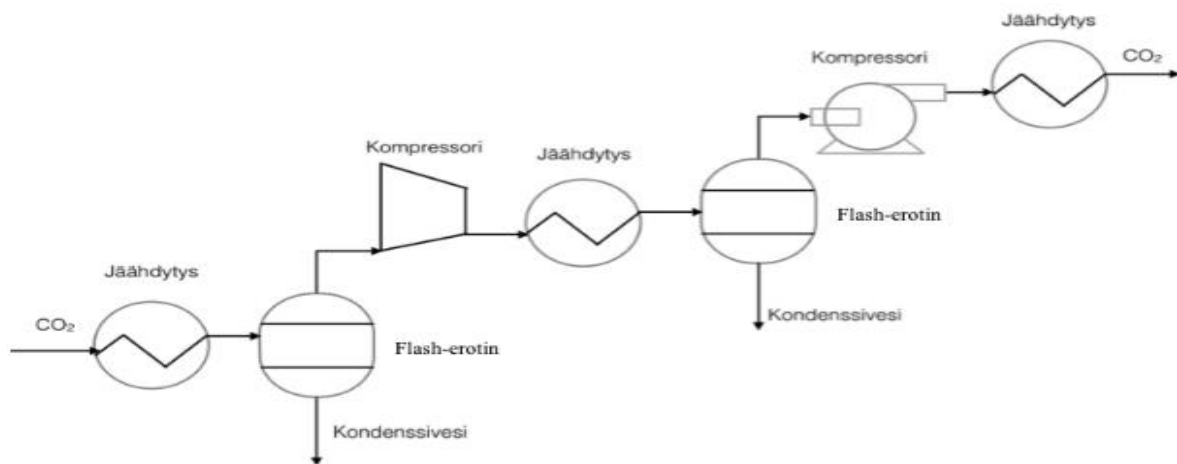
Komponendid	Süsinikdioksiidi kogumine enne põletamise protsessi	Süsinikdioksiidi kogumine enne põletamise protsessi	Hapnik-põletamine
N ₂	0,20%	0,18%	2,00%
O ₂	jäljed	100 ppmv	1,20%
Ar	1,00%	20 ppmv	0,80%
CO	0,13%	10 ppmv	jäljed
H ₂	1,00%	jäljed	jäljed
Mitte kondenseeruvad ühendid, kokku	1,20%	0,20%	4,00%
CH ₄	200 ppmv	100 ppmv	-
Nox	11 ppmv	5 ppmv	721 ppmv
Sox	-	0,84 ppmv	1,30%
COS	1,7 ppmv	-	-
H ₂ S	100 ppmv	-	-
Cl	17,5 ppmv	0,85 ppmv	0,14%
Hg	0,000068 ppm	0,000068 ppm	0,0035 ppm
As	0,0033 ppm	0,055 ppm	0,0085 ppm
Se	0,010 ppm	0,017 ppm	0,026 ppm
Tuhk	1,2 ppm	11,5 ppm	75 ppm

- Süsihappegaasi kuivatamine

Süsihappegaasi transpordisüsteemides kasutatakse suure massivoolu ja kõrge rõhuga tsentrifugaalkompressoreid. Süsihappegaasi tuleb protsessi käigus vahejahutada. Vahejahutus parandab efektiivsust ja mõjutab energiatarbimist. Vahejahutuses eemaldatava soojuse kogus suureneb rõhu suurenedes.

Süsinikdioksiid tuleb kuivatada, et vesi kompressoris probleeme ei tekitaks. Samuti on vajalik kuivatamine, et vältida vee jäätumist, hüdraatide teket ja korrosiooni. Vett saab eemaldada süsihappegaasist mitmel viisil. Enim kasutatav viis on eraldada vett flash-eraldajatega, mis põhineb gaasi jahutamisel ja komprimeerimisel. Vee lahustuvus süsihappegaasis väheneb rõhu suurenedes ja temperatuuri langedes. Süsihappegaasist kõrgemat keemispunkti omavad, samuti hästi vees lahustuvad ained eemaldatakse flash-eraldites koos veega.

Joonisel 8.3 on kujutatud flash-eraldi tööprintsip. Süsihappegaasi rõhku tõstetakse kompressoris, seda jahutatakse soojuseraldites ja lõpuks osa veeauru kondenseeritakse ja eraldatakse gaasist. Kui protsess kulgeb edukalt, on vee kontsentratsioon töödeldud süsihappegaasis 400-500 ppm. Seejärel võib veesisaldust süsihappegaasis vähendada veel kas adsorptsiooni või absorptsiooni teel, mille käigus võib vee kontsentratsioon gaasis langeda isegi alla 10 ppm. [18]



Joonis 8.3 Kuivatamine flash-eraldiga – toimub astmeline rõhu tõstmine ja jahutamine. Neid etappe võib olla ka rohkem kui on näidatud joonisel [18]

- Süsinikdioksiidi transport ja ladustamine

Süsihappegaasi transport on üks osa selle kasutamise ahelast. Saadud ja puhastatud süsinikdioksiid tuleb üle kanda sinna kus teda vajatakse. Süsinikdioksiidi transport võib toimuda kas torujuhtmete

kaudu või laevade, rongide või veoautodega, enamasti veeldatud kujul soojusisolatsiooniga tsisternides. Lisaks hõlmab transpordi infrastruktuur vaheladusid ja töötlemisettevõtteid. [18]

Kasutusse minev süsinikdioksiid peab vastama kvaliteedinõuetele ja eelnevalt tuleb otsustada, millised saasteained tuleb enne ahelasse sisestamist eemaldada ja mis võib kõrvaldada ahelasse kuuluvas töötlemisettevõttes. Näiteks torujuhtmest laeva või teistpidi ülekandmisel on vaja vaheladusid, kus on võimalik süsihappegaasi vastavalt vajadusele täiendavalt töödelda. Vahehoidlasse võivad tulla mitmesugused süsinikdioksiidi voolud nii mööda torusid kui ka laevadest.

- Torujuhtmeidpidi transport

Torustikes peab rõhk olema piisavalt suur, et võita hõõrdumise ja staatilise rõhu tekitatud rõhukadu. Tavaliselt kantakse üle süsihappegaasi 80-150 bar rõhu all.

Korrosiooni vältimiseks tuleb süsihappegaasi kuivatada piisavalt palju. Tööstusliku kogemuse põhjal ei tohiks vee hulk ületada 50 ppm, kuigi termodünaamilisest aspektist vaadates ei tekitaks tõenäoliselt ka kümnekordne veekogus suuri probleeme.

- Laevatransport

Laevatranspordiks sobiv temperatuur ja rõhk on ligilähedane süsinikdioksiidi kolmikpunktile ehk umbes rõhuga 7 bar ja temperatuuriga -55°C . Seda peetakse kõige ökonoomsemaks meetodiks. Transpordi ajal soojuse imbumine läbi mahuti viib osa süsihappegaasi keemiseni ja selle kaotamiseni. Laevatranspordi kulud on ca 1 €/t_{CO2} 250 km kohta.

- Hoiustamine

Gaasi hoiustamine nagu ka transportimine on väga sarnane LNG (veeldatud maagaas) juhtumiga ning kasutatakse analoogseid terminale. Konstruksioonis peab olema ühendatud hea rõhuline vastupidavus, soojusisolatsioon ja suur maht. Tehniliselt on parimad võimalused transportimisel silindrilised terasplekist mahutid. Vaja on ka vaheladusid, ladustamine toimuks sellistes vahehoidlates samadel tingimustel nagu laevatranspordi korral ehk umbes rõhul 7 bar ja temperatuuril -55°C . [18]

- Järeldused

Süsinikdioksiidi töötlemist P2G protsessi jaoks ei ole väga palju uuritud. Metaanimine on varem läbi viidud teiste lähteainetega ning elektri jaamade süsinikdioksiidi heitkoguseid ei ole selle hüvanguks kasutatud. Süsihappegaasi töötlemine metaanimise jaoks tähendab sisuliselt selle kuivatamist ning lenduvate gaaside, samuti väävli- ja lämmastikuühendite eemaldamist. Süsihappegaasi kuivatamine on tähtis, et ei tekiks korrosiooni kompressorites. Lenduvad gaasid eemaldatakse samuti, kuna nad suurendavad ülekantava voo mahtu ning mõjutavad rõhku. Väävelvesinik ja vääveldioksiid eemaldatakse protsessi käigus katalüsaatoritena. Tervikuna on süsinikdioksiidi käsitlemiseks vajalik energia ca 140 kWh/t_{CO2}.

Elektrolüüsi, metaanimise ja muude sellega seotud protsesside investeerimiskuludest (1000 €/kW_{el}) elektrolüüsi osakaal on umbes 85%. See tähendaks umbes 100 miljoni euro suurust investeeringut 100 MW_{el} tehasele. Selle suurusega käitis toodab metaani umbes 5000 m³/h ning vajab lähtematerjaliks umbes 6 tonni CO₂/h ja vesinikku 1 t/h.

9. WOBBE INDEKSI TÄHTSUS GAASIDES

Wobbe indeks on gaasiseadmete üks tähtsamaid parameetreid, mida kasutatakse otsustamiseks, kas antud gaasi saab asendada mõne muu kütusega teatud kindlas põletusseadmes etteantud tingimustel. Wobbe indeksit nimetatakse mõnikord ka seetõttu vahetatavuse mõõdupuuks. Teatavasti, põletusseadmest eralduv soojuse hulk sõltub gaasi kütteväärtusest, kuid see sõltub ka põletatud gaasi kogusest ja selle põletamise tingimustest.

Ehk täpsemalt öeldes, kui küttegaasi juhitakse läbi kindla suurusega avause, kindla rõhu juures, on gaasi suhteline massivoolukiirus ligikaudu pöördvõrdeline gaasi spetsiifilise gravitatsiooni ruutjuurega. Wobbe numbrilise kasulikkus on eeskätt see, et põletusseadmes, kus gaasid läbivad kindla suurusega avause, annavad sama Wobbe numbriga gaasid ja gaasiseadmed umbes sama palju soojust.

Wobbe number kannab nime Itaalia insener Goffredo Wobbe järgi, kes avaldas 1926. aastal kirjutise, milles määratles kütusegaasi „kvaliteedi“ näitaja, ideega, et sama kvaliteediga kütused oleksid omavahel asendatavad.

Seega, gaasi põletamisel saadav soojus on otseselt proportsionaalne selle gaasi kütteväärtusega, samuti rõhk ja temperatuur on olulised, kuna need mõjutavad kogu selles mahus olevaid molekule.

Wobbe indeksi arvutusvalem:

$$\frac{\text{aine ülemine kütteväärtus}}{\sqrt{\text{aine erikaal õhuga võrreldes}}}$$

Wobbe indeks on väljendatud tavaliselt mõõtühikutes MJ/Nm³, kuid vahel kasutatakse ka ühikut 1 kcal/Nm³ kohta (239 kcal=1 MJ).

Aga lähtudes võrrandist, siis näiteks tüüpilise maagaasi puhul, mille molaarmass on 17g/mol ja orienteeruv kütteväärtus 40 MJ/Nm³ ning erikaal 0,60 m³/kg, annab tema keskmiseks Wobbe indeksiks 50 MJ/Nm³.

Wobbe indeksi põhjal on rahvusvaheliselt kokku lepitud kolm kütusegaaside vahemikku – rühm 1 hõlmab toodetud gaase, rühm 2 looduslikke gaase ning rühm 3 veeldatud naftagaasi (LPG). Põletusseadmed on tavaliselt ette nähtud töötama ühes nendest kolmest variandist.

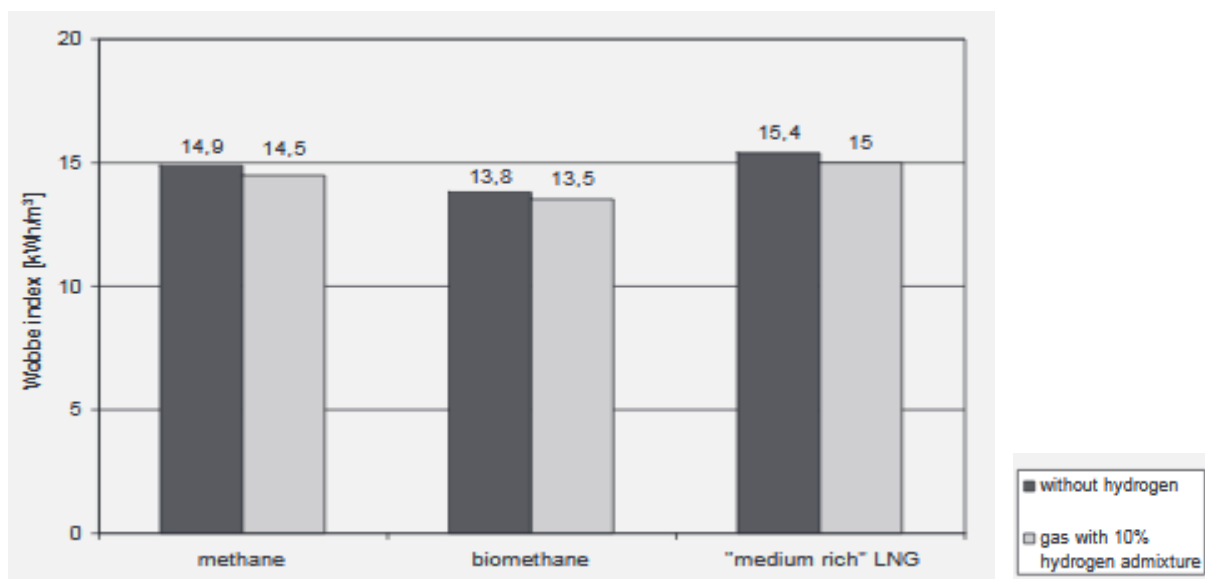
Teadmiseks – katseliselt on kindlaks tehtud, et vesiniku segamisel maagaasiga väheneb veidikene ka Wobbe indeks (10% vesinikku segus langetab Wobbe indeksit umbes 3% võrra). [19]

Tabel 9.1 Wobbe indeksi väärtus olenevalt gaasi liigist [19]

Rühm	Gaasi liik	Wobbe indeksi vahemik (MJ/Nm ³)
1	majapidamisgaas/süntheetiline gaas	22.5 – 30.0
2 L	maagaas	39.0 – 45.0
2 H		45.5 – 55.0
3	LPG	73.5 – 87.5

Järeldus: joonisel 9.1 on kujutatud puhta metaani ning biometaani (CH₄=96%; CO₂ =4%) ja keskmise rikastusastmega veeldatud maagaasi Wobbe indeksid. Siinkohal on tegemist alati mahu protsendiga.

Nagu selgub, siis Wobbe`i indeksi vahemik on 13,8-15,4 kWh/m³ vesinikuta gaaside puhul ja 13,5-15,0 kWh/m³, kui segus on 10% vesinikku (Wobbe indeksi võrdlustemperatuur 0°C ja rõhk 1,0 bar). On ilmne, et sõltumata gaasist on 10% vesiniku lisamise põhjustatud mõjud marginaarsed. Kui aga vaatame näiteks biometaani, võivad mitmed spetsifikatsioonid keelata vesiniku lisamist segusse, sest biometaanil on juba niigi madal Wobbe indeks.

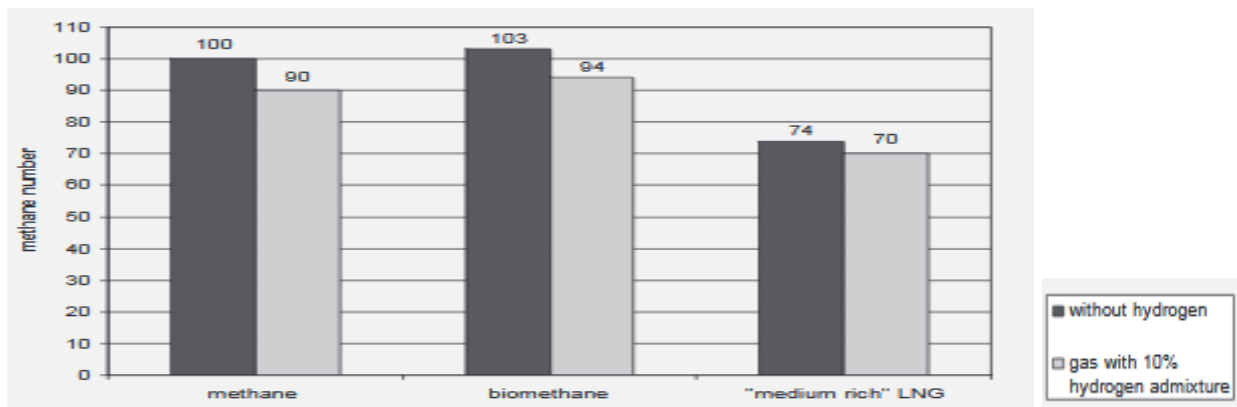


Joonis 9.1 Wobbe indeks erinevates gaasides kas ilma või 10% vesinikku sisaldades [20]

o Metaanarv

Metaanarv kirjeldab sisepõlemismootorites kütusegaaside käitumist ning sõltub paljuski konkreetsest gaasi koostisest ja eriti kõrgemate süsivesinike ja vesiniku kogusest kütusegaasis. Puhta metaani metaanarv on 100, puhta vesiniku puhul on see 0 ja veeldatud maagaasi korral 65–70.

Joonisel 9.2 on esitatud metaani, biometaani ja keskmise rikastusega LNG metaanarv. Seda võrreldakse juhtumiga, kui nendes gaasides on 10% vesinikku. Jällegi võib täheldada, et vesiniku kontsentratsiooni suurenedes segu metaanarv väheneb. Seega, kui nt LNG metaanarv on juba niigi suhteliselt madal võib 10% vesiniku lisamine põhjustada tehnilisi probleeme. [20]

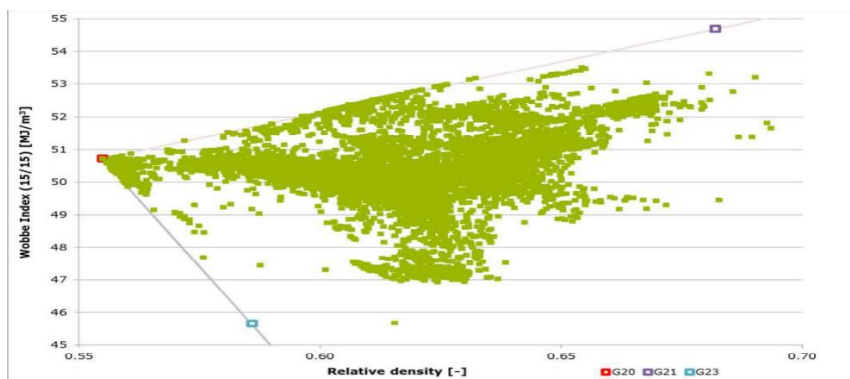


Joonis 9.2 Metaanarv erinevates gaasides, kas ilma või 10% vesinikku sisaldades [20]

Tabel 9.2 Wobbe indeksi väärtus enim kasutatavate gaaside korral [19;30]

Gaasi nimetus	Wobbe indeks; MJ/ Nm ³
vesinik	48,23
metaan	53.28
etaan	68.19
etüleen	63,82
maagaas	53,72
propaan	81.07
propüleen	77.04
n-butaan	92,32
iso-butaan	91.96
propüleen	77.04
butüleen-1	88.46
LPG	86,64
atsetüleen	61,32
vingugaas	12,80

- Üks tähtsamaid kriteeriume on ka gaasi suhteline tihedus. Järgnevalt toon välja Wobbe indeksi sõltuvuse suure rõhu all töötavate maagaasi torujuhtmete korral (kasutatud on Euroopa erinevate gaasiedastajate andmeid 2016. aastal).

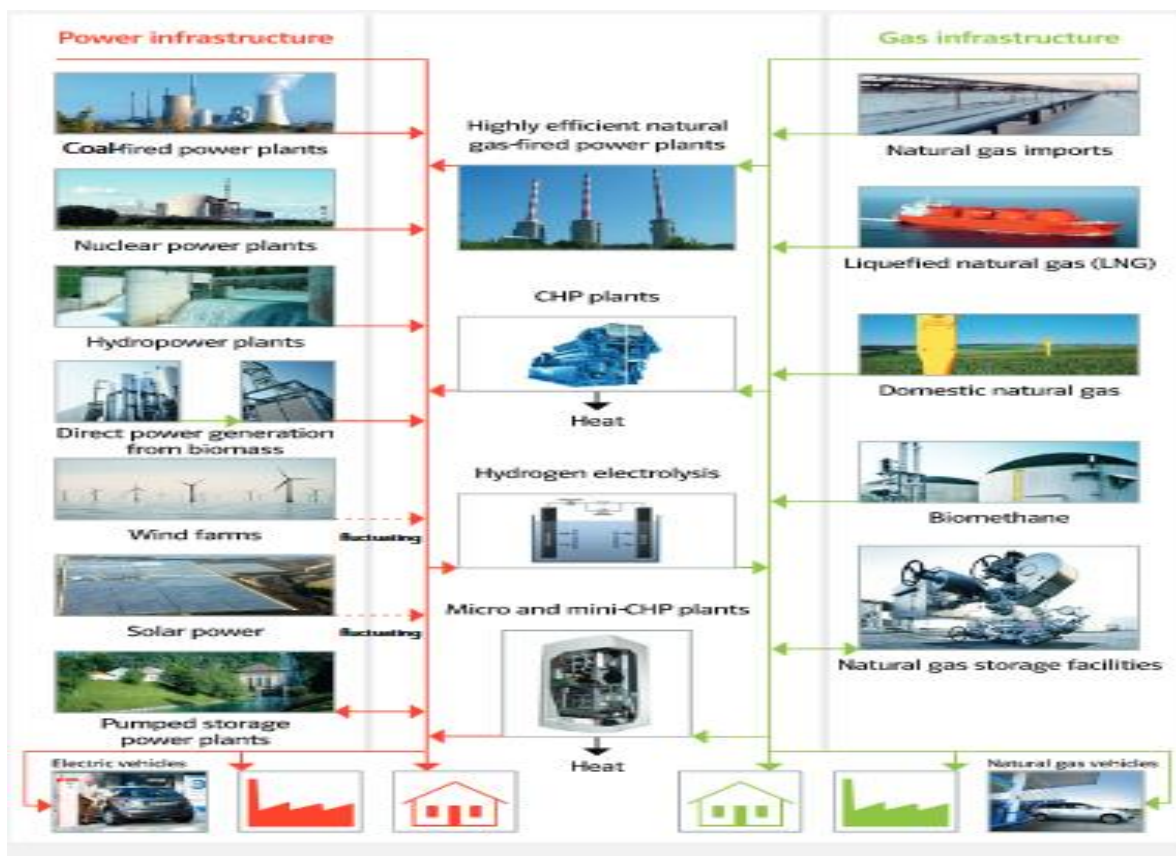


Järeldus: jooniselt on selgelt näha piirkond, kus Wobbe indeks (48-52 MJ/Nm³) on kõige stabiilsem; see on nii, kui maagaasi suhteline tihedus on piirides 0,60-0,65; G20, G21, G23 on testgaasid.

Joonis 9.3 Wobbe indeksi sõltuvus maagaasi suhtelisest tihedusest [21]

10. VESINIKU/MAAGAASI SEGUDE RAKENDUS ERINEVATELE LÕPPKASUTUSSEKTORITELE

Järgnevalt toon välja maagaasi/vesiniku rakenduse erinevate tööstussektorite korral.

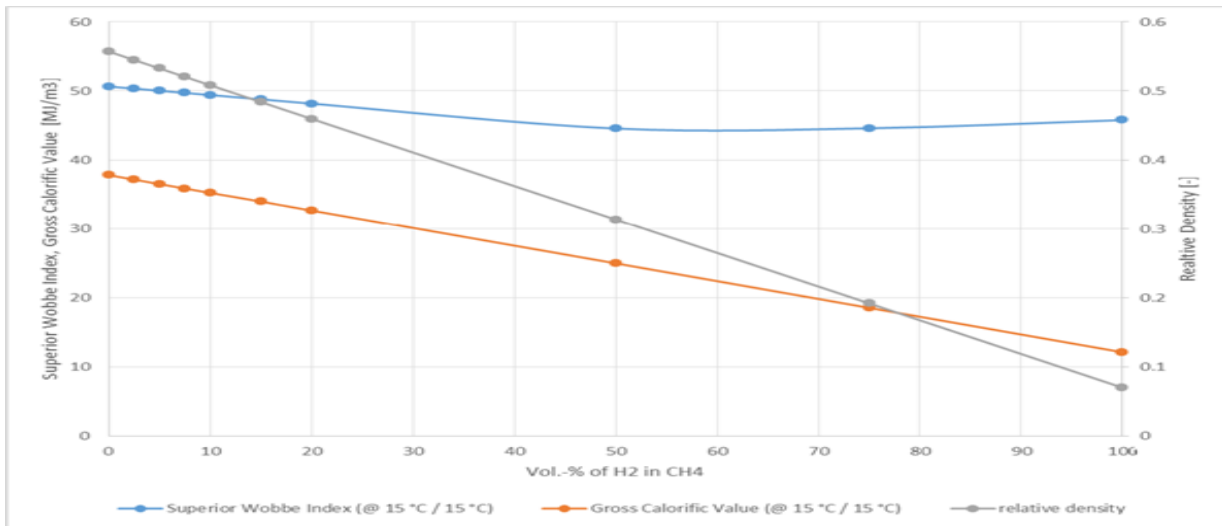


Joonis 10.1 Energia - ja gaasiinfrastruktuuride sidusus [20]

Üldiselt on kokku lepitud, et maagaasisegusid, millel on kuni 10 % mahust vesinikku, võib kasutada ilma oluliste probleemideta traditsioonilistes maagaasivõrkudes, välja arvatud mõned rakendused, näiteks gaasiturbiinid. Loomulikult tuleb igale projektile eraldi teha vastav analüüs. Paljud maagaasi kasutamise rakendused saavad oluliste probleemideta kasutada vesiniku ja maagaasi segusid. Tänapäevased kodumasinad on reguleeritud töötamiseks vastavalt gaasiseadme sertifikaatsioonile. [20]

On tähtis teada, kuidas vesiniku lisamine maagaasile mõjutab otseselt mitmeid gaasi omadusi: tihedus, neto kütteväärtus (NCV), kütteväärtuse brutoväärtus (GCV), Wobbe indeks, põlemisõhu vajadus, metaanarv...jne. Mõju on erinev sõltuvalt parameetritest. [22]

Nagu selgub allolevast jooniselt on vesiniku kontsentratsiooni mõju maagaasi suhtelisele tihedusele ja keskmisele kütteväärtusele (GCV) suhteliselt suur, kuid Wobbe indeksile märgatavalt väiksem.



Joonis 10.2 Vesiniku sisalduse mõju metaan/vesiniku segu gaasikvaliteedi mõningatele omadustele [22]

Majapidamiste puhul on tähtsaim Wobbe indeks, samas kui tööstusprotsesside puhul on see tavaliselt kas Wobbe indeks, NCV või mittepõlevate elementide koostis. Mootorite puhul on olulisteks parameetriteks neto kütteväärtus (NCV) ja metaaninumber, samas kui gaasiturbiinide puhul on huvipakkuv gaasi temperatuuri arvestav muudetud Wobbe indeks.

Nende omaduste kõikumine ei ole alati tingitud üksnes vesiniku kontsentratsioonist, vaid sõltuvad ka konkreetse maagaasi omadustest ja elementaarkoostisest. Seega on tähtis teada rakendust milleks konkreetset gaasi kasutatakse.

- Vesiniku/maagaasisegude mõju erinevatele tarbijatele
 - Elamud ja kaubandusettevõtted

Majapidamissektoris ei ole gaasiseadmed liiga tundlikud, sest nende seadmete nõuded ei ole nii keerulised kui teistes sektorites näiteks tööstuses või elektri tootmises. Euroopa mitmed teadusprojektid näitavad, et paljusid kodumasinaid saab ohutult käitada vesiniku/maagaasi seguga.

Tööstusprotsessid - tööstuses kasutatakse maagaasi, kas keemiliste protsesside lähteainena (nt vesiniku või ammoniaagi tootmine) või kütusena, mis tagab protsessisoojuse paljudes tootmisprotsessides. Tööstusprotsesside käitamise nõuded on sageli väga keerulised oma tõhususe, tootekvaliteedi ja heitega seotud eeskirjade täitmise osas, nt lämmastikoksiidide (NOx) puhul.

Turul on olemas tehnoloogiad, mis leevendavad gaasikvaliteedi kõikumiste mõju tööstuslikele rakendustele (nt Wobbelis/Indelis seadmed). Hiljutised teadusprojektid näitavad, et märkimisväärses koguses vesiniku mõju maagaasis tööstuslikele põlemisprotsessidele on võimalik ning see ei vähenda tõhususe, soojusülekanne ja NOx heitkoguseid, kui kasutatakse asjakohaseid mõõtmis- ja kontrolltehnoloogiaid. [22]

- Gaasimootorid – vesiniku segu maagaasis põhimõtteliselt toob kaasa kütuse nõ pekslemise. Mootori nn koputamist ei põhjusta aga üksnes kütuse omadused, vaid ka mootori disain ja häälestamine. Väikese osa vesiniku puhul maagaasis (alla 5%) selgub, et vesinik toimib katalüsaatorina, mis suurendab leegi stabiilsust ja põlemise tõhusust.
- Gaasiturbiinid – võivad olla kõige tundlikumad muutuvates kogustes vesiniku suhtes maagaasis, kuna kaasaegsete elektrijaamade gaasiturbiinide korral on neid veel vähe katsetatud. Põhimõtteliselt saab gaasiturbiine projekteerida nii, et nad töötaks peaaegu igasuguse kütusega, kuid nad on väga tundlikud kütuseomaduste kõikumiste suhtes.
- Vesiniku mõju NO_x heitkogustele

Põhimõtteliselt võib vesiniku suurem kontsentratsioon maagaasis põhjustada reaktsioonitsoonis kõrgemate temperatuuride korral NO_x heite suurenemist. Samas on NO_x moodustumine väga palju sõltuv konkreetsest protsessist ja rakendamisest. Näiteks kaks samamoodi töötavat põletusseadet võivad NO_x-heite osas käituda väga erinevalt.

o *Praktilised soovitused vesinikusegude kasutamiseks*

- Üldiselt on enne vesiniku lisamist maagaasivõrku vaja teha juhtumipõhine analüüs;
- Soovitav on alati järgida tootjate spetsifikatsioone, eriti kui gaasimootorid on võrku ühendatud.

Võttes arvesse, et suur osa maagaasisüsteemist suudab taluda kuni 10 mahuprotsenti vesiniku lisamist, soovitatakse kasutada järgmisi maksimaalseid vesiniku kontsentratsioone:

- 2% - kui on ahelasse ühendatud surumaagaasi täitejaam;
- 5% - kui ei ole ühendatud gaasiturbiine ega gaasimootoreid;
- 10% - kui ei ühendata ahelasse gaasimootoreid, mille vesiniku spetsifikatsioon on seda keelanud.

Nii 5% kui ka 10% vesiniku lisamise puhul tuleb hoolitseda selle eest, et maagaasi/vesiniku segu Wobbe indeks ja metaanarv ei oleks ligilähedased võrgu olemasolevatele piirväärtustele (Wobbe indeksi ja metaanarvu ohutusmarginaalid). Samuti tuleb pidevalt vesiniku lisamist hoolikalt jälgida, et vältida vesiniku kontsentratsiooni järsku suurenemist maagaasis. [22]

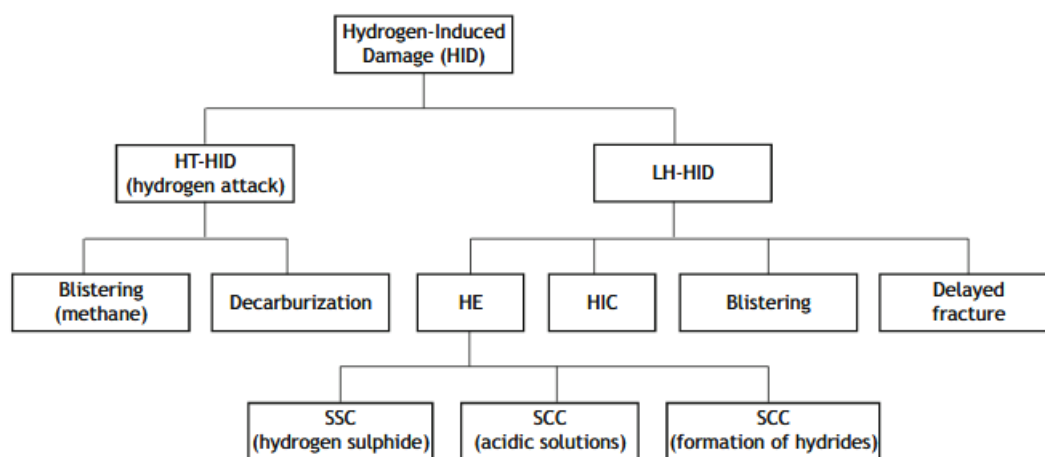
- **Järeldused**

Leegi parem stabiilsus ja põlemise paindlikkus töötingimustes avab tee põlemisprotsessini, millega on võimalik säästa suurt hulka kütust ja tõsta soojusefektiivsust. Mida suurem on liigõhutegur, seda kõrgem peab olema vesiniku tase, et hoida mootori head stabiilsust, kuid suurem vesiniku tase suurendab NO_x kogust heitgaasis. See tähendab, et katalüsaatori järeldused tuleb kohandada küttegaasis oleva vesiniku kogusega. Samuti tuleb märkida, et enamus seadmeid tänapäeval, mis ei olnud kunagi enne ette nähtud töötamiseks maagaasi/vesiniku seguga on tehnoloogiliselt palju vastuvõtlikumaks osutunud, ilma, et see oleks mõjutanud negatiivselt ohutust, tootmistõhusust või toote kvaliteeti ning saasteainete heidet. [22]

11. KORROSION JA MUUD VESINIKUKAHJUSTUSED

- Vesinikukahjustuste klassifikatsioon

Vesinikust põhjustatud kahjustused (HID) võivad esineda kõrgel temperatuuril (HT-HID) või ka madalal temperatuuril (LT-HID). Vesiniku nn rünnak mõjutab teraseid, mis töötavad kõrgel rõhul vesiniku keskkonnas ja temperatuuril mis on tavaliselt üle 400°C. Aatomvesiniku ja metallide koostoime madalal temperatuuril toimub erineval moel. Kui aatomvesinik on metalli sisenenud, siis ta on metalli struktuuriga seotud ja võib tekitada kahjustusi mitmesugustes vormides nagu näiteks HIC (vesiniku põhjustatud pragunemine) või vesiniku nn embrittlement (HE) jne. Allpool ongi näidatud üks viis vesinikukahjustuste liigitamiseks:

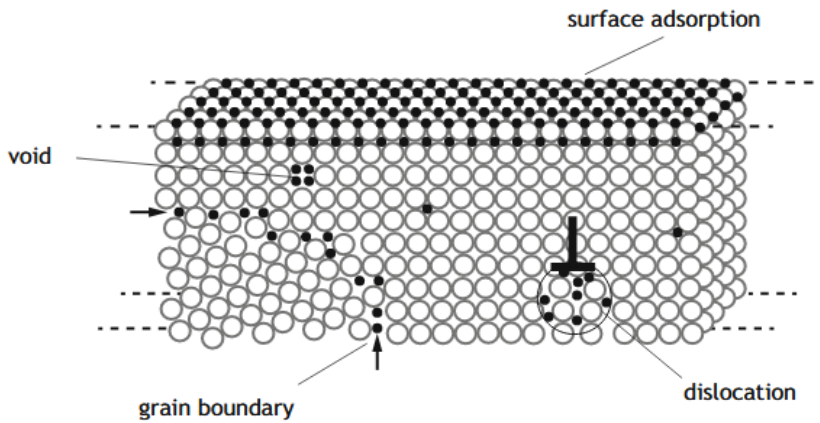


Joonis 11.1 Vesinikust põhjustatud kahjustuste klassifikatsioon [23]

Metallides on ka muid vesiniku poolt esile kutsutud kahjustusnähtusi, nt kui vesinik reageerib hüdrüidi moodustava metalliga; või reageerides süsinikuga, et moodustada metaani. Tüüpilised hüdrüide moodustavad metallid on titaan ja tsirkoonium. Selle juhtumi korral võivad metallihüdrüidid põhjustada metalli struktuuri hapramaks muutumist, mis toob kaasa pragunemise.

Süsinikteraste korral reageerib vesinik kõrgel temperatuuril ($T > 200^\circ\text{C}$) süsinikuühenditega, mis annavad metaani. See nähtus esineb peamiselt süsinikteraste pinnal, põhjustades dekarboniseerumist, mis vähendab märkimisväärselt terase kõvadust, kulumiskindlust, väsimustugevust, löögikindlust, kasutusiga ja muid mehaanilisi omadusi.

Kui see protsess toimub aga metallis seepidist, jääb niiöelda lõksu metaan (nagu vesinik HIC protsessi korral) põhjustades pragusid ja söövitust, (vt joonis 11.2) vähendades seejuures metalli sitkust, väsimuskindlust ja nõ roomavust. Seda tüüpi kahjustusi nimetatakse sageli vesinikurünnakuks HT-HID (vesiniku poolt põhjustatud kahjustusi kõrgtemperatuurilises keskkonnas). [23]



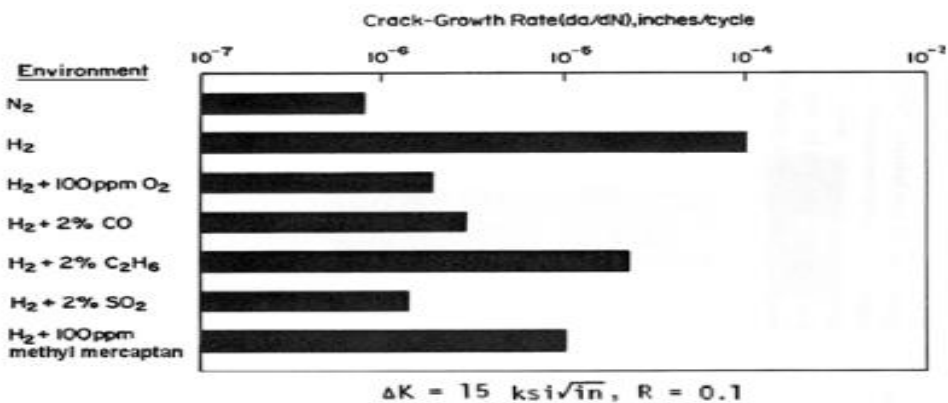
Joonis 11.2 Vesiniku aatomid tungivad metalli struktuurvõresse [23]

Alljärgnevalt on välja toodud vesiniku difusioonitegur erinevates metallides. Siit selgub, et difusioonitegur on suurim rauas (süsinikteras) ja väikseim austeniitse struktuuriga roostevabas terases. Teatavasti difusioon määrab sellisel juhul võime, mis vesiniku molekulil on, et tungida metalli kristallvõresse.

Tabel 11.1 Vesiniku difusioonitegur erinevate materjalide korral toatemperatuuril [23]

Material	D (m ² /s)	Notes
Iron (carbon steel)	2.5×10^{-10}	Hydrogen solubility in the lattice is about 1 ppm
Ferritic stainless steel	10^{-11}	
Austenitic stainless steel	2.15×10^{-16}	Hydrogen solubility in the lattice is about 20 ppm
Martensitic stainless steel	2×10^{-13}	
Duplex stainless steel	10^{-13} to 10^{-14}	Depending on the ferrite/austenite ratio

- Viidi läbi ulatuslik uurimine puhta vesiniku ja vesiniku/maagaasi segu poolt tekitatud defektide kohta (pragunemine, mõranemine jne) API standardile vastavatele terasest torujuhtmetele. *Leiti palju tõendeid selle kohta, et vesiniku puhtusel on oluline roll selles, kas toru materjali tundlikkus suureneb või väheneb.*

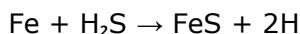


Joonis 11.3 Vesiniku põhjustatud mõrade suurus [24]

Jooniselt 11.3 on näha, et pragude tekkimise suurus on kõige kõrgem puhta vesiniku keskkonnas, veidike väheneb tundlikkus, kui lisada vesinikule paar protsenti etaani, veelgi, kui lisada paar protsenti vingugaasi või hapnikku või isegi vääveldioksiidi.

Vesiniku tekke allikad – metallid on võimelised omastama vesinikku erinevatest allikatest. Kahjustuste eest peetakse vastutavaks pigem aatomvesinikku kui molekulaarvesinikku. Vesiniksulfiidi sisaldavad vedelikud või gaasid võivad muuta rabedaks teatud suure tugevusega teraseid.

Sellisel juhul reageerib vesiniksulfiid terasega aatomvesiniku moodustamiseks järgnevalt:



Kui lahuse PH on üle 8, moodustub metalli pinnale kaitsev rauasulfiidi kile, mis kaitseb terast ja peatab korrosiooni. Aga kui esineb keskkonnas ka tsüaniide siis kaitsekile hävitatakse. Kaitsmata teras korrodeerub kiiresti ja vesinik suurendab kahjustusi. Ainult mõned miljondikosad (ppm) vesiniksulfiidi on piisavad, et põhjustada terase muutumist hapraks ja pragunemist. HSC nähtus on tõsine probleem nafta ümbertöötlemisseadmetes, milliseid kasutatakse vesinikusulfiidi sisaldavate kütuste ladustamiseks ja käitlemiseks. Kokkupuude vesinikgaasiga või kõrge rõhu ja temperatuuri all oleva molekulaarvesinikuga aitab kaasa vesiniku sisenemisele metalli ja põhjustab niimoodi kahjustusi rauasulamites, niklisulamites ja titaansulamites. Vesinikgaas, isegi rõhu all vaid 1atm, on võimeline põhjustama pragunemist terastes.

Vesiniku sattumine metalli põhjustab venitatavuse- ja pindala vähenemist ilma nähtavate defektideta. Sepistatavuse kadu on metalli vesinikusisalduse funktsioon. See kadu on ajutine ja seda saab muuta metalli soojendamise teel. Taastumise kiirus sõltub ajast ja temperatuurist. *Mida kõrgem on temperatuur seda lühem on nõutav ajavahemik. Temperatuur ei tohiks siiski ületada 315°C, kõrge temperatuuriga vesinikurünnaku ohu tõttu (HTHA).*

HSC – metalli vastupanu pingele vesinikukeskkonnas viitab sulami haprale murrule olulise koormuse korral. Süsinikterased, roostevabad terased, niklisulamid ja alumiiniumsulamid on alid HSC-le. Suure tugevusega terase pragunemine vesiniksulfiidi keskkonnas mida nimetatakse ka SSC, on HSC erijuhtum. Metallide pragunemise põhjuseks on staatilised välispinged, ülekandepinged (nt keevitamise tagajärjel).

HE (hydrogen embrittlement) on kahjulik nähtus, mis muudab metalli hapraks. Seda kasutatakse nähtuse kirjeldamiseks, kui väheneb metalli sitkus ja sepiatavus, olenevalt ümbritsevatest tingimustest ja metalli koostisest. Erinevatel metallidel on erinevad HE nähud, mis avalduvad mitmel viisil, alates aeglasest pragunemisest kasvust kuni tõmbetugevuse ja kareduse vähenemiseni. [24]

- HE seoses metalli-hüdriidide moodustumisega

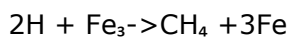
HE negatiivsed nähtused sellistes metallides nagu titaan, volfram, vanaadium, tantaal, niobium, uraan, toorium ja nende sulamid on hüdriidi moodustumise tulemus. Tõmbetugevuse ja löögitugevuse kaod suurenevad oluliselt. Muuseas, vesiniku lahustuvus nendes metallides on 10^3 kuni 10^4 korda suuremad kui nt rauas, vases, niklis ja alumiiniumis, ning suurenevad temperatuuri vähenemisega.

- *Vesiniku söövitus*

Seda tüüpi kahjustused on levinud vähe tugevates karastamata terastes, mis on põhjustatud rõhust, kui moodustub aatomvesinikust molekulaarne vesinik. Vesinikgaasi tekkimine tühimikes või muudes pinnapealsetes defektikohtades võib viia selleni. Söövitusvillid tekitavad pindmisi pragusid. Sisemised vesiniku villid piki terase välispiire võivad põhjustada järk-järgulist metallidetaili pragunemist.

- Kõrgtemperatuuriline vesinikurünnak (HTHA)

Vesinikurünnak on kahjustuse vorm, mis tekib eeskätt süsinikterastel, mis puutuvad kõrgel rõhul oleva gaasiga kokku kõrgetel temperatuuridel pikema aja jooksul. Kahjustused võivad põhjustada pragude ja lõhede teket või sulami tugevuse kadu. See nähtus on tavaline enam kui 200°C juures. Reaktsioon toimub absorbeerunud vesiniku ja raudkarbiidi või süsivesinikke moodustavas lahuses sisalduva süsiniku vahel:



Tekkiv metaan ei lahustu raua kristallvõres ning sisemised gaasisurved viivad pragude või lõhede tekkeni. Terase tugevust ja sepiatavust võivad langetada dekarboriseerumisel tekkivad defektid, mis võivad tekkida nii seesmiselt kui ka pinnakihi. [25]

11.1. Meetmed vesinikukahjustuste vältimiseks

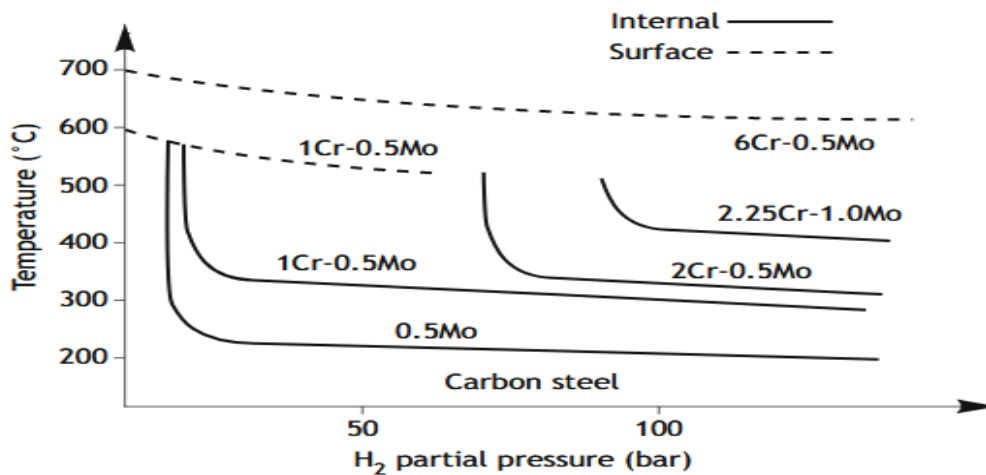
Materjali valik – korrosiooni tekitatud söövituse minimeerimiseks võib kasutada teraseid, mis on keskkonnale keemiliselt vastupidavad või sisaldavad nt niklit.

Mürkide eemaldamine – vesiniku korrosiooni metallis saab oluliselt vähendada, kui vältida nende kokkupuudet fosforit sisaldavate ühenditega ning ka arseeniühenditega. See on probleemiks naftatööstuses.

Katete kasutamine – teraspaakide või mahutite sisemuses olevat vesiniku korrosiooni on võimalik vältida, paigaldades anumale vastupidava vooderdise. Kasutatud on kummist voodrit või terase ja austeniitset roostevaba terasega või nikliga seesmist katet.

Süsiniku sisalduse jälgimine – terased, mis sisaldavad 1–2,25%Cr ja 0,5%Mo, on kõrgetel temperatuuridel vesiniku keskkonnas kasutamiseks head, sest karbiidi moodustavad elemendid, nagu kroom ja molübdeen, suurendavad terase vastupanuvõimet vesinikurünnakule. Seega tuleks terase süsinikusisaldust hoida võimalikult madalal, sest liiga suur süsiniku sisaldus vähendab terase vastupanuvõimet vesinikurünnakule. Roostevabad terased, eriti austeniitsed roostevabad terased on vesinikurünnaku suhtes peaaegu immuunsed. [25]

Nelsoni kõverate kasutamine – erinevate teraste tööpiirid kõrgtemperatuurilises ja kõrgsurve-vesinikukeskkonnas saab määrata nn Nelsoni kõveralt. Need kõverad on välja töötatud pikaajaliste rafineerimistehaste kogemustest tulenevate andmete põhjal. Allpool toodud joonisel on näidatud Nelsoni kõvera näide.



Joonis 11.4 Nelsoni kõver erinevate terasesulamite süsinikusalduse puhul [23]

11.2. Vesinikukahjustuste modelleerimine

Terasest õige ülekandedorustiku valikut ja sobivaid tööparameetreid aitab teostada H₂ kompass.

Vesiniku kahjustused võivad toimuda mitmete erinevate protsesside kaudu (nn kompassi kohaselt):

HB – vesiniku põhjustatud söövitamine (hydrogen blistering);

HIC – vesiniku põhjustatud mõranemine (hydrogen-induced cracking);

SOHIC – vesiniku põhjustatud mõranemine just pingest (stress-oriented hydrogen-induced cracking);

SWC - astmeline mõranemine (steppwise cracking);

HE – vesiniku aatomite eraldumise tõttu põhjustatud metalli habranemine (hydrogen embrittlement)

HSC – metalli lagunemine tänu pingele vesiniku keskkonnas (hydrogen stress-cracking);

SSC – sulfiididest tingitud pingete tõttu pragunemine (sulfide stress-cracking);

SZC – suure piirkonna pragunemine (soft zone cracking).

H₂ kompass on ainus seade ja OS-i sõltumatu tarkvaratööriist, mida saab edukalt kasutada mitmesuguste vesinikukahjustuste (HB, HIC, SOHIC, SWC, HE, HSC, SZC, SSC), samuti kõrge temperatuuriga kahjustuse (HTHA) modelleerimiseks ja prognoosimiseks.

H₂ kompass on pilvepõhine tarkvara, mis töötab mis tahes operatsioonisüsteemiga seadmes ilma, et kasutajatel oleks vaja midagi alla laadida. See võimaldab kindlaks teha: [26]

- 1) ohutud töötemperatuuri piirväärtused ja vesiniku osalise rõhu piirmäärad metallilistele seadmetele, mida kasutatakse nii madala kui ka kõrge temperatuuriga vesiniku keskkonnas;
- 2) vesiniku kontsentratsioon analüüsitavates terastes ja nende sulamites;
- 3) vesiniku osarõhk analüüsitavas detailis;
- 4) madala temperatuuriga vesiniku kahjustamise ohud;
- 5) nõuded keevitusjärgsele kuumtöötlusele (PWHT) ja eelsoojendamisele;

- 6) järelejäänud aeg kõrgtemperatuurilise vesinikurünnaku tekkeks ja kestvuseks;
- 7) kõrgtemperatuurilise vesinikurünnaku (HTHA) riski analüüs vastavalt standardile API RP 581;
- 8) HTHA eeldatav vorm standardi API RP 941 kohaselt valitsevatel töötingimustel;
- 9) soovituslik HTHA kontrolliperioodi pikkus;
- 10) HTHA kontrolli ja hindamise ning seire toimimine;
- 11) soovitatavad HTHA ennetusmeetmed.

Lisas 4 on näidatud valitsevates töötingimustes ja valitud metallisulamis (1Cr0.5 Mo) aatomvesiniku kontsentratsiooniga 1,206 ppm. , ohutu töötemperatuuri piirnorm valitseval tööõhul 2,90 MPa (OP), mis on 518,96 °C; ohutu vesinikurõhu piir valitseval töötemperatuuril 425°C (OT) on 8,881 MPa.

H2 kompass teeb kindlaks, et HTHA risk puudub, kuna see sulam ei ole HTHA suhtes vastuvõtlik antud töötingimustel. Madalamatel temperatuuridel on see sulam siiski vastuvõtlik vesiniku põhjustatud metallis toimuvatele kahjulikele protsessidele: HB, HIC, SOHIC, SWC, HE, HSC, SSC, SZC.

Seega, keevitusjärgne kuumtöötlemine on vajalik, et minimeerida madala temperatuuriga vesiniku kahjustuste tagajärgi.

Lisas 5 näidatud temperatuuri ja vesiniku osarõhu korral ei ole legeerteras 1Cr0.5Mo vastuvõtlik kõrgtemperatuurilisele vesinikurünnakule (HTHA). Kui aga vesiniku osarõhk suureneb 10 MPa (vt lisa 5), muutub ta vastuvõtlikuks HTHA-le. Vastavalt standardile API 581, on nüüd risk HTHA-le kõrge. Seega H2 kompass soovib vähendada töötemperatuuri või rõhku või muuta metalli koostist. Modellatsioon võtab arvesse ka vesinikuga kumulatiivse kokkupuuteaja ja määrab ära ajaperioodi, millal võib tekkida algstaadiumis olev HTHA. Kontrollmeetmetena soovitatakse HTHA seireks:

- VT (vaatlus) meetodit söövitusedefektide vastu;
- WFMT/PT/MT (elektromagnetism) meetodeid jälgimaks metalli pinnal olevate defektide arenguid;
- FMR/RT (raud-magneetilise resonantsi ja radiograafilisi) meetodeid mikropragude uurimiseks metallis.

Lisas 6 on esitatud veel tööaknad (IOW-ed), mis näitavad, et vajadusel peab töötemperatuuri vähendama ning ka tööõhku. Vähendades temperatuuri prognoositud IOW-idele, on valitud metallilise koostisega seadmetel mõõdukas vastupidavus kõrge temperatuuriga vesinikurünnakule (HTHA) ning järelejäänud aeg võimalikule rünnakule ehk inkubatsiooniperioodile on 2,26 aastat.

Lisaks, H2 kompass soovib HTHA järjepidevat kontrolli, hindamist ja seiret. Ning kõikidel eelmainitud juhtumitel on soovitatud ka keevitamisjärgset eelkuumutamist (PWHT). (vt ka lisa 7) [26]

12. VESINIKU VÕIMALUS TÄNAPÄEVA EESTIS

Alljärgneva sissejuhatuseks toon välja ühe artikli kokkuvõtte Eesti Vesiniku Tehnoloogiate Ühingult:

Taastuenergiat toodetakse siis kui paistab päike ja/või puhub tuul, kuid elektri tarbimine ei ühti alati tootmisnäitajatega. Et elektri tootmine ja tarbimine vastavusse viia on vaja madala tarbimisega perioodidel elekter salvestada, tipukoormuse ajal aga tootlikkust suurendada. Paindlikuks elektri üheks salvestamislahenduseks on vesinik. Vesinikuks salvestamine võimaldab süsinikuvaba energia salvestamist ning vähendab vajadust nt soojuselektrijaamade võimsuseid muuta, mis vähendab katelde eluiga ning suurendab kasvuhoonegaaside õhku paiskamist. Esimesel võimalusel tuleks vesiniku tootmiseks kasutada taastuenergiat, mida kasutatakse vee lõhustamiseks elektrolüüsi protsessis.

Vee ja elektri kombineerimisel tekib vesinikgaas, mis suunatakse gaasimahutitesse, kus seda hoitakse rõhu all. Vesiniku saab seejärel suunata maagaasi võrku, kus seda võib 5-10 mahuprotsendi ulatuses segada maagaasiga, ilma et gaaside segu põlemisomadused muutuksid. On proovitud ka suuremaid kontsentratsioone. Eesti gaasivõrgus liigub 4-5 Mnm³ (2018 a oli Eesti gaasituru maht 5,2 nm³) gaasi so. 47 GWh_{HHV}. Seda 5% ulatuses asendades on võimalik salvestada kuni 250 000 nm³ vesinikku, energeetilise väärtusega kuni 750 MWh. Seega, kombineerituna kodumaise biometaaniga on nii võimalik oluliselt suurendada ka Eesti energiajulgeolekut kuna suureneb hajatootmine ning väheneb vajadus imporditud gaasi järele. [27]

12.1. Eesti gaasisüsteemi piirangud vesinikule

Eesti kontekstis peamisteks vesiniku gaasivõrku sisestamise takistavateks teguriteks on Eleringi juhatuse esimehe Taavi Veskimäe sõnul: [7]

- Enamik maagaasi koostist mõõtvatest gaaskromatograafidest ei tuvasta vesinikku või käituvad ebakorrektselt;
- CNG transpordis kasutatava maagaasi puhul on lubatud vesiniku kontsentratsioon kuni 2% mahust (Euroopa standard CNG auto elementide projekteerimisel);
- Kompressorid ei talu ilma vastavate modifikatsioonideta kõrgemat vesiniku sisaldust kui 5%;
- Vesiniku ja maagaasi segu ei vasta tänastele kvaliteedinõuetele kui H₂ sisaldus on suurem kui 5%.

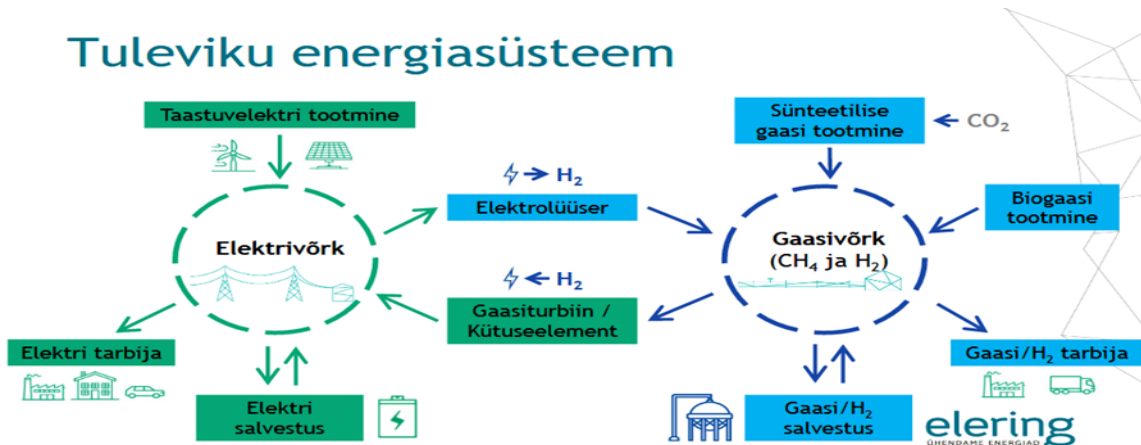
Kui likvideerida nimetatud piirangud, on tänase parima teadmise juures, ilma täiendavate piiranguteta võimalik tõsta ülekandevõrgus vesiniku sisaldus 10%-ni.

Tuleviku Euroopa energia saadakse peamiselt elektrist ja seda toodetakse taastuenergiast:

- Meie laiuskraadil on kõige suurem potentsiaal tuuleenergial (Läänemeres 325 TWh) ja seda on tiputootmise hetkel rohkem kui me tarbida suudame.
- Võimaldamaks suurte meretuuleparkide liitumist võrguga ja tagades ka varustuskindlus on vaja paremini ühendada Läänemere-äärsed riigid.
- Merevõrk loob paremad eeldused vesinikuturu tekkeks.

- Kui taastuenergiat on vähe, on võimalik vesinikust taas elektrit toota.

Tuleviku energiasüsteem



Joonis 12.1 Eesti energiasüsteemi tulevik (Elering) [7]



Soovitused:

Peamised vesinikutehnoloogia arendussuunad Eestis ja Läänemere regioonis:

- Intensiivistada vesinik-ja taastuenergeetika spetsialistide ettevalmistamist (magistrid, doktorid) uue komplekteeritava aine programmi alusel;
- Projekteerida ja välja ehitada tuule-ja päikese elektri (PV) tootmise väljad ja luua ühendused alalisvoolu elektrivõrguga ja vesinikutrasside või loodusliku gaasivõrguga (kui viimase tehniline tase seda võimaldab);
- Varustada elektrit tootvad kompleksid elektrit salvestavate patareidega, et salvestatud elektrit kasutada elektrolüüseri toimimiseks tuule- ja päikesekiirguse puudumisel;
- Valida välja elektrolüüser (umbes 20-25% PVmax.võimsusest) ja juurutada vesinikutootmine;
- Luu vesiniku salvestamise võimalus ka meretuuleparkide elektrist;
- Ehitada välja kolmerõhulised (350, 700 ja 1040 bar) vesiniku tanklad busside, tänavakoristusautode, prügiveomasinate, päästeautode, sõiduaudode, laevade, rongide, väikeautode jne varustamiseks vesinikkütusega;
- Soetada vesinikbussid, eriotstarbelised autod, vedurid, laevad ja alustada nendega opereerimist ja 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); metaani kasutamine ainult kütuseelementides;
- Toetada nn. targaasumi (toodab endale ise elektrit ja soojust) arendamise võimalusi, installeerides kütuseelemendid ja elektrolüüserid ning energiasalvestid, ühildades need ilmastikuprognosidega ja elektrienergia börsihindadega. [7]

12.2 Vesiniku võimalik kasutamine Eesti raudteel lähitulevikus

Üks väga huvitavaid ja perspektiivikamaid on ka järgmine idee, kus diiselkütusel töötava veduri võiks teatavatel tingimustel asendada vesinikveduriga. Sellest alljärgnevalt.

Elektrivedur vs vesinikuedur	
 <p>Vesinikuedur</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Veod elektrifitseerimata lõikudel (aga mitte ainult) ▪ Manöövri- ja liinitöö kuni 200 km distantsil ▪ Kergete rongide teenindamine
 <p>Elektrivedur</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Raskete rongide teenindamine ▪ Katsetatud tehnoloogia

Joonis 12.2 Elektriveduri võrdlus võimaliku vesinikueduriga [7]



C30-M valmis 2017. aastal meie Tapa depooos koostöös Tšehhi partneriga CZ Loko. Vedur on eelkõige mõeldud manöövertööde ja kohalike vedude teostamiseks. C30-M on juba praegu väga keskkonnasõbralik vedur. Tulevikus on selle veduri baasil oleks võimalik ehitada vesinikuedur.



1550 Kw

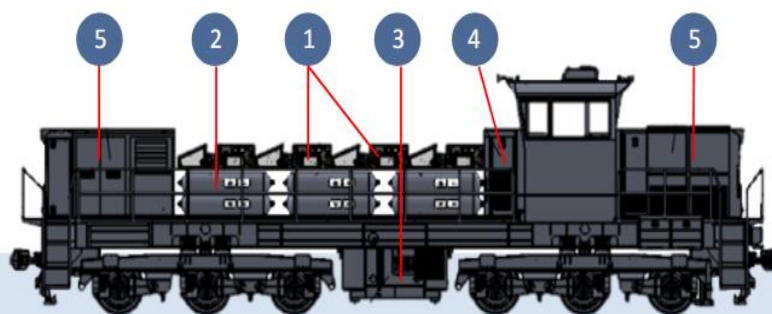


23 t



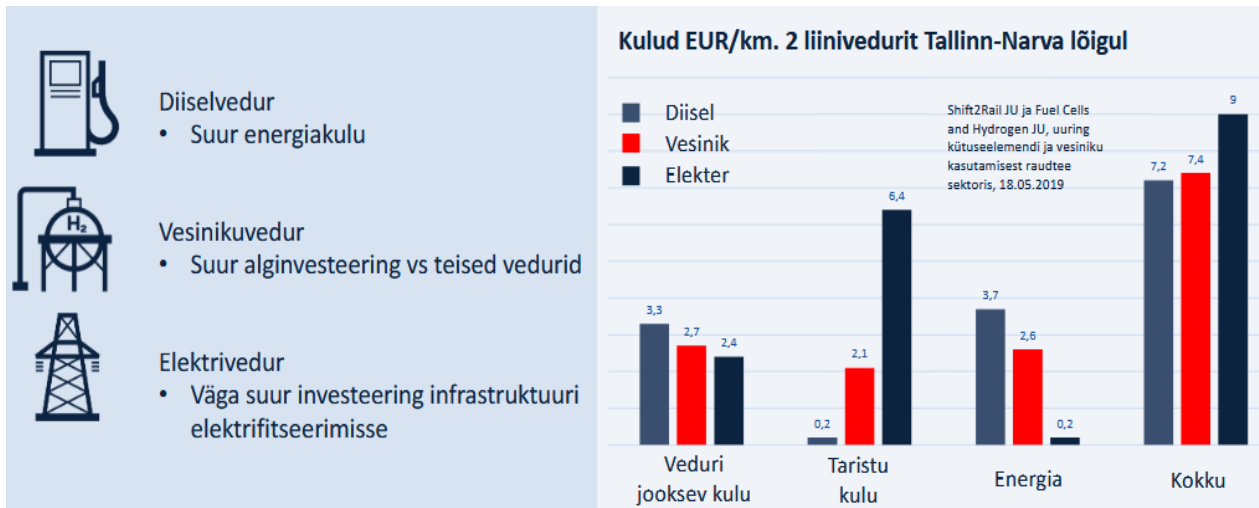
100 km/h

Joonis 12.3 Tapa depooos ehitatud manöövervedur C-30M [7]

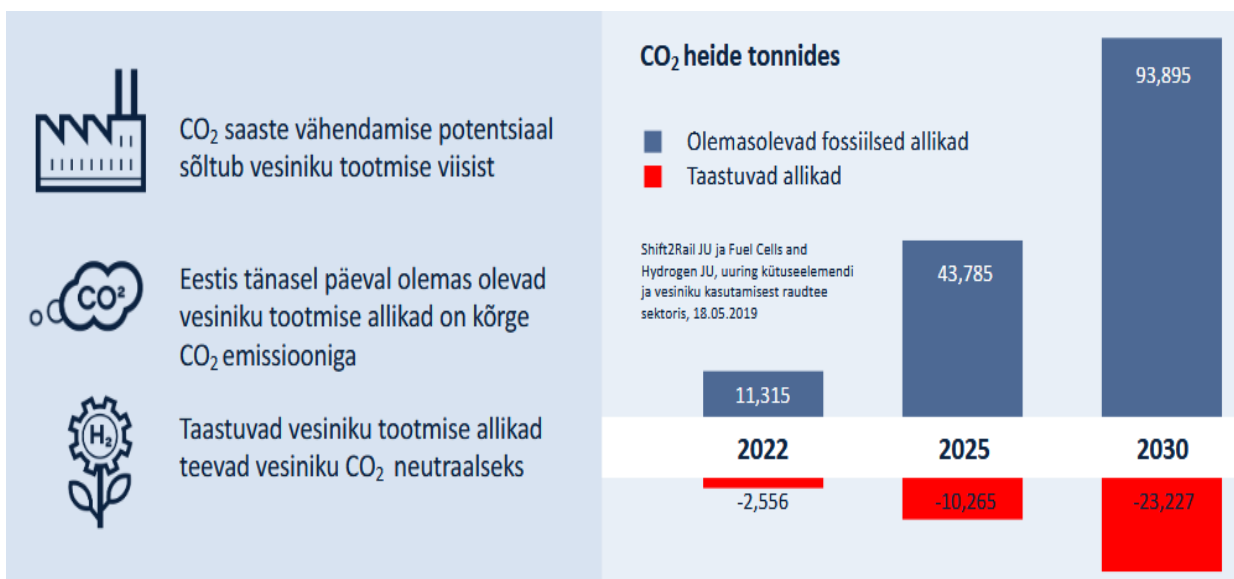


1. Vesiniku kütuseelement ja selle abiseadmed
2. Vesiniku hoidmise süsteem (gaasilise suruvesiniku paagid)
3. Akumoodul ja muundurid (veomootorite toiteallikas)
4. TCMS, energia juhtimissüsteem, kõrgepinge jaotusseadmed
5. Abisõlmed ja süsteemid (õhukompressor, veomootorite jahutusventilaator, pidurdustakisti ja teiste süsteemide toiteallikad)

Joonis 12.4 Skemaatiline esitlus võimalikust vesinikuedurist [7]



Joonis 12.5 Opereerimise kulude võrdlus [7]



Joonis 12.6 Vesinikuveduri CO₂ saaste sõltuvalt H₂ tootmisviisist [7]

- Tähtsaimad tähelepanekud (OPERAL-i juhatuse esimees; Raul Toomsalu):
- Iga tehnoloogia alguses kallis;
- Vesinik sobib hästi kütuseks manöövervedurile, mis opereerib jaamades;
- Tänapäeval maailmas üle saja reisirongi tellitud, kus veduri kütuseks on vesinik;
- Lühikesed otsad, kuni 200 km, väikese paagi tõttu;
- Puhtalt majanduslikult poleks tulus praegusel hetkel, kuid tehnoloogia odavnedes ja arvestades kliimatingimusi, on vesinikvedur lähitulevikus perspektiivikas.

KOKKUVÕTE

Üha rohkem kogub maailmas populaarsust vesinikuenergeetika. Vesinik on väga väikese tihedusega; õhust kergem peaaegu 15 korda, samas 15 korda suurema kütteväärtusega kui nt kivisüsi. Vesiniku tarbimine maailmas kasvab pidevalt, ligikaudu 10% aastas, ulatudes 70-ne miljoni tonnini 2019. aastal. Üle poole sellest kasutatakse ammoniaagi tootmiseks vesinikust, peamiselt väetisetööstuses, ülejäänud nafta töötlemiseks, et saada kergemaid mootorkütuseid. Vesinikku toodetakse 50% ulatuses maagaasist, ca 30% juhtudel naftast ja vähemal määral kasutades söe reageerimist veega. Veel praegu on vee elektrolüüsi osatähtsus vesiniku tootmisel suhteliselt väike ca 6-9% (2020).

Nagu lõputöö käigus selgus on juba välja töötatud mitmed standardid Euroopas reguleerimaks vesiniku/maagaasi segu ühtset kasutust. Samuti on uuritud ja rakendatud vesiniku salvestamise tehnoloogiaid ning leitud, et praegu on selleks kõige otstarbekam viis madala rõhu all olevatesse tsisternidesse vesinikgaasi kogumine, mis on paigutatud soolakaevandustesse (nt USA-s Texasas asuv Chevron Phillips Clemens Terminal on 850m sügavusel maa all paiknev silindrilise kujuga koobas, mille läbimõõt on 49 m, kõrgus 300 m ning vesiniku ladustusmaht 2520 tonni).

Analüütikud usuvad, et vesiniku tootmise tehnoloogiad arenevad ka edaspidi jõudsalt ning vesiniku tootmise hind langeb järgneva 10. aasta jooksul mitu korda. Ning seda paljuski tänu nn roheline vesiniku tootmisele, kasutades selleks päikese- või tuuleenergiat. (praegu 3€/H₂ kg ->1 €/kg ;2030).

Selgus, et vesiniku kõrge sisalduse puhul maagaasis on soovitatav kasutada eeskätt torumaterjalina polüetüleen (PE), väiksemate kontsentratsioonide korral eeltöödelduid süsinikterasest torusid. Nagu teada on vesiniku parim omadus see, et ta on suuresti heitgaasivaba kütus. Vesiniku tarbimine eraldab vaid kuuma veeauru, kuigi tema tootmine päris heitgaasivaba protsess ei ole.

Viimases peatükis on välja toodud parimad lahendused Eestile vesinikuenergia arendamiseks. Taavi Veskimäe arvamuste kohaselt oleks praegusel hetkel võimalik kuni viie mahuprotsendiline vesiniku lisamine maagaasile, ilma, et see oluliselt mõjutaks kodumajapidamisseadmete tööd ning tooks kaasa laialdase torustike ja kompressorite väljavahetamise või seadistamise. Kuni 10%-line vesiniku osakaal maagaasisüsteemis vajaks juba täiendavaid meetmeid (vt lk 72). Samuti, minu arvates, tuleb pidada väga huvitavaks projektiks ka vesinikveduri võimalikku kasutuselevõttu raudteetranspordis. Siin on piiravaks teguriks vahemaade pikkus (kuni 200 km) tänu kütusepaagi väiksematele mõõtmetele (vt lk 74). Operaili juhatuse esimehe Raul Toomsalu arvates ei oleks diiselveeduri väljavahetamine vesinikveduri vastu veel praegusel hetkel majanduslikult tasuv, kuid tehnoloogiate arenedes/odavnedes võib see vahetus olla lähiaastatel perspektiivikaks variandiks. Loomulikult pidades silmas ka üha karmistuvaid kliimaatilisi nõudeid.

Lõppkokkuvõttes arvan, et minu magistritöö täitis oma eesmärgi piisavalt, pannes meid mõtlema vesiniku arenemisvõimalustele Eestis; samas tahan avaldada kiitust Eesti Vesiniku Tehnoloogiate Ühingule, kes paljuski on uute projektide arendamisel juhthrollis.

SUMMARY

Hydrogen energy is gaining more and more popularity in the world today. Hydrogen is inherently very low in density; almost 15 times lighter than air and have 15 times higher calorific value than coal. World hydrogen consumption is growing steadily, at around 10% per year, reaching 70 million tonnes in 2019. More than half of this is used to produce ammonia from hydrogen, mainly in the fertilizer industry, and to process the rest of the oil (hydrocracking) to make lighter motor fuels. Hydrogen is produced to the extent of 50% from natural gas, in some cases from oil and to a lesser extent using the reaction of coal with water. Today, the share of water electrolysis in hydrogen production is relatively small ca 6-9%.

Hydrogen storage technologies have also been studied and applied, and it has now been found that the most practical way to do this is to collect hydrogen gas in pressurized tanks located in salt mines (eg Chevron Phillips Clemens Terminal in Texas, USA, 850 m deep underground cylindrical cave, with a diameter of 49 m, a height of 300 m and a hydrogen storage capacity of $30,2 \times 10^6 \text{ m}^3$ or 2520 tonnes).

Many analysts believe that hydrogen production technologies will continue to thrive and that the price of hydrogen production will fall several times over the next 10 years. And this is largely due to the production of "green hydrogen" using solar or wind energy. (currently 3 €/H₂ kg -> 1 €/kg; 2030).

As well known the best feature of hydrogen is that it is a largely emission-free fuel. Consumption of hydrogen only emits hot water vapor, although its production is not a real emission-free process. In addition, its mixing with natural gas is a factor that increases the flow rate in the pipes, which is also important for energy transmission and storage on site.

The last chapter presents the best solutions for the development of hydrogen energy for Estonia. According to Taavi Veskimägi, it is currently possible to add up to 5% hydrogen by volume to natural gas without significantly affecting the operation of household appliances and leading to extensive replacement or adjustment of pipelines and compressors. Up to 10% H₂ in the natural gas system would already need additional measures (see page 74).

In my opinion, the possible introduction of a hydrogen locomotive in rail transport as a shunting locomotive on railway sections between train stations must also be considered a very interesting project. The limiting factor here is the length of the distances (up to 200 km) due to the smaller dimensions of the fuel tank (see page 74). According to Raul Toomsalu, Chairman of the Management Board of Operail, replacing a diesel locomotive with a hydrogen locomotive would not be economically viable at the moment, but as technologies develop and become cheaper, this replacement may be a viable option in the coming years. Of course, also in view of the tightening climatic requirements.

Ultimately, I think that my master's work sufficiently served its purpose, making us think about the possibilities of developing hydrogen in Estonia; at the same time, I would like to pay tribute to the Estonian Society of Hydrogen Technologies, which, in many ways, is in the lead role here.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Risthein, E. (2007). Sissejuhatus energiatehnikasse. Tallinn, Elektriajam, 253-254.
2. Aruanne. Distributed and Community Hydrogen Energy. (2017). Task 29 , 89.
3. Marcogaz aruanne. (2015). UTIL-GQ-15-18 Hydrogen regulation standards survey Summary of answers.pdf (vaadatud 05.05.20)
4. Marcogaz aruanne. (2009). EN and ISO standards for use in the European Natural Gas Infrastructure. (vaadatud 11.06.2020)
5. Eesti Vesiniku Tehnoloogiate Ühing [Online] http://h2est.ee/wp-content/uploads/2020/12/Manifesto_IPCEI-Hydrogen_Estonia.pdf (vaadatud 20.12.2020).
6. Eesti gaasiülekandevõrgu arengukava 2020-2029. Elering. (2020), 1-50
7. Eesti Arenguseirekeskus. (2020). Arenguseire Keskuse ja Riigikogu suur vesinikupäev. Kas Eesti on vesinikurongist maha jäämas? [Riigikogu podcast] (vaadatud 17.11.2020).
<https://www.riigikogu.ee/arenguseire/arenguseirekeskuse-vesinikupaev/>
8. Shiva, S., Kumar Himabindu, V. (2019). Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. Science Direct. Materials Science for Energy Technologies. Volume 2, Issue 3, 442-454 (vaadatud 01.12.20)
9. Aruanne. Fueling the Future of Mobility Hydrogen and fuel cell solutions for transportation, Volume 1, Deloitte China.
<https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/cn/Documents/finance/deloitte-cn-fueling-the-future-of-mobility-en-200101.pdf>
10. Alvera, M., Kang, M., J., Moore, J. (2020). Global Gas Report 2020. SNAM. Bloomberg NEF. Vaadatud 24.11.20 https://www.igu.org/app/uploads-wp/2020/08/GGR_2020.pdf
11. Schenuit, C., Heuke, R., Paschke, J. (2016). Potenzialatlas Power to Gas. Klimaschutz umsetzen, erneuerbare Energien integrieren, regionale Wertschöpfungsmöglichkeiten. Deutsche Energie-Agentur. https://www.dena.de/fileadmin/dena/Dokumente/Pdf/9144_Studie_Potenzialatlas_Power_to_Gas.
12. UIG koduleht. Interesting Facts and Information about Hydrogen.
<http://www.uigi.com/hydrogen.html> (vaadatud: 11.11.2020)
13. Wlodek, T., Kuczynsky, S., Olijnyuk A., Laciak M., Szurlej A. (2019). Thermodynamic and Technical Issues of Hydrogen and Methane-Hydrogen Mixtures Pipeline Transmission. ResearchGate, Energies 12(3):569, 3-18, doi: 10.3390/en12030569
14. Askar, E., Schröder, V., Schütz, S., Seemann, A. (2016). Safety Characteristics of Hydrogen /Natural-Gas Mixtures. Chemical engineering transactions vol. 48, 1-6, doi:10.3303/CET1648067
15. Luo, X., Wang, J., Dooner, M., Clarke, J. (2014). Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. Science Direct, Applied Energy, 13 (vaadatud 17.11.2020)



16. Andersson, J., Grönkvist, S. (2019). Large-scale storage of hydrogen. Science Direct, International journal of hydrogen energy, 44. (vaadatud 04.12.2020)
17. Gregoire, H. Storengy aruanne. (2019). Underground storage of Hydrogen in salt caverns. <http://www.energnet.eu/sites/default/files/3-Hevin-Underground%20Storage%20H2%20in%20Salt.pdf>
18. Haikarainen, I. (2015) Hiilidioksidin käsittely P2G prosessia varten. Bakalaureusetöö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto. https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/104437/Hiilidioksidin%20k%C3%A4sittely%20P2G-prosessissa_kandity%C3%B6_haikarainen.pdf?sequence=2&isAllowed=y
19. Sizes.com koduleht. https://www.sizes.com/units/wobbe_number.htm. (vaadatud 25.11.20)
20. Altfeld, K., Pinchbeck, D. (2013) Admissible hydrogen concentrations in natural gas systems Gas for energy 03, 2013 https://www.gerg.eu/wpcontent/uploads/2019/10/HIPS_Final-Report.pdf
21. Marcogaz koduleht. (2016). Wobbe Index vs Relative Density in real natural gas H in Europe (vaadatud 25.11.20)
22. Marcogaz koduleht. (2017). Impact of hydrogen in natural gas on end-use applications (vaadatud 25.11.20)
23. Pedefferri, M. P., Lazzari, L. (2018). Corrosion Science and Engineering. Hydrogen induced damages, 14, 275-295.
24. Adams, T., M., Sindelar, R., Rawls, G., Lam, P., S. (2005). Evaluation of Natural Gas Pipeline Materials for Hydrogen/Mixed Hydrogen-Natural Gas Service
25. Schweitzer, P., A. (2010). Fundamentals of corrosion. Mechanisms, Causes and Preventative Methods, Taylor and Francis Group, LLC, 57-67
26. H2 kompass. Webcorr. Corrosion consulting services [Online] https://www.corrosionclinic.com/H2Compass_Software-for-modeling-prediction-of-low-temperature-hydrogen-damages-and-high-temperature-hydrogen-attack-HTHA.htm
27. Eesti Vesiniku Tehnoloogiate Ühing [Online] <http://h2est.ee/projektid/vesinik-torusse/> (vaadatud 06.11.2020).
28. Marcogaz aruanne. (2019). Overview of available test results and regulatory limits for hydrogen admission into existing natural gas infrastructure and end use. Test results. https://www.marcogaz.org/publications1/documents/TF_H2-427.pdf (Lisa 1)
29. Marcogaz aruanne. (2009). EN and ISO standards for use in the European Natural Gas Infrastructure (vaadatud 11.06.2020) (Lisa 2)
30. The Engineering ToolBox koduleht. https://www.engineeringtoolbox.com/wobbe-index-d_421.html (vaadatud:11.11.2020).
31. AIS koduleht. Storing Hydrogen Underground. (2017). <https://www.aissoftware.com/storing-hydrogen-underground/> (vaadatud 11.12.2020)

Lisa 1. Ülevaade maagaasi/vesiniku infrastruktuurist [28]

Taristu nimetus		Alarühm	Max. vesiniku %	Kommentaariid
Terasest ülekandejuhe			10	
Katoodikaitse			>100	
Kompressor		ÜLEKANNE; p>16 bar	<10	Sõltub rõhust; p < 6,8 bar*
nn. Puhastatud torud			0	Puudub täpne teave
Maalune ladustamine			100	
Poorne ladustamine			0	
Kuivati		GAASI LADUSTAMINE	5	
Kaevu ettevalmistus			2...10	Sõltub tingimustest
Filtrid			10	
Eelsoojendid			10	
Sulgentilaatorid			10	
Rõhuregulaatorid		VÖRGU TARISTU	30	
Gaasi kaitseklapp		(möötmise ja rõhu reguleerimine)	10	
Ventiilid			10	
Protsessigaasi kromatograafia			0-25	Vajab tehnilist täpsustamist
Mahu muundur			10	
Düüsid (Dosador süsteem)			100	
Turbiin gaasiarvesti			10	
Rootor gaasiarvesti			10	
Ultraheli gaasiarvesti			10	
Diaphragma gaasiarvesti			10	
Terastoru			25	
Plastiktoru			100	
Malmtoru (p<1bar)		JAOTUSVÖRK; p<16 bar	0-100	Vajab tehnilist täpsustamist
Lütmikud			10	
Majapidamise installatsioonitorud			30	
Ülevooluventiil			30	
		LÖPPKASUTUS		
Gaasiturbiin			1...30	Oleneb tingimustest
Gaasimootor		Elektri ja soojuse tootmine	10...30	Oleneb gaasi algsest koostisest
Kütuseelementide kütteseadmed			10	
Gaasiahi		Kodumasinad	10	
Gaaspõleti (atm.)			10	
Kondensaator boiler			10	
CNG seade			5...30	Oleneb tingimustest
Lähteaine			2	
Aurukatel		Tööstusseadmed	5...15	Oleneb tingimustest
Tööstuslik termoprotsess (kontrollitav)			5...50	Oleneb tingimustest
Tööstuslik termoprotsess (kontrollimatu)			5...15	Oleneb tingimustest

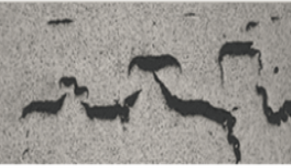
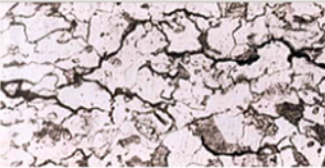
Lisa 4. Vesiniku kompass. Vesiniku kahjustuste modellatsioon [26]

H2Compass®: Modeling and Prediction of Low Temperature Hydrogen Damages and High Temperature Hydrogen Attack

Equipment Location/ID		bypass line#1 in catalytic reformer			
Operating Temperature (OT)	°C	425.00	Material of Construction	1Cr0.5Mo	
H2 Partial Pressure (OP)	MPa	2.900	Predicted H Concentration in Steel	ppm	1.206
Component Operating Hours	hours	100,000	Internal H2 Pressure at H Traps in Steel	MPa	5.283e+2
Low Temperature Hydrogen Damages (HB/HIC/SOHIC/SWC HE/HSC/SSC/SZC)			High Temperature Hydrogen Attack (HTHA)		
PWHT and Pre-Heating Requirements	C	Mo	Cr	Temperature Limit at Operating Pressure	°C 518.96
PWHT is required.	0.100	0.500	1.000	H2 Pressure Limit at Operating Temperature	MPa 8.881
Susceptibility to HB/HIC/SOHIC/SWC	Mn	Cu	Ni	Remaining Time to Incipient Attack	years n/a
Susceptible	0.450	0.001	0.001	HTHA Risk Ranking as per API 581	No
Susceptibility to HE/HSC/SSC/SZC	Hardness	HRC	40	Expected Form of HTHA	n/a
Susceptible	Equivalent Carbon Content	0.500		HTHA Inspection and Assessment Interval	years not required
Reduce the hardness and/or the atomic H concentration in steel.			HTHA Inspection, Assessment, and Monitoring Methods		
			n/a		
			HTHA Control and Prevention		
The selected material is NOT susceptible to HTHA under the operating temperature and H2 partial pressure.					

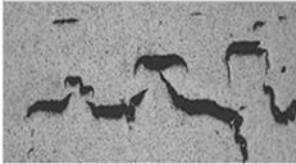

H2Compass® Ver 9.20 © 1995 - 2020 WebCorr Corrosion Consulting Services

Lisa 5. Vesiniku kompass. Vesiniku kahjustuste modellatsioon [26]

Equipment Location/ID		bypass line#1 in catalytic reformer			
Operating Temperature (OT)	°C	425.00	Material of Construction	1Cr0.5Mo	
H2 Partial Pressure (OP)	MPa	10.000	Predicted H Concentration in Steel	ppm	2.239
Component Operating Hours	hours	100,000	Internal H2 Pressure at H Traps in Steel	MPa	1.822e+3
Low Temperature Hydrogen Damages (HB/HIC/SOHIC/SWC HE/HSC/SSC/SZC)			High Temperature Hydrogen Attack (HTHA)		
PWHT and Pre-Heating Requirements	C	Mo	Cr	Temperature Limit at Operating Pressure	°C 378.44
PWHT is required.	0.100	0.500	1.000	H2 Pressure Limit at Operating Temperature	MPa 8.881
Susceptibility to HB/HIC/SOHIC/SWC	Mn	Cu	Ni	Remaining Time to Incipient Attack	years 0.000
Susceptible	0.450	0.001	0.001	HTHA Risk Ranking as per API 581	High
Susceptibility to HE/HSC/SSC/SZC	Hardness	HRC	40	Expected Form of HTHA	Internal decarburization, fissuring, and cracking
Susceptible	Equivalent Carbon Content	0.500		HTHA Inspection and Assessment Interval	years Overdue
Reduce the hardness and/or the atomic H concentration in steel.			HTHA Inspection, Assessment, and Monitoring Methods		
				VT for bulging/blistering; WFMT/PT/MT for surface cracks; FMR/RT for microvoid/fissures/cracks	
HTHA Control and Prevention					
Options to prevent HTHA: (1) Reduce the operating temperature to IOW limit; (2) Reduce the H2 partial pressure to IOW limit; (3) Upgrade the metallurgy					

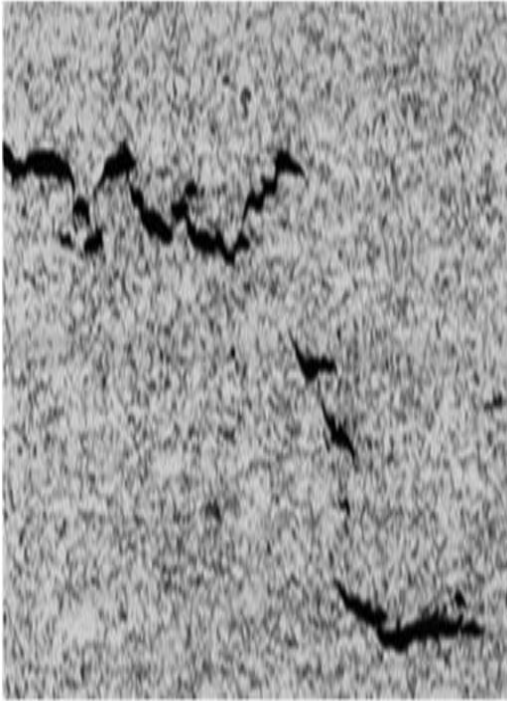
Lisa 6. Vesiniku kompass. Vesiniku kahjustuste modellatsioon [26]

H2Compass®: Modeling and Prediction of Low Temperature Hydrogen Damages and High Temperature Hydrogen Attack

Equipment Location/ID		bypass line#1 in catalytic reformer			
Operating Temperature (OT)	°C	378.00	Material of Construction	1Cr0.5Mo	
H2 Partial Pressure (OP)	MPa	10.000	Predicted H Concentration in Steel	ppm	1.599
Component Operating Hours	hours	50,000	Internal H2 Pressure at H Traps in Steel	MPa	9.290e+2
Low Temperature Hydrogen Damages (HB/HIC/SOHIC/SWC) HE/HSC/SSC/SZC			High Temperature Hydrogen Attack (HTHA)		
PWHT and Pre-Heating Requirements	C	Mo	Cr	Temperature Limit at Operating Pressure	°C 378.44
PWHT is required.	0.100	0.500	1.000	H2 Pressure Limit at Operating Temperature	MPa 10.016
Susceptibility to HB/HIC/SOHIC/SWC	Mn	Cu	Ni	Remaining Time to Incipient Attack	years n/a
Susceptible	0.450	0.001	0.001	HTHA Risk Ranking as per API 581	No
Susceptibility to HE/HSC/SSC/SZC	Hardness	HRC	40	Expected Form of HTHA	n/a
Susceptible	Equivalent Carbon Content	0.500		HTHA Inspection and Assessment Interval	years not required
Reduce the hardness and/or the atomic H concentration in steel.			HTHA Inspection, Assessment, and Monitoring Methods		
			n/a		
			HTHA Control and Prevention		
The selected material is NOT susceptible to HTHA under the operating temperature and H2 partial pressure.					

H2Compass® Ver 9.20 © 1995 - 2020 WebCorr Corrosion Consulting Services

Lisa 7. Näiteid vesinikukahjustustest [23]



Astmeline pragunemine (HIC) süsinikteras



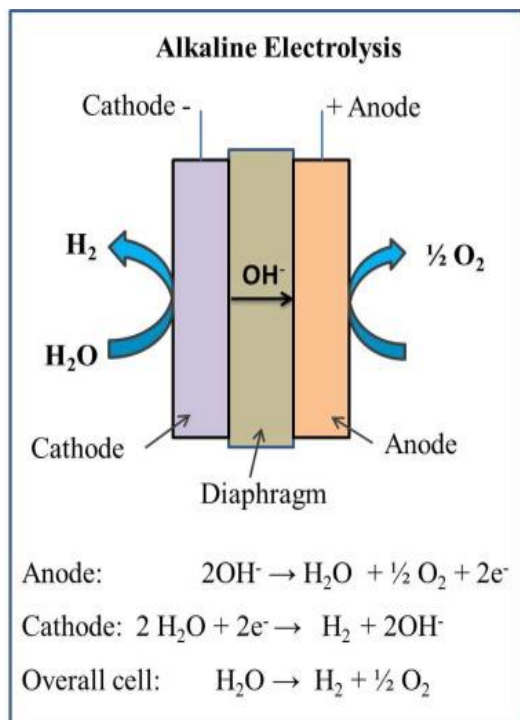
Näide vesiniku söövitamisest (blistering)



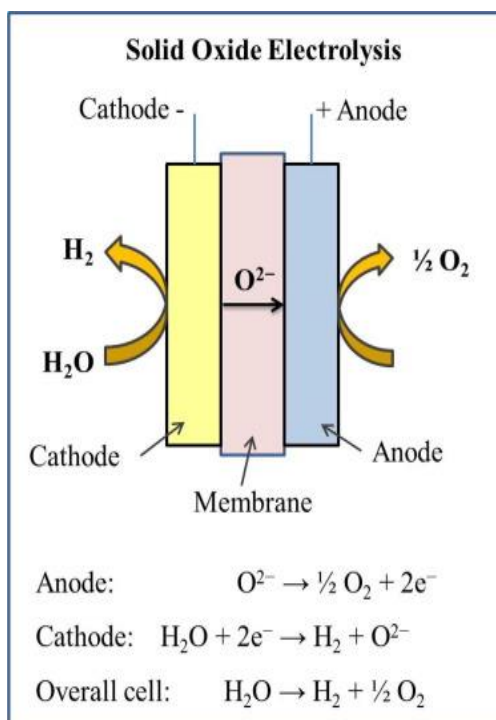
Enne galvaniseerimist tekkinud happeline murd



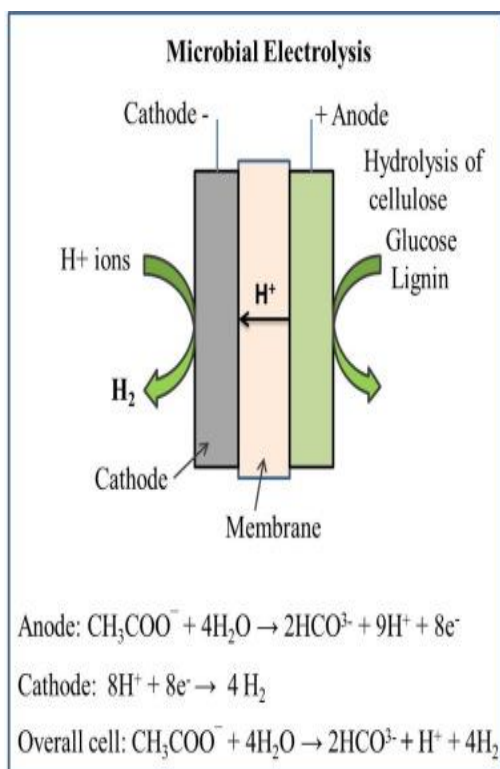
Näide HE (hydrogen embrittlement) kohta



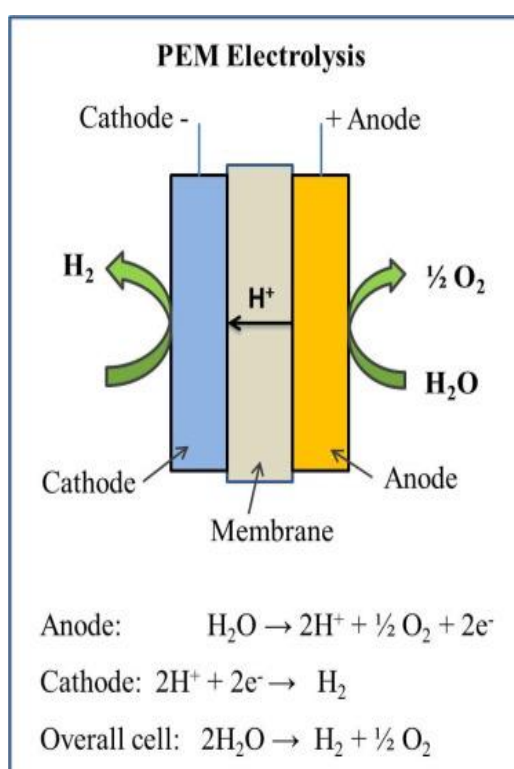
Alkaline (leeliseline) vee elektrolüüs (AWE)



Tahke oksiidi elektrolüüs (SOE)



Mikroobne elektrolüüs (MEC)



Protonvahetusega membraan elektrolüüs (PEM)