



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
MEHAANIKATEADUSKOND

Soojustehnika instituut  
Soojusenergeetika õppetool

MSE40LT

*Kristo Lillepõld*

**VESINIKUENERGEETIKA VÄLJAKUTSED JA TULEVIK**  
Bakalaureusetöö

Autor taotleb  
tehnikateaduste bakalaureuse  
akadeemilist kraadi

Tallinn  
2014

## AUTORIDEKLARATSIOON

Deklareerin, et käesolev lõputöö on minu iseseisva töö tulemus.

Esitatud materjalide põhjal ei ole varem akadeemilist kraadi taotletud.

Töös kasutatud kõik teiste autorite materjalid on varustatud vastavate viidetega.

Töö valmis.....prof. Aadu Paistu.....juhendamisel

“...3...”juuni 2014.a.

Töö autor

..... allkiri

Töö vastab bakalaureusetööle esitatavatele nõuetele.

“.....”.....201...a.

Juhendaja

..... allkiri

Lubatud kaitsmisele.

..... õppekava kaitsmiskomisjoni esimees

“.....”.....201... a.

..... allkiri

## BAKALAUREUSETÖÖÜLESANNE

2014 aasta .....kevadsemester

Üliõpilane: Kristo Lillepõld 112376 ..... (nimi, kood)

Õppekava : Soojusenergeetika.....

Eriala: Soojusenergeetika.....

Juhendaja: prof. Aadu Paist..... (amet, nimi)

Konsultandid: ..... (nimi, amet, telefon)

### BAKALAUREUSETÖÖ TEEMA:

(eesti keeles) Vesinikuenergeetika väljakutsed ja tulevik.....

(inglise keeles) Hydrogen Energy Challenges and Prospects.....

### Lõputöös lahendatavad ülesanded ja nende täitmise ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Täitmise tähtaeg
1.	Ülevaade enimlevinud vesiniku tootmisviisidest, protsesside kirjeldused	
2.	Vesiniku kui kütuse kasutusala	
3.	Vesiniku ladustamise ja jaotamise võimalused, takistuste ja probleemide tuvastamine	
4.	Kütuseelementide roll vesinikuenergeetikas. Kütuseelementide head ja halvad küljed ning tuleviku väljavaated	
5.	Mõned võimalikud tuleviku stsenaariumid	

### Lahendatavad insenertehnilised ja majanduslikud probleemid:.....

.....

### Täiendavad märkused ja nõuded:.....

Töö keel: eesti.....

Kaitsmistaotlus esitada hiljemalt 14.05.2104

Töö esitamise tähtaeg 03.06.2014

Üliõpilane ... Kristo Lillepõld..... /allkiri/ .....

kuupäev..... Juhendaja ... Aadu Paist..... /allkiri/ .....

kuupäev.....

Konfidentsiaalsusnõuded ja muud ettevõttepoolsed tingimused formuleeritakse pöördel

## EESSÕNA

Käesoleva töö teema on valitud koostaja enda initsiatiivil, innustatuna kogu maailmas aktuaalsetest energeetikaprobleemidest ja –lahendustest.

Materjalide kogumisel oli abiks töö juhendaja prof. Aadu Paist.

Ühtlasi sooviks autor siinkohal avaldada tänu juhendaja igakülgsele abile.

# SISUKORD

Bakalaureusetöö ülesanne.....	3
Eessõna.....	4
<b>SISSEJUHATUS.....</b>	<b>7</b>
<b>1. MIKS VESINIKUENERGEETIKA.....</b>	<b>8</b>
<b>2. VESINIKU TOOTMINE.....</b>	<b>15</b>
2.1 Vesiniku reformimine.....	15
2.2 Süsivesinike osaline oksüdatsioon.....	16
2.3 Autotermiline reformimine.....	17
2.4 Sorbendiga täiustatud reformimine.....	18
2.5 Plasma reformimine.....	18
2.6 Gaasifikatsioon.....	19
2.7 Elektrolüüs.....	19
2.7.1 Elektrolüüsi termodünaamika.....	21
2.8 Tuumaenergia.....	22
<b>3.VESINIKU LADUSTAMINE JA JAOTUS.....</b>	<b>23</b>
3.1 Jaotus ja gaasiline vesiniku suuremahuline ladustusamine.....	23
3.2 Veeldatud vesinik.....	26
3.3 Metall hüdraadid.....	28
3.4 Keemiline ladustamine.....	29
3.5 Vesiniku ladustamine sõiduautes.....	29
<b>4.VESINIKU KASUTUSALAD.....</b>	<b>32</b>
4.1 Transport.....	32

4.2 Tööstus.....	35
<b>5.KÜTUSEELEMENDID.....</b>	<b>39</b>
5.1 Ajalugu.....	39
5.2 Kütuseelementide tööpõhimõte.....	40
5.3 Kütuseelementide tüübid.....	41
5.4 Miks kasutada kütuseelemente?.....	50
5.5 Kütuseelementide kasutusala.....	51
5.6 Probleemid.....	53
5.7 Tuleviku Prognoos.....	54
5.8 Kokkuvõte.....	55
<b>6.TULEVIK.....</b>	<b>57</b>
6.1 Eesti.....	57
6.2 Transport.....	57
6.3 Vetikad.....	59
6.4 Island.....	59
6.5 Energia internet.....	60
6.6 Järgmised 50 aastat.....	60
<b>KOKKUVÕTE.....</b>	<b>63</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>66</b>
<b>KASUTATUD KIRJANDUS.....</b>	<b>67</b>

## SISSEJUHATUS

Mitte kunagi maailma ajaloos ei ole inimkonna energiajahu olnud nii suur kui hetkel. Energiasõltumatus, ressursside defitsiit ja ülemaailmsed keskkonnaprobleemid tõukavad teadlasi, riigimehi ja kogu maailma leidma lahendusi, mis aitaks edukalt edasi liikuda. Antud töö pakub välja ühe mitmetest võimalustest, mis võiks aidata seda kõike saavutada – vesinik. Töö annab ülevaate vesinikust kui tuleviku kütusest, mis varustab elektri ja soojusega meie koduseid, tehaseid, paneb liikuma sõiduvahendid jpm. Autor on ülesanneteks seadnud kütuse tootmisviiside võimaluste uurimise, ladustamis- ja jaotamisprobleemide tuvastamise, kütuseelementide tähtsuse selgitamise ja võimalike tuleviku stsenaariumite tutvustamise.

Sisulist kajastub vesinikuenergeetika olulisus, viise kuidas vesiniku toota, kütuse ladustamine ja jaotamine, kütuseelementid ja võimalikud tulevike stsenaariumid. Suurim tähelepanu on pööratud kütuseelementidele, ilma milleta ei ole üleminek vesinikuenergeetikale võimalik. Väljatoodud on kütuselementide positiivsed ja negatiivsed küljed ning lahendused mõnede võtmeküsimustele. Iga peatükk on esitatud küllaltki kriitilise pilgu läbi ja autor on eesmärgiks seadnud varustada iga osa võimalikult paljude probleemide ja väljakutsetega. Mõndadele probleemidele ja väljakutsetele on vastukaaluks kirja pandud ka võimalikud lahendused.

Töö esimeses peatükis tuleb juttu vesinikuenergeetika olulisusest, põhjustest mis on pannud inimesi mõtlema vesinikuenergeetika peale ja energeetika üleüldisest käekäigust aegade jooksul. Teine peatükk annab ülevaate kütuse tootmisvõimalustest, neist tähtsaimad metaani reformimine aurufaasis ja elektrolüüsimine. Kolmas peatükk kirjeldab vesiniku ladustamise ja jaotamisega seonduvaid väljakutseid, suuresti keskenduses sõiduvahenditele. Neljandas peatükis tutvustatakse vesiniku kasutamise võimalusi, alates transpordist ja lõpetades põllumajandusega. Sellele järgneb põgus ülevaade kütuseelementidest ja viimaks on välja toodud mõned huvitavamad arengusuunad, mis võivad tulevikus realiseeruda või on juba realiseerumas.

## 1.MIKS VESINIKUENERGEETIKA?

Juba ammustest aegadest on inimene põletanud puitu, et saada sooja ja valmistada toitu. Söö avastamise ja kaevandamise arenguga, võeti kasutusele uus energiallikas, mille kalorsus oli võrreldes puiduga juba märksa kõrgem. Rahvaarvu kasvu ja urbaniseerumise tagajärjel ei olnud puit enam nii kättesaadav ja söest sai tähtsaim kütus sooja tootmiseks. Pöörlevate aurumootorite tulekuga 1780. aastatel oli süsi peamiseks mehaanilise energia allikaks. Aurumasinad panid liikuma nii laevad, rongid, veojõumootorid ja varustasid energiaga tehaseid ning farme ja talusid.

19. sajandi lõpul võeti kasutusele sise põlemismootor. Peagi hakati kasutama naftat, kõige pealt Põhja-Ameerikas ja üsna pea kogu maailmas. Sedasi leiti kütus nii bensiini- kui ka diiselmootorite jaoks. See uudne tehnoloogia oli mugav ja suure kasuteguriga ning asendas enamuse rakendustes aurumootorid.

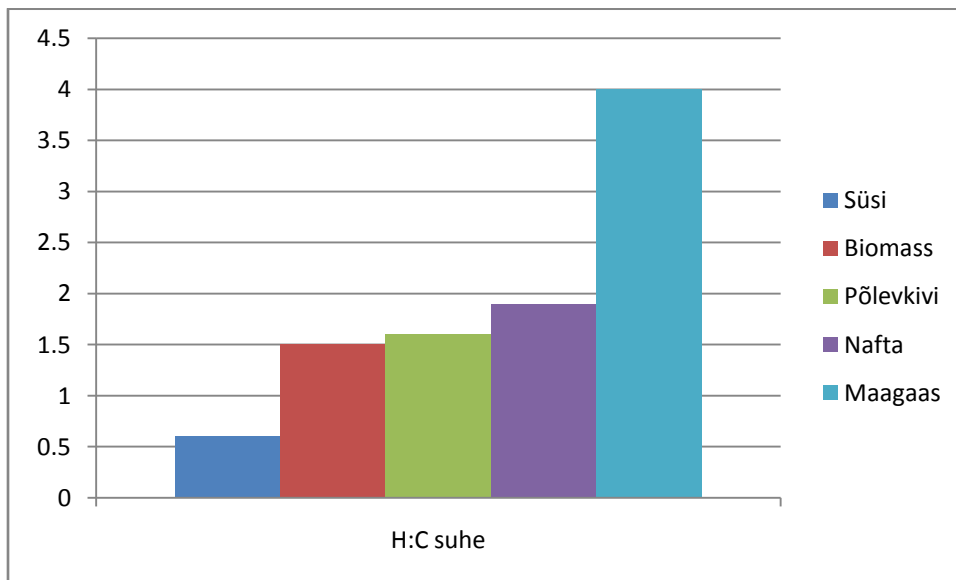
20. sajandi keskpaigast alates on leitud küllaldaselt maagaasi maardlaid. Maagaasi võib leida nii naftapuuraaukudest kui ka omaette maardlatest. Esialgu ei mõistatud maagaasi väärtust ja seda paisati puurimise käigus lihtsalt õhku. Olukord aga muutus peale veeldatud gaasi tehnoloogiate arengut. Uute tehnoloogiate abil oli maagaas tarbijatele kättesaadav ja see transporditi kohale kas laevade või veokitega. Hetkeseisuga on maagaas kui mitte parim siis üks parimaid kütuseid. Maagaasi teevad atraktiivseks selle kõrge kütteväärtus ja mugavus. Avamere puurimise edenemisega oli võimalik ressursse hankida aina sügavamatest vetest. Selliseid reservuaare võib leida kasutajale küllaltki mugavatest kaugustest nagu näiteks Põhjamerest või Mehiko lahest, kust on võimalik gaasi torustike abil transportida ühest punktist teise. Selle kõige tulemuseks on arenenud maailma eelistus kasutada maagaasi kodude soojendamiseks, jahutamiseks, nii tööstuses kui ka elektri saamiseks.

Katmaks planeedi energiavajadusi on inimkond liikunud fossiilsete kütuste kasutamiseni- alguses süte, siis nafta ja lõpuks maagaasi kasutamiseni. 1950. aastate keskpaigas lisandus tuumaenergia primaarenergia perekonda. Fossiilsed kütused ei ole võimelised taastuma lühikeste perioodide vältel, kontrastiks võib tuua tuule-, päikese-, ookeaniteenergia. Taastuvaid energialiike tuleb aga koheselt kasutada ja nende ladustamine on probleemiline, tihti võimatu. Näiteks on võimalik biomassi ladustada lühemaks perioodiks või hüdroenergiat, mida saab ladustada tammide ja reservuaaride abil. Geotermaal energia, nagu ka fossiilsed energiallikad, asub sügaval maapõues ja



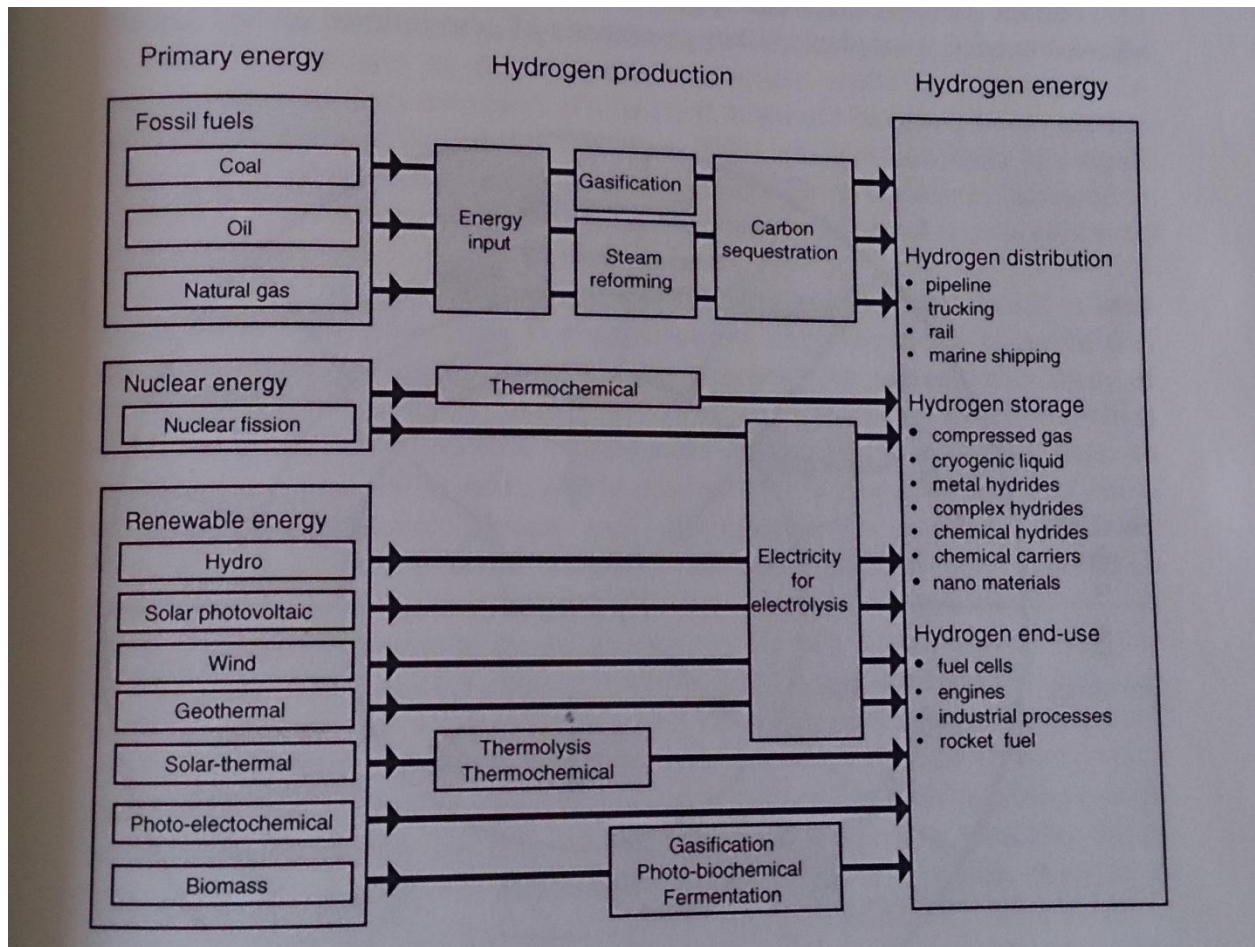
seada on võimalik säilitada kuni kasutamiseni. Majanduslikult on hetke seisuga odavam kasutada fossiilseid kütuseid taastuvate ees. Kuigi taastuenergia on laidaselt levinud, on selle kogumine suureks väljakutseks. Paljud taastuenergiatüübid on väikese mahulised, difundeeruvad ja ei ole konkurentsivõimelised fossiilsete kütuste hindadega.

Pärast tööstusliku revolutsiooni on fossiilsete kütuste põletamine aina kasvanud, mis on paljude arvates kaasa toonud globaalse temperatuuri tõusu. Süsihappegaasi kontsentratsioon atmosfääris on kasvanud stabiilselt 18. sajandist, mil see oli 280-300 ppm (miljondik mahuosa), kuni tänaseni, mil see on 360-380 ppm (umbes 25% kasv). Süsihappegaas neelab infrapunakiirgust ja on kasvuhooonegaas. Edasiminekuks söelt fossiilsete kütuste kasutamiseni ja sealt omakorda maagaasi kasutamiseni on märk aina vähenavatest süsihappegaaside kogustest. Maagaasi struktuur koosneb neljast vesiniku ja ühest süsiniku aatomist, siit puhta vesinikuni on lühike maa ja vesinikku peetakse ideaalkütuseks.



Sele 1.1 Vesiniku-süsiniku atomaarne suhe süsinikul põhinevate kütuste korral

Idee tutvustada vesiniku kui taastuvate energiatega edasikandjat ja kui ideaalset puhast kütust saab edasi anda järgmise skeemiga:



Sele 1.2 Vesinikuenergeetika

Diagrammi ülemine osa on n.ö üleminekufaas, kus vesiniku toodetakse fossiilsetest kütustest; alumises osas aga juba taastuvatest energiaallikatest ja vesinik on kasutusel kui ülipuhas kütus.

Vesiniku ühiskonna põhimõttega on siiski suur probleem. Hetke seisuga ainult taastuvatest energiallikatest ei piisa süsinikuvaba ühiskonna olemasoluks, sest taastuvat energiat on raske suurtes kogustes ladustada ning selleks et fossiilsete kütuste kasutamine väheneks peaks toimuma hindade märgatav alanemine. Samuti on uute taastuvenergia rajatiste ehitamine keerukas, kuna kohalikud elanikud ei nõustu ümbruskonna ilu rikkumise või eluslooduse traumeerimisega. Vastuettepanekuks on tuumaenergeetika kasutuse suurendamine, mida küll ei peeta taastuvaks energikas, kuid on sellegi poolest süsiniku vaba. Tuumaenergia on paljudes regioonides ebapopulaarne, kuna kerkivad mured radioaktiivsete jäätmete ja õnnestusjuhtumite

pärast. Siiski on maailmas paljusid riiki kelle elektri tootmine suures osas toimub just tuumaenergeetika abiga, nagu näiteks Prantsusmaa (78%), Rootsi (46%), Ukraina (45%), Korea (36%).

Vesinik on enimlevinud element kogu universumis ja on suurim komponent tähtede, sealhulgas Päikese koostises. Päikeselt kiirgav soojus ja valgus saab alguse termotuumasünteesist, mis muudab vesiniku heeliumiks. Maal puhtal kujul vesiniku ei leidu ja selleks et vesiniku saada tuleb rakendada energiat. Seega ei ole vesinik peamine kütuseallikas vaid muundatud energiavorm. Vesiniku saab vee lagundamisel keemilise-, termilise- või elektrienergia abil ja kütus sobib ideaalselt esialgsete energiavormide salvestamiseks.

Majanduslik areng ja vaesuse väljajuurimine sõltub suuresti ohutust ja taskukohasest energiavarustusest. Kuigi konventsionaalsete õlide ja gaaside varud ammenduvad kiiresti, on teised fossiilsed kütused nagu näiteks raske kütteõli, tõrv ja süsi laildaselt kättesaadavad, mis rahuldaks üldise energiavajaduse teatud perioodiks. Sellised fossiilsed kütused saastavad aga keskkonda ja nende käsitlemine on kulukam. Kuid ka selles osas on saavutataud edusamme, näiteks "Puhta söe tehnoloogia", mis on ülesehitatud nii, et sütt kasutatakse ära optimaalsemalt ja odavamalt, samal ajal vähendades heitmeid. Heitmete vähendamine saavutakse süsihappegaasi kinnipüüdmise ja ladustamise näol.

Vesinik on muundatud energiavorm ja seda on võimalik transportida utiliseerimispunkti. Nii võttes võib vesiniku pidada analoogiks elektrile, mis on samuti teisene energiavorm. Need kaks energiavormi on üksteist täiendavad, elektrit saab kasutada paljudes rakendustes kuhu vesinik ei sobi, seevastu saab vesiniku kasutada kütuse ja energiakandjana. Elekter ja vesinik on üksteiseks muundatavad. Kütuseelementide abil on võimalik vesinikust saada elektrit ja elektrist on hüdrolüüsi abil võimalik saada vesiniku. Siinkohal peab silmas pidama et vastavad elektrokeemilised seadmed on vähem kui 100 % kasuteguriga ja selliste muundamistega läheb väga palju kasuliku energiat kaduma. Vesiniku ühiskonna realiseerumine on suuresti seotud kütuseelementidega ja seetõttu käsitleb ka käesolev töö kütuselemente 5. peatükis põgusamalt.

Paljud taastuvenergia on elektriks muundatavad, mis kasutatakse koheselt peale tootmist. Kohtades kus kütus peaks olema n.ö liikuv oleks kasulik taastuvenergiat rakendada kütuste tootmiseks, näiteks metanooli või vesiniku saamiseks. Metanooli ja vesiniku saaks

kasutada sise põlemismootorites ja jääks alles võimalus muuta kütused uuesti elektrienergiaks, toitmaks niiviisi kütuseelemendil töötavat sõiduvahendit. Energeetilisest vaatevinklist oleks selline energiatega edasi-tagasi muundamine ebaökoonoomiline ja ebapraktiline. Üldiselt oleks kasulik taastuvatest energiaallikatest toodetud elektrit otse kasutada, kuna elektriülekaned lokaalsel tasandil on väiksed. Kuid siinkohal võib esineda ka erandeid. Üks situatsioonidest võib realiseeruda saartel või isoleeritud piirkondades kus taastuvaid energiasid nagu tuul ja päike on küllaldaselt kättesaadavad, kuid puuduvad igasugused võimalused energiat koguda. Siin saaks mängu tulla vesinik kui energia kogumisviis, mida hiljem saaks muuta uuesti elektriks. Selliselt toimides pakuks vesinik konkurentsi akupatareidele ja diiselmootoritele mis töötavad ooterežiimidel. Järgmine erand võib esineda riikides nagu Norra ja Island, kus on külluses hüdro- ja geotermaalenergiat, mida oleks võimalik kasutada kütuse valmistamiseks autode, laevade jt jaoks. Pikas perspektiivis kui fossiilsed kütused on otsa saamas ja kallid ning taastuvenergiaallikad on tehnoloogiliselt konkurentsivõimelised võib elektrist vesiniku tootmine väga suuremahuliseks muutuda, kuid see aeg võib olla veel väga kaugel. Rahvusvaheline Energia Agentuur prognoosib et taastuvenergiaallikad (va hüdro- ja tuumaenergia) moodustavad aastaks 2030 vaid 10% maailma energiaportfelligist ja enam kui pool sellest arvatakse tulevat biomassist. Samal ajal on võimalik toota vesinikku kõiksugustest fossiilsetest kütustest, mis tehnoloogiate arenguga võivad muutuda süsiniku vaesemateks kütusteks, tänu sellele et gaase on võimalik kinnipüüda ja kokku koguda.

Peamised argumendid mis hetkel ühiskonda vesiniku ajastu poole lükkavad on järgmised:

- Energiasõltumatus;
- Globaalsed kliimamuutused;
- Atmosfääri saastumine;
- Elektri tootmine.

Kuid esmalt tuleks vaadata üle peamised väljakutsed, mis seisavad inimkonnal ees, enne kui vesiniku ühiskond saaks reaalsuseks:

Rahvusvahelised

- küsimus kuidas leida riigi siseselt konsensus pika ajalistes energiapoliitika küsimustes vabal energiaturul;

- olemasoleva infrastruktuuri paindumatus ja hirm muuta energia pakkumise-,ja kasutamismustrit kuna see on aeganõudev;
- vesiniku infrastruktuuri puudumine ja selle ehitamise suured kulud;
- jätmaks rahvusvahelist jälge vesiniku tootmisel on vaja mahte suurendada kuid praegustes tingimustes elektrolüütidega on see keeruline;
- taastuvenergia kõrge hind,millest oleks keskkonnasõbralik vesiniku toota;
- väikene turg vesiniku kui kütuse jaoks.

### Tehnilised

- tehnilised barjäärid mis on seotud vesiniku tootmise,jaotamise ja kasutamisega;
- probleem kuidas toota vesiniku kasumlikult ja puhtaid tehnoloogiad kasutades;
- rahulolematust vesiniku ladustamis seadmetega,eriti mobiilsete rakenduste jaoks (sõidua autod,bussid,veokid);
- kütuseelementide madal kasutegur,usaldusväärsus ja eluiga,eriti mobiilsetes rakendustes.

### Regulatoorsed

- ohutusalsed mured näiteks vesiniku seadmete installeerimisel ja vesinikul töötavate autode tankimisel;
- rahvusvaheliste seaduste ja standardite puudumine;
- vastavate spetsialistide koolitamise vajadus.

### Finantsilised

- vajadus suurtes kogustes ressursse,kaasaarvatud riskikapital,ehitamaks ja arendamaks välja vesinikul töötav infrastruktuur;
- vajadus vähendada süsteemseid kulusid konkureerimaks teiste kütustega ja töötamaks sise põlemismootoriga sõidukites;

- Kütuseelementide hetkeline kõrge hind,eriti võrdluses sisepõlemismootoritega.

Need ja paljud teised väljakutsed kutsuvad esile vajaduse leida integreeritud strateegia lahendamaks vastvaid probleeme.Kuniks nafta ja maagaas jäävad kergesti kättesaadavaks ja küllaltki odavaks,ei ole vesinikul rahalisest aspektist kütusena veel võimalik esile tõusta.Konkurents oleks võimalik juhul kui fossiilsed kütused ei suudaks enam rahuldada turu vajadusi ja muutuks palju kallimaks või juhul kui süsihappegaaside emiteerimine viiks kõrgete maksude kehtestamiseni.Kuid selleks et vesinikku pakkuda universaalseks energiaprobleemide lahendajaks,tuleks alati enne üle vaadata ülevalpool mainitud takistused. [1]

## 2.VESINIKU TOOTMINE

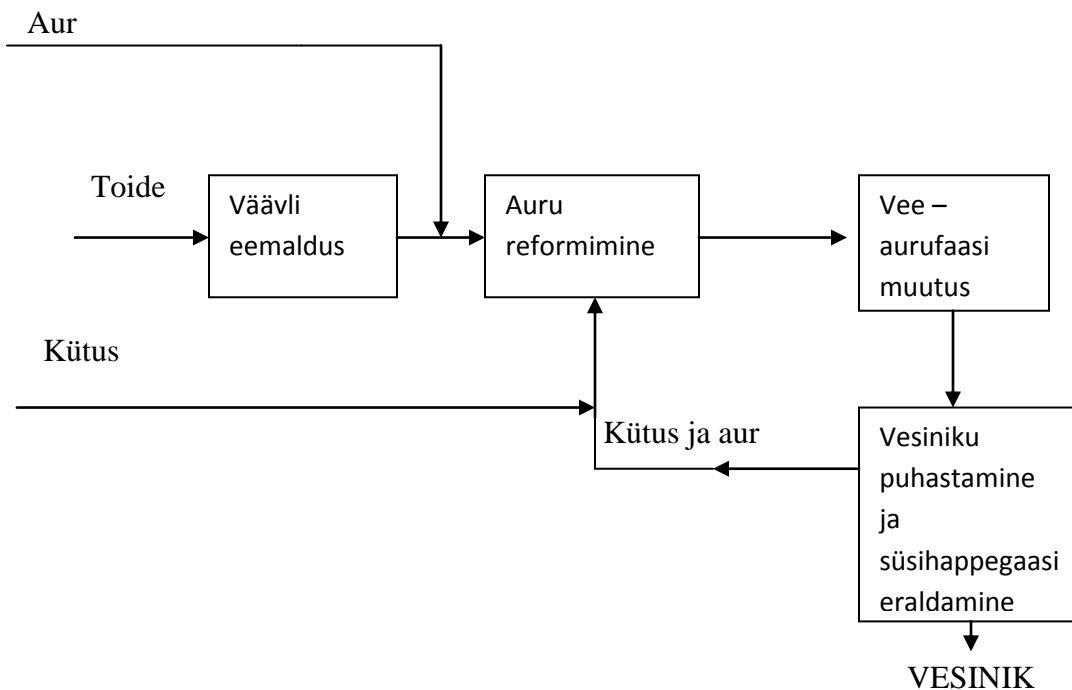
### 2.1 Maagaasi reformimine

Fossiilsed kütused on domineerivaks kütuseks tööstusliku vesiniku tootmisel. Vesiniku on võimalik toota umbes 80% kasuteguriga maagaasist või teistest süsivesinikest. Suure süsiniku-vesiniku suhte tõttu on emiteerivad süsihappegaasid minimaalsed. Enamik vesinikust toodetakse reformimise teel maagaasist. Kõrgetel temperatuuridel (700–1100 °C) reageerib metaan veeauruga, protsess on endotermiline ehk soojust neelav. Reaktsiooni kiirendamiseks kasutatakse enamasti nikkelkatalüsaatorit. Protsessi saaduseks on sünteetiline gaas:



Edasi toimub lisavesiniku eksotermiline tootmine madalamatel temperatuuridel (ca 360 °C juures  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ .)

Hapniku aatom kisuatakse lisavee (aur) küljest lahti, selleks et CO oksüdeeruks CO<sub>2</sub>-ks. Oksüdatsioonil on samuti oma osa protsessi energiabilanssis. Selleks et protsess oleks jätkusuutlik põletatakse lisasoojuse saamiseks enamasti metaani.



Sele 2.1 Metaani reformimise diagramm. [1]

Auru reformimine genereerib süsihappegaasi. Kuna tootmine on koondunud ühte punkti siis on võimalik seda eraldada ja disponeerida atmosfääri emiteerimata, näiteks suunata CO<sub>2</sub> –te õli- või gaasirerservuaari, kuid hetkel ei ole see meetod eriti levinud. Integreeritud aurureformimine ehk auru ja energia koostootmine, on võimalik teostada ühes jaamas. Sellised jaamad sobivad näiteks õli rafineerimistehastesse.

Üleüldine aurureformimisjaamade soojuslik kasutegur parimal juhul on vahemikus 75-80 %, seda ilma süsihappegaasi kinnipüüdmise ja ladustamiseta. Metaanist vesiniku reformimisel eraldub rohkem süsihappegaasi atmosfääri kui lihtsalt metaani põletamisel. Selleks et üleminek vesinikuenergeetikale oleks põhjendatud, peab jääma võimalus koguda süsihappegaase, kuid lõppeesmärk oleks vesiniku toota taastuvate energiaallikate abil.

Päikeseenergia abil reformimine annab väljewaated suurteks termilisteks kasuteguriteks ning väheneks ka süsihappegaaside hulk. Gaasid oleks kontsentreeritud ja alluks seega paremini eraldusprotsessidele. Levinud on kolme tüüpi päikesepaneel: 1) lihtne paraboolne taldrik, mis fookusseerib päikesekiired vastuvõtjasse, mis asub taldriku kohal kesksel positsioonil, 2) paraboolne taldrik peeglitega, mis imiteerib Päikese liikumist. Selliste paneelide vastuvõtjad asuvad paneeli keskmes, 3) tuhandetest paneelidest koosnev reastus (heliostaadid), mille keskel asub tsentraalne vastuvõtja mis asub kõrge torni otsas. Kuna päikesepaneel ei saa töötada öösiti ega ajal mil päikese paiste puudub, siis tagamaks jätkusuutlik vesiniku varustus tarbijale peaks olema võimalik energiat koguda. Teine variant on tagada varustuskindlus konventsionaalse aurureformeril abil. [1]

## 2.2 Süsivesinike osaline oksüdatsioon

Süsivesinike osaline oksüdatsioon on alternatiivne viis toota vesiniku metaanist. Protsessi on võimalik kasutada ka mitmete teiste vedelate süsivesinike korral, milledest osad võivad olla rasked kütteõlid, mida on võimalik leida madala väärtusega rafineerimisjääkide hulgast ja samuti süsi gaasifikatsiooni jääkproduktidest. Kokkuvõtvalt saab protsessi esitada järgnevalt:



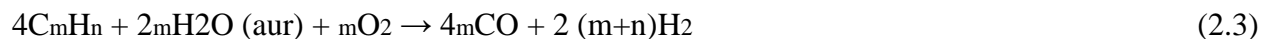


Täpselt paras kogus hapnikku on viidud protsessi et oksüdeeruks süsiniku sisaldus süsivesinikus,siit ka nimetus osaline oksüdatsioon.Saaduseks on vingugaas ja puhas vesinik.Reaktisoon on eksotermiline (soojus eraldav) ja kaudset soojusvahetit pole tarvis,erinavelt auru reformimisest.Osalise oksüdatsiooni seade koosneb oksüdatooni reaktorist,millele järgneb vee-gaasi etapp ning vesiniku puhastus mehhanismist.Osalise oksüdatsiooni korral saadakse ühe metaani molekuli kohta kaks vesiniku molekuli enne vee-gaasi reaktsiooni,mida peetakse osalise oksüdatsiooni üheks miinuseks.Metaani reformimisel aurufaasis on saaduseks kolm vesiniku molekuli ühe metaani molekuli kohta.Osalise oksüdatsiooni kompenseerivateks omadusteks on kütuste paindlikkus ja samuti ei vaja meetod välist soojust.Olenevalt kütuse struktuurist ja kasutatavast fossiilsest kütusest,saab osalise oksüdatsiooni jagada kas katalüütiliseks või mittekatalüütiliseks.Mittekatalüütiline protsess toimub temperatuuride vahemikus 1100-1500 °C ja on rakendatav paljudele kütustele,sealhulgas raskete kütteõlide ülejäägid ja süsi.Katalüütiline protsess toimub märgatavalt madalamatel temperatuuridel 600-900 °C ja kasutab üldjuhul kergeid süsivesinike toitenäiteks maagaas ja nafta.

[1]

## 2.3 Autotermiline reformimine

Autotermilise reformimise korral on kombineeritud maagaasi reformimise ja osalise oksüdatsiooni parimad omadused.Süsivesinik kütusena reageerib nii õhu kui auruga,mille abil saadakse vesiniku rikas gaas:



Reaktsioon toimub kõrgetel temperatuuridel (900-1100 °C) ja rõhul kuni 10 MPa.Protsessi käigus toimub reformimine ja osaline oksüdatsioon samaaegselt.Õige kontsentratsiooniga kütuse,õhu/hapnikku ja auru korral tekitab protsess kogu vajamineva soojuse.Selline tehnoloogia on lihtsam,kompaktsem ja odavam eelnevatest meetoditest.Autotermilise reformimise korral võivad kasutegurid ulatuda kuni 90%-ni.Nii nagu metaani reformimise ja osalise oksüdatsiooni korral,on ka siin tarvilik vee-auru faas ja gaasipuhastusseade.Põlemist peab hoolikalt kontrollima

vältimaks süsiniku ladestumist, kuid kokkuvõttes on süsteemil eelis töötada väga madalatel auru-süsiniku suhete juures (suhe kuni 0,6). [1]

## 2.4 Sorbendiga täiustatud reformimine

Sorbent on vedelik või tahke aine, mis on võimeline endasse või oma pinnale koguma (sorbeerima) gaasi, vedelikku või mõnda nende komponenti.

Tahke sorbendi kombineerimisel, süsihappegaasi jaoks, reformiva katalüsaatoriga on võimalik ühendada maagaasi aurureformimine ja sellele järgnev reaktsioon



ühikäiguliseks protsessiks. Samal ajal on võimalik temperatuure alandada 900 °C-lt 400-500 °C-ni. CO<sub>2</sub> eemaldamine reaktsioonist viib kombineeritud protsessi tasakaalust välja nii, et vesiniku tootmine on võimendatud, samal ajal oksüdeerub vingugaas süsihappegaasiks. Tüüpiliseks saaduseks on 90 % vesinikku ja 10 % reageerimata metaani, mõned protsendid süsihappegaasi ja vähesed vingugaasi jäljed. Auruga puhastamise järel on sorbent küllastunud koos CO<sub>2</sub>-ga. Väljutatud aur on kondenseerunud ja süsihappegaasi on võimalik koguda, komprimeerida ja ladustada maa-alustesse mahutitesse. Selline protsess välistab võrrandi (2.4) korral reaktsiooniks vajamineva reaktori ja lisasammud gaasi eraldamiseks. Kuna protsessi temperatuurid on madalamad on siinkohal võimalik kasutada odavamaid konstruktsioonmaterjale. Tähelepanu vajaks ka asjaolu, et sorbendiga täiustatud reformimine on veel varajastes arenguetappides ning seadmete mõõtmete vähendamiseks võivad ilmneda tehnilised probleemid. [1]

## 2.5 Plasma reformimine

Vesiniku on võimalik toota ka otsese termolüüsi või termokatalüütilise lagundamise teel. Energia vajadus ühe metaani mooli kohta on väiksem võrreldes aurureformimisega (samuti on saadus poole väiksem) ja protsess ise lihtsam. Lisaks saadakse kasulik kõrvalprodukt-puhas tahke süsinik, tahma kujul. Tahma on märksa kergem koguda ja ladustada kui

süsihappegaasi. Termokatalüütilise lõhestamise korral on küll madalamad temperatuurid kui termolüüsi korral, kuid süsiniku ladestumise tõttu kannatab reaktsioonikiirus.

Süsiniku kogunemine on lahendatav plasma reformimise abil. Plasma omab temperatuure 3000-10000 °C-ni ja seetõttu puudub ka vajadus katalüsaatori jaoks. Sellist protsessi saab läbi viia väga paljude süsivesinikega. Kuna protsess on väga kiire, siis tehnoloogiat on võimalik muuta kompaktsemaks ja kergemaks võrdluses konventsionaalsete süsteemidega. Plasma reformimine nõuab suuri koguseid elektrienergiat (kõrgepingeline madalalaenguline elekter), mis muudab selle selle protsessi ebaökonomiliseks. [1]

## 2.6 Gaasifikatsioon

Gaasifikatsioon on tahkiste muundamine kokkusurutavatakes gaasideks oksüdeerija abil (õhk, hapnik, aur, süsihappegaas) kõrgetel temperatuuridel (üle 700 °C). Termokeemiliseks protsessiks vajaminev energia saadakse, kas tahkekütuse põletamise või saadud sünteetilise gaasi põletamise teel. Pääaeu kõiki fossiilseid kütuseid on võimalik kasutada sellisel viisil vesinikku tootmiseks. Enimlevinud fossiilseteks kütusteks on erinevad söeliigid, kuid saab kasutada ka õliliiivasid, asfaldi, rasket kütteõli ja koksi. Biomass, mis koosneb põllumajanduslikust jäägist, metsasaaduste jäägist, viljasaak ja ka prügi on kasutatavad samuti gasifikatsiooniprotsessis. [1]

## 2.7 Elektrolüüs

Elektrolüüsiks nimetatakse protsessi, kus ioonsest ainest, mis on kas lahustatud või sulatatud, toimuvad alalisvoolu läbijuhtimisel elektroodidel reaktsioonid ning koostisosad eralduvad.

Elektrolüüsiks on vaja:

- Elektrolüüti, vabu ioone sisaldavat ainet. Ilma vabade ioonideta pole elektrilaengul kandjat ning elektrolüüsi ei toimu.
- Alalisvooluallikat, millest tuleva energia abil saab ühelt poolt ioone juurde tekitada ning teiselt poolt ioonidelt elektrone ära võtta, muutes nad neutraalseteks aatomiteks.

- Kaks elektroodi, mis on füüsiliseks vahendajaks elektrolüüdi ning vooluringi vahel.

Elektroodid on üldjuhul valmistatud metallidest, grafiidist või pooljuhtidest. Elektroode valitakse tavaliselt sõltuvalt elektroodi ning elektrolüüdi omavahelistest interaktsioonidest ning hinnast.

Elektrolüüsi võtmeprotsessiks on aatomite ja ionide pidev vahetamine, see tähendab et ühel elektroodil antakse pidevalt lahusesse elektrone, tekitades nõnda ioone lahuses olevatest aatomitest, ning teisel elektroodil eemaldatakse lahuses olevatelt ionidelt sama arv elektrone, tekitades juurde aatomeid. Kui tekkinud produktid on elektrolüüdist erinevas agregaatolekus, saabki nad eraldada. Näiteks keedusoola lahuse elektrolüüsi puhul on produktid (vesinik ja kloor) gaasilised ning tõusevad lahuse kohale, kust need siis mujale juhtida saab.



Vabu ioone sisaldava elektrolüüdi saab:

- Ioonse aine solvateerumisel või reageerimisel lahustiga (näiteks veega)
- Ioonse aine sulatamisel

Elektrolüüti sukeldatud elektroodidele potentsiaali rakendamisel hakkavad elektroodid tõmbama vastaslaenguga ioone. Positiivselt laetud katioonid liiguvad elektrone lahusesse andva katodi poole ning negatiivselt laetud anioonid liiguvad positiivselt laetud anoodi poole.

Elektroodidel võetakse ioone vastavalt ära või antakse juurde. Aatomid, mis annavad elektrone ära või võtavad juurde, lähevad ionidena lahusesse ning ionid, mis saavad elektrone juurde või annavad ära, kaotavad laengu ning eralduvad elektrolüüdist. Energiat kogu protsessi jaoks annab alalisvooluallikas. [2]

Vesinikku või hapnikku toodetakse elektrolüüsi teel juhul kui elektrihind ei ole määravaks faktoriks. Suuri jaamu on ehitatud Brasiiliasse, Kanadasse, Egiptusesse ja Norrassa, kuna nendes riikides on hüdroelektri ülejääk. Enamasti kasutatakse protsessi jaoks leelisi elektrolüüte. Negatiivsel elektroodil toimuv reaktsioon:



ja positiivsel elektroodil toimuv reaktsioon:



Hetkeseisuga on maagaasi hind üpriski odav ja seetõttu on elektrolüüs konkurentsivõimetu vesiniku toomisviis. Vee elektrolüüsimist kasutatakse veel näiteks tuumaallveelaevade hapnikuga varustamiseks. Sellistel allveelaevadel on võimekus püsida vee all kuid. See on aga spetsiaalne valdkond kus muud alternatiivid puuduvad ja protsessi kallidus tähtsusetu. [1]

### 2.7.1 Vee elektrolüüsi termodünaamika

Termodünaamilisest seisukohast on vee molekulide lahutamiseks (vesinikuks ja hapnikuks) vajaminev energia esitatav järgmiselt:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S, \quad (2.8)$$

kus  $\Delta H$ -reaktsiooni entalpia (võrdne soojusega mis kulub vedela vee moodustamiseks tavatingimustel,  $\Delta H^\circ_f = -285,83 \text{ kJ/mol}$ );

$\Delta G$ (Gibbsi vabaenergia muutus)-vajaminev elektrikogus;

$T\Delta S$ -soojus, mis saadakse ümbritsevalt keskkonnalt kontaktel temperatuuril  $T$  ( $\Delta S$  on entroopia muutus protsessis, kus veest saab vesinik ja hapnik).

Valem (2.8) on ideepoolest termodünaamika teine seadus: Gibbsi vabaenergia muutus süsteemis, mis käitub pöörduvalt konstantsel temperatuuril ja rõhul on võrdne süsteemi soojusemuutuse ja ümbritsevalt keskkonnalt saadud soojuse lahutamisega.

Gibbsi vabaenergia muutust on võimalik esitada ka elektrokeemilise elemendi pöörduva pinge abil ( $V_r$ ):

$$\Delta G = -nFV_r, \quad (2.9)$$

kus  $n$ - reaktsioonis osalevate elektronide arv;

$F$ -Faraday konstant (ühes moolis olevate elektronide laeng  $96485 \text{ C}$ ).

Normaatingimustes ehk temperatuuril 273,15 K ja rõhul 101325 kPa on vee osadeks lahutamise elektrokeemiline pingeline võrdne 1,229 V.

Elektroodreaktsiooni jätkumiseks peab elektroodi potentsiaali muutma sellises suunas, et laengu vool oleks pidev. Mida enam muuta potentsiaali seda suurem on hetkeline voolukogus ja pöördumatuse määr elektroodprotsessis. Pöördumatuse määra on mõõdetud saanud elektroodpotentsiaali abil, mis on tulnud pöörduvast väärtusest samadel tingimustel. Pöördumatu elektroodi kohta öeldakse, et see on liigpotentsiaal. [1]

## 2.8 Tuumaenergia

Tulevikus võivad saada tuumajaamadest suuremahulised vesiniku tootjad. Vee elektrolüüsi tuumajaama elektri abil ei ole ökonoomiline, kuid jaamade jääksoojusest võib piisada tootmaks vesiniku termokeemilise lagundamise teel.

Vee termokeemiline lagundamine temperatuuridel üle 750 °C võib anda 40-50 % kasuteguri vesiniku tootmisel. Koostootmisel võib see näitaja tõusta 60 %.

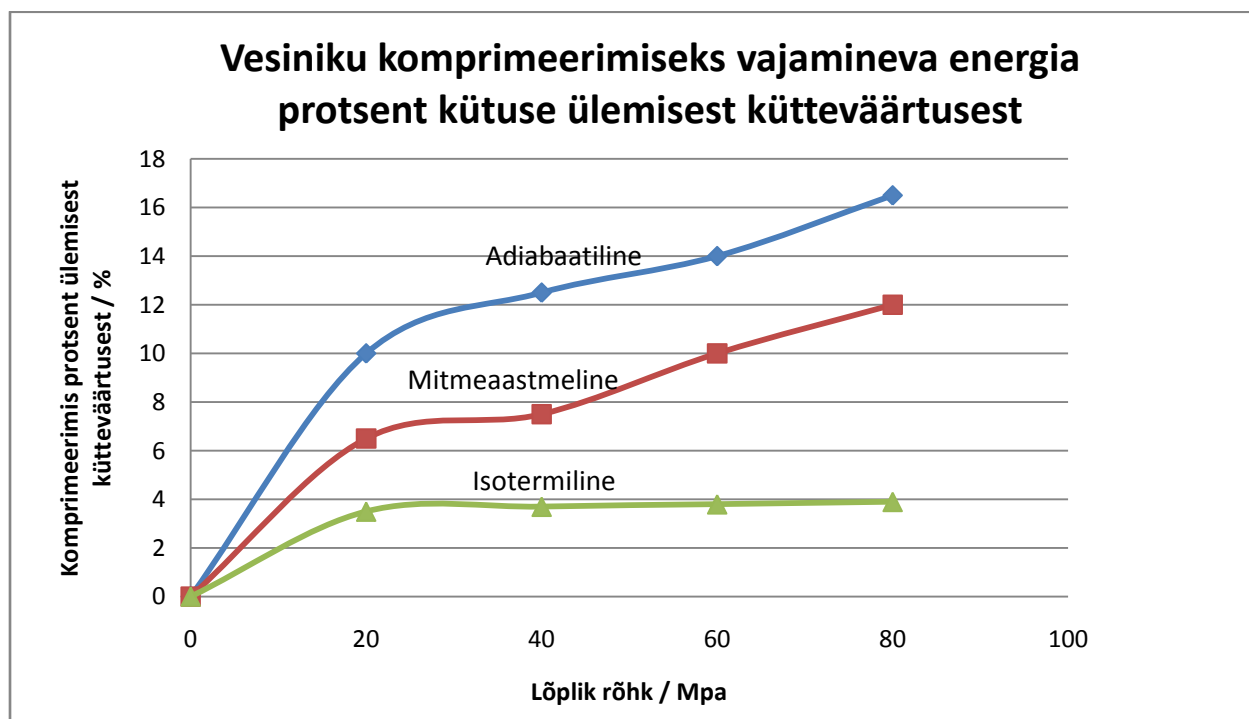
Dereguleeritud turul ei ole tuumaenergia veel konkurentsivõimeline süsi ja maagaasiga. Ilmnevad ka mured ohutuse ja keskkonnaprobleemide osas, samuti terrorismi. Tuumaenergeetikas ei ole ka veel lahendatud küsimus kuidas radioaktiivsed jäätmeid pikajaliselt käsitleda. Need ja paljud teised probleemid vajavad lahendamist enne kui investeerijad nõustuksid uute jaamade ehitamiseks raha loovutama.

Tuumajaamad mis vesiniku toodaks asuks arvatavasti eemal linnadest, see tooks kaasa infrastruktuuri ehitamisega väljaminekud. Lisanduvad energiamahud oleksid tarvilikud rahuldamiseks vesiniku vajadust. Ja taaskord peaksid jäätmetega seonduvad probleemid olema lahendatud. Mooduljaamad, milliseid võib leida Prantsusmaal, võiksid suuresti lahendada ohutuse ja litsentsidega seotud raskused. [3]

### 3.VESINIKU LADUSTAMINE JA JAOTUS

#### 3.1 Jaotus ja gaasilise vesiniku suuremahuline ladustamine

Vesiniku valmistamisel tsentraalses keskuses on võimalik kütust suurtes kogustes ladustada ja vajadusel edasi klientidele toimetada või transportida vesinik kliendini ja ladustada seda kohapeal. Ükskõik kuidas vesiniku ühest punktist teise liigutatakse, kas gaasina balloonides, torustike kaudu või vedelana mahutites, tuleb seda kõige pealt komprimeerida. Selleks peab aga tööd tegema ja energiat kulutama. Vesiniku on võimalik kokku suruda adiabaatliliselt (soojusvahetus väliskeskkonnaga puudub) või isotermiliselt, lisaks mitmeastmelise hübriidprotsessi abil. Energia, mis on vajalik vesiniku komprimeerimiseks kajastub seel 3.1, väärtused on antud protsentidena ülemisest kütteväärtusest. Laialt jaotades võib komprimeerimisenergia vahemikuks lugeda 5-15 % ülemisest kütteväärtusest ning oleneb lõplikust rõhust ja komprimeerimisviisist - adiabaatliline, isotermiline või mitmeastmeline.



Sele 3.1 Vesiniku komprimeerimiseks vajamineva energia protsent kütuse ülemisest kütteväärtusest.

Praktikas hakatakse arvatavasti kasutama mitmeastmelist protsessi, sisendenergiaga umbes 10 %. Sellele lisanduvad elektrilise kaod (umbes 5%) ja mehaanilised kaod kompressorites (veel 5%). Ümmarguselt läheb kaduma 20 % energiat. Kuna kadu on elektriline, siis üldine ebaefektiivsus primaarenergia käsitluses on märksa suurem. Ebaefektiivsus sõltub jaamatüübist, mis elektrit toodab. Vesiniku veeldamisel on energia defitsiit veelgi suurem, kuna soojus osalemisel orto-para-vesiniku muudamisel ja aurustamisest, mille soojus saadakse ümbruskonnast.

Suured tööstused mis vesiniku kasutavad, ladustavad selle suurtesse mahutitesse. Rõhud sellistes silindrites on väikesed 5-7 MPa ja komprimeerimisenergiad ulatuvad 6-7 % ülemisest kütteväärtusest. Vesiniku madala mahulise kütteväärtuse ( $300 \text{ kWh/m}^3$  100 bari juures), madala rõhu ja mahutite suuruse ning massi tõttu on sellised ladustamisjaamad statsionaarsed.

Transpordi ja jaotamise eesmärkidel on vesinik ladustatud väikesmates silindrites kus on suurem rõhk. Kaupmehi varustatakse veoautotega, mis kannavad suuri torusid, kuhu on ladustatud vesinik. Selliste torude mahutamisvõimed on väga suured. Torud on kinnised ja neid liigutada ei ole võimalik, mahalaadimine toimub kohapeal. Väiksemad kasutajad nagu näiteks laborid, kasutavad silinderpaake, mis on väikesemahulised, kuni kuupmeeter (rõhul 20 MPa). Selliseid väikseid mahuteid saab lihtsasti liikutada ühest kohast teise roklate ja kärudega.

Tööstuslikud tarbijad, kes ostavad vesiniku, mahutavad oma kütuse suurtesse mahutiparkidesse, kus mahutite rõhk võib ulatuda 20 MPa-st 80 MPa-ni. Suured rõhud seavad mahutitele kõrgemad nõuded seinapaksuste ja massi osas. Minevikus on juhtunud õnnetusi mahutitega seoses terase pragunemisega. Nüüdseks on standardeid ja määrusi karmistatud ja õnnetusjuhtumite sagedus viidud pea olematuseni.

Kaasaskantavate rakendustes, kus nii mass kui ka mõõtmed on tähtsad, on oluline et vesinikku oleks võimalikult tihedasti kokku suruda võimalik. Tavalised terasmahutid ei ole kahjuks sobilikud siinkohal, kuna nad on tundelised energiatiheduste suhtes. Nüüdseks on kasutusele võetud materjale mis asendavad terast ja on sellest tunduvalt kergemad, näiteks alumiinium mida on tugevdatud erinevate komposiitmaterjalidega. Kõrgemate rõhkude korral kasutatakse enamasti süsinikkiude.



Komposiitmaterjalide miinuseks on nende kõrge maksumus, nimekirja lisanduvad maksud mida tuleb maksta seoses suurte rõhkudega ja ohutuse küsimused, näiteks vesiniku kiire lendumine õnnetuste korral. Lisaks on tehnoloogilised edussammud vajalikud, et oleks täidetud ettekirjutused kütuselementidega töötavate autode mahutite jaoks. Vesiniku ladustamise ja jaotuse jaoks vajalike mahutite arendustöö jätkub, fookusega uute sünteesimistehnikate väljaarendamisel, saamaks tugevaid, madal hinnaga ladustamisagregaate.

Maagaasi torustike puhta vesiniku transportimiseks kasutada ei saa, vähemalt mitte enne modifitseerimist, kuna vesinik hakkab kõrgsüsinikerast ja polüetüleenil lagundama. Lisaks on murekohtadeks vase, kummi, plii ning alumiiniumi kasutamine konventsionaalsetes maagaasi torustikes. Sellised probleemid on lahendatavad toru sisese armeerimisega või lisades vesiniku hulka teisi gaase nagu vingugaas, sulfaatoksiid või hapnik). Alternatiiviks on toota madala süsiniku sisaldusega torustike eraldi vesiniku jaoks. Kuna ühenduskohad on eriti vastuvõtlikud vesiniku kahjulikele mõjudele siis ühenduskohtade elmineerimine erinevate tehnikate abil võib samuti aidata torustike lagunemise vastu. Mitmed tegurid muudavad vesiniku torustikud maagaasi torustikest kallimaks. Vesiniku molekul on metaani molekulit väiksem ja seetõttu valgub materjalides palju kiiremini laiali, mistõttu vastavad torustikud vajavad erilisi tihendaid ja äärikuid. Kuna vesiniku mahuline küüteväärtus on metaanist väiksem, siis suurema diameetriga torustik on vajalik transportimaks sama kogus vesiniku võrreldes maagaasiga. Võimalus on kasutada ka sama läbimõõduga torustiku, kuid siis peaks gaasi kiirus kolmekordistuma, mis tooks kaasa suuremate ja võimsamate kompressorite kasutamise. Lisaks tuleks umbes iga 100 km taassurve läbi viia, mis tooks kaasa lisa energiakulutusi ja rahalis väljaminekuid. Efektive ja taskukohane vesiniku jaotus on äärmiselt vajalik selleks et vesinik kui kütus saaks laiemat kandepinna.

Firma	Asukoht	Päevane kogus/Mm <sup>3</sup>	Pikkus/km	Diameeter/cm	Rõhk/Mpa	Vesiniku puhtus/%	Käiduaastad
Air Liquide	Prantsusmaa	0,48	1100	10	10	99,995	alates 1980ndate keskpaigast
	Belgia						
	Holland						
Chemische Werke Hüls	Ruhr,Saksamaa	2,8	220	okt.30	2,4	95	alates 1938
ICI	Teesside,UK	0,57	16		5	95	alates 1970ndatest
Praxair	Texas	2,8	480	20			alates 1970ndatest
Air Products	Texas,Louisiana	1,1	415	okt.30	0,3-5,3	99,5	alates 1970ndatest

Tabel 3.1 Mõned olemasolevad vesiniku torustikud maailmas. [1]

Maagaasi ladustamine on ka eeskujuks kuidas vesiniku suuremahuliselt ladustada. Maagaasi hoitakse tihti ammendatud õli ja gaasimaardlates, samuti põhjaveekihtides, kuid seda olenevalt aastajast. Selline ladustamisviis on odav ja suuremahuline. Vesiniku on raskem hoiustada kuna selle molekulid on väiksemad ja diffundeerumise koefitsient suurem, mõlemad tegurid mängivad rolli gaasi irdumises reservuaaris. Õnneks on kivimeid mille poorides olev vesi ei ole kergesti liikuv, juhul kui gaasi rõhk ei ole liiga suur. Kõrge diffundeerumise koefitsient tuleb siin kohal isegi kasuks mahutite täitmisel ja tühjendamisel. [1]

### 3.2 Veeldatud vesinik

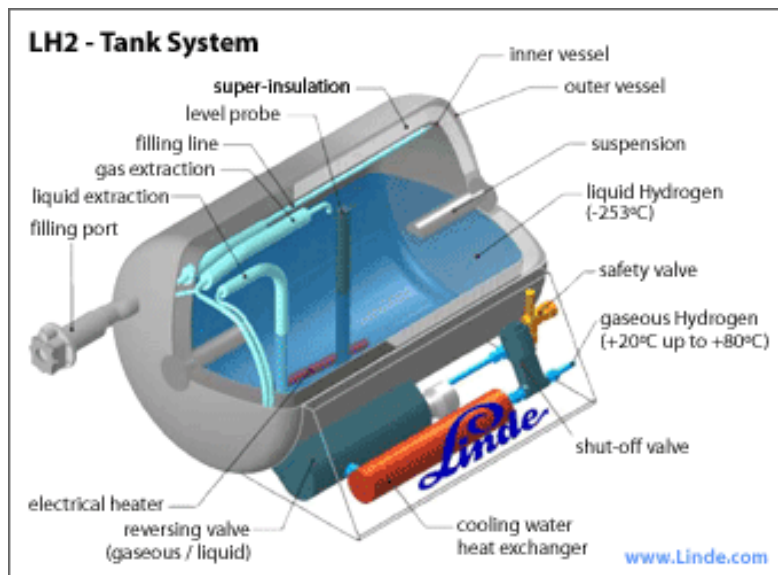
Vesiniku tihedus on väike ( $70,8 \text{ g/dm}^3$ ), mahuline kütteväärtus ( $10,1 \text{ MJ/dm}^3$ ) ja selle keemistemperatuur ( $20 \text{ K}$ ) samuti, võrreldes vesiniku massilise kütteväärtusega ( $142 \text{ MJ/kg}$ ). Seega on ladustamisel probleemiks mahutite mõõtmed, mitte kandevõime.

Tänapäeval toimub veeldatud vesiniku transportimine veokite abil, mis võivad mahutada 40000-60000 liitrit vesinikku. Krüogeenset (jäätunud) vesiniku on võimalik ühest punktist teise toimetada ka laevade abil, mis kannavad suuri tankureid. Viimased on sarnased LNG (veeldatud

maagaas) tankuritega, välja arvatud isolatsioon, mis on vesinikmahutite korral parem, vältimaks aurustumist.

Vesiniku veeldamine on mitmeastmeline protsess. Sisseantav vesinik, mis peaks olema vähemalt 2 MPa rõhuga, on esialgu jahutatud veeldatud lämmastiku temperatuurini (77 K). Sellel temperatuuril kondenseerub enamus ebapuhtusi välja, vastasel juhul on võimalik kasutada rõhumuutuse adsorptiooni. Seejärel jahutatakse vesiniku gaasi veelkord läbi mitmekordse suurendamise, düüside abil, kuni 20 K kus vedel vesinik kondenseerub. Tihti on läbi viia vajalik 5-6 suurendusastet saamaks vajalik temperatuur. Mahutid mis veeldatud vesiniku hoiavad on kõrgtehnoloogilised ja viimased mudelid on võimelised veeldatud kütust väga väikeste kadudega hoidma ligi 2 nädalat. Sellised keerukad seadmed on väga kallid, 4-5 t/p toodanguga ehitised maksavad ligikaudu 25-30 miljonit dollarit. Kaks hetke suurimat tootjat on Air Liquide ja Linde. Suured valmistajad kes varustavad NASA-t on võimelised tootma 15000-32000 l/h veeldatud vesinikku. Erinevate võimsustega jaamu on ehitatud Euroopasse, Jaapanisse ja Indiasse.

Vesiniku veeldatud olekusse viimane on energiamahukas. Suuremahulised muundamised on kuskil 30 % kogu vesiniku energiast ja tõusevad mida väiksemad on tootmise kogused. Energeetilised ja rahalised kulutused on suureks miinuseks vesiniku ladustamise ja transpordi valdkonnas. Selleks miinused liialt määravaks ei muutuks on vesinikul olemas ka eeliseid, nagu näiteks on võimalus märksa suuremaid koguseid liigutada võrreldes kokkusurutud gaasiga, mis omakorda tähendab väiksemaid transpordi kulutusi. Hetkeseisuga ei ole selline ettevõtmine kaubanduslikult küll tulutoov, aga fossiilsete kütuste vähenemise ja hinnatõusuga võib siiski ühtteist tulevikus muutuda. [1]



Sele 3.2 Autode jaoks mõeldud veeldatud vesiniku paak. [1]

### 3.3 Metall hüdraadid

Kokkusurutud ja veeldatud vesinik ei ole ainukesed võimalused ladustada vesinikku. Alternatiiviks on kasutada vesinikku kandvat materjali nagu näiteks metall hüdraati. Ideaalset materjalid teeks läbi lihtsad ja odavad protsessid kas tanklates või autos, kasutamaks vesiniku kütuseelemendis. Teatud metallidel ja sulamitel on võime koguda ja vabastada gaasilist vesinikku. Kogumis ja vabastamisprotsesse on võimalik kontrollida temperatuuri ja rõhu abil. Metall hüdraat ladustajana oleks kasulik juhul kui ta reageeriks gaasiga keskkonna temperatuuridel ja mitte väga suure rõhu juures. Gaasi kogunemisel metallile ei tohiks protsessi entalpia olla liiga suur, vastasel juhul muutub soojusülekanne problemaatiliseks, eriti suurtes hüdraat kihtides.

Üks suuri plusse metall hüdraatidel vesiniku ladustajana on nende suur mahuline mahtuvus, mis võib olla sama suur kui veeldatud vesiniku korral. See üllatav tõsiasi on lahti seletatav hüdraatide suure tiheduse ja veeldatud vesiniku madala tiheduse abil. Suurim taksitus koguda vesinikku metall kihtidesse, eriti sõiduautode puhul, nende suur mass ja kõrge hind ning vesiniku kineetika aeglane kogumis- ja vabastamiskiirus. Suurte jaamade puhul ei massitegur niivõrd oluline ja suur

mahuline tihedus mängib suurt rolli nende atraktiivuses. Kuigi on uuritud sadu sulameid, mida võiks rakendada vesiniku hüdraatidena, siis täiesti rahuldava materjali pole senini leitud.

Kokkuvõtvalt võib öelda, et väiksed hüdraadid võivad leida rakendust erinevates tehnoloogilistes protsessides, kuid suurmahulised hüdraadid on senini probleemsed. Eelnevad on lahendatavad statsionaarsete ehitiste korral aga mitte, kuid ladustamiseks vesinikku hüdraatide abil sõiduautode ei peeta hetkel eriti heaks alternatiiviks ning siin on veel mitmeid väljakutseid tee peal. [1]

### 3.4 Keemiline ladustamine

Vesinik moodustab kovalentse stabiilse sideme süsiniku ja lämmastikuga. Neid elemente on küllaltki lihtne transportida ja koguda, kuid sidemete lõhkumine toimub kõrgetel temperatuuridel ja enamasti juhtudel on taasühendamise keerukas. Leidub ka mitmeid kergeid ioonilisi komponente, mis sisaldavad vesinikku stabiilse anioonina, näiteks  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$  ja  $\text{NaAlH}_4$ . Sellistel keemilistel komponentidel on kõrge massiprotsent vesinikku. Esimesi neist nimetatakse lihtsateks vesiniku-knadvateks kemikaalideks ja teisi keemilisteks hüdraatideks, eristamiseks neid metall hüdraatidest.

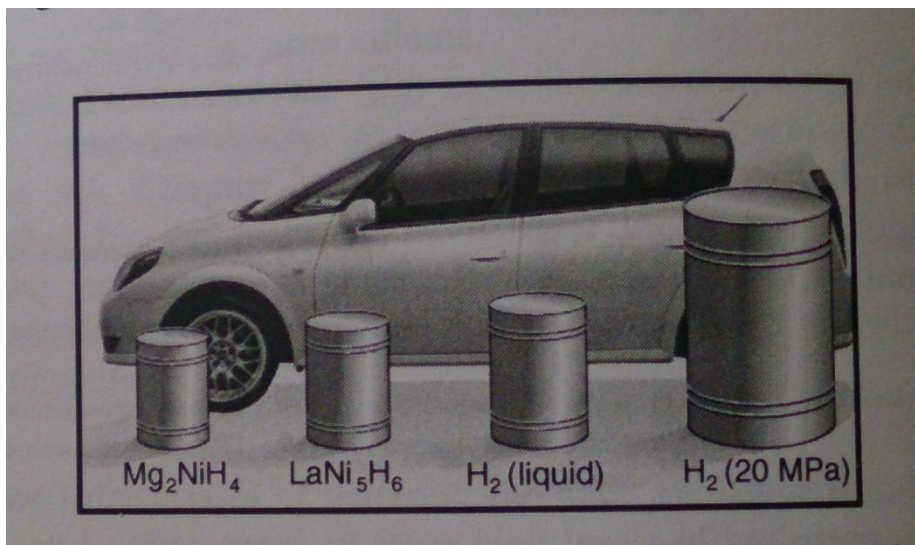
Vesinik ladustamiseks mõeldud materjale võin jagada kaheks-ühe- ja kahe-suunalised. Kahesuunalise korral on kemikaal laetud sõidukile, kus see on termiliselt töödeldud enne kasutamist. Peale kasutamist on võimalik taaskoord paaki laadida tsentraalsest jaamast. Ühesuunaliste korral on kütust kandvaks materjaliks on vesinikurikas aine mis lagundatakse või reformitakse autos, samuti tuleb siinkohal emiteerida jäätmep (lämmastik ammoniaagi korral ja süsihappegaas metanooli korral). Ühesuunaliste materjalide plussiks nende mugavus, kuna ei ole vajadust sõitu tanklani, et paak uuesti täis laadida. Ideaalis peaksid jääkproduktid olema keskkonnasõbralikud, vähe väärtuslikud ja kergesti väljutatavad. [1]

### 3.5 Vesiniku ladustamine sõiduautodes

Hetkeseisuga on ainukeseks praktiliseks viisiks sõiduautode puhul ladustada vesinikku kõrgrõhulistesse balloonidesse gaasilises olekus. Modernsed ja kerged komposiit mahutid on läbi

teinud suure arengu ja sobivad sõiduvahenditele hästi. Teised võimalused nagu veeldatud vesinik ja vesinik hüdraadid on tõenäoliselt lühi perspektiivis ebaökonomilised. Ühekordsed kemikaalid, mis reageerivad veega ( $\text{NaBH}_4$ ), võivad leida rakendust kui nende tootmiskulud väheneks drastiliselt. Edasised uurimistööd nii fundamentaalteaduslikul tasandil, sõidukite insenerlahendestuse, taastuvate hüdraatjaamade ja üleüldise logistika osas on väga vajalikud.

Ülesanne asendada süsivesinik kütused vesinikuga on keerukas. Massipõhiselt suudab bensiiniga võistelda vaid veeldatud vesinik, mahupõhiselt jäävad aga kõik vesiniku vormid nafta põhisele kütusele alla. Autode ja väikesõidukite korral kokkusurutud gaasi kasutamine toob kaasa väiksemad sõidudistsidid tanklate vahel, kuid see on ilmselt ka hind mida tuleb maksta kasutamaks vesiniksõidukeid.



Sele 3.3 Mahtude skeemiline võrdlus, 4kg vesinikupaagid autole, mille sõiduraadius on 400 km. [1]

Kõkkuvõtvalt saab öelda et sõiduvahenditel vesiniku ladustus on veel lapsekingades. Lühituleviks kasutatakse demonstratsiooni sõidukitel mis töötavad kütuseelemendia ka edaspidi kokkusurutud vesinikgaasi. Veeldatud gaasiga tegeleb BMW, kes kasutab kütust selleks ehitatud sise põlemismootoriga. Lisa kaalutlused hinna, energeetilise tõhususe, aurustimised ja ohutus osas võivad tehnoloogilisi edusamme veel tagasi hoida. Kahesuunalistel hüdraatidel on tõsine probleem massi, mahu ja hinnaga, lisaks raskused insenerlike lahendustega soojusjuhtmise

valdkonnas. Termiülekanne ja –kontroll vesiniku kogumisel ja väljutamisel on kindlasti suureks raskuspunktiks hüdraatide valdkonnas. Lihtsad vesiniku kandvad kemikaalid kõik vajavad viimistlusjaamasid, mida sõiduvahendite korral ei ole võimalik ettekujutada. Kompleksed kemikaalid nagu  $\text{NaBH}_4$ , mis reageerivad veega, mis niisutab vesinikku on veel varajastes arenguetappides. Oksüdeeritud soola nagu naatrium borohüdriidi logistika väljutamine, reprodutseerimine jaamas on veel demonstreerimata valdkond. Kõigest hoolimata on lihtsamad ja keerukamad keemilised ühendid atraktiivseteks vesinikukandjateks kuna neil on suur massiline kütteväärtus võrreldes hüdraatidega. Ees on veel palju tööd seoses vesiniku ladustamisega, enne kui kütuseelementidel liikuvad sõiduvahendid saavad laiema kandepinna.

[1]

## 4.VESINIKU KASUTUSALAD

### 4.1 Transport

Vesiniku põletamise jääkproduktiks on veeaur,mitte mingeid vingu-,ega süsihappegaase.Kuid tegu ei ole kaugeltki energiatiheda kütusega ja see seab vesiniku kasutamisele sõidukites teatud piire.2014 aasta märtsiks oli üle maailma kokku 186 vesinikutanklat,26 neist Saksamaal ja enamasti kasutuses kütuseelementidel töötavate sõidukite testimiseks.

Vesinikku on võimalik põletada normaalses sisepõlemismootoris ja leidub ka mõningaid testautosid mis selliselt töötavad.Läbi on viidud ka katseid lennunduses.Lähitulevikus jääb sisepõlemismootor siiski ainukeseks taskuohaseks variandiks vesiniku kasutamisel.Näiteks on BMW ehitanud sada Hydrogen 7-t,millest 25 on kasutatud erinevates testprogrammides USA-s.Autod olid võimelised üle 2 miljoni kilomeetri sõitma üle kogu maailma.BMW on ka ainuke tootja kes on vesiniku autopardal kasutanud vedelas vormis.Madal energiatihedus 10,1 MJ/l on takistavaks teguriks,lisaks vajadus hoida 170 l kütusepaaki temperatuuril -253 °C.BMW on hüljanud selle projekti ja teeb nüüdseks koostööd Toyotaga.Koos proovivad autotootjad saada 2020 aastaks valmis kütuseelementidel töötatavd autod,millel oleks turul edu.

Transpordi seisukohast saab vesiniku peamiseks kasutuskohaks kütuseelement.Kütuseelement on põhimõttelt taaskasutatav patarei,mis valmistab elektrit keemilise reaktsiooni abil.Kui tavalisel akupatareil on kõik aktiivsed komponendid tehases juba sisse ehitatud ,siis kütuseelementide kütuse juurdevool saadakse välisest allikast ja hapnik saadakse ümbritsevast õhust.Kütuselementis katalüüsivad hapnik otse elektriks küllaltki madalatel temperatuuridel ja väidetav kasutegur sellistel seadmetel on 60 % või enam.Praktikas on saavutatud siiski poole madalamaid tulemusi,välja arvatud kõrgetemperatuurilise tahkeoksiid kütuselementidega,mille kasutegur ulatub 46 %.

Probleemid süsiniku vaba tootmise osas ja varustuskindluse tagamise näol ei ole veel ainuksed murekohad.Vesiniku ladustamine auto pardal on üks suuri takistusi,mis pidurdavad autode laia levikut,sest võrreldes tavaliste bensiinil,vedel gaasil töötavate autodega on seda keeruline teostada.Võimalused on vesiniku hoida kriogeenses olekus (väga madalad temperatuurid),kõrge rõhu all või keemiliselt hüdraatides,viimasel meetodil on suur potentsiaal.Rõhu all ladustamine



on hetkel levinum tehnoloogia, mis tähendab 34,5 MPa rõhku, mis on kümme korda suurem konventsionaalsest bensiinimootoriga töötavast sõidukist. Sellegipoolest on toimunud edasimineku, sest aastal 2010 oli see näitaja 70 MPa ja lisaks suudeti kütusepaagi massi suuresti redutseerida tänu süsinikku kasutamisele. Varem kaalus paak umbes 50 korda rohkem kui vesiniku kogus mida ta mahutas, hetkel on see näitaja 20 korda, uueks sihiks on saada masside suhe 10 peale.



Sele 4.1 BMW Hydrogen 7. [4]

Üks paljulubavatest kütuse hoidmisviisidest on naatriumborohüdriidi utiliseerimine energiakandjana, millel on kõrge energiatihedus.  $\text{NaBH}_4$  katalüüsitakse, mis toob kaasa vesiniku tootmise, jättes  $\text{NaBO}_2$  teistkordseks töötluseks.

Kütuseelemente kasutatakse laildaselt tõstukites ja selle tendetsi kasvu nähakse ka edaspidi. Nende maksumus on kolm korda kõrgem tavalistest akupatareidest kuid nad kestavad kaks korda kauem (10000 tundi) ja neil on väiksem seisuaeg. Esimesed elektriautod kütuseelementidega mis töötavad vesinikul pidi algselt turule jõudma peale kohe peale 2010 aastat, nüüdseks on see eesmärk edasi lükatud 2015 aastaks. Kütuseelementidega sõitvad bussid on hetkeseisuga sõitnud 2 miljonit kilomeetrit ja 20 bussi neist sõidab Vancouveris igapäevaselt. Jaapan on endale eesmärgiks võtnud saada aastaks 2020 teele 5 miljonit kütuseelemendil töötavat sõiduvahendit.

Kütuseelement on koosneb kahest bipolaarsest elektroodist ja nende vahel asetsevast elektrolüüdist, mida kõike ümbritseb raam. Arvamused on levimas, et selline ehitus tuleks ümber kohandada, selleks tuua kütuseelemendi hinda alla ja viia kütuseelement masstoodangusse. Tavalise polümeermembraaniga kütuseelemendi töötemperatuur on kuskil 80 °C, kasutades katalüsaatorit mis vajab puhast vesiniku peale voolu. Paljud kriitikud on toonud välja veenvaid argumente, et kütuseelemendid on keerukad ja ei leidu ühtegi lihtsat põhjust miks nad peaks muutuma lähiajal odavaks.

Praeguseid kütuseelemente on märksa kallim valmistada kui sisepõlemismootoreid. 21. sajandi alguses maksis polümeermembraan kütuselement üle 1000 \$/kW, võrduseks sisepõlemismootor maksab 100 \$/kW. Eesmärk on saavutada alla 100 eurone hind kW kohta, mida on võimalik saavutada vähendades katalüsaatoris kasutatavaid väärismetalle.

Vesiniku hakatakse kõige tõenäolisemalt kasutama busside ja veokite peal ning üle kogu maailma leidub juba paljusid prototüüpe mis on teel olnud sadutuhandeid kilomeetreid. Selliseid sõiduvaheneid tangitakse tsentraalselt ning tanklavõrgustik ei kujune probleemiks, samuti on võimalik ladustada sõiduki pardal, autode korral on see aga keerukam.

Lennukites on vesiniku võimalik kasutada kahel viisil: suurtes lennukites asendamaks petrooliumi ja väiksemates lennukites mis töötavad propelleritega ja kasutavad kütuselemente. Vesinik mida asendatakse standarde lennukikütusega on veeldatud kujul LH<sub>2</sub>, millest tulenevad ka mõned unikaalsed probleemid mis on omased lennundusele. Kütuseelementide kasutamine lennukites ei erine kuigi palju sellest kuidas neid muudes transpordivahendites kasutatakse, kuid energia/massi suhe on siin siiski olulise tähtsusega, kuna tegu on õhus oleva transpordivahendiga.

Vesinikul on isegi veeldatud kujul küllaltki väike mahuline kütteväärtus, ligikaudu 4 korda väiksem tavapärasest lennukikütusest ja see on üks suuri miinuseid vesiniku kasutamise puhul üleüldse transpordis. Õnneks lennunduse seisukohast on mass olulisem kui maht ning vesinik on võimeline 2,8 korda rohkem energiat massiühiku kohta ladustama kui lennukipetroolium. Juhul kui vesinik oleks lennukites mõnes muus vormis kui veeldatud, siis kütusemahutid peaksid sellisel juhul olema väga suured. Vesinik on veeldatud kujul temperatuuril -253, mis tähendab et

mahutid peavad olema väga hästi isoleeritud ja ideaalis peaks kasutusel olema üks suur mahuti mitme väikse asemel.



Sele 4.2 Helios. [5]

Nasa on valmistanud mehitamata lennuki Helios, mis töötab kütuselementide abil, mis saavad energiat Päikeselt. Helios on võimeline õhus olema maandumata paarist nädalast kuudeni. [1]

## 4.2 Tööstus

- Tootmine

Gaasiline vesinik on peamiseks komponendiks ammoniaakide, metanooli ja teiste lahustite tootmisel. Lahusteid kasutavad farmaatsiafirmad, kes valmistavad sellest vitamiine ja ravimeid. Laboratooriumid kasutavad vesiniku teiste gaaside puhastamiseks, lubades vesinikul ühineda hapnikuga, moodustades vett, mida on kerge eemaldada.

- Energia

Kõrge soojusjuhtivuse tõttu on vesinik suurepäraseks kandidaadiks jahutusagendina töötama, eriti suuremahulistes elektrijaamades. Samuti on võimalik vesiniku kasutada nii primaar- kui

reservkütusena, mida saaks kasutada elektri- ja koostootmisjaamades. Samuti on kütus kasutatav tootmaks isoleeritud atmosfääri, mida kasutatakse kütusevarraste valmistamisel, mis on kasutusel tuumajaamades. Elektrienergia tootmisest kütuselementide ja vesiniku abil on juttu lähemalt peatükis 5.

- Kodumajapidamised

Kütuseelemente saab kasutada ka iseseisvates väikesemahulistest stacionaarsetes jaamades, kus kõrged temperatuurid ja vesiniku ladustamine ei ole nii suureks probleemiks. Siinkohal on silmas peetud tahkeoksiid elektrolüüdiga kütuselemente ja vesiniku käsitlemise viis sarnaneb maagaasile. Koostootmisjaamad, mis on mõeldud kodusteks rakendusteks (soojus ja elekter) on kasutusel Jaapanis. Selliste üksuste hinnaks on 50000 \$, kuid loodetakse subsiidiumite abil saada nende hinnaks 6000 \$, juhul kui jaamad peavad vastu vähemalt 10 aastat.

- Sõjatööstus

Kui vesiniku kuumutada kõrgetel temperatuuridel siis selle molekulid sulavad kokku moodustades heeliumi, mille käigus eraldub suur kogus termotuuma energiat. Vesinikupomm toimib täpselt nii ainult et palju äärmuslikumates tingimustes ja kogustes. Vesinikupommi hävitusvõime on palju kordi suurem tavalisest aatompommist. Samuti armee varustus- sidepidamisvahendid, radarid, raadiosaatjad, käsklus- ja kontroll seadmed, monitooringuseadmed oleks kõik võimalised töötama kütuselementide abil (vesinikul või metanoolil).

Samuti suureks huviks kerkinud vesiniku kasutamine allveelaevades, kuna kütuselementide ja vesiniku abil on sellised allveelaevad võimalised märksa kauem vee all olema ja nende sõidu kilomeetraas on suurem.



Sele 4.3 Saksa U-31 (S182). [6]

- Tööstuslik sünteesimine

USA üksi toodab kuskil umbes 8 miljardit kg iga-aastaselt vesiniku sünteetilisest tööstusest (1 nael = 0,41 kg). Enamus vesinikust on saadud protsessi abil, mille nimetuseks on aurureformimine. Aurureformimise lõppsaaduseks on sünteetiline gaas, mis koosneb vesinikust ja süsihappegaasist. Järgmiseks eraldatakse need kaks komponenti üksteisest ja nii on võimalik kasutada puhast vesiniku.

- Kosmose tööstus

Vesinikust on saanud möödapääsmatu kütus kosmosereiside jaoks. Põhjuseks on elemendi väga väikene mass ja selle kõrge kütteväärtus (massiline kütteväärtus). Paljud kosmoseagentuurid kasutavad vesiniku oma rakendustest, sealhulgas ka NASA. Erasektoris on õitsele löönud iseseisvad kosmose tööstused, kes korraliku hinna eest sõidutavad inimesi ja satelliite kosmosesse tänu vesinikule. Raketikütusena on vesinikul ka miinuseid, seda peab hoidma temperatuuridel mis on  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

- Vesinik kemikaalina

Vesiniku kasutatakse metallurgias näiteks roostevaba terase ja pronksi ümber tegemisel. Õli rafineerimistehased rakendavad vesiniku puhastusagendina, mis aitab eemaldada

väävlikomponente. Peale ainete muundamise saab vesiniku kasutada veel teiste ainete tootmisel. Seda kasutatakse reageeriva aina tootmaks ammoniaaki, vesiniku peroksiidi, metanooli ja osasid polümeere ning lahusteid. Ainete on võimalik kasutada isegi toiduaine tööstuses, näiteks margariini rasva tootmiseks.

- Vesiniku väetiste tootmisel

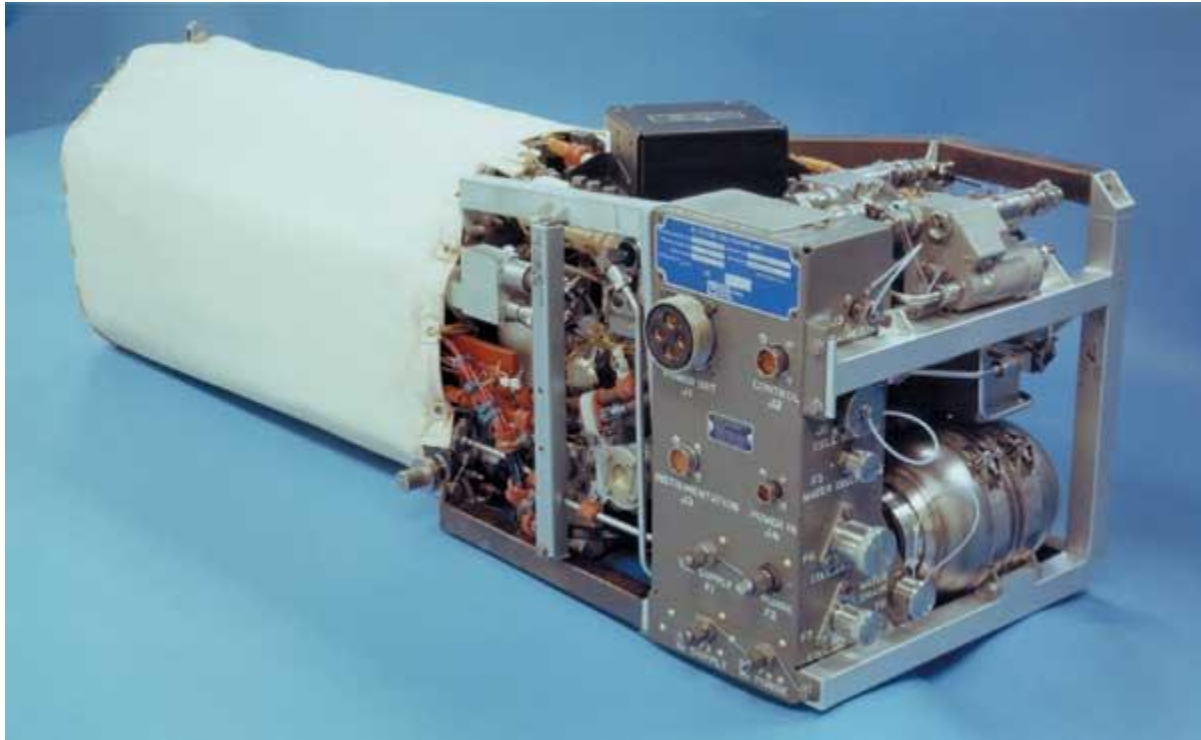
Vesiniku ja lämmastiku segamisel on võimalik saada ammoniaaki. Tihti kasutatakse elektrolüüsi jaoks maagaasi, mille tagajärjel on võimalik veest toota vesinikku. Teadlased proovivad sama protsessi läbi viia tuuleenergia abil. Ammoniaak on võtmekomponent väetiste tootmisel ja seega on vesinikul ka kandepinda põllumajanduses. [1]

## 5.KÜTUSEELEMENDID

### 5.1 Ajalugu

Kütuseelemendil on pikk ajalugu. Sir William Grove leitis kütuseelemendi aastal 1839, ligi 40 aastat enne sise põlemismootori tulekut. Ent seadet ei võetud laialdaselt kasutusele elektri genereerijana, hoolimata selle paljudest kasulikest omadustest. Eelmainitu põhjuseks võib pidada materjalidetehnoloogiatest ja insenerilahendustest tulenevaid probleeme. Lisaks muutis plaatina kasutamine elektroodides kütuseelemendid enamuse rakendustes ebaökonomiliseks. Peale Sir William Grove'i teedrajavat tööd jäi kütuseelemendi kontsept pikka aega samaks, kuniks F.T Bacon oma uuringud alustas. Insenerina hindas ta kütuseelemendi paljusid potentsiaalselt kasulikke omadusi, pidades neid paremaks sise põlemismootorist ja ka auruturbiinist kui elektritootmisallikast. Praktilist kasutust hakkas kütuseelement leidma 1960-te aastate keskel NASA kosmoseprogrammides. Seda seetõttu, et kütuseelemendid olid kergemad kui patareid ja nad kestsid kauem. Kütuseelementide edukus kosmosprogrammides stimuleeris nende kasutuselevõttu ka maapealsetes rakendustes. Auru- ja gaasiturbiinides ning sise põlemismootorites muudetakse kütuse keemiline energia algul soojuseks, siis mehaaniliseks, ja lõpuks elektrienergiaks. Kütuseelemendis muutub kütuse keemiline energia suhteliselt madalal temperatuuril otse elektrienergiaks. Kütuseelement on akupatareiga sarnane elektrikeemiline seade, mis genereerib maagaasist või teistest süsivesinikest elektrienergiat. Protsessi kõrvalproduktideks on soojus ja puhas vesi. Enamik kütuseelemente tarbib kütusena vesinikku. Kütuseelemendil pole liikuvaid osi ja ta võib remondita töötada pikka aega, palju kauem kui turbiin või sise põlemismootor. Kütuseelemendi kasutegur põhimõtteliselt ei sõltu seadme suurusest. Tarbija vahetus läheduses paiknemise tõttu puuduvad elektrienergia ja soojuse ülekandekaod. Levinumad kütuseelementide tüübid on järgmised: PEMFC, SOFC, AFC,

MCFC, PAFC, DMFC. Akadeemilised laboratooriumid ja firmad üle kogu maailma on viimase 30-aasta jooksul võtnud endale ülesandeks teha uurimustööd ja arendust antud valdkonnas. Suured korporatsioonid Saksamaal, Jaapanis ja USA-s on enda kätte võtnud lõviosa tehnilistest probleemidest ja elementide seeriatootmise, tihti valitsuste abiga. Kõige edukamad senini kütuseelementide arendamises, mille kasutusala on transport ja majapidamised on olnud Ballard Power Systems (Kanada) ja Siemens (Saksamaa).



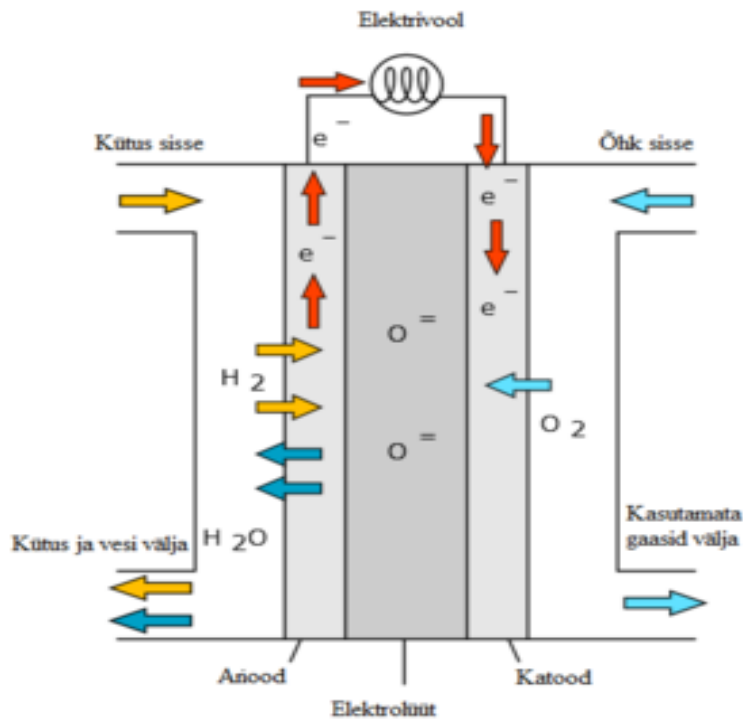
Sele 5.1 Apollo missioonidel kasutatud kütuseelement. [7]

## 5.2 Kütuseelemendi tööpõhimõte

Kütuseelemendid muudavad vaba keemilise energia elektriks. Protsess algab anoodil, kus vesiniku molekul lõhutakse kaheks vesinikiooniks ning kaheks elektroniks. Elektriväli ja kahe elektroodi vahelised kontsentratsioonigradiendid suunavad tekkinud vesinikioonid (prootonid) edasi katoodile. Teel läbivad nad negatiivse laenguga prootonjuhtmembraani. Kuna membraan laseb läbi vaid prootoneid, siis anoodil vesiniku molekulidest eraldatud elektronid seda läbida ei suuda. Laengute eraldumine tekitab kahe elektroodi vahel pinget, mis vastabki elemendi väljundpingele. Selle maksimumväärtus on küll vaid 1,23 volti, kuid elemente omavahel ühendades (kokku võib neid olla isegi mõnisada) on võimalik toota ka märkimisväärselt kõrgemat pinget. Sobiva elektrolüüdi leidmine, mis lubaks liikuda hapniku või vesiniku aatomitel, kuid väldiks elektronide liikumise on üheks võtmeküsimuseks kütuseelementide



väljatöötamisel. Protsessi jääkproduktideks on soojus, vesi samuti ka süsihappegaaside väiksemad kogused.



Sele 5.2 Kütuseelemendi tööpõhimõte

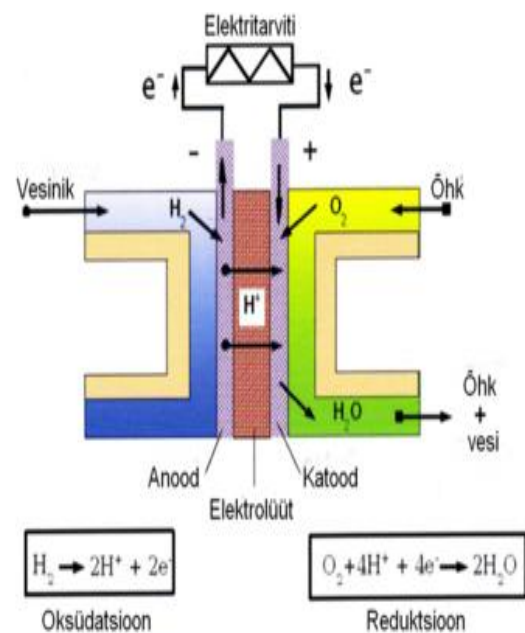
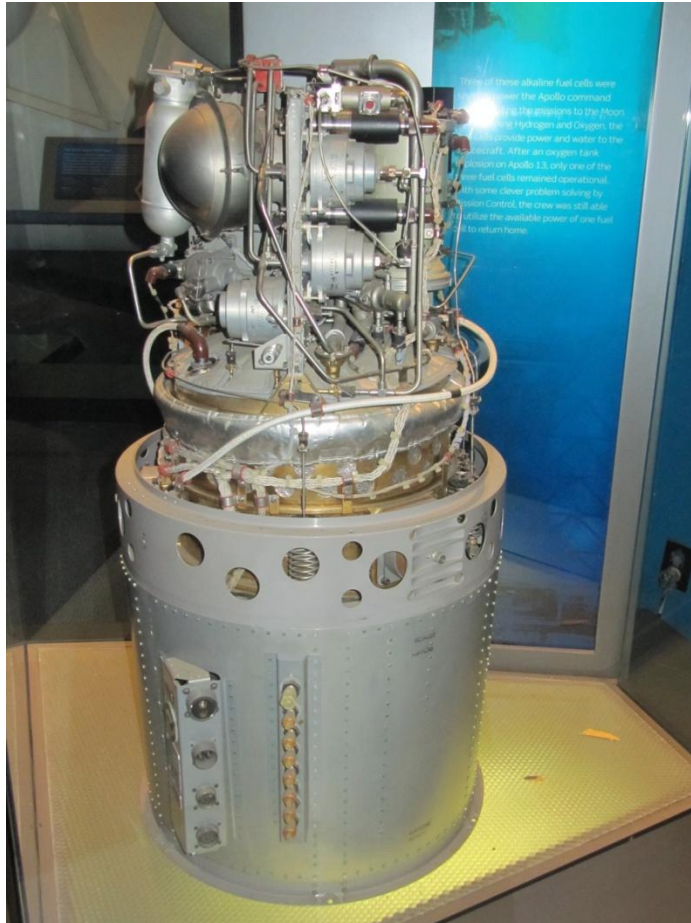
### 5.3 Kütuseelementide tüübid

Kütuseelemente jagatakse töötemperatuuri alusel kolme liiki:

- madalatemperatuurilised – kuni  $120^{\circ}\text{C}$ ;
- kesktemperatuurilised  $200\text{-}500^{\circ}\text{C}$ ;
- kõrgetemperatuurilised  $500\text{-}1200^{\circ}\text{C}$ .

Enimkasutatavad kütuseelementide tüübid eletrolüüdi järgi:

**AFC** (alkaline fuel cell)- leeliselektroliidiga kütuseelement. Töötemperatuur 60...90 °C. Elektroliidiks on 30% kontsentratsiooniga KOH lahus. Reagentideks on puhas hapnik ja vesinik. Kasutatakse kosmosesõidukites. Vajab ülipuhast vesinikku ja hapnikku.



a)

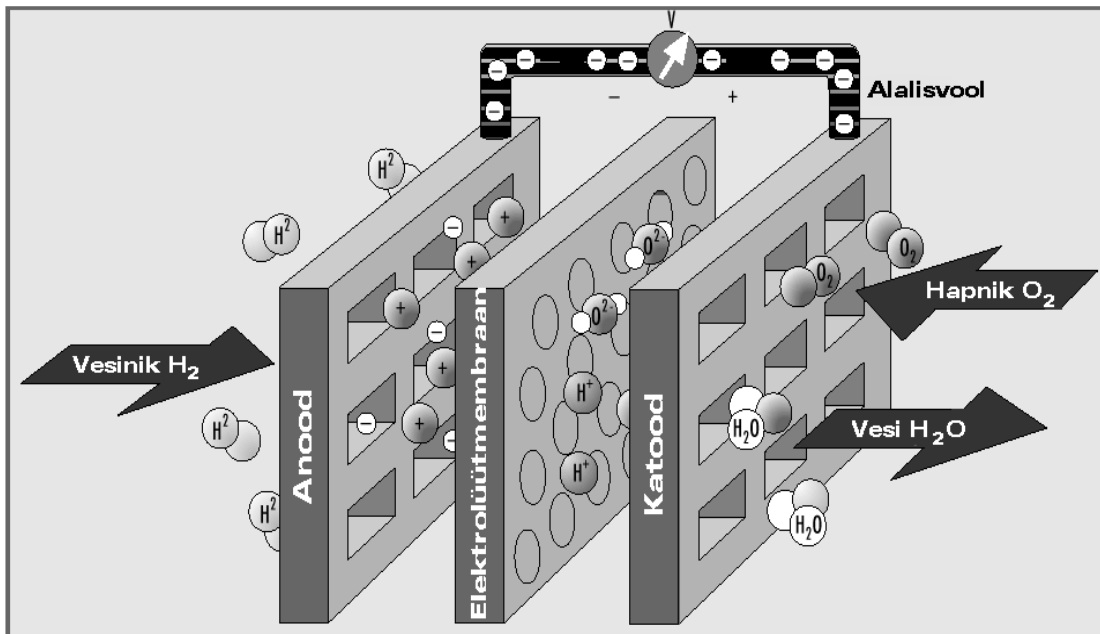
b)

Sele 5.3 a) AFC kütuselement mida kasutati kosmoselaevades [8] ja b) selle töö põhimõte.

**PEMFC**, ka **PEM** (polymer electrolyte membranes fuel cell) – tahke orgaanilise polümeer elektroliit-membraaniga kütuseelement. Elektroliidiks on õhuke plaat – polümeermembraan, mis asetseb kahe peenikesi plaatinaosakesi kui katalüsaatorit sisaldavate poorsete grafiitelektroodide vahel. Elektroodidele juhitase hapnik ja vesinik Maagaas peab eelnevalt reformeris olema muudetud vesinikuks. Töötemperatuur 80...90 °C. Kuna kütuselement ei sisalda agressiivseid aineid on ta eelistatuim kasutuseks transpordivahendeis.



a)



b)

Sele 5.4 a) PEMFC kütuseelemendi näide [9] ja b) selle tööprintsip.

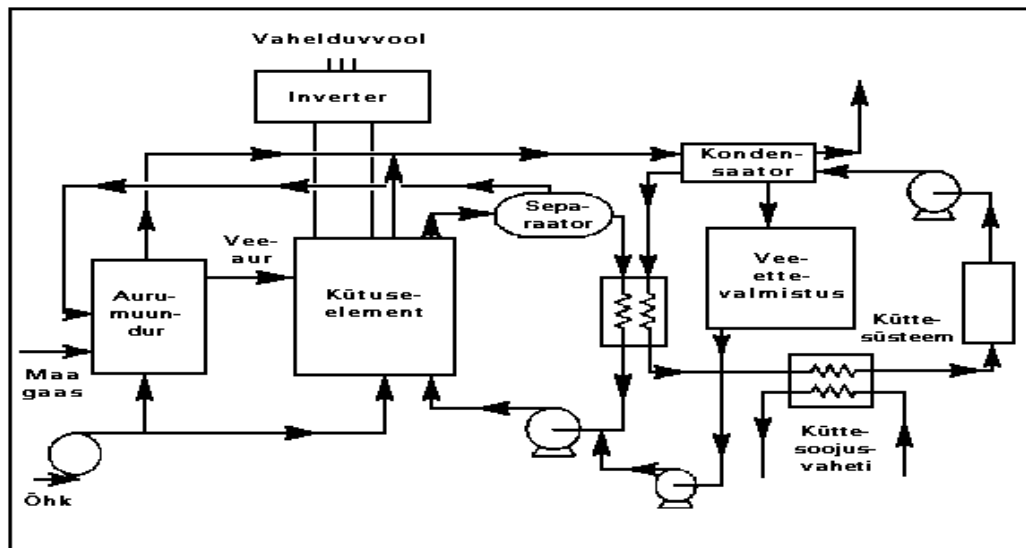
**PAFC** (phosphoric acid fuel cell) – fosforhappe ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) elektrolüüdiga kütuse element. Vesinikku toodetakse maagaasist või metanoolist väljaspool kütuselementi asetsevas

reformeris. Oksüdeerijaks on õhk. Praegusel ajal on ta enimarendatud tehnoloogia statsionaarsetes seadmetes kasutamiseks. Euroopas, Ameerika Ühendriikides ja Jaapanis on kasutusel 25 kW- 11 MW demonstratsiooniseadmed. Kuni 200 °C töötemperatuuri tõttu on sobiv kasutada elektrienergia ja soojuste koostootmiseks.



a)

b)

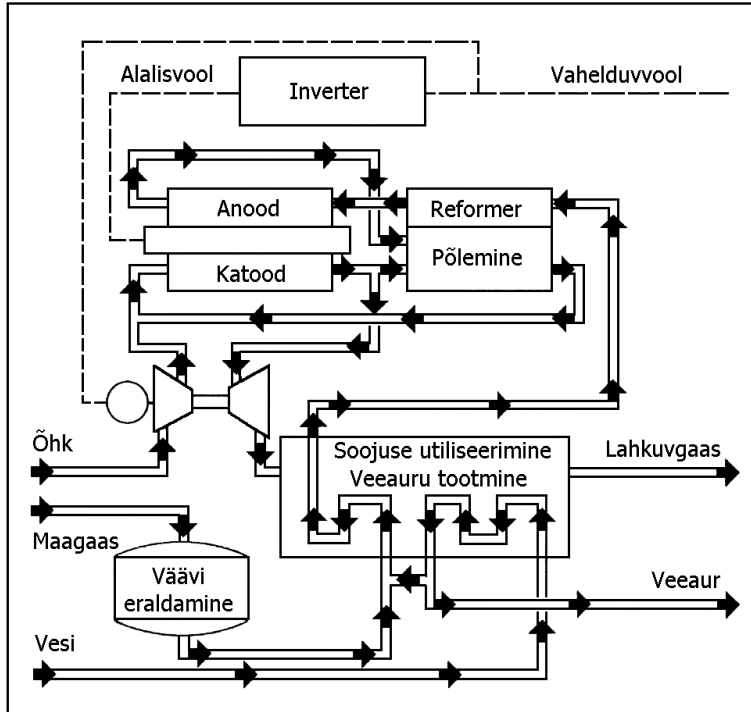


Sele 5.5 a)PAFC kütuseelemendi näide [10] ja b)PAFC energiajõuseadme skeemi näide.

**MCFC** (molten carbonate fuel cell) –sulakarbonaat elektrolüüdiga kütuse element. Elektrolüüdiks on eutektiline segu 68 %  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ja 32 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$  , mis töötemperatuuril 650...800  $^{\circ}\text{C}$  on vedelas olekus. Kütuseks on gaaside  $\text{H}_2$  ,  $\text{CO}$  ja  $\text{CO}_2$  segu, mis saadakse maagaasi või ka kivisöe gaasi reformimisel. Ei ole vaja kasutada kallist katalüsaatorit. Kõrge töötemperatuuri tõttu on võimalik kütuseelemendi sisene kütuse reformimine. Seega kasutab kütuseelement osaliselt ka ise vabanevat soojust. Kütuseelement on sobiv elektri ja soojuse koostootmiseks.



a)



b)

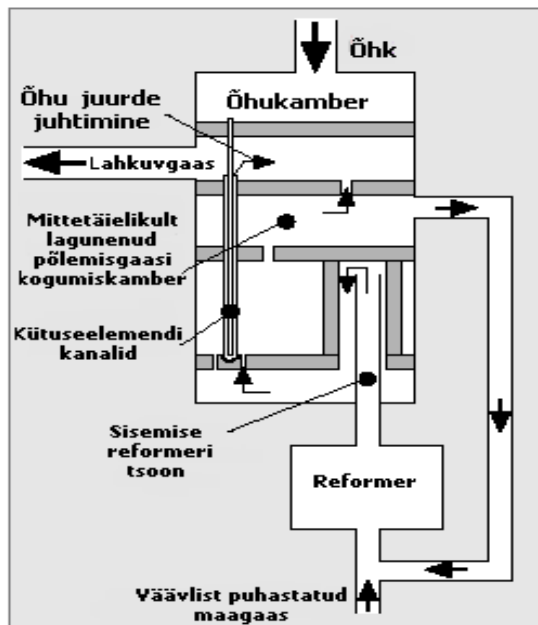
Sele 5.6 a)MCFC kütuseelemendi näide [11] ja b)energiajõuseadme skeemi näide.

**SOFC** (solid oxide fuel cell)- tahkeoksiid elektrolüüdiga kütuse element. Elektrolüüdiks on tahke keraamiline materjal – ütrium oksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid ( $Y_2O_3 - ZrO_2$ ). Kütuseks kasutatakse  $H_2$  ja CO segu, mis saadakse hüdrokarbonaatide kütuseelemendi välise reformimisega. Head tehnilised näitajad (võimsustihedus,ioonjuhtivus) on saavutatud kõrgematel temperatuuridel ( $800...900\text{ }^{\circ}C$ ). Kõrged temperatuurid välistavad odavate konstruktsioonmaterjalide (roostevaba teras) kasutamise. Kogu konstruktsioon peab olema valmistatud kalleid keraamilisi materjale kasutades. Kõrgel temperatuuril on piiratud termiliste tsüklite arv. Kütuseelement on kasutatav suure võimsusega (mitukümmend megavatti) energeetilise seadmena. Süsteemist saab kõrgetemperatuurilist jääksoojust, mida võib kasutada elektrienergia tootmiseks gaasi või aurutsükli või ka soojusvarustuseks.

SOFC kasutegur on võrreldes konkureerivate tehnoloogiatega elektritootmisel ka parim, koostootmisel mõnevõrra parem. Ta on efektiivne väga laias koormusvahemikus 15%...100%). Siin suudab temaga võistelda ainult sisepõlemismootor.



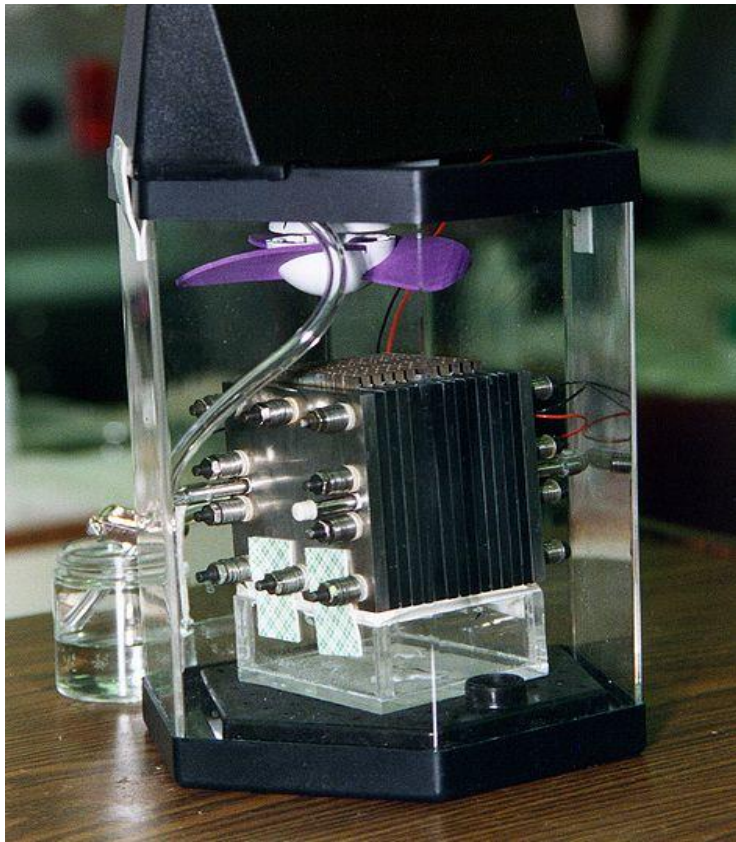
a)



b)

Sele 5.7 a)SOFC kütuseelemendi näide ja b)SOFC põhimõtteline skeem. [11]

**DMFC**(direct methanol fuel cell)-otsetmetanool kütuseelement.Oleks väga hea kasutatada mobiiltelefonides ja läptopides,kui saaks kütust otse kasutada,kuid takistuseks saab vesiniku väline reformimine.Elektrolüüdiks on väävelhape või polümeermembraan,töötemperatuur 60...90 kraadi,teoreeriline kasutegur 35-40 %.Protsessi käigus emiteeritakse kasvuhoonegaasidest süsihappegaas,kui selle kogused on enamasti väga väiksed.Puuduseks on membraanid millede töötemperatuur suurema kasuteguri korral peaks olema kõrgem ning suur kogus platinat katalüsaatoris.Kasutusvaldkondadeks sobiksid veel näiteks kodumajapidamised.



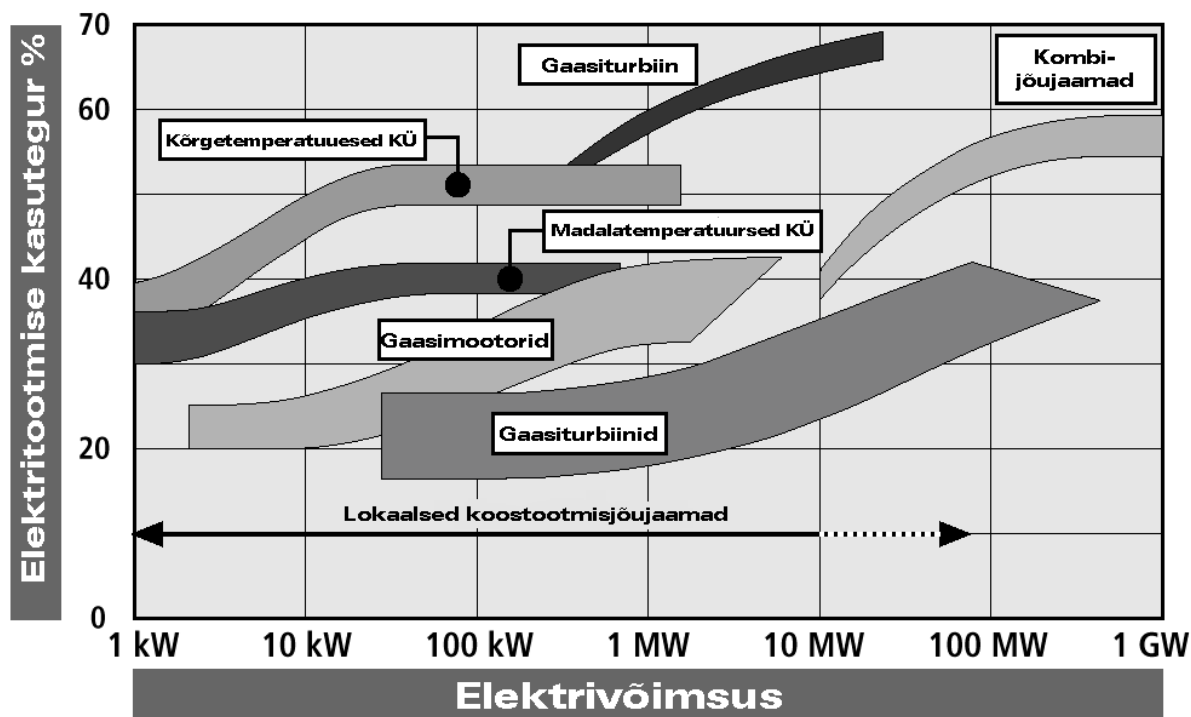
Sele 5.8 Otsetmetanooli kütuselemendi näide. [12]



Tüüp	Töötemperatuur °C	Kütus	Oksüdant	Elektriline kasutegur, % teor./prakt	Kasutamine
Leelis (AFC)	60...90	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	83/60	Kosmosetööstus, sõjandus
Polümeermembraan (PEMFC)	80...90	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	83/60	Transport
Fosforhape (PAFC)	160...200	Maagaas, H <sub>2</sub>	Õhk	80/55	Elektri ja soojuse koostootmine 100 kWe-1 Mwe
Sulakarbonaat (MCFC)	650...800	Maagaas, kiviõõgaas	Õhk	78/55...	Elektri ja soojuse koostootmine Kõrgetemp. soojus kuni 100 kWe
Tahkeoksiid (SOFC)	800...1000	Maagaas, kiviõõgaas	Õhk	73/60...65	Elektri ja soojuse koostootmine Kõrgetemp. soojus 10..100 kWe
Otsemetanool (DMFC)	60...90	Metanool	O <sub>2</sub>	35-40/...	Kaasaskantav elektroonika

Tabel 5.1 Kütuseelementide põhitüüpide näitarvud ja kasutusvaldkonnad

Üks kütuseelement genereerib alalisvoolu pingega ~ 1 V või vähem. Pinge on võrdeline välise koormusega. Kütuseelementide volt-amperkarakteristikud on paremad polümeermembraan ja tahkeoksiid elektrolüüdiga kütuseelementidel. Kasutatakse kütuseelemendi patareisid, kus üksikud kütuseelemendid on ühendatud järjestikku. Tüüpiline kütuseelement on umbes 5 mm paksune plaat (on ka silindrilisi kütuseelemente). 400 üksikust kütuseelemendist 230 V pinget andev patareid on kuni 3 meetri paksune (kaasa arvatud ka plaate kinni hoidvad ja üksteise vastu suruvad rakised. Reaktsiooniks kütuseelemendisse gaase sisse- ja ärajuhtivad kanalid kinnitatakse kütuseelemendi külge tihenditega. Peab olema tagatud kanalite elektriline isoleerimine ja soojuspaisumine. Võib olla ka, et gaasid juhitakse sisse ja ära kütuseelemendi siseste kanalite kaudu.



Sele 5.9 Maagaasil töötavate eritüübiliste jõuseadmete elektritootmise kasutegurid

## 5.4 Miks kasutada kütuseelemente?

Kütuseelemendi eelised võrreldes teiste elektrit genereerivate vahendite ees nagu gaasiturbiinid, auruturbiinid või sise põlemismootorid on järgmised:

- potentsiaalselt suurem energeetiline kasutegur, eriti kui kasutada kütuseelemendi jääksoojust soojuse ja elektri koostootmiseks või toitmaks auruturbiini;
- suurem kasutegur osakoormusel, kontrastiks mootoritele;
- puuduvad liikuvad osad väljaarvatud abipuhurites ja-ventilaatorites, seega vähene määrimine on siiski vajalik;
- tööprotsessi käigus on väga vaikne;
- kütuste kasutuse paindlikus;
- minimaalsed heitmed;
- vesiniku kasutamisel kütusena emiteeritakse puhas vesi;
- kiire ülevaade koormuse seisundist (peale eelsoojendust);

- hea võimsuse-massi suhe;
- moodulitena paigaldatav ja kerge installeerida;
- tarbijaga vahetu lähedus,seega puuduvad elektri ja soojuse ülekandekaod.

## 5.5 Kütuseelementide kasutusala

Kütuseelementide potentsiaalsed kasutusala on äärmiselt mitmekülgsed ja erinevad suuresti tootlikuses, vattidest megavattideni. Laialt langevad kütuseelemendid kolme suurde kategooriasse:

- **Statsionaarsed**
  - hajus elektri tootmine lokaalsel tasandil(kuni mõned MW-d);
  - kombineeritud soojuse-ja elektritootmine(elamu-või kabandusruumide, hotellide, haiglate jt);
  - varu energiaallikana;
  - kaugemale ulatuvate alade energiallikana.
- **Transport**
  - elektril töötavad sõiduvahendid(autod, bussid, veokid);
  - rongid;
  - allveelaevad ja teised merealused sõiduvahendid.
- **Kaasaskantavad**
  - elektronika(läptopid, mobiilid)
  - armee varustus(sidepidamisvahendid, radarid, raadiosaatjad, käsklus ja kontrollseadmed, monitooringuseadmed jne)

Perspektiivsete suurturgude jaoks võiks jagada kütuseelemendid kasutuse aja neljaks:

- Suur statsionaarne elektrienergia tootmine-kütuseelementidest, 10 kW kuni mõne MW-ni, mis on toodetud statsionaarseks elektri tootmiseks on fosforhappe elektrolüüdiga

kütuseelemente seni parimaks peetud, vähemasti võimsusteni kuni 250 kW. Probleemideks peetakse maksumust ja vastupidavust. Suuremate võimsuste peetakse parimateks valikuteks MCFC või SOFC kütuseelemente, nende kütuseelemendi sisese reformimise ja soojuse-ning elektri koostootmise võimalise tõttu. Kuid ka siin mängivad maksumus ja vastupidavus suurt rolli. 1 MW suuremate elementide korral on tekkima huvi ühendada elemendid gaasiturbiinidega, kasutamaks ära kõrgekvaliteedilist soojust, tootmaks lisa elektrienergiat.

- Väike statsionaarne elektri tootmine-tulevikus oleks kütuseelementide mille energia väljaanne jääb vahemikku 0,1 kuni 10 kW väga suur turg. Sealhulgas elektroonika seadmete varustus, väikese mahuline hajaenergeetika, soojuse-ja elektri koostootmine kodumajapidamistes, kontorites või korterites, segamatuks energiavarusteks ja ka kaugemal asuvate alade varustamiseks elektriga. Probleemiks taaskord maksumus ja madal seadme elutsüklil. Kui seadmed omaks 5 aastat eluiga ja saaks natuke hooldamist ning maksumus oleks aktsepteeritav, võiks kütuseelemendid laialt levida kodudesse, nii elektritootmiseks kui asendamaks soojavee boilerid. Parimaks kandidaadiks selliste ülesannete täitmise on hektel PEMFC kütuseelemendid.
- Autod-autovalmistajate poolt on juba levimas konsensuslik arusaam, et kui elektriautod hakkavad ulatuslikult levima, siis nende energiaallikaks saab just kütuseelement, mitte akupatarei. Seda just seetõttu, et kütuseelemendiga pikeneks sõiduaeg ja tankimine oleks kiirem, kui oleks välja arendatud tanklavõrgustik. Üleüldise transpordi osas on fookus PEMFC kütuseelementide suunas, kuid spetsifikatsioonid mis vajavad muutmist konkureerimaks sise põlemismootoriga on ranged, eriti kütuseelemendi mõõtmete ja massi, suutlikuse ning hinna osas.
- Kaasaskantavad seadmed-enamik kaasaskantavast elektroonikast vajaks kütuseelementi mille väljund oleks alla 100 W ja tihti peale veel tunduvalt väiksem. Siinkohal on enamus töö tehtud DMFC kütuseelementidega, kuna metanooli kui vedelat kütust on mugav kasutada. Paljud asjassepuutuvad on arvamisel et mikro kütuseelementide mahuline tootmine oleks parim lahendus elavdamaks kütuseelementide turgu.

## 5.6 Probleemid

- Hind-paljud kütuseelemendi komponendid on hinnalised. Näiteks PEMFC süsteemi jaoks katalüsaator(plaatina), gaasi jaotus kihid ja bipolaarsed plaadid mis moodutavad 70 % hinnast. Selleks et kütuseelemendid oleks konkurentsivõimelised peaks nende hind olema 35 \$ kilovati kohta. Hetkel on see näitaja aga 73 \$/kW. Teadlased peaksid kas vähendama vajalikku plaatina kogust või leidma muid alternatiive probleemile.
- Vastupidavus-suurimaks probleemiks on kõrgetel temperatuuridel vastupidavate keraamiliste materjalide väljatöötamine. Vajalikuks peetakse 100 °C selleks et kütuseelement oleks vastuvõtlikum kütuse ebapuhtusele. Autosid pannakse käima ja seisma üpris tihti, selleks on oluline et kütuseelemendi membraan jääks stabiilseks töötükli ajal. Hetkel aga kütuselementide membraanide omadused töötükli sisse ja välja lülitamisel halvenevad, eriti kui opereerimistemperatuurid kasvavad.
- Niisutus-Kuna PEMFC membraanid peavad saama pidevat niisutust, selleks et vesinikus sisalduvaid prootoneid transportida, peavad teadlased leidma lahenduse kuidas kütuseelement töötaks samal ajal kui ümbritseva keskkonna temperatuur on alla poole 0 kraadi, õhuniiskus on madal ja tööprotsessi temperatuurid on kõrged. Kuski 80 °C juures niisutus ilma kõrgrõhu niisutussüsteemita kaob.
- Infrastruktuur-Selleks et PEMFC-l töötavad sõiduvahendid oleks reaalseks alternatiiviks tarbijatele, peaks vesiniku tootmine ja kättesaadavus paranema. Selline infrastruktuur hõlmaks endas torustikke, transiiti, kütusejaamasid ja vesiniku genereerimistehaseid. Loodetakse et sobiva sõiduvahendi ilmumisel millega kaasneks turul edu, annaks ka tõuke infrastruktuuri laialdasele arendamisele.
- Kütuse ladustamine- vesiniku mahuline kütteväärtus on väike, selle tihedus on 14 korda väiksem õhust, saamaks võrreldavat tulemust sise põlemismootoritega, peavad teadlased

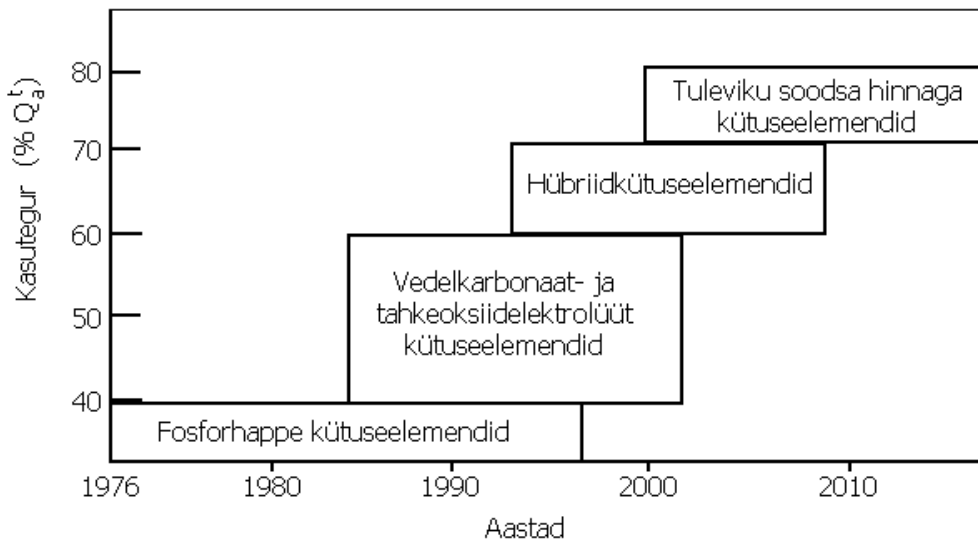
lahendama vesiniku ladustamise, elemendi massi ja mõõtmete ning ohutuse küsimused. Kuigi PEMFC-d on saadud kergemaks ja väiksemaks mõõtmetelt ja edusamme on saavutatud, on kütuseelemendid siiski liiga suured ja rasked kasutamaks standartsetes sõiduvahendites. Samuti peetakse suureks probleemiks ohutust. Insenerid peavad disainima ohutud ja usaldusväärsed edastusmeetmed.

- Vesiniku tootmine-vesiniku tootmine on enegiamahukas ja kallis ettevõtmine. Parim variant oleks selleks kasutada hüdrolüüsi protsessi kombineerituna taastuvate energiaallikatega, kuid hetke seisuga on odavam kasutada fossiilsetest kütustest saadud elektrit.

## **5.7 Tuleviku prognoos**

Ollakse arvamusel, et lähema 5 aasta jooksul hakkab kütuseelement jõudma tavatarbijateni statsionaarsetes süsteemides (st. hoonete elektri- ja soojusvarustus) ja kaasaskantavates seadmetes (videokaamerad, sülearvutid jms). Autotööstuses võtab areng ilmselt rohkem aega. Elektriautode laia levikut ei oodata enne 10...15 aasta möödumist. Lisaks tehnilistele probleemidele takistab kiiremat arengut ka vesinikuvarustuse infrastruktuuri puudumine.

Näiteks USA energeetikaministeriumi prognoosi kohaselt toimib 2025. aastal 10 % USA energeetikast vesiniku baasil.



Sele 5.10 Kütuseelementide arengusuunad

## 5.8 Kokkuvõte

Kütuseelementide leiutamisest on möödas 175 aastat ja nende kaubanduslik võidukäik on lähenemas. 1960 aastatel alguse saanud kosmoseprogrammid andsid algse stiimuli selleks, et arendada kütuselemente praktilisteks otstarveteks. Mure keskkonnaprobleemide pärast ja maailma energia janu on tõuganud paljud teadlased tegutsema ja viimase paarikümne aasta jooksul on teadustöö areng olnud märgatav. Kuna hetkel domineerivate fossiilsete kütuste varud jõudsasti vähenevad siis arvatakse et tuleva paarikümne aasta jooksul läheb maailm üle vesinikuenergeetikale ning edukaks üleminekuks on hädavajalikud kütuseelemendid. Selleks peavad kütuseelemendid olema hea hinnaga, efektiivsed, usaldusväärsed ja kergesti kättesaadavad. Suurimaks tehniliseks probleemiks kütuseelementide praktiliseks realiseerimiseks võib pidada materjalide kõrget hinda, seda just katalüsaatori näol ja elementide vastupidavust, seda just raskemates ilmastikuoludes, kus temperatuurid on allapoole nulli. Tulevikus võivad teatud kütuseelemendid leida endale nishiturud mis on olulised ühiskonnale, panustamata suuresti üleüldisesse energia/keskkonna stseeni. Teised kütuseelemendid võivad aga saada määravaks kogu energiapolitika kujundamisel, kuid väga palju tööd on veel

ees selleks et lahendada keerulisi tehnilisi küsimusi. Masstoodang on kõigest ukse taga ning turul konkuretsivõimseid kütuseelemendid võivad saada peagi reaalsuseks.



## **6.TULEVIK**

### **6.1 Eesti**

Prognooside kohaselt kulub aastal 2020 Eesti autopargi liikumapanemiseks 6000 GWh energiat. Lisaks kulub imporditava kütuste abil talviseks toasoojaks ligi 9000GWh. Kokku tuleks riigi energiavajadus aastaks 2020, koos elektriga 27000GWh. Hetkel on see kaetud põlevkivi põletamise ja imporditavate kütuste abil. Avamere tuuleenergia kasutuselevõtuga saaksime katta Eesti elektrivajaduse ning koos teiste taastuvate energiaallikatega ka soojatootmise ja autotranspordi energiatarbe ning seeläbi luua eeldused kütuseimpordist loobumiseks. Sotsiaalsfääris aitaks tuuleenergia-, põlevkivigaasi- ja metanoolitootmine ning tuuleturbiinide tööstus Ida-Virumaal asendada põlevkivienergeetikast kaduvaid töökohti, samuti peaksid nii Läänemaa kui Ida-Virumaa saama endale osa energiatootmisega tekkivast tulust, kuna rajatavad tuulepargid asuks Peipsi järvel ja Läänemerel.

Täna on energiatootmine ja -jaotus olukorras, mis sarnaneb aastaga 1993 interneti arengus. See oli aeg, mil kogu internetis töötas vaid 200 veebiserverit ning e-maili kasutasid ainult arvutifriigid. Just sel ajal tehtud õiged otsused ja Eesti võime kiirelt muutavas olukorras tegutseda andsid meile võimaluse ühe edukaima finantssüsteemi ülesehitamiseks, mis on siiani Eesti majanduse mootoriks. Ka toona tundus uskumatu, et vaid kümnekonna aasta pärast tehakse internetis igapäevatoiminguid ning võimalikuks saavad tasuta videokõned välismaale.

[13]

### **6.2 Transport**

Vesiniku suuremahulist kasutamist autokütusena nähakse aastaks 2050 või hiljem. Lokaalsel tasandil võib vesiniku maanteid aga näha juba varem. Enamikul suurtest autotootjatest on valmis vesinikul töötavate autode prototüübid. Tekkimas on ka esimesed vesinikutanklad, Californias töötab neid täna 95. Põhjuseid miks üleminek vesinikuenergeetikale veel kümneid aastaid aega võtab on mitmeid, kuid ollakse juba üleüldise arusaama juures, et takistused on pigem rahalised kui tehnilised.

Kütuseelementide hind, töökindluse langus miinus kraadides ja efektiivsus on ühed tähtsamad takistused transpordi valdkonnas. Kui madalal töövõimsusel võivad praegused kütteelemendid jõuda 100% kasutegurini väga lähedale, siis väljundvõimsuse tõstmisel suureneb ka eralduva soojuse hulk ning kasutegur langeb drastiliselt. Kütuseelementide üldine kasutegur jääb umbkaudu 35-40 % (paagist rattani), mis on siiski kõrgem tavalise sisepõlemismootori kasutegurist. Oluline on siinkohal ära märkida ka tõsiasi, et viimase tehnoloogia täiustamiseks on olnud märksa rohkem aega. Elementides kasutavad väärismetallid viivad kütuselemendi hinna hetkel tavatarbija jaoks liiga kõrgeks. Selleks et kütuseelemendid oleks konkurentsivõimelised peaks nende hind olema 35\$ kilovati kohta. Hetkel on see näitaja aga 73 \$/kW. Uuritud on erinevaid lahendusi kuidas asendada katalüsaatorites kallis metall plaatina. Tartu ja Arizona Ülikooli teadlased püüdsid ühiselt leida lahendust kuidas kütuselement saaks sootuks ilma plaatinata hakkama. Lahendus põhineb Jaapanis toodetud süsiniku nanotorukestel, väikestel süsinikustruktuuridel, millele sadestati lämmastikku ja rauda sisaldavat segu. Pärast sadestamist torukesi kuumutati ning lõpptulemusena saadi struktuur, kus lämmastik ja metall on omavahel seotud. Kuid töö on veel siiski lastekingades ja töötab väikestes mõõtmetes.

Samuti võib leida põneva lahenduse siit samast Soomest, kus Aalto ülikooli teadlased töötasid välja aatomkihtsadestamise meetodi, mis peaks tootmishinda viima alla 60 %. Tavalised kütuseelemendid kaetakse anood kalli väärismetalli pulbriga, soomlaste meetod võimaldab pulbri kihti muuta õhemaks ja ühtlasemaks, vähendades nii tootmiskulusid ja suurendades kvaliteeti. Antud uurimuse tulemused põhinevad algsetel katsetel ning tööstuslik tootmine võiks alata umbes 5-10 aasta jooksul.

Suureks väljakutseks on ka vesiniku ladustamise küsimus sõiduvahendites. Kuna kütuse mahuline kütteväärtus on väike siis on vajalik selle koprimeerimine ja paigutamine paakidesse mis on konventsionaalsetest kütusepaakides kogukamad. Siin leiaks lahendusi metallhüdraatide kasutamisel, kui hetkeseisuga on hüdraadid tavatarbija jaoks kättesaamatud kuna neid kasutatakse sõjarelvastumises ja on seega suletud uste taga.

Edu on saavutatud busside ja veokitega, kuna siin ei ole kütuse mahutamise suuri probleeme. Põhja-Ameerikas on liikvel terved bussipargid, mis kasutavad kütusena vesinikku. Sellised bussid näitavad väga häid tulemusi kütuse kasutamise efektiivsuse osas (10-50 %) ja emiteerivad minimaalseid hetmeid. Hübrid süsteemil töötavate busside puhul on

suureks plussiks infrastruktuurid olemasolu kuid miinuseks nende kõrge hind(võrreldes diisebussidega 60-80% ),mis peaks langema masstootmise korral. [1]

### 6.3 Vetikad

Saksa ja Austraalia teadlased on aretanud vetika, mis toodab enneolematult suurtes kogustes vesinikku. Bielefeldi Ülikooli (Saksamaa) ja Queenslandi Ülikooli (Brisbane, Austraalia) teadlased on geneetiliselt modifitseerinud (GM) ainurakset vetikat *Chlamydomonas reinhardtii*, mille tulemusena on see suuteline tootma suurtes kogustes vesinikku. Bielefeldi bioloogi Olaf Kruse sõnul on juba varasemast olnud teada, et kindlad vetikad on suutelised tootma fotosünteesi käigus vesinikku. Ent selle efektiivsus on olnud äärmiselt madal: liiter vetikaid suudab toota umbes 100 ml vesinikku, mille järel vetikad surevad. Ent GM vetika tootlikkus on juba pool liitrit vesinikku ühe liitri vetikate kohta. Majanduslikult tasub vetikatest vesiniku tootmine end ära, kui energiaülekande kasutegur päikesevalgusest vesiniku tootmiseni on 7-10%. Looduslikel vetikatel on see 0,1% lähedal, GM vetikatel ulatub kasutegur praeguseks juba kuni 2%-ni. Kruse loodab jõuda eesmärgini - majanduslikult äratasuvale vesiniku tootmiseni vetikatest - lähema viie aasta jooksul. Karlsruhe Tehnikaülikoolis on juba ehitatud ka kuni 1000 liitrist vetikatest koosnev bioreaktori prototüüp. [14]

### 6.4 Island

Islandi peetakse pilootriigiks, kes loob esimese vesinikuühiskonna. Tingimused selleks on suurepärased, riigis on küllaldaselt hüdro- ja geotermaalenergiat, samuti on välja töötamata ligi 80% taastuvenergia võimekusest. Taastuvenergiat kasutatakse kogu riigi elektri- ja sooja tootmiseks, mis on küllaltki haruldane.

Praeguse õhku paistava CO<sub>2</sub> koguse (ca 3 miljonit tonni) annavad enamasti transport, kalastus ja tööstus. Kasutades osa oma taastuvastenergiast vesiniku tootmiseks, oleks Island võimeline

autobensiinist ja teistest naftasaadustest lahti ütlema. Tööstuslikest protsessides nagu alumiiniumi ja ferrosiiliitiumi tootmine jääksid siiski heitmed, kuid fossiilsete kütuste kasutamine langeks drastiliselt.

Auruturbiinid töötavad kuuma vee või auru abil, mis saadakse maapinnast. Madalatemperatuurilist vett kasutatakse hoonete soojendamiseks või tööstuslikes protsessides. Sooja vee vajaduse kodudes katab 90 % geotermaalenergia. Iga-aastaselt kasutatakse peaaegu 9 miljonit MWh geotermaalenergiat tööstuses ja kütteks. Selline energiavorm tagab odava kodusooja ja puudub vajadus soojuspumpade ning ahjude jaoks. 170 MW elektritootmine geotermaalenergia abil tagab iga aasta 1,3 miljonit MWh elektrit. Geotermaalenergia ressursid on kuskil 30000 MW, mis on 20 korda suurem hetke vajadusest riigis. Hüdroenergia mahud lubaksid toota vesinikku aegadel mil elektritarve on väike ja kütust saaks kasutada kui selleks vajadus tekib. [2]

## 6.5 Energia internet

Kütuseelementidel töötavaid sõidukeid oleks võimalik kasutada liikuvate energiallikatena. Sõiduvahendid on enamasti pargitud hoonete lähedusse – kodud, kontorid, poed, tehased. Pargitud sõidukeid toodaks elektrit ja oleks ühenduses võrguga ja töötaks statsionaarsete jaamadena. Selliselt saaks automanik toodetavat energiat müüa ja raha teenida. Kujuneks pilt mis sarnaneb internetile – autod oleksid analoogid serveritele ja energiaülekanded sarnaneks infovahetusele. Selline mõte on veel algfaasis ja probleeme kuidas autosid uuesti kütusega taasvarustada, elektritootmise ebaefektiivus ning lisaelektronika auto jaoks panevad selle mõtekuses kahtlema. Siiski võivad tehnilised edusammud ja erinevad integratsioonistsenaariumid selliseid põnevaid ideid paarikümne aasta jooksul aidata ellu äratada.

[2]

## 6.6 Järgmised 50 aastat

Taastuvate energiatega kogumine kasvab kõigi eelduste kohaselt, tänu kliimaprobleemide ja valitsuste abistavatele meetmetele. Sellest hoolimata moodustab taastuvenergia aastaks 2020

ilmselt vaid soliidse osa kogu energeetikast. Oluline on et jätkuks tehnoloogiate arendamine ja väljatöötamine ja koguneks kogemusi nende arendamise käigus. Neid teadmisi ja kogemusi on sajandi teisel poolel kindlasti vaja. 80 % taastuenergiast kajastuks ilmselt elektrina ja ülejäänud 20 % soojusena, mis saadakse biomassi põletamisega. Kontrastiks on hetkeseis, kus 80 % energiast tarbitakse soojusena ja vähem kui 20 % elektrina. Ainuüksi see asjaolu tekitab vajaduse suureks muutuseks maailma energiajaotuses ja tarbimismustrites.

Maailmas räägitakse tõsiselt kolmest pikas perspektiivis odavast vesinikutootmise tehnoloogiast - need on tuumaenergia, päikese- ning tuuleenergia. Neist viimase kahe varudest piisab inimkonna energiatarbe rahuldamiseks täielikult. Kuid sellegipoolest ootab ees veel mitmeid tehnilisi ja reguleerivaid takistusi. Näiteks probleem kuidas praktiliselt ladustada vesinikku autode pardal. Lisaks suured kärped hindades, eriti suuremahuliste vedude ja ladustamiste korral ja kütuseelementide korral on vajalikud selleks, et vesinik oleks konkurentisvõimeline olemasolevate energiasüsteemidega.

Hetke parim variant vesiniku laialdaseks kasutamiseks on n.ö puhta söe tehnoloogia evolutsioon koos süsihappegaasi kinnipüüdmise ja ladustamisega. Sellisel viisil oleks võimalik toota suurtest kogustes vesiniku mida saaks kasutada kombijõujaamades. Vesiniku saaks liigutada torustike abil kõikjale, varustades nii lokaalseid soojus- ja jõuskeeme, mis töötavad gaasiturbiinide või kõrgetemperatuuriliste kütuseelementide abil. Teine võimalus on toota vesiniku kohapeal, reformides, nii säästaksime ülekandekulude pealt.

Selleks, et energeetika oleks jätkusuutlik tuleks, seal kus võimalik, tavapärased kütused asendada elektriga. Transpordi valdkonnas ei ole see elektri kohaldamine siiski 100% -ne. Tõenäoline on et kõik raudteed on edaspidi elektrilised, kuid lennundus jääb siiski vedelate kütuste juurde, kasutades võib-olla vedelat vesinikku. Linnamaastikul sõitvate autode jaoks oleks tarvilik väljatöötada paremad veojõu akud ja kaugemeta sõitude jaoks märksa odavamad kütuseelementid, mis töötavad sõidukid. Kombinatsioon kütuseelementide kõrgest maksumusest, vesiniku ladustamise piirangutest autodes ja vesinikuga varustamise probleemidest teevad kütuseelementid töötavad autod vähe konkureerivaks sise põlemismootoritel töötavate autodega. Linnades sõitvad bussid võivad aga siinkohal olla edukad, võrdluses tavapäraste diiselbussidega.

Kaugemat tulevikku prognoosides muutub pilt veel hägusamaks. Paljud analüütikud arvavad et aastaks 2050 on nafta ja maagaasi tootlus oma hiilgaajad seljatanud. Eelnevalt mainitud kütuste hinnad kasvaksid, eriti kui puhta söe tehnoloogia saaks selleks ajaks laiema kandepinna. Selleks ajaks peaksid enamus taastuenergiad olema ökonoomiliselt konkurentsivõimelised, kuid on kaheldav kas vaid taastuenergiad suudaksid kogu maailma energiajahu rahuldada. Tuumaenergia võib teha oodatamatu tagasituleku, tänu arenenud reaktoritele. 21. sajandi hilisemas pooles võivad kasutusel olla isegi tuumafusiooni reaktorid. Maailmal seisab ees veel mitmeid raskeid takistusi enne kui jõutakse jätkusuutliku energeetikani. [1]

## KOKKUVÕTE

Inimkonna üha suurem vajaduse energeetiliste ressursside järgi on kasvanud alates tööstuslikust revolutsioonist. Pikka aega kasutasid rongid, laevad, veojõuseadmed, tehased ja kodud sütt energiallikana. Sisepõlemismootori leiutamisega, muutusid aga kütuste eelistused ja algas nafta võidukäik. Nüüdseks on eelistatuimaks kütuseks nii tööturite kui tavakasutajate seas maagaas, selle kõrge kütteväärtuse, mugavuse ja loodussõbralikuse tõttu. Selline asjade kulg annab märku, et maailm soovib ja liigub aina puhtamate kütuste kasutamise suunas. Peamised argumendid, mis hetkel ühiskonda vesiniku kui ülipuhta kütuse kasutamise suunas tõukavad on järgmised: energiasõltumatus, globaalsed kliimamuutused, atmosfääri saastumine ja elektri tootmine. Kuid esmalt tuleks vaadata üle peamised väljakutsed, mis seisavad inimkonnal ees, enne kui vesiniku ühikond saaks reaalsuseks.

Vesiniku tootmine on väga lai valdkond ning meetodeid kuidas vesiniku saada erinevatest süsivesinikest või veest on mitmeid. Hetke seisuga toodetakse ligi 90 % maailma vesinikust metaani reformimise teel aurufaasis. See protsess kasutab toitenäna fossiilseid kütuseid ja näitab tootmisel umbes 80 % kasutegurit. Temperatuuridel on lai diapassoon, kuna tootmine on mitmeetapiline (360...1100 °C). Metaanist vesiniku reformimisel eraldub rohkem süsihappegaasi atmosfääri kui lihtsalt metaani põletamisel. Kõige tähtsam väljakutse sellise meetodi kasutamisel on küsimus kuidas kokku korjata ja ladustada protsessi käigus tekkiv süsihappegaas. See probleem on saanud juba mitmeid lahendusi, kuid mitte 100 % rahuldavaid. Samuti vajaks antud valdkonnas äramärkimist elektrolüüsi protsess. Vesinikku või hapnikku toodetakse elektrolüüsi teel juhul kui elektri hind ei ole määravaks faktoriks. Suuri jaamu on ehitatud Brasiiliasse, Kanadasse, Egiptusesse ja Norrasse, kuna nendes riikides on hüdroelektri ülejääk. Tulevikus, kui taastuvenergiad on konkurentsivõimelised võrdluses fossiilsete kütustega võib just see meetod saada eelistatuimaks.

Vesiniku väikese mahulise kütteväärtuse tõttu (kuid omab kõrget massilist kütteväärtust) tuleb seda enne ladustamist või transportimist komprimeerida, selleks peab aga palju tööd tegema ja energiat kulutama. Vesiniku on võimalik kokku suruda adiabaatliliselt (soojusvahetus väliskeskkonnaga puudub) või isotermiliselt, lisaks mitmeastmelise hübriidprotsessi abil. Maagaasi torustike puhta vesiniku transportimiseks kasutada ei saa, vähemalt mitte enne modifitseerimist, kuna vesinik hakkab kõrgsüsinikterast ja polüetüleeniga lagundama. Seega tuleks

luua ka täiesti uued infrastruktuurid, see kõik on aga väga kulukas. Hetkeseisuga on ainukeseks praktiliseks viisiks, sõiduautode puhul, ladustada vesiniku kõrgrõhulistesse balloonidesse gaasilises olekus. Modernsed ja kerged komposiitmahutid on läbi teinud suure arengu ja sobivad sõiduvahenditele hästi. Teised võimalused nagu veeldatud vesinik ja vesinik hüdraadid on tõenäoliselt lühi perspektiivis ebaökonomilised. Ühekordsed kemikaalid, mis reageerivad veega ( $\text{NaBH}_4$ ), võivad leida rakendust kui nende tootmiskulud väheneks drastiliselt. Edasised uurimistööd nii fundamentaalteaduslikul tasandil, sõidukite insenerlahendestuses, taastuvate hüdraatjaamade ja üledeuldise logistika osas on väga vajalikud ja kindlasti jätkuvad.

Vesiniku võib kasutada paljudes eluvaldkondades, alustades transpordist ja lõpetades põllumajandusest. Esimesed elektriautod kütuseelementidega mis töötavad vesinikul pidi algselt turule jõudma kohe peale 2010 aastat, nüüdseks on see eesmärk edasi lükatud 2015 aastaks. Kütuseelementidega sõitvad bussid on hetkeseisuga sõitnud 2 miljonit kilomeetrit ja 20 bussi neist sõidab Vancouveris igapäevaselt. Jaapan on endale eesmärgiks võtnud saada aastaks 2020 teele 5 miljonit kütuseelemendil töötavat sõiduvahendit. Praeguseid kütuseelemente on märksa kallim valmistada kui sise põlemismootoreid. 21. sajandi alguses maksis polümeermembraaniga kütuselement üle 1000 \$/kW, võrduseks sise põlemismootor maksab 100 \$/kW. Eesmärk on saavutada alla 100 eurone hind kW kohta, mida on võimalik saavutada vähendades katalüsaatoris kasutatavaid väärismetalle. Lähitulevikus hakatakse vesiniku kõige tõenäolisemalt kasutama busside ja veokite peal ning üle kogu maailma leidub juba paljusid prototüüpe mis on teel olnud sadutuhandeid kilomeetreid. Selliseid sõiduvahendeid tangitakse tsentraaljaamades ning tanklavõrgustik ei kujune probleemiks, samuti on võimalik ladustada kütust sõiduki pardal, autode korral on see aga keerukam. Kõrge soojusjuhtivuse tõttu on vesinik suurepäraseks kandidaadiks jahutusagendina töötama, eriti suuremahulistes elektri jaamades. Samuti on võimalik vesiniku kasutada nii primaar- kui reservkütusena, mida saaks kasutada elektri- ja koostootmisjaamades. Samuti on kütus kasutatav tootmaks isoleeritud atmosfääri, mida kasutatakse kütusevarraste valmistamisel, mis on kasutusel tuumajaamades. Vesiniku ja lämmastiku segamisel on võimalik saada ammoniaaki. Tihti kasutatakse elektrolüüsi jaoks maagaasi, mille tagajärjel on võimalik veest toota vesinikku. Teadlased proovivad sama protsessi läbi viia tuuleenergia abil. Ammoniaak on võtmekomponent väetiste tootmisel ja seega on vesinikul ka kandepinda põllumajanduses.



Vesiniku edukaks adaptisooniks on vajalik kütuseelementide areng. Selles valdkonnas on mitmeid erinevaid probleeme. Selleks et kütuseelemendid oleks konkurentsivõimelised peaks nende hind olema 35\$ kilovati kohta. Hetkel on see näitaja aga 73 \$/kW. Kütuseleemendites kasutatakse kalleid väärismetalle. Teadlased peaksid kas vähendada vajalikku plaatina kogust, mida kasutatakse katalüsaatorina või leidma muid alternatiive probleemile. Lahendusi otsitakse isegi siit samast Eestist, kus Tartu Ülikooli teadlased koos Arizona Ülikooli teadlastega on välja töötanud süsiniku nanotorukesed, väikesed süsinikstruktuurid, millele sadestati lämmastikku ja rauda sisaldavat segu. Pärast sadestamist torukesi kuumutati ning lõpptulemusena saadi struktuur, kus lämmastik ja metall on omavahel seotud. Hetkel on aktiivne pind, mis elektrit toodaks, aga väga väike ent töö jätkub. Lisaks on põhjanaabrid, soomlased, välja töötanud aatomkihtsadestamise meetodi, mis tähendab, et sel meetodil kütuseelemendi tootmine nõuab praeguste meetoditega võrreldes 60% vähem kallist katalüsaatorit. Peamine takistus kütuseelementide arengus ongi materjaltehnoloogilised lahendused ja takistused mida seavad maavarad tehnoloogiate arengule. Kütuseelementide puhul on väljakutseks ka nende vastupidavus. Lisaks kõrgetel temperatuuridel vastupidavate keraamiliste materjalide väljatöötamine. Vajalikuks peetakse 100 °C, selleks et kütuseelement oleks vastuvõtlikum kütuse ebapuhtusele. Autosid pannakse käima ja seisma üpris tihti, selleks on oluline et kütuseelemendi membraan jääks stabiilseks töötusajal. Hetkel aga kütuselementide membraanide omadused töötusajal sisse ja välja lülitamisel halvenevad, eriti kui opereerimistemperatuurid kasvavad.

Antud töö on täitnud talle püstitud ülesanded, välja uurida vesinikuenergeetikale takistusi seadvad näitajad ja võimalikud lahendused takistustele. Tutvustades valdkonna väljakutseid ja perspektiivseid tuleviku stsenaariumeid annab töö hea ülevaate hetkel valitsevast valdkonna positsioonist globaalsesl energeetikamaastikul. Töö edasiarendused võiksid välja tuua protsesside tehnilised täpsustused ja käsitletud teemada majanduslikud kaalutlused.

## SUMMARY

With the start of the industrial revolution, mankind's energy needs have been growing from decade to decade. At the beginning coal was the main resource to heat homes, give power to ships and trains and to power plants. In the late 19<sup>th</sup> century the internal combustion engine was invented, with that came the oil era. Oil is still a very relevant factor in the energy scene, but the world is moving on to carbon free fuels like natural gas and hydrogen. The four key "drivers" for a Hydrogen Economy are: national security, climate change, atmospheric pollution and electricity generation.

There is a large variety of methods to produce hydrogen. 90 % of the world's hydrogen is produced with methane reforming, which mostly uses fossil fuels as the feed. The efficiency of this method is around 80 %. In cases where the electricity cost is not a factor, there is also possible to use a process called electrolysis. This maybe the process that will dominate in the future, if renewables become cost-competitive.

Because of hydrogen's low volumetric density it has to be compressed before storing or distributing. The compression process is energy- and cost-consuming. There are three major ways to compress the fuel: adiabatically, isothermally or in a multi-stage hybrid process. There is a major issue how to store hydrogen on board vehicles. At present, the only practical way is to store it as a high-pressure gas in cylinders. But there are also some very interesting alternatives for example the use of metal hydrides.

The variety of fields where hydrogen can be used is wide. From fuelling rockets to agriculture. The first electrical vehicles that are powered with a fuel cell were supposed to be on the market in 2010, the now goal is set to 2015. It is quite likely that hydrogen will have its success adopting on vehicles but not likely to be used in large scale electricity production. Not until there are developed new technologies, and renewables, also nuclear power has become attractive.

For the Hydrogen Economy to become a reality it is prudent that fuel cell technologies are improved. At the moment there is a widespread understanding that the problems with fuel cells are not anymore technical but mainly financial. For the fuel cell to become cost-competitive it should cost around 35 \$/kW at the moment this figure is around 73 \$/kW.

## KASUTATUD KIRJANDUS

1. Rand,D.A.J., Dell,R.M. Hydrogen Energy Challenges and Prospects . Cambridge : The Royal Society of , 2008.
2. Hordeski, M.F. Alternative Fuels-The Future of Hydrogen. Lilburn : The Fairmont Press,Inc , 2012.
3. Hoffmann, P. Tomorrow´s Energy . Cambridge,Massachusetts : The MIT Press , 2002.
- 4.Luxurylaunches.com [WWW] [http://luxurylaunches.com/transport/bmw\\_hydrogen\\_7\\_launched\\_in\\_london.php](http://luxurylaunches.com/transport/bmw_hydrogen_7_launched_in_london.php) (20.05.2014).
5. Jp-petit [WWW] [http://www.jp-petit.org/nouv\\_f/avion\\_electrique/illustrations/Helios\\_project.pdf](http://www.jp-petit.org/nouv_f/avion_electrique/illustrations/Helios_project.pdf) (20.05.2014).
6. World Nuclear Association [WWW] <http://www.world-nuclear.org/info/Non-Power-Nuclear-Applications/Transport/Transport-and-the-Hydrogen-Economy/> (27.05.2104).
7. Fuelcell.no [WWW] [http://www.fuelcell.no/principle\\_history\\_eng.htm](http://www.fuelcell.no/principle_history_eng.htm) (29.05.2014).
8. Rickety.us [WWW] <http://www.rickety.us/2010/04/lyndon-b-johnson-space-center/> (30.05.2014).
- 9.Directidustry.com [WWW] <http://www.directindustry.com/prod/horizon-fuel-cell-technologies/proton-exchange-membrane-pem-fuel-cells-62133-660555.html> (30.05.2014).
10. R-expo.jp [WWW] [https://www.r-expo.jp/mar2011/exhiSearch/FC/en/search\\_detail.php?id=449](https://www.r-expo.jp/mar2011/exhiSearch/FC/en/search_detail.php?id=449) (30.05.2014).
- 11.nachhaltigwirtschaften.at [WWW] [http://www.nachhaltigwirtschaften.at/\(en\)/publikationen/forschungsforum/082/teil2.html](http://www.nachhaltigwirtschaften.at/(en)/publikationen/forschungsforum/082/teil2.html) (30.05.2104).
12. Wikipedia.com [WWW] [http://en.wikipedia.org/wiki/Direct\\_methanol\\_fuel\\_cell](http://en.wikipedia.org/wiki/Direct_methanol_fuel_cell) ja <http://www.machine-history.com/Direct%20Methanol%20Fuel%20Cell> (30.05.2014).

13. Nõlvak , R. (2007). Rohelise Eesti enegiakavast . [*Online*] Eestimaa Looduse Fond (27.05.2014).
14. Arst.ee [WWW] <https://www.arst.ee/et/Uudised-ja-artiklid/26481/vetikatest-saadud-vesinik-kas-tulevikukutus> (28.07.2014).
15. auto.howstuffworks.com [WWW] <http://auto.howstuffworks.com/fuel-efficiency/alternative-fuels/fuel-cell5.htm> (30.05.2014).
16. Päärt , V. (01.12.2008 10:36). Miks ei ole vesinikust kütusena asja saanud? [*Online*] Novaator (14.05.2014).
17. Vilenchik Y., Peled E. ja Andelman D. (2010). Naftasõltuvusest priiks. [*Online*] PhysicsWorld (14.04.2104).
18. Päärt , v. (24.04.2013 18:31). Millega asendada kütuseelementides plaatina? [*Online*] Novaator (15.05.2014).
19. Rikkinen , E. (2011). Soome teadlased leidsid viisi, kuidas kütuseelemente odavamalt toota. [*Online*] Phys.org (17.05.2104).
20. Wikipedia.org [WWW] [http://et.wikipedia.org/wiki/Tahkeoksiidne\\_k%C3%BCtuseelement](http://et.wikipedia.org/wiki/Tahkeoksiidne_k%C3%BCtuseelement) (30.03.2014).

