

Vesiniku hoiustamine. Kuidas kergeimat energiakandjat pudelis kinni hoida?

PhD Rasmus Palm

rasmus.palm@ut.ee



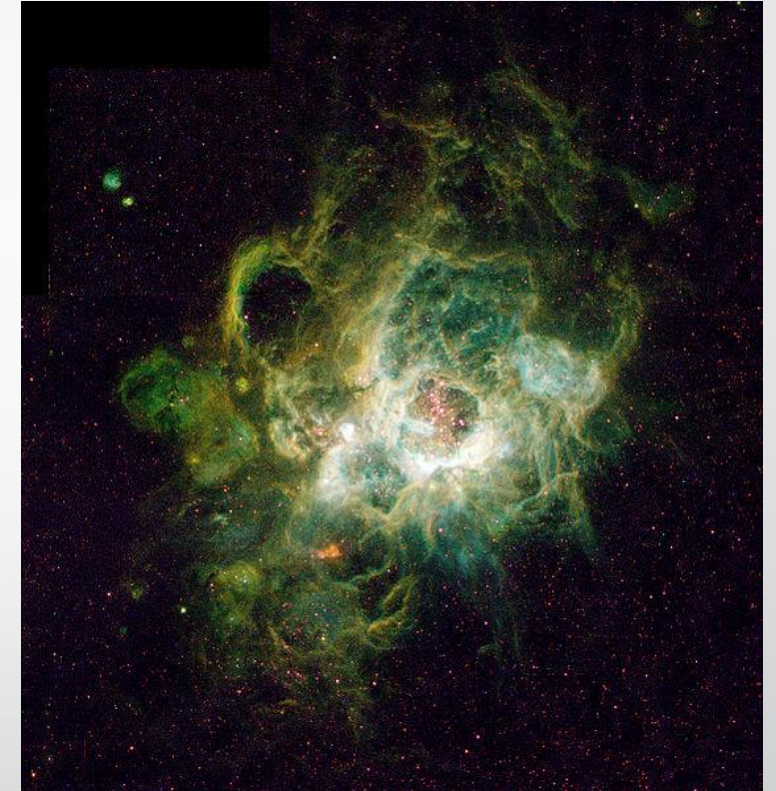
UNIVERSITY OF TARTU
Institute of Chemistry



Vesinik meie ümber

- 75% massist ja 90% aatomite arvust nähtavas universumis:
 - Tähed
 - Hiidplaneedid
 - Kosmilised udukogud
- Maal:
 - H_2 võimeline ületama paakiiruse ning lahkuma maa atmosfäärist
 - Puhtal kujul atmosfääris 1 ppm ruumala järgi
 - Külluselt kolmas keemiline element maa peal, seotuna keemilistes ühendites (Vesi, süsivesinikud)
 - Looduslikult molekulaarne H_2 sügaval maa koos maagaasiga

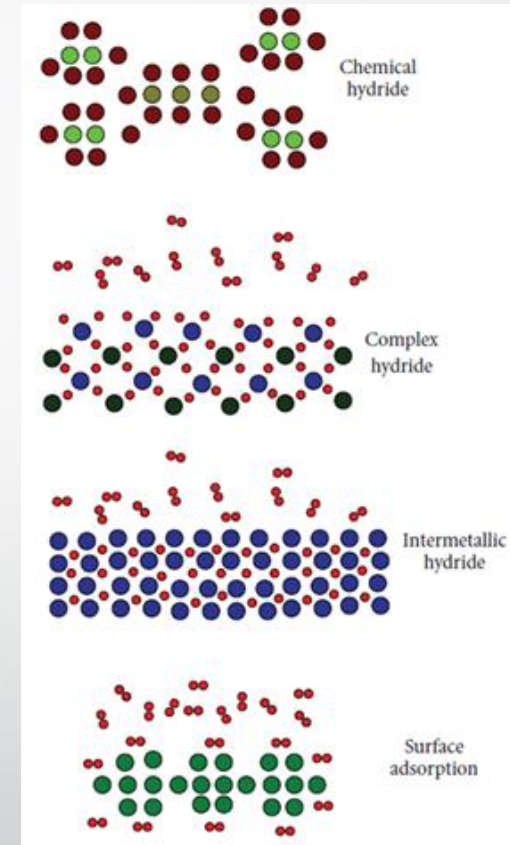
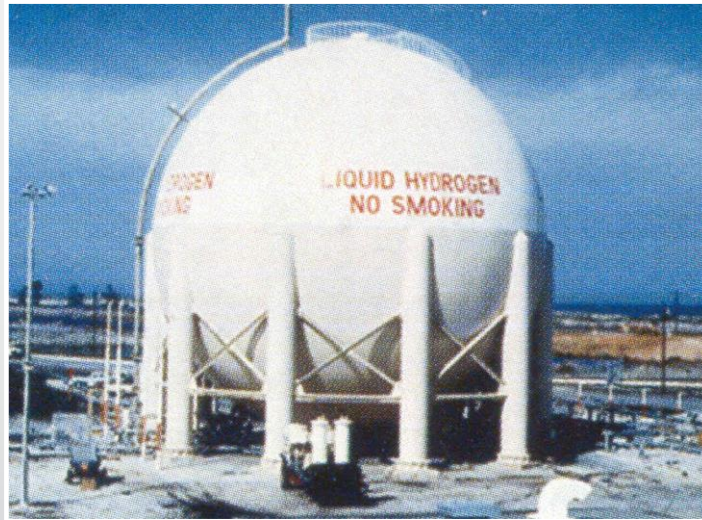
Ida-Viru Ettevõtlusnädal 04.10.2024



NGC 604, Kolmnurga galaktikas, Hubble'i kosmoseteleskoobiga

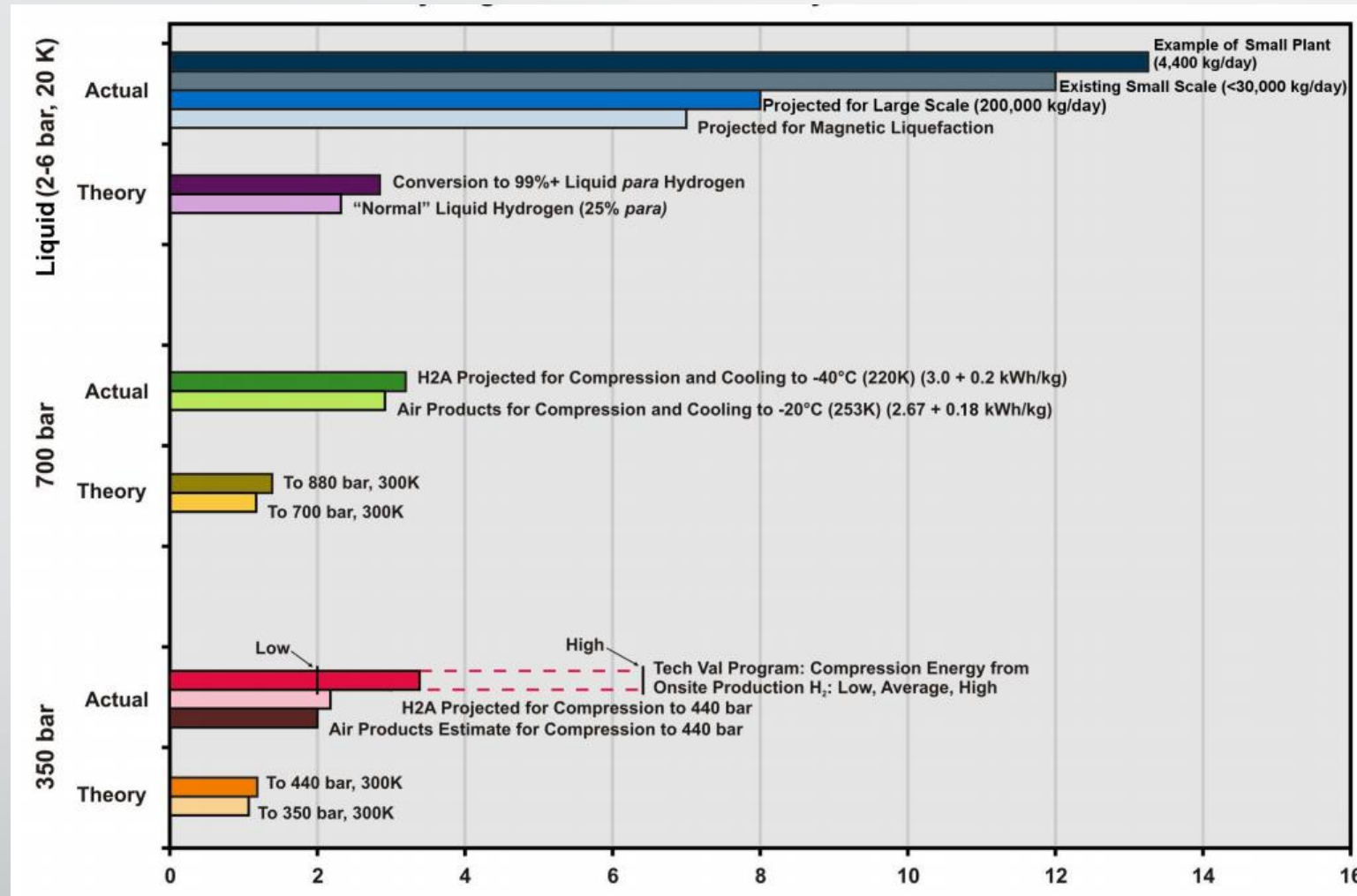
Vesiniku hoiustamine

- Kokkusurutuna:
 - Müüdavad: 350 bar ($25 \text{ g}_{\text{H}_2}/\text{L}$); 700 bar ($41 \text{ g}_{\text{H}_2}/\text{L}$)
 - Arendamisel 1050 bar ($53 \text{ g}_{\text{H}_2}/\text{L}$)
- Veeldatuna:
 - $70 \text{ g}_{\text{H}_2}/\text{L}$ (20 K)
- „Tahkes faasis“:
 - Adsorbeerununa
 - Keemiliselt seotud
 - Kuni $150 \text{ g}_{\text{H}_2}/\text{L}$



M.U. Niemann et al., J. Nanomater. 2008, Article ID 950967

Energiakulu H₂ veeldamiseks/kompresiooniks (kWh/kg), kus H₂ madalam kütteväärtus (*LHV*) on 33.3 kWh/kg

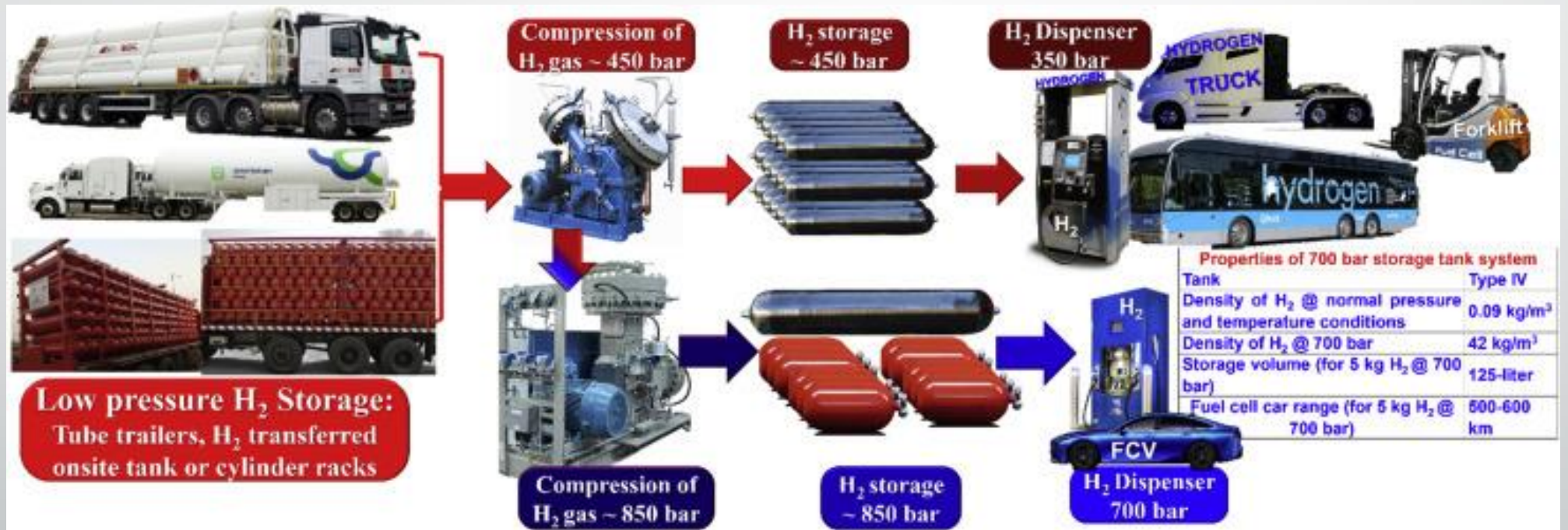


M. Gardiner, „Energy requirements for hydrogen gas compression and liquefaction as related to vehicle storage needs,” DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record 2009

Ida-Viru Ettevõtlusnädal 04.10.2024

Kokkusurutud H₂

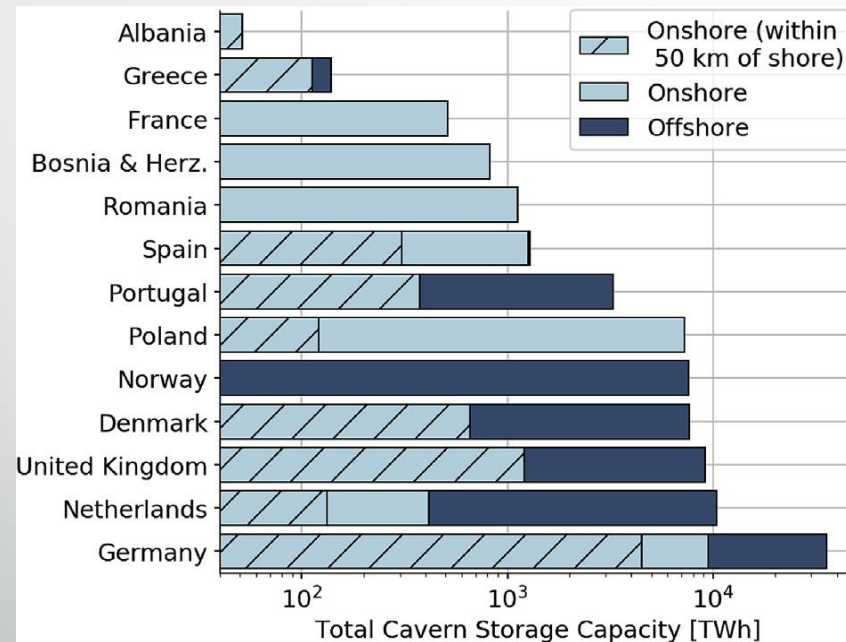
- Kommertsiaalne standard mobiilsetes ja statsionaarsetes rakendustes
- Energiakulu, vesinikrabadus, kõrgete rõhkudega seotud riskid



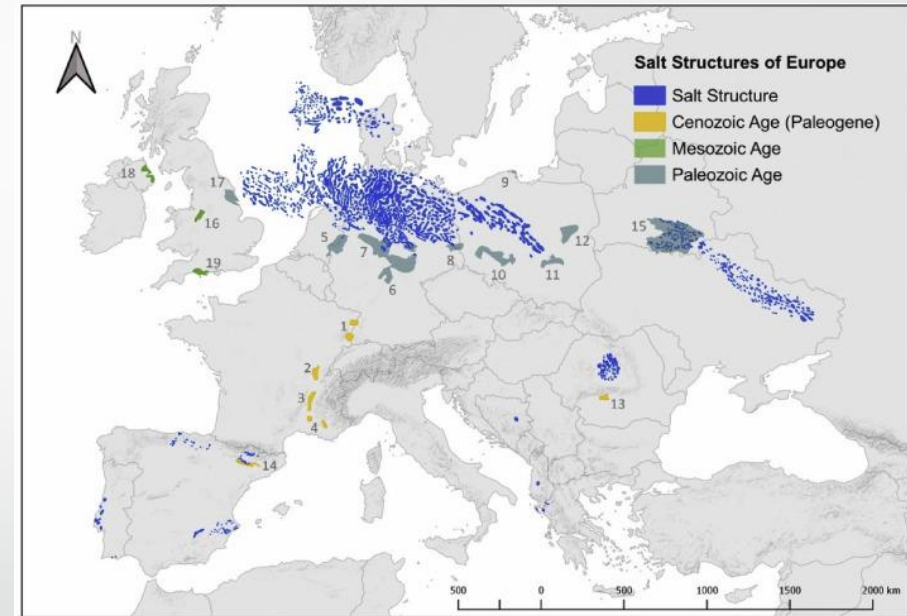
H. Nazir et al., Int. J. Hydrogen Energy 45 (2020) 20693

Maa-alune H₂ hoiustus

- Maha jäetud soola- ja muud kaevandused
- Kasumlik koobaste olemasolul
- Töörõhk varieerub (< 350 bar, < 15 g_{H₂}/L)
- UKs hoiustatud H₂-te koobastes alates 1972



Ida-Viru Ettevõtlusnädal 04.10.2024



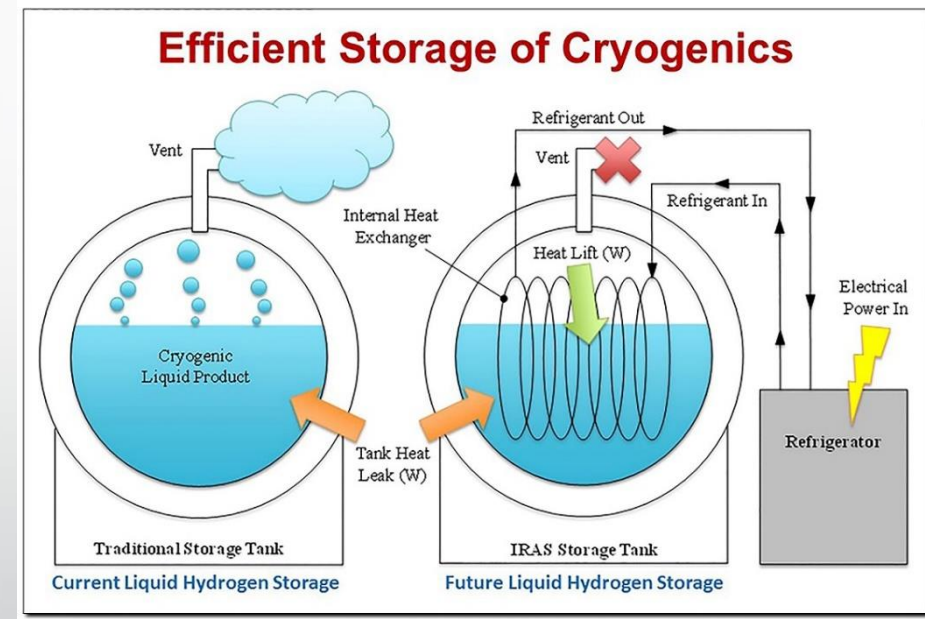
D. G. Caglayan et al., Int. J. Hydrogen Energy 45 (2020) 6793

Veeldatud H₂

- Statsionaarne suure-mahuline hoiustamine, pikamaa transport
- Termiline kadu üle aja (keemine)
- Ortho-para ülemineku soojuefekt (-702 kJ kg^{-1} 20 K juures)



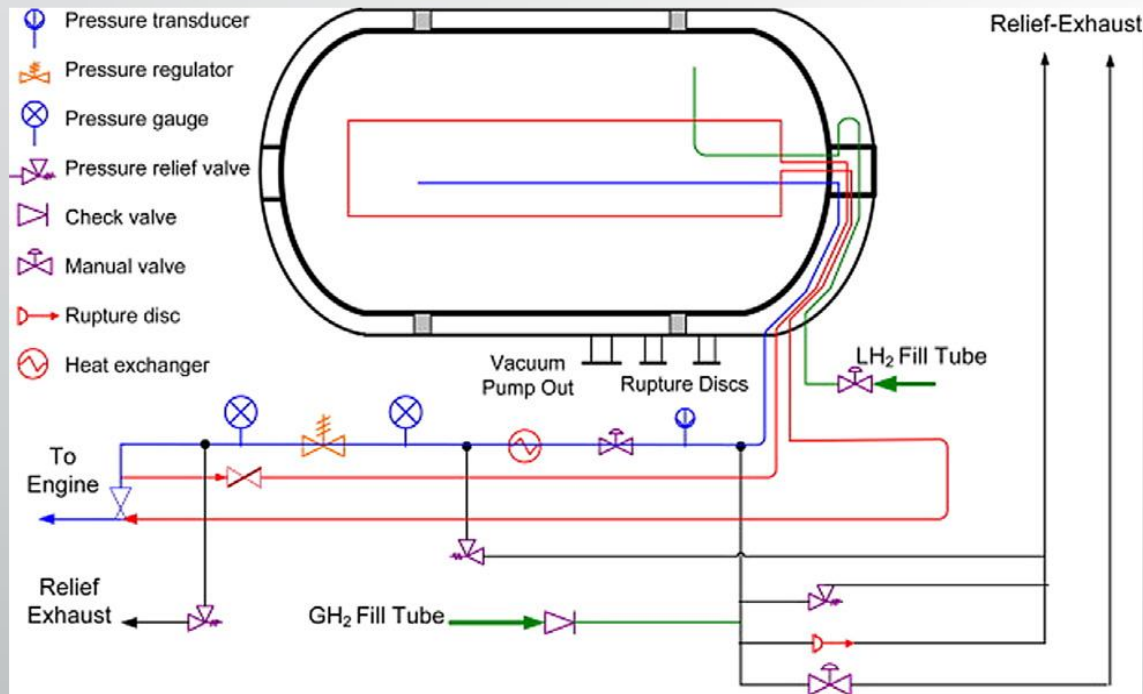
Kawasaki Heavy Industries



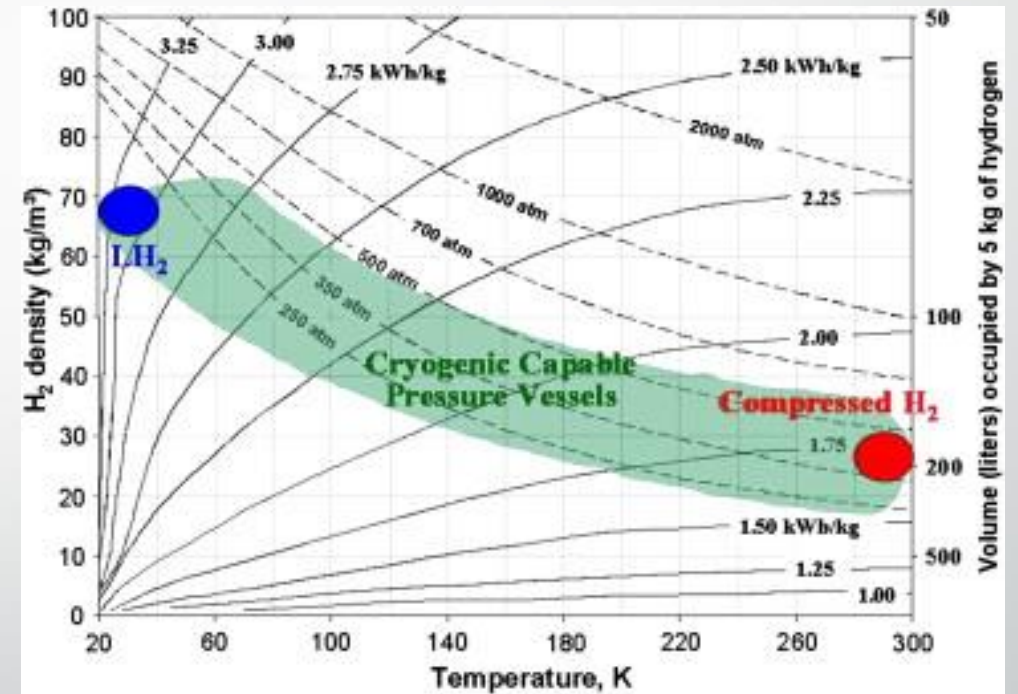
Kennedy Space Center Cryogenic Test Laboratory

Krüo-kokkusurutud

- Veeldatud H₂ lähedane tihedus (kuni 68 g_{H2}/L)
- Termilise kao vähendamine



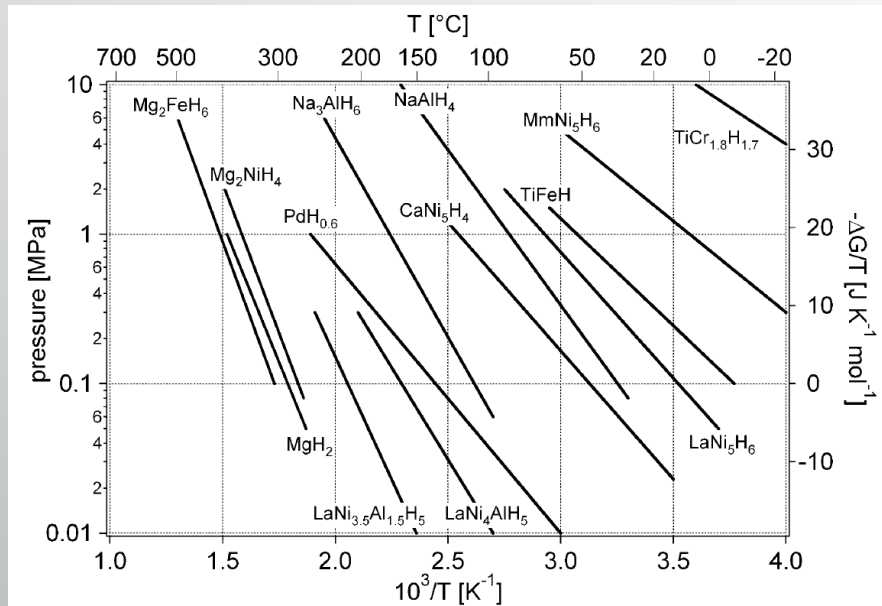
G. Petitpas et al., Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 10564



S. M. Aceves et al., Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 1219

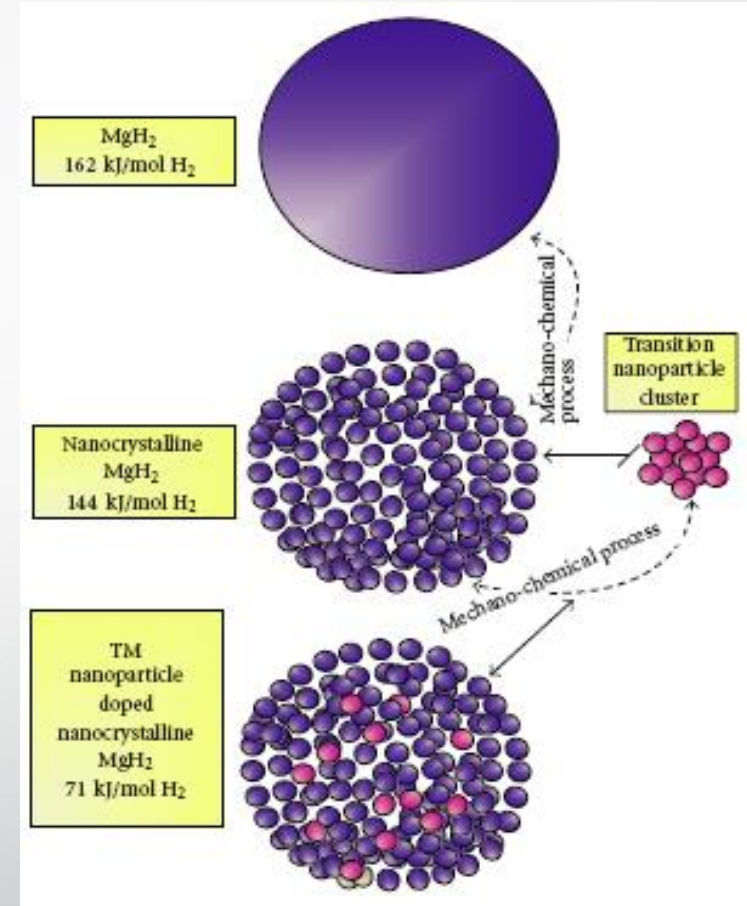
Hüdriidid

- $MH_x \rightarrow M + x/2H_2$
- Vesiniku vabastamine T tõstmisel
- Täislaadimine T ja p_{H_2} kontrollimisel



A. Züttel Naturwissenschaften 91 (2004) 157

Ida-Viru Ettevõtlusnädal 04.10.2024



M. U. Niemann et al., J. Nanomater., (2008) Article ID 950967

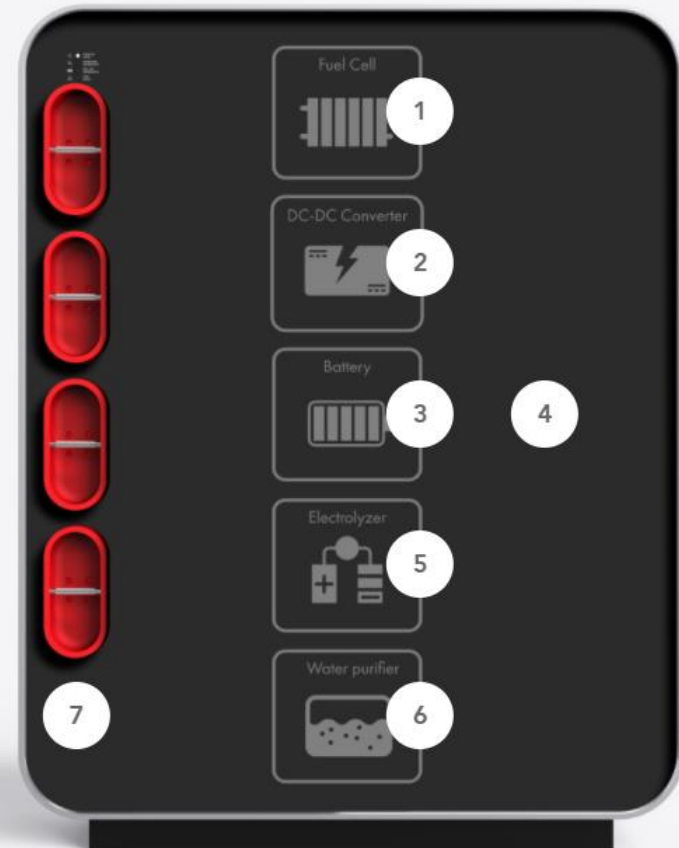
Kommertsiaalsed lahendused

MyH₂® 2000 Hüdriidiga täidetud balloon

- Madal laadimisrõhk (5-12 bar)
- 50 g_{H₂}/L
- Kõrge hind



LAVO™ SYSTEM



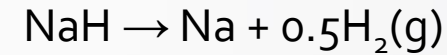
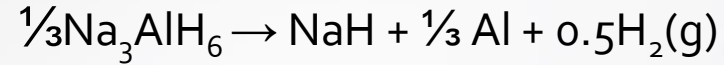
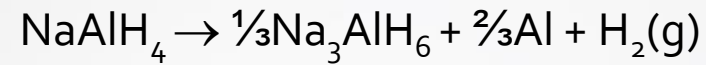
NaAlH₄ vesiniku salvestamiseks

- H₂ vabaneb kolmes etapis:

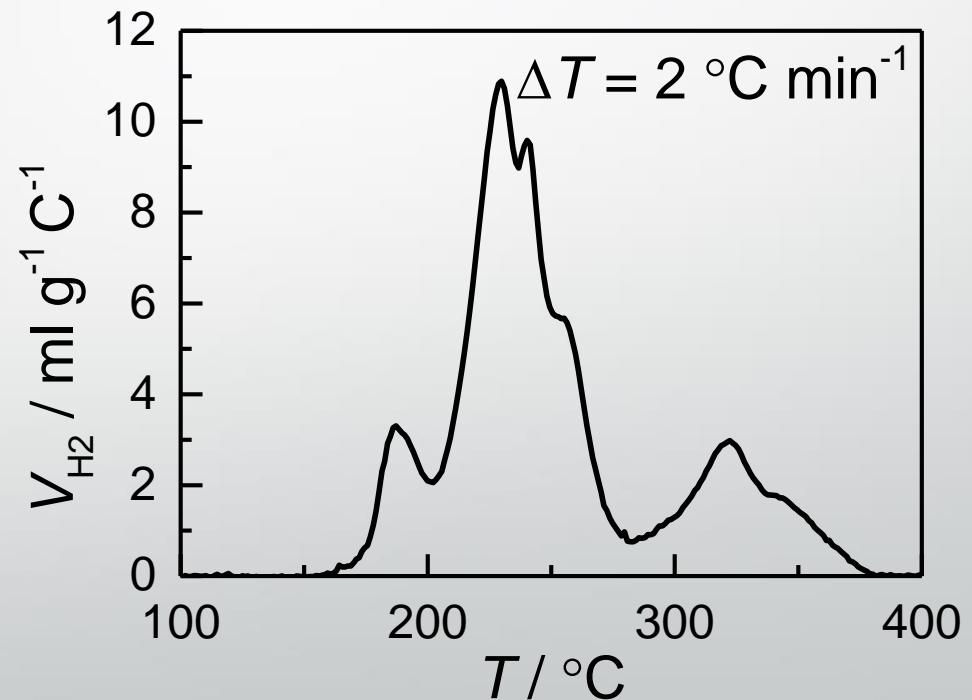
- $T_{\text{sul}} = T_1 = 183 \text{ }^\circ\text{C}$

- $T_2 = 225 \text{ }^\circ\text{C}$

- $T_3 = 320 \text{ }^\circ\text{C}$



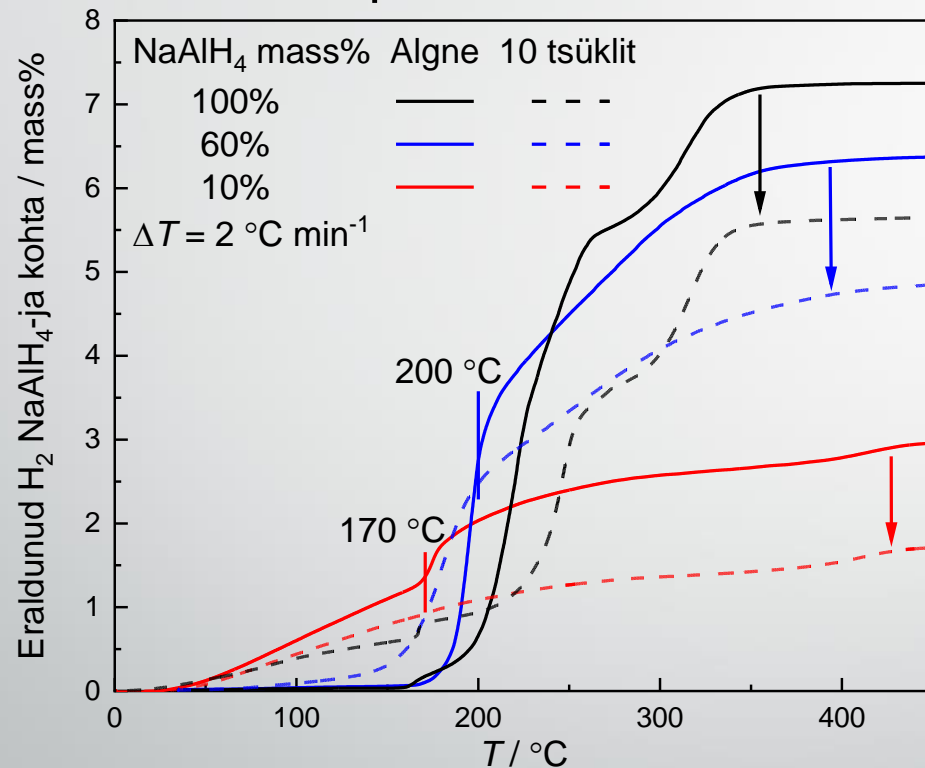
- 7.4 mass%-i H₂-te
- Na ja Al laialt levinud keemilistes ühendites
- Piiratud tsükleeritavus
- Aeglane kineetika



NaAlH₄ nanolõksustamine

Lõksustava materjali valik ja sünteesimeetodi kontroll

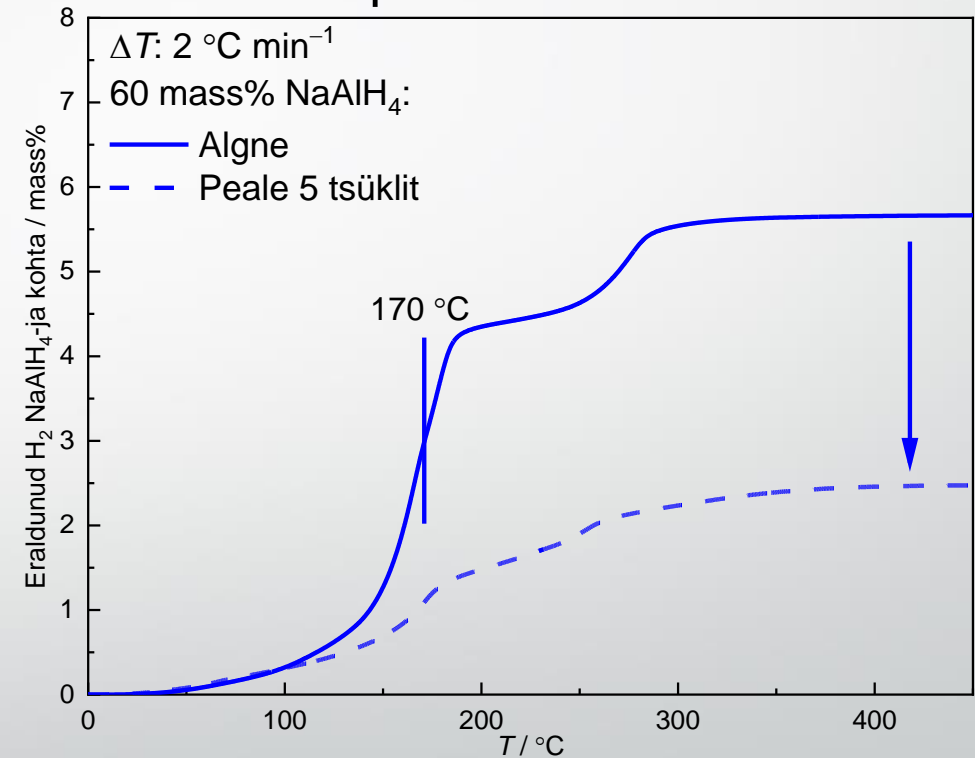
Mikropoorne süsinik



R. Palm, et al., Microporous Mesoporous Mater. 264 (2018) 8

Ida-Viru Ettevõtlusnädal 04.10.2024

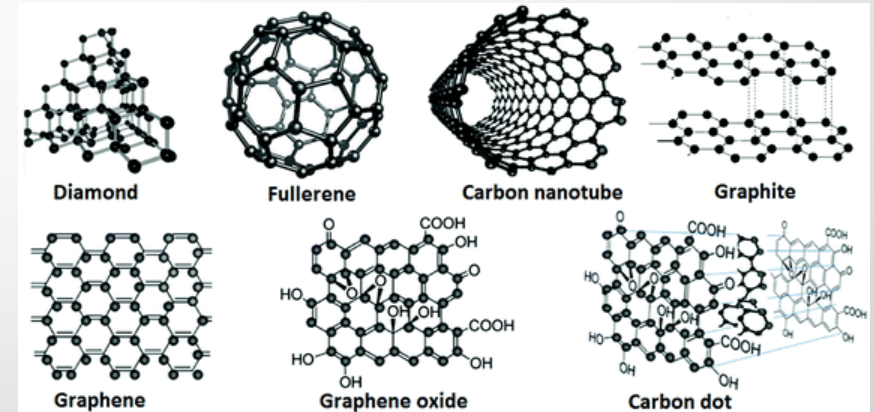
Mesopoorne süsiniktahm



K. Tuul, et al., Int. J. Hydrogen Energy 48 (2023) 19646

H₂ salvestus tahkes faasis – Adsorbeerituna

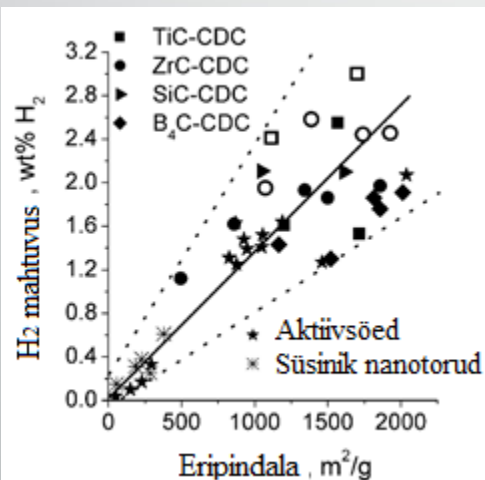
- H₂ siduv adsorbent koos krüo-kokkusurumisega
- Lähedane H₂ kogus vs kokkusurtud või veeldatud:
 - Madalamatel rõhkudel (Kuni 100 bar)
 - Kõrgematel temperatuuridel (> 77 K)
- Probleemid:
 - Väike hoiustatud H₂ kogus adsorbendi massi kohta
 - Jahutamine ja kompresioon jätkuvalt vajalikud
- Potentsiaalsed lahendused:
 - Optimeeritud adsorbentide struktuur
 - Keemilised optimeeritud adsorbendid



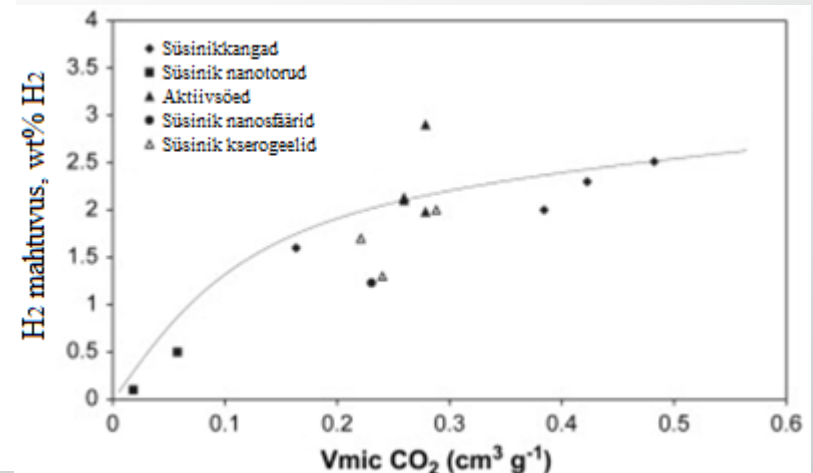
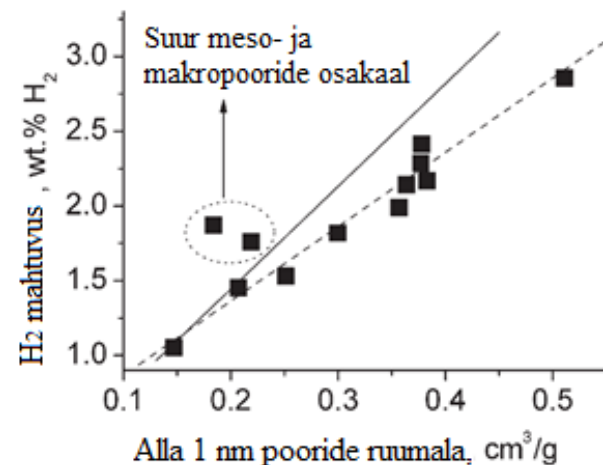
Q.-L. Yan et al., *Nanoscale* 8 (2016) 4799

Adsorbendid (süsinikmaterjalid)

- Kuni 3 mass% H₂-te 1 bar ja 77 K juures
- Esmalähenduses adsorbeerunud gaasi kogus sõltub adsorbendi:
 - Eripindalast
 - Mikropooride ruumalast



G. Yushin, et al., Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 2288



L. Zubizarreta, et al., Int. J. Hydrogen Energy 34 (10) (2009) 4575

H₂ hoiustamise hind

- Hind sõltub lisaks tehnoloogiale ka rakendatavate tsüklite arvust
- Tahkes faasis salvestamise tehnoloogia pole veel küllalt küps et hinda ennustada
- Kõik hoiustus meetodid, v.a kokkusurutud, omavad märkimisväärt potentsiaali hinna vähendamiseks


	Gaseous state				Liquid state			Solid state
	Salt caverns	Depleted gas fields	Rock caverns	Pressurized containers	Liquid hydrogen	Ammonia	LOHCs	Metal hydrides
Main usage (volume and cycling)	Large volumes, months-weeks	Large volumes, seasonal	Medium volumes, months-weeks	Small volumes, daily	Small - medium volumes, days-weeks	Large volumes, months-weeks	Large volumes, months-weeks	Small volumes, days-weeks
Benchmark LCOS (\$/kg) ¹	\$0.23	\$1.90	\$0.71	\$0.19	\$4.57	\$2.83	\$4.50	Not evaluated
Possible future LCOS ¹	\$0.11	\$1.07	\$0.23	\$0.17	\$0.95	\$0.87	\$1.86	Not evaluated
Geographical availability	Limited	Limited	Limited	Not limited	Not limited	Not limited	Not limited	Not limited

Source: BloombergNEF. Note: ¹ Benchmark levelized cost of storage (LCOS) at the highest reasonable cycling rate (see detailed research for details). LOHC – liquid organic hydrogen carrier.

“Hydrogen Economy Outlook” Bloomberg New Energy Finance, 2020

Kokkuvõte

- On olemas kommertsiaalsed laialt kasutavad lahendused H₂ hoiustamiseks (kokkusurutuna ning veeldatuna)
- Eri-nõuetele vastamiseks ning efektiivsuse parandamiseks arendatakse:
 - H₂ salvestamine hüdriidides
 - Krüo-kokkusurutud koos ning ilma adsorbendideta
- Hoiustamise arendamine on tihedalt seotud H₂ transpordi ja rakendamisega



Aitäh kuulamast! Küsimused

Tänuavaldused

Vesiniku hoiutamise alastes uuringutes töö ning toetamise eest:

- Miriam Koppel
- Kenneth Tuul
- Egert Möller
- Maarja Paalo
- Thomas Thomberg

Ettekande ja töötoa teostamist toetati Õiglase Ülemineku Fondi meetme projektist „Madaltemperatuursete elektrolüüserite arendamine ja rohevesiniku õhukesekihilised salvestusseadmed “ (ÕÜF₁), mida kaasrahastas Euroopa Liit, ning temaatilisest teadus- ja arendusprogrammist "Uudsete taastuvenergeetika seadmete arendamine ja energia salvestussüsteemi komplekteerimine ja testimine,, (TEM-TA8₁).