

# Power To Gas

Ülevaade momendi  
tehnoloogilistest võimalustest ja  
mõningatest lahendustest

Tartu Ülikool

Keemia Instituut

Füüsikalise keemia ja Rakenduselektrokeemia

õppetoolid

2015

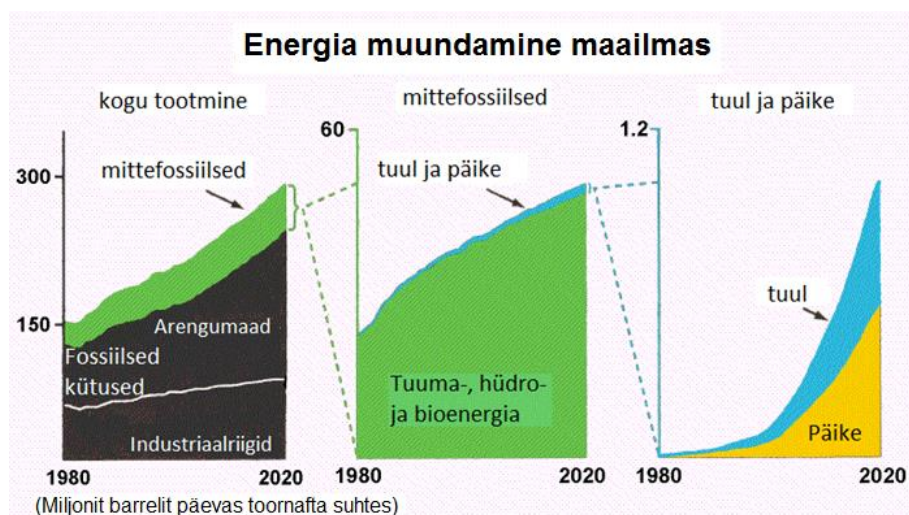
## Sisukord

1. Sissejuhatus .....	3
2. Elektrisalvestite kasutamise eesmärgid, valdkonnad ja põhimõisted .....	10
2.1 Elektrisalvestite kasutamise eesmärgid .....	10
2.2 Elektri salvestustehnoloogiate kasutamine maailmas ja Euroopas.....	14
2.3 Taastuenergiaallikad ja nende tootiskõverad .....	15
2.4 Fotoelektrilised (PV) süsteemid ja PV-süsteemide eripärad .....	20
2.5 Tuuleelektrijaamad ja nende eripärad .....	32
2.6 Elektrienergia salvestamise seadmed ja tehnoloogiad. ....	38
2.6.1 „Power to gas“ tehnoloogia ehk elekter gaasiks (kütuseks) .....	40
2.6.2 H <sub>2</sub> energieetika projektid EUs. ....	51
2.6.3 Vesiniku salvestusvõimalused .....	60
2.6.4 Kütuste tootmine Fischer-Tropsch'i ja teistel meetoditel.....	62
2.7 Kütuseelemendid ja nende rakendused energia (elekter+soojus) taastootmiseks .....	70
2.8 Superkondensaatorid .....	79
2.9 Li-ioon patareid .....	83
2.10 Na-ioon patarei.....	86
2.11 Redokspatareid.....	89
2.12 Na-S (Na-väävel) redoks patareid.....	92
2.13 Pb-akumulaator.....	93
2.14 Al/õhk ja teised metall/õhk patareid .....	94
2.15 Ülijuhtivad supermagnetid .....	96
3. Järeldused.....	97
Viited .....	101

## 1. Sissejuhatus

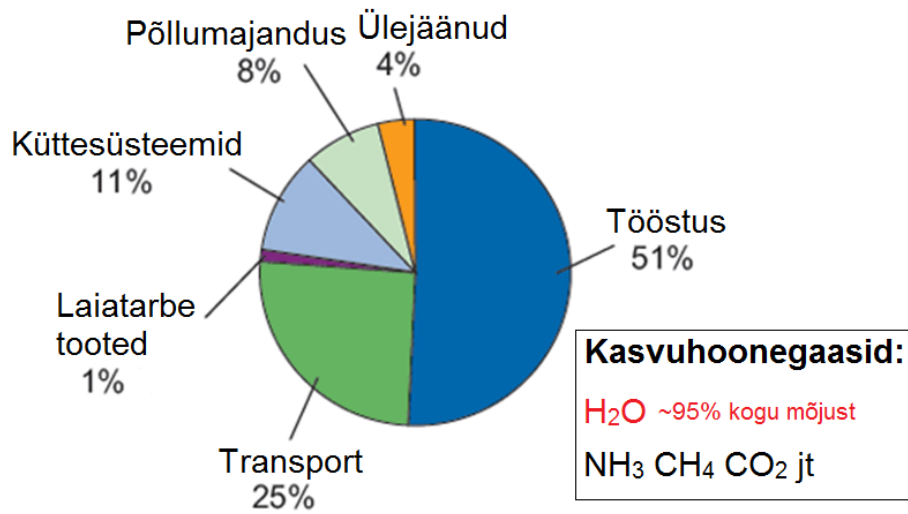
Euroopa Liidu riikide ja kogu maailma energiamajanduse dekarboniseerimine on üheks oluliseks arendussuunaks saavutamaks kliima soojenemise vastase võitluse eesmärkide täitmist, fossiilkütuste tarbimise kahandamist ja energia efektiivsemat kasutamist ja kokkuhoidu ning energia julgeoleku saavutamist [1-10] (Joonised 1.1, 1.2a ja 1.2b) [11,12]. Kuna EL-i paljudes piirkondades on õhusaastamine ületanud (või seda ületamas) kriitilise piiri, siis Euroopa Ülemkogu ja Euroopa Liidu Nõukogu leppisid 23.ndal oktoobril 2014. aastal kokku kliima- ja energiarahastuse aastani 2030, mille eesmärkideks on:

- teha järgmine samm eesmärgi suunas, milleks on vähendada kasvuhoonegaaside heitkoguseid 2050. aastaks 1990. aasta tasemega võrreldes 80–95%;
- võimalusel kontrollida kõrgeid energiahindu ja ELi majanduse haavatavust tulevaste hinnatõusude, eeskätt nafta ja gaasi hinna tõusu suhtes;
- vähendada ELi sõltuvust energia impordist (kusjuures energiat imporditakse sageli poliitiliselt ebastabiilsetest piirkondadest);
- energiataristu väljavahetamine ja ajakohastamine ning potentsiaalsetele investoritele stabiilse õigusraamistiku loomine;
- saavutada EL-s kokkulepe kasvuhoonegaaside heitmete vähendamise eesmärkides 2030. aastaks, kuna see on osa EL panusest eelseisvatesse läbirääkimistesse uue ülemaailmse kliimakokkuleppe üle [1].

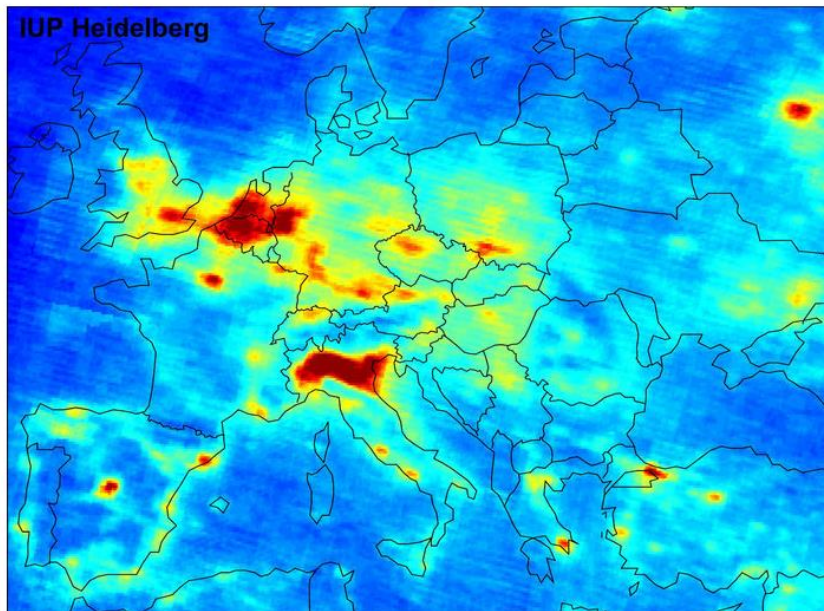
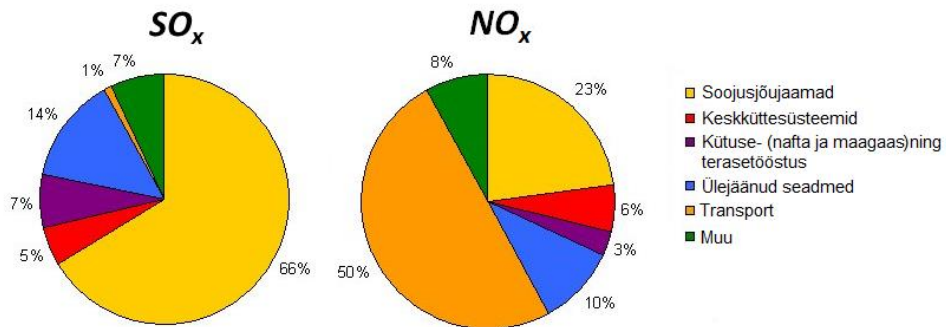


**Joonis 1.1** Energia tootmise kasv maailmas ja erinevate energiaallikate osakaal.

## Kasvuhoonegaaside allikad:



Joonis 1.2a Kasvuhoonegaaside tootmine maailmas.



Joonis 1.2b Erinevate väevli oksiidide ( $SO_x$ ) ja lämmastiku oksiidide ( $NO_x$ ) kontsentratsioonid Euroopas.

Raamistik 2030 sisaldab uusi eesmärke ja meetmeid, mille abil muuta ELi majandus ja energiasüsteem konkurentsivõimelisemaks, turvalisemaks ja säästvamaks. Raamistikus on esitatud kasvuhoonegaaside heitmete vähendamise ja taastuenergia kasutamise suurendamise eesmärgid ning uut juhtimissüsteemi ja tulemusnäitajaid käsitlevad ettepanekud.

Eeskätt soovitatakse selles järgida järgmisi meetmeid:

- kohustus jätkata kasvuhoonegaaside heitmete vähendamist (eesmärgiks on vähendada heitkoguseid 2030. aastaks 1990. aasta tasemega võrreldes 40%);
- taastuenergia eesmärgi kohaselt peaks taastuenergia osakaal olema vähemalt 27% energiatarbimisest, kusjuures liikmesriikidele võimaldatakse paindlikkust riiklike eesmärkide kehtestamisel;
- energiatõhususe parandamine energiatõhususe direktiivi võimalike muudatuste kaudu;
- ELi heitmekogustega kauplemise süsteemi reform eesmärgiga luua turu stabiilsusreserv;
- viia sisse energiahindu, energiavarustuse mitmekesistamist, liikmesriikide vahelisi võrguühendusi ja tehnoloogiaarendust käsitlevad olulised näitajad, mille abil mõõdetakse edenemist konkurentsivõimelisema, turvalisema ja säästvama energiasüsteemi suunas;
- uus juhtimisraamistik liikmesriikide aruandluse jaoks, mille aluseks on liikmesriikide kavade koordineerimine ja hindamine ELi tasandil.

Ulatuslikum taastuvate energiaallikate kasutamine EL liikmesriikide transpordikütuste, soojus- ja elektrienergia kasutuses aga eeldab energia salvestusvõimaluste kiirendatud ja olulist edasiarendamist, mis momendil on ainult kuni 5% installeeritud võimsusest [1].

Energiasalvestid võib esimeses lähenduses jaotada elektrienergia, mehhaanilise, potentsiaalse, keemilise ja soojusenergia salvestiteks. Efektive salvestustehnoloogia väljatöötamine on määrava tähtsusega tänapäevaste energiasüsteemide loomisel, võimaldades integreerida tarkadesse võrkudesse taastuenergia (tuul, päike, biomass, tõusud-mõõnad, merelainetus jne) ja keemilise ning biokeemilise energia (vesinik, biogaas, biometaan, puugaas, keemilised ühendid) allikaid. Keemiliste ühendite energia ja soojuse salvestid on tänaste tarkade võrkude ja üha laieneva taastuenergia kasutuse kontekstis üks võtmetehnoloogiaid, kuna on hinnanguid, et kui taastuenergia osakaal läheneb 15-20%-le [1-10], siis tuleb võtta kasutusele erinevad salvestustehnoloogiaid piikkoormuste ja energia genereerimise pulseerimise summutamiseks/tasandamiseks. Tarkade võrkude all mõistame siinkohal uudseid arvutustehnoloogial ja automatiseeritud elektrivõrkude juhtimisel põhinevaid

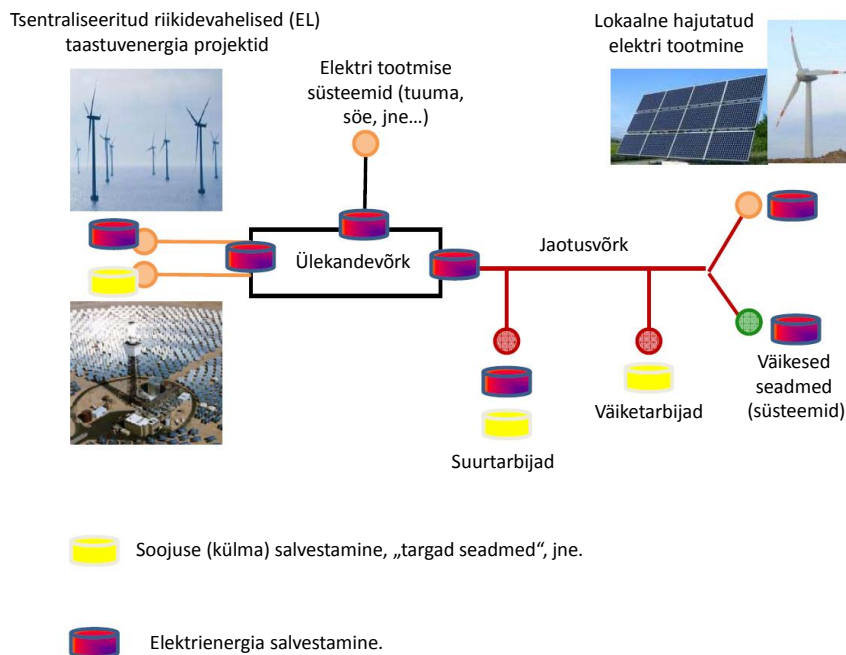
komplekseid lahendusi, kus omavahel on integreeritud nii elektri, keemilise energia kui ka soojuse genereerimine (tootmine), ülekanne, salvestamine ja tarbimine. Salvestussüsteemid on jaotatavad kolmeks hierarhiliseks tasandiks (Tabel 1.1), kus toimub energia salvestamine: 1) riiklikul või Euroopa Liidu tasandil, 2) jaotusvõrgu ja 3) lõpptarbija tasandil (Joonis 1.3a-b) ning salvestamise eesmärkideks on ka genereerimise ja pakkumise tasakaalustamine, võrgu haldamine ja energia efektiivsuse ja kvaliteedi tagamine. Tabelis 1.2 on toodud salvestite liigitus salvestatud energia mahtuvuse (hulga) alusel.

**Tabel 1.1** Energia salvestamise hierarhiline struktuur.

<b>Rakendus elektri-süsteemis</b>  <b>Salvestamise funktsionaalsus</b>	<b>Ülekandevõrgukeskne salvestamine</b>  <b>(riiklikul ja Euroopa tasemel)</b>	<b>Salvestamine jaotusvõrku</b>  <b>(linna tasemel)</b>	<b>Salvestamine lõpp-kasutaja juures</b>  <b>(majapidamise tasemel)</b>
<b>Nõudmise ja pakkumise tasakaalustamine</b>	Hooajalised/nädalased kõikumised  Suured geograafilised tasakaalutused  Tuule- ja päikeseenergia tugevad varieeruvused  (elektri ja gaasi salvestamine tuleb omavahel integreerida)	Päevased/tunnised kõikumised  Koormustipu piiramine  (elektri ning soojuse/külma tootmine ja salvestamine tuleb integreerida)	Päevased kõikumised  (elektri ja soojuse/külma salvestamine tuleb integreerida)
<b>Võrgu haldamine</b>	Pinge ja sageduse reguleerimine  Klassikaliste elektrijaamade täiendamine piikide genereerimiseks  Osaleda turgude tasakaalustamisel  Piiriülene kauplemine	Pinge ja sageduse reguleerimine  Asendada olemasolevad tugiteenused (madalam CO <sub>2</sub> hind)  Osaleda turgude tasakaalustamisel	Väikeste salvestussüsteemide koondamine võrguteenuse varustamiseks
<b>Energia efektiivsus</b>	Riikide vaheline kauplemine, globaalsete võrkude tasakaalustamine ja piirkoormuste tasandamine.	Nõudluse suunamine  Võrgu ja lõpp tarbija vaheline kommunikatsioon	Lokaalne tootmine ja tarbimine  Käitumise muutmine  Suurendada päikese- ja tuuleenergia lokaalset keskmist  Efektiivsed hooned  Kaugkütte/jahutussüsteemi ning soojuse ja elektri koostootmise integreerimine

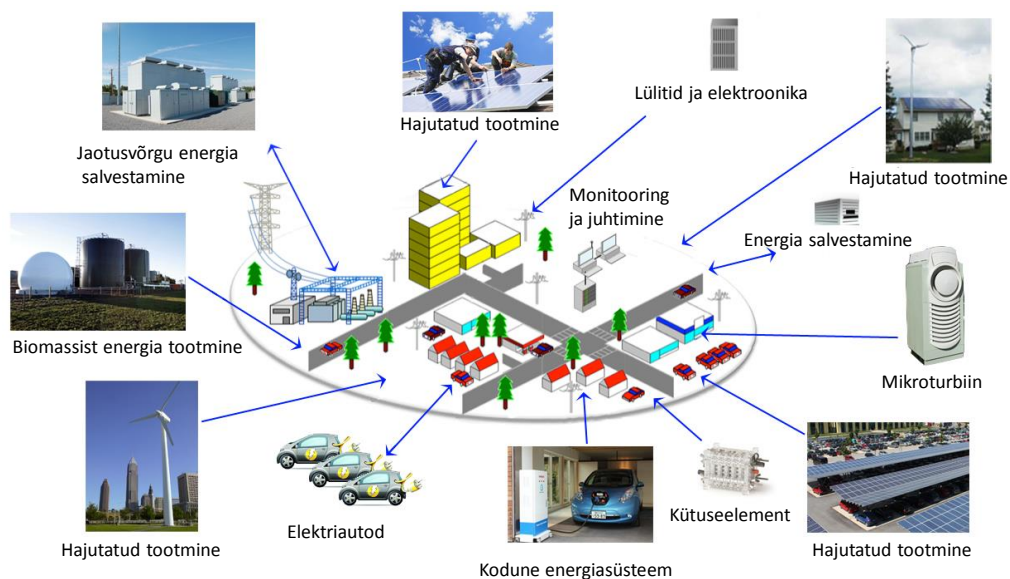
**Tabel 1.2** Salvestite liigid salvestava energia hulga järgi.

- **Suur energia hulk (GW)**
  - Soojuse salvestamine, vee pumpamine/hüdroenergia salvestamine (PHES);
  - Suruõhu energia salvestamine (CAES);
  - Keemiline salvestamine (nt vesinik – suuremahuline > 100MW, kuni nädalad ja kuud)
- **Võrgu salvestussüsteemid (MW) on võimelised andma:**
  - Võimsus: superkondensaatorid, ülijuhtiva magnetvälja energia salvestamine (SMES), hoorattad (HR)
  - Energia: patareid nagu näiteks plii-akumulaator, Li-ioon, NaS ja läbivoolu redoksreaktsioonidel põhinevad patareid (LVRP)
  - Energia ja võimsus: läbivoolu redokspatareid ja Li-ioon patareid
  - Vesiniku energia salvestamine / CAES / Hüdroenergia salvestamine (PHES) (väikesemahuline, 10 MW<P> 100 MW, tunnid kuni päevad)
- **Lõpptarbija salvestussüsteemid (kW):**
  - Võimsus: superkondensaatorid, hoorattad
  - Energia: patareid nagu näiteks plii-akumulaator ja Li-ioon patareid.
  - Energia ja võimsus: Li-ioon patareid



**Joonis 1.3a** Elektri ja soojuse genereerimis- ning salvestussüsteemide hierarhiline jaotus.





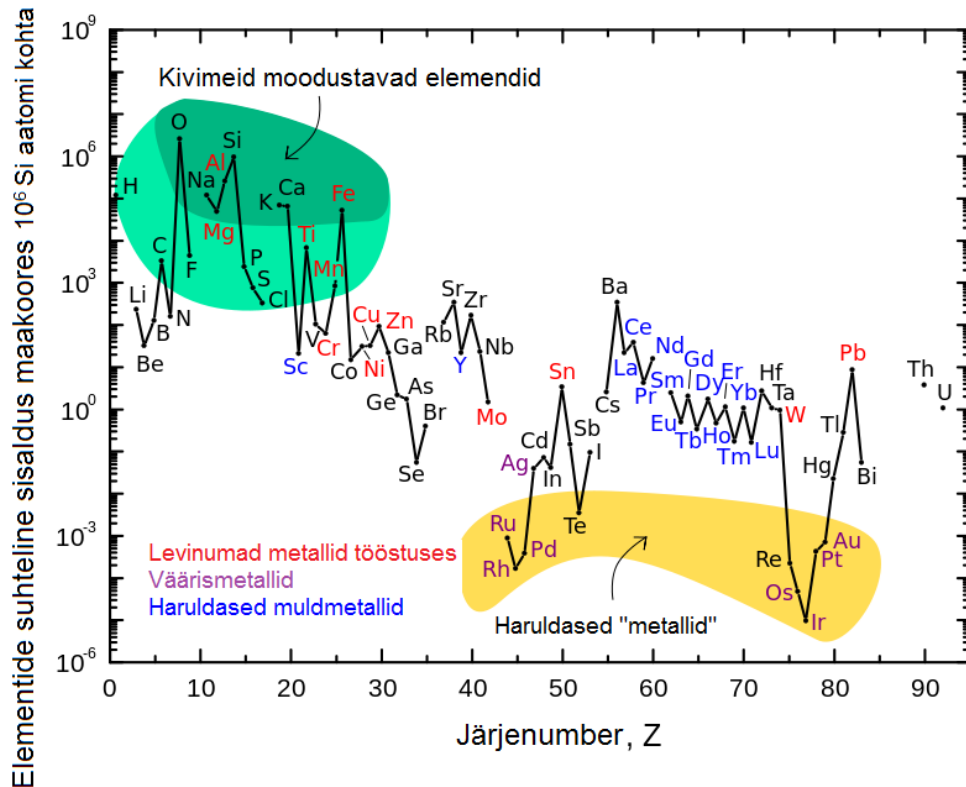
**Joonis 1.3b** Elektri ja soojuste genereerimis- ning salvestussüsteemide hierarhiline jaotus (lokaalse (jaotusvõrgu) tarbimise tasandil).

Energiasalvestitel on kolm suurt rolli, millest esimesed kaks kehtivad nii keemilise energia, elektri- kui ka soojussalvestite kohta [1-10]. Esimene neist on tiputarbimise kompenseerimine nt madalama hinna või vähese tarbimise ajal salvestatud energiaga. Teine on varustuskindluse (kaasaarvatud energiaajulgeoleku) tagamine nt varutoite kaudu vms moel. Kolmas ning väga tähtis roll on elektripaigaldistes ja võrkudes elektrikvaliteedi, sh sageduse ja toitepinge tagamine.

Käesolev ülevaade käsitleb põhiliselt kolme energiasalvestamise viisi – keemilise (elektrokeemilise) energia, elektri ja soojuste salvestamist, eriti aga nende koossalvestamist, kuna väga paljudes elektrokeemilistes elektrienergia salvestites (näiteks elektrolüüserites) vabaneb suures koguses või ka tarbitakse (kütuse sünteesireaktorites) soojust. Salvestusviiside all vaadeldakse suurtes tööstuslikes elektrisüsteemides ja hoonete elektripaigaldistes rakendatavaid mõningaid salvestustehnoloogiaid ja seadmeid. Soojuse salvestusviiside all vaadeldakse esmajoones hoonetes (ehk lokaalselt), aga ka globaalselt (sooja õhu ja vee jne salvestamist maa-alustes hoidlates) rakendatavaid salvestustehnoloogiaid. Samuti antakse ülevaade mõningate enamkasutatavate salvestustehnoloogiatega elu- ja kulutsükli karakteristikutest ja lihttasuvusest.



Esitatavate salvestite ja süsteemide tehnoloogiliste lahenduste maksumusi tuleb võtta väga suure reservatsiooniga, sest need pärinevad erinevatest allikatest, mis on koostatud mõnevõrra erineval ajahetkel. Lisaks tuleb arvestada, et hinnad on pidevas muutumises ja võivad sõltuvalt tootjast ja rakenduskohast (tulenevalt riigi maksu-, keskkonna- ja energiapoliitikast) ning süsteemi tehnoloogilistest lõpp-parameetritest tulenevalt märkimisväärselt erineda. Energia salvestamise tehnoloogiate arendamisel tuleb aga silmas pidada jätkusuutlikkuse printsiipi lähtudes elementide (ühendite) levikust Maakoores.



**Joonis 1.4** Elementide suhteline sisaldus maakoores ja sõltuvus aatomi järjenumbrist. Kõige haruldasemad elemendid (kollane ala) ei ole ilmingimata kõige raskemad vaid on laamade liikumise tõttu liikunud sügavamale maa pöude. Selenium ja Telluur on maa koorest lenduvate hüdriididena kadunud.

USA föderaalreservi esindajad on pidevalt ülesse kutsunud tegelema tehnoloogiatega ja salvestitega, milles on võimalik kasutada enamlevinud elemente (Joonis 1.4) nagu O, C, Na, Si, Fe, Ag, Mg, aga ka katalüütiliselt aktiivsed haruldased muldmetallid ja nende ühendid. Nagu jooniselt nähtub on seis väärismetallidega (Au, Ag ja Pt) suhteliselt habras ning sellepärast tuleb erilist tähelepanu pöörata ka Fe, Mn, Co, Ni- baseeruvate katalüsaatorite arendamisele.

## 2. Elektrisalvestite kasutamise eesmärgid, valdkonnad ja põhimõisted

### 2.1 Elektrisalvestite kasutamise eesmärgid

Elektrisalvesteid kasutatakse mitmete elektrivõrguga seotud nõuete tagamiseks ja probleemide lahendamiseks [14,15]] nagu koormuste haldus, pöörlev reserv, süsteemi stabiliseerimine ja pinge reguleerimine. Salvestussüsteemide integreerimine elektri varustussüsteemidesse [1-15] võimaldab paljudel juhtudel ülekandevõrkude ja elektrijaamade uuendamise/laiendamise edasilükkamist, taastuenergiaallikate integreerimist lõpptarbija rakendustes, sh avariitoiteks, tarbimise juhtimiseks ja tipukoormuse silumiseks (Joonis 1.3).

Koormuste haldamisel eksisteerib kaks põhilist koormuse juhtimise põhimõtet. Koormuse ühtlustamisel laetakse elektrienergia, keemilise energia või ka soojusenergia salvestit tipuvälisel ajal ning salvestatud energiat kasutatakse seejärel tipukoormuse kompenseerimiseks. Sellest tulenevalt muutub suurte baaselektri genereerimise seadmete kasutuskõver ühtlasemaks ning tippude kompenseerimiseks mõeldud jaamu saab kasutada baaskoormusjaamadega. Teine põhimõte hõlmab endas koormuste jälgimist, mille puhul elektrisalvesti jälgib tarbimiskõverat. Kui elektri genereerimine ületab tarbimist, siis salvesti salvestab energiat, kui tarbimine ületab genereerimist, siis toimib salvesti kui täiendav genereerimisseade, suunates salvestatud energiat elektrivõrku [15].

Ootel genereerimise reservi saab jagada kahte kategooriasse. Esimene neist on kiire reageerimisega ehk kuumreserv, mis võimaldab kiiresti reageerida elektriga varustamise probleemidele võrgus. Teine on tavaline ehk külmreserv, mille reageerimisajale rangeid nõudmisi ei seata. Sedalaadi reservseadmed jäävad võimsusvahemikku 10...400 MW ning neid vajatakse mitte väga sageli, enamasti 20 kuni 50 korda aastas.

Seega toimivad salvestid puhverseadmetena, võimaldades võrgurikete korral elektritootmiseseadmete ümberlülitusi. Enamjaolt võimaldavad salvestid lahendada selliseid probleeme nagu faasinihke tekkimise vältimine, pinge ja voolu ebakorrapärasuste kompenseerimine jne. Sellistel puhkudel on seadmetel tavaliselt lühikesed reaktsiooniajad ning suured võimsused (1...10 MW).

Ülekandevõrkude ja elektrijaamade uuendamine või laiendamine toimub tavaliselt aastakümnete tagant ning need peavad olema ehitatud nii, et üldjuhul peaksid arvestama perspektiivset koormuste kasvu. Salvesteid kasutatakse siis, kui see osutub majanduslikult põhjendatuks. Olenemata sellest, et piikkoormused on lühiajalised ja suurem osa päevast neid ei esine, rajatakse ülekandevõrgud maksimumkoormusi silmas pidades, mis toob kaasa aga

genereerimisjaamade ja ülekandevõrkude võimsuse kasvu ja seega kallinemise. Elektrienergia salvesti eesmärgiks on koormuste kasvades välistada tipu aegadel ülekoormuse tekkimist ülekandevõrgus, sh ühtlustada võimsusi ka siis, kui koormus on madal. Selle tõttu on võimalik edasi lükata ülekandevõrkude laiendamist. Salvestite võimsused jäävad sellisel juhul kilovattide ja mitmete sadade megavattide vahele rakendamise kestusega 1 kuni 3 tundi. Sellistele salvestitele oleksid kõige tavalisemad alternatiivid mobiilsed generaatorid, mis töötavad diisel- ja muudel fossiilkütustel või ka loodusliku gaasi (veeldatud maagaas)/biokütuste muundamisel töötavaid. Biokütuse (biogaas ja biodiisel) generaatoreid kasutatakse üldjuhul lühiajaliste lahendustena koormuspiikide kompenseerimiseks.

Taastuvenergiaallikad, mis muudavad tuule-, päikese ja ka senini eksootilisemate energiaallikate (tõusude-mõõnade, merelainetuse jne) energia elektriks, on kahjuks väga sõltuvad kellaajast või ilmastikust ning seepärast taastuvenergiaallikate integreerimiseks elektrisüsteemi (kui nende osakaal ületab 20%) tuleb kindlasti kasutada salvesteid [1-10,14-16]:

1. kõige lihtsam on ühildada taastusenergiaallikate väljundvõimsus tegeliku koormusega, tasandada taastuvenergiaallika väljundvõimsuse kõikumisi või kasutada reservtoiteallikana olukorras, kui taastuvenergiaallikas elektrit ei tooda (peamiselt oluline elektrikvaliteedi tagamiseks nii võrgust lahutatud kui ka võrguga ühendatud lahenduste puhul);
2. salvestada toodetud/muundatud liigne taastuvenergia võrgu koormuse madalseisus, et kasutada seda koormuse kõrgseisus (oluline võrguga ühendatud lahendustes ja ka hinnamanipulatsioonide puhul).

Lõpptarbijatele suunatud elektrienergia salvestite rakendused on tavaliselt seotud elektrikvaliteedi tagamisega, sh reaktiivenergia või pinge ja sageduse juhtimisega. Kuna viimaste puhul on tegemist lühiajaliste ja tundlike protsessidega, peavad salvestid võimaldama lühiajalisi ja kiireid võimsuse muutmisi, et tagada pinge- ja sagedusnäitajate nõuetekohasus (kaasaarvatud reguleerimine) võrgus. Mõningaid probleeme põhjustab elektriautode kiirlaadijate massiline lülitamine lokaalsetesse (sageli vananenud) võrkudesse.

Samuti on lõpptarbijale suunatud tegevused seotud tippude katmise ja mis kõige olulisem avariitoite tagamisega. Tippude katmise lahendustes laetakse energiasalvesteid madala tarbimise perioodidel ja kasutatakse salvestatud energiat kõige kallima hinna perioodidel, mis enamasti kattuvad ka tipukoormustega. Üldjuhul on sellisel puhul tegemist lühiajalise

energiasalvestamisega ja regulaarsete kellaajaliste tippude kompenseerimine ei ole eriti keeruline, kuna kellaajalised tippkoormused on suhteliselt hästi prognoositavad.

Avariitoidet tagavad energiasalvestid sarnanevad katkematu toite allikatele, kuid peavad tagama pikaajalise toite olukordades, kus võrgutoide puudub. Sellistel puhkudel on enamlevinud süsteemide võimsus 0,1-1 MW ning toite tagamise kestus peaks olema kuni 1-2 päeva [11-16].

Seega kokkuvõtvalt on energiasalvestite kasutamisel neli põhilist omavahel osaliselt kattuvat eesmärki [16]:

1. elektri genereerimise ja tarbimise koormuse ühildamine;
2. elektrikatkestustest tulenevate riskide vähendamine;
3. taastuenergiaallikate (pulseeruv genereerimine) integreerimise võimaldamine;
4. elektrikvaliteedi tagamine.

Ülaltoodud rakendused, eesmärgid ja salvestite rakendamisele esitatavad nõuded on kokkuvõtvalt esitatud tabelis 2.1.

**Tabel 2.1** Nõuded elektrisalvestite rakendamisele [17-19]

Rakendused	Tootmise ja tarbimise ühildamine	Katkematu toite tagamine	Taastuenergia-allikate integreerimine	Elektrikvaliteet
Võimsusvahemik	<1 MW...100+ MW	1...200 MW	20 kW...10 MW	1 kW...20 MW
Reaktsiooniaeg	<10 min	<10 ms (lühiajal.) <10 min (pikaajal.)	<10 s	<10 ms
Energiamahutavus	1...1000 MWh	1...1000 MWh	10 kWh...200 MWh	50 kWh...200 MWh
Tõhusus	kõrge	keskmine	kõrge	madal
Eluiga	kõrge	kõrge	kõrge	madal

Energiasalvestuse tehnoloogiad võimaldavad laiendada olemasolevate elektrisüsteemide võimalusi ja jõudlust, sh katta elektrivõrkude lühi- ja pikaajalisi koormusvajadusi [16] ja vähendada fossiilsete kütuste kasutamist elektri- ja soojuste genereerimiseks. EL kliima- ja energiapoliitika dokumendid [1-10] käsitlevad salvestite laialdasemat kasutust ja arengut põhiliselt kolmes-neljas valdkonnas, mis ühilduvad ka eelkirjeldatud eesmärkidega: elektri tootmine taastuvatest allikatest, elektri ülekanne, taastuenergia integreerimine, CO<sub>2</sub> taaskasutamine energiasalvestamiseks ja sünteeskütuste sünteesimiseks/tootmiseks, jm.

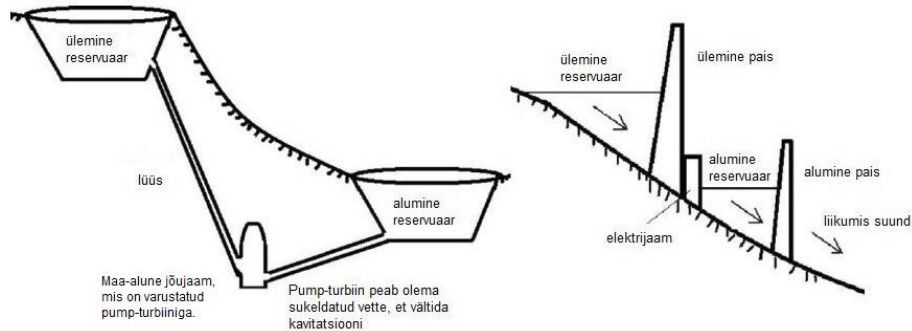
Elektri tootmise puhul võimaldaksid suure võimsuse ja energiamahuvusega salvestid (senini põhiliselt pump-hüdrojaamad) ühtlustada ööpäevast elektri tootmist soojusjõujaamades ja tuumajaamades parandades seejuures tarbimise efektiivsust ja kasutegurit. Samuti võimaldavad energiasalvestid parandada ülekande- ja jaotusvõrkude töökindlust. Peamised ülekande- ja jaotusvõrkude töökindlust parandavad rakendused on kirjas allolevas tabelis (Tabel 2.2.) [20].

**Tabel 2.2** Salvestite rakendused ülekande- ja jaotusvõrkudes

<b>Rakendus</b>	<b>Kirjeldus</b>
Regioonidevaheliste võnkumiste summutamine	Süsteemidevaheliste ülekandevõimsuste suurendamine läbi dünaamilise stabiilsuse parendamise.
Ülekandeliinide ülekoormuste juhtimine	Energiat salvestatakse normaalolukordades, kui liinidel ei esine ülekandepiiranguid. Ülekandepiirangute tekkimisel kasutatakse salvestatud energiat süsteemidevaheliste „pudelikaelte“ likvideerimiseks.
Subsünkroonsete resonantsvõnkumiste summutamine	Liini subsünkroonsete resonantsageduste juures vajalikes kogustes aktiiv- või reaktiivvõimsust andes on võimalik suurendada liini läbilaskevõimet.
Pinge juhtimine ja stabiilsus	1.Mööduvate pingelohkude silumine: lühisele järgnevat pingelohku siludes on võimalik suurendada liini läbilaskevõimet. 2.Pinge stabiilsuse säilitamise suurendamine elektrisüsteemi oleku muutuste korral läbi reaktiivvõimsuse kompenseerimise ja reguleerimise.
Sageduse järgi koormuse vähendamise automaatika	Koormuse vähendamine olukordades, kus avariijärgselt väheneb elektrisüsteemi sagedus alla lubatava normi.

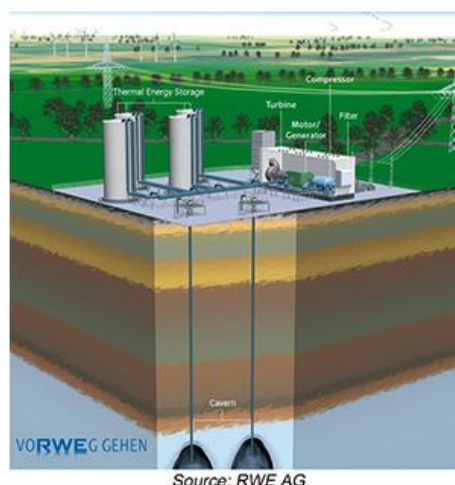
## 2.2 Elektri salvestustehnoloogiate kasutamine maailmas ja Euroopas

Antud momendil on maailmas põhiliselt kasutusel üks meetod, kuna kõige suurema osa kasutatavatest salvestustehnoloogiatest moodustavad pumphüdroakumulatsioonijaamad (PHAJ) (Joonis 2.2.1) [21], moodustades maailmas kokku 99% installeeritud salvestusvõimsusest (üle 127 GW, 2014 a).



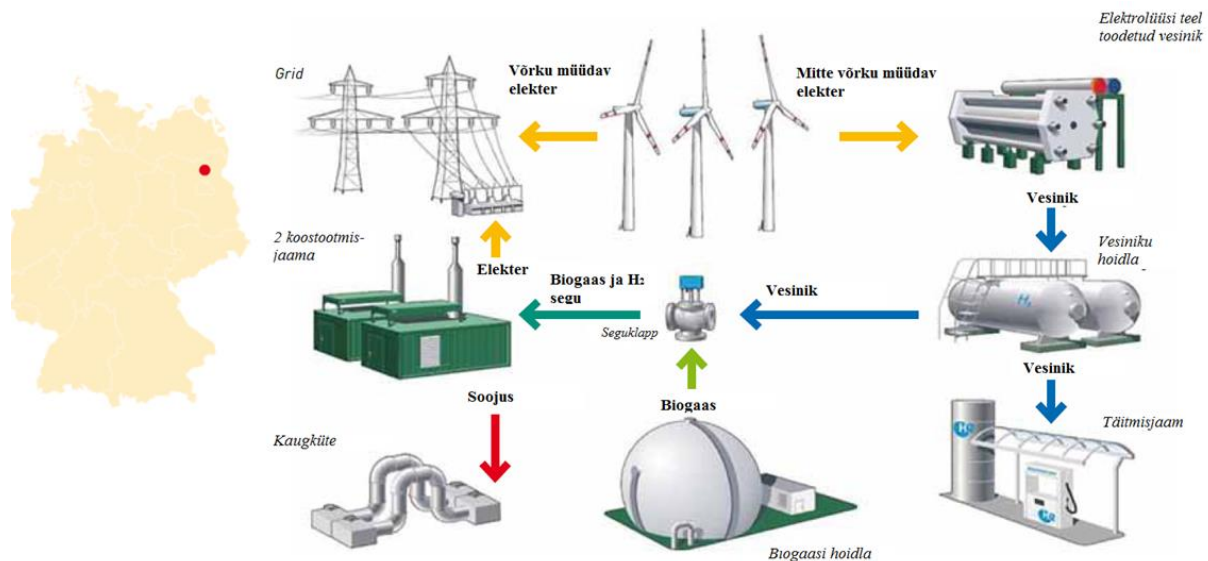
**Joonis 2.2.1** Hüdroelektrijaama ja pumphüdroakumulatsioonijaama skeemid

See moodustab terve maailma elektritootmisjaamade koguvõimsusest ligi 3% [18-26]. Euroopas oli 2014. aastal kasutusel pumphüdroakumulatsioonijaamu summaarse võimsusega 44-45 GW, moodustades 4,3% installeeritud võimsusest [26,27]. Pumphüdroakumulatsioonijaamade ehitusmaksumus sõltub väga oluliselt ehituseks kasutatavast kohast, varieerudes 470 €/kW kuni 170 €/kW [26,27]. Pumphüdroakumulatsioonijaamade elektriline kasutegur on 70-75%. Levikult järgmine, kuid kahe suurusjärgu võrra vähem kasutusel olev salvestustehnoloogia on suruõhk-salvestid (Joonis 2.2.2) [28].



**Joonis 2.2.2** Suruõhk salvestite põhimõtteline skeem

Kolmandal kohal on naatrium-väävel (Na-S) akud, millele järgnevad Li-ioon- ja Pb-akumulaatorid. 2010. aasta lõpuks oli Na-S akusüsteeme installeeritud ja töös üle maailma 223 eri kohas koguvõimsusega 316 MW (Joonis 2.2.3) [18-26].



Prototüüpi seadmestik hõlmab kolme tuuleturbiini (2 MW/ühiku kohta), mis on ühendatud võrku ja elektrolüüserisse (gaasi tootmine: 120 Nm<sup>3</sup>/h vesinikku, 60 Nm<sup>3</sup>/h haanikku, optimaalne rõhk: 15-20 mbar (atm.)), kompressorit (nominaalvool: 2x60 Nm<sup>3</sup>/h vesinikku, väliundrõhk: 43 bar (abs.)), stacionaarset vesinikuhoidlat (3 rõhuanumat, hoiustamise maht: 1.350 kg H<sub>2</sub> 43 baari juures ( abs.)), biogaasi tootmise seadet, mille nominaalne tootmisvõimsus on ca 300 m<sup>3</sup>/h ja hoiustamise maht ca 2.600 m<sup>3</sup>; ja kahte CHP (kombineeritud soojus ja võimsus) seadet (max. aastane elektri toodangu maht 2.776 MWh ja soojuste toodangu maht 2.250 MWh). See soojusvõimsus on piisav, et soojendada ca 80 üksikpere maja.

**Joonis 2.2.3** ENERTRAG: Hübridelektrijaam/süsteemi põhimõtteline skeem. Selline innovaatiline süsteem lubab stabiilset elektrivõrgustiku tööd, mis töötab täielikult taastuval energial. Samuti varustab süsteem mobiilseid rakendusi vesinikuga ning kohalikku küttepiirkonda soojusega.

USAs, Hiinas jt on väga palju tähelepanu pööratud ka soojusenergia salvestamisele pöörates tähelepanu suurt soojusmahtuvust või faasilist üleminekut tahke/vedel materjalide kasutamisele salvestites, kus soojuskandjana kasutatakse vett, sulatatud sooli ja väävli ning energia salvestatakse spetsiaalsetesse reservuaaridesse (tühjad kaevanduskäigud, karstilehtrid) või ka kivimid kaljust jne. Elektrokeemiliste salvestussüsteemide summaarne võimsus on momendil suurem kui suruõhu salvestite oma [22,23]. Viimasel ajal on hoolega arendatud biometaani ja ka vesiniku salvestamistehnoloogiat, mida kombineerides on töötatud välja nn hübridelektrijaamad. (Joonis 2.2.3) [29].

### 2.3 Taastuvenergiaallikad ja nende tootmiskõverad

Põhiline taastuvenergia, mida momendil on võimalik ülisuurtes võimsuste skaalas kasutada, on hüdro- või pumphüdroakumulatsiooni elektrienergia, mille osakaal EL ja teistes Euroopa



riikides sõltub väga oluliselt geoloogilistest tingimustest, olles kõrgeim Norras (89%) ja Horvaatias (46%) (Tabel 2.3.1). EU-28+Norra+Šveits+Türgil oli 51 GW pump-hüdroelektrijaamu (2010. a) ja 2015.aasta lõpuks kavatsetakse ehitada jaamu 14 GW ulatses, see on ~66 GW ulatuseni.

**Tabel 2.3.1** Taastuenergia põhitootmine. 2003. ja 2013. aastal.

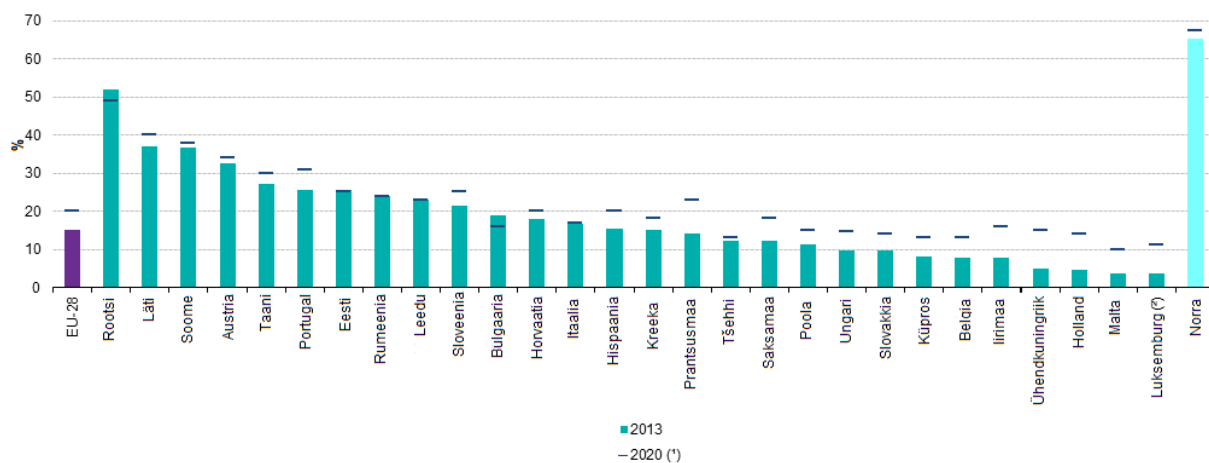
	Põhitootmine (toe; 1 toe = 41,86 GJ)		Osakaal, 2013 (%)				
	2003	2013	Päikeseenergia	Biomass ja prügi	Geotermaal energia	Hüdroenergia	Tuuleenergia
<b>EU-28</b>	<b>104 094</b>	<b>191 961</b>	<b>5.5</b>	<b>64.2</b>	<b>3.1</b>	<b>16.6</b>	<b>10.5</b>
Belgia	708	2 929	8.4	79.7	0.1	1.1	10.7
Bulgaaria	952	1 826	7.5	65.0	1.8	19.2	6.5
Tšehhi	1 663	3 640	5.2	87.2	0.0	6.5	1.1
Taani	2 252	3 240	2.1	68.1	0.2	0.0	29.5
Saksamaa	12 614	33 680	9.6	70.8	0.4	5.9	13.2
Eesti	667	1 122	0.0	95.7	0.0	0.2	4.1
Iirimaa	235	766	1.5	41.0	0.0	6.5	51.0
Kreeka	1 538	2 487	20.1	43.1	0.5	21.9	14.3
Hispaania	9 196	17 377	15.4	39.6	0.1	18.2	26.7
Prantsusmaa	15 521	23 073	2.1	64.5	1.0	26.3	6.0
Horvaatia	800	1 499	0.6	50.1	0.5	45.9	3.0
Itaalia	9 999	23 500	8.6	45.3	21.3	19.3	5.5
Küpros	48	109	64.1	16.3	1.4	0.0	18.3
Läti	1 728	2 137	0.0	87.8	0.0	11.7	0.5
Leedu	794	1 288	0.3	92.1	0.1	3.5	4.0
Luksemburg	41	107	8.2	75.5	0.0	9.6	6.6
Ungari	906	2 074	0.4	90.3	5.4	0.9	3.0
Malta	0	10	72.6	27.4	0.0	0.0	0.0
Holland	1 625	4 294	1.6	86.3	0.6	0.2	11.3
Austria	6 130	9 466	2.4	56.2	0.4	38.1	2.9
Poola	4 150	8 512	0.2	91.1	0.2	2.5	6.1
Portugal	4 241	5 621	2.0	55.4	3.2	21.0	18.4
Rumeenia	4 002	5 561	0.7	68.8	0.5	23.1	7.0
Sloveenia	714	1 071	2.6	56.7	3.6	37.0	0.0
Slovakkia	651	1 467	3.8	67.3	0.4	28.4	0.0
Soome	7 887	9 934	0.0	88.2	0.0	11.1	0.7
Rootsi	12 389	16 770	0.1	63.4	0.0	31.5	5.0
Ühendkuningriik	2 642	8 404	4.3	61.7	0.0	4.8	29.1
<b>Norra</b>	<b>10 277</b>	<b>12 458</b>	<b>0.0</b>	<b>10.0</b>	<b>0.0</b>	<b>88.7</b>	<b>1.3</b>
Montenegro	0	389	0.0	44.7	0.0	55.3	0.0
Makedoonia	313	304	0.3	52.0	3.0	44.8	0.0
Albaania	620	812	1.5	24.8	0.0	73.7	0.0
Serbia	1 750	1 989	0.0	55.7	0.2	44.1	0.0
Türgi	10 021	13 718	5.8	33.0	19.2	37.2	4.7

Biomassist ja taastuvatest jäätmetest toodetud energia osakaal on väga kõrge Lätis (30%), Soomes (26%), Rootsis (22,3%) ja Taanis (18,5%), kusjuures kogu EU-28 jaoks on keskmine ainult 7,7% [30]. Kõrgeim taastuenergia osakaalu% kogu energiatarbimisest on Norral (37,4%), Lätil (36%) ning Taanil (24,2%) (Tabel 2.3.2).

**Tabel 2.3.2** Taastuvenergia osakaal energia kogutarbimisest 2013. aastal.

	Taastuvenergia kokku	Biomass ja taastuvad jäätmed	Hüdroenergia	Geotermaal	Tuul	Päike
EU-28	11.8	7.7	1.9	0.4	1.2	0.6
Belgia	6.2	5.1	0.1	0.0	0.6	0.4
Bulgaaria	10.8	7.0	2.1	0.2	0.7	0.8
Tšehhi	8.5	7.4	0.6	0.0	0.1	0.4
Taani	24.2	18.5	0.0	0.0	5.3	0.4
Saksamaa	10.3	7.3	0.6	0.0	1.4	1.0
Eesti	12.7	12.0	0.0	0.0	0.7	0.0
Iirimaa	6.2	2.9	0.4	0.0	2.8	0.1
Kreeka	10.7	4.9	2.2	0.0	1.5	2.1
Hispaania	14.7	5.8	2.7	0.0	3.9	2.3
Prantsusmaa	9.0	5.8	2.3	0.1	0.5	0.2
Horvaatia	16.2	6.6	8.8	0.1	0.6	0.1
Itaalia	16.5	8.4	2.8	3.1	0.8	1.3
Küpros	6.1	2.0	0.0	0.1	0.9	3.2
Läti	36.1	30.2	5.6	0.0	0.2	0.0
Leedu	18.1	16.6	0.7	0.0	0.8	0.1
Luksemburg	3.6	3.0	0.2	0.0	0.2	0.2
Ungari	8.3	7.4	0.1	0.5	0.3	0.0
Malta	1.5	0.7	0.0	0.0	0.0	0.8
Holland	4.2	3.4	0.0	0.0	0.6	0.1
Austria	29.6	17.3	10.7	0.1	0.8	0.7
Poola	8.7	7.9	0.2	0.0	0.5	0.0
Portugal	23.5	12.4	5.2	0.8	4.6	0.5
Rumeenia	17.2	11.8	4.0	0.1	1.2	0.1
Sloveenia	16.5	9.7	5.8	0.6	0.0	0.4
Slovakkia	8.2	5.4	2.4	0.0	0.0	0.3
Soome	29.2	25.8	3.3	0.0	0.2	0.0
Rootsi	34.8	22.3	10.7	0.0	1.7	0.0
Ühendkuningriik	5.0	3.4	0.2	0.0	1.2	0.2
Norra	37.4	4.1	32.8	0.0	0.5	0.0
Montenegro	36.9	16.1	20.8	0.0	0.0	0.0
Makedoonia	10.7	5.4	5.0	0.3	0.0	0.0
Albaania	31.0	7.7	22.8	0.0	0.0	0.5
Serbia	12.8	6.9	5.9	0.0	0.0	0.0
Türgi	11.8	4.1	4.3	2.2	0.5	0.7

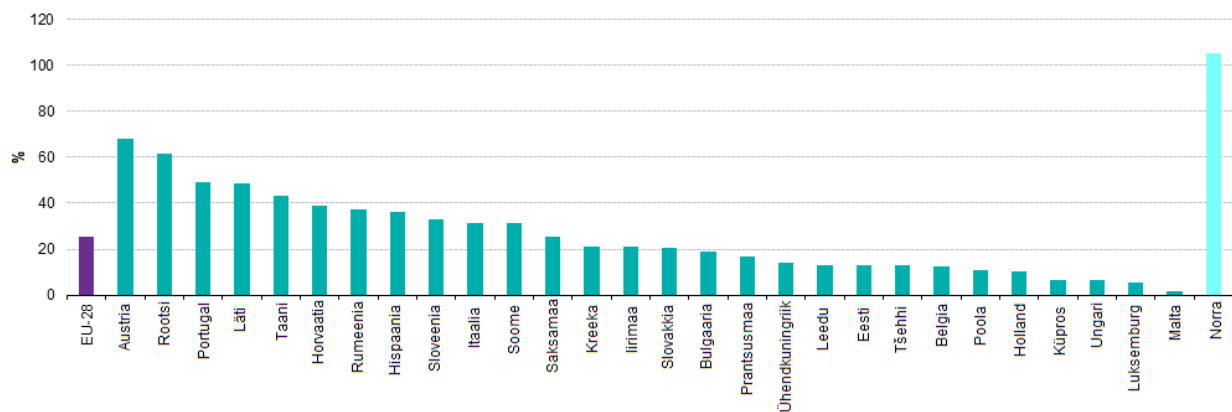
Taastuvenergia osakaal lõpptarbimisest on Norral 66% ja Rootsil 52%, kuid EU-28 keskmine on 15%, tõustes prognoosidele tuginevalt 2020. aastaks 20%-ni (Joonis 2.3.1).



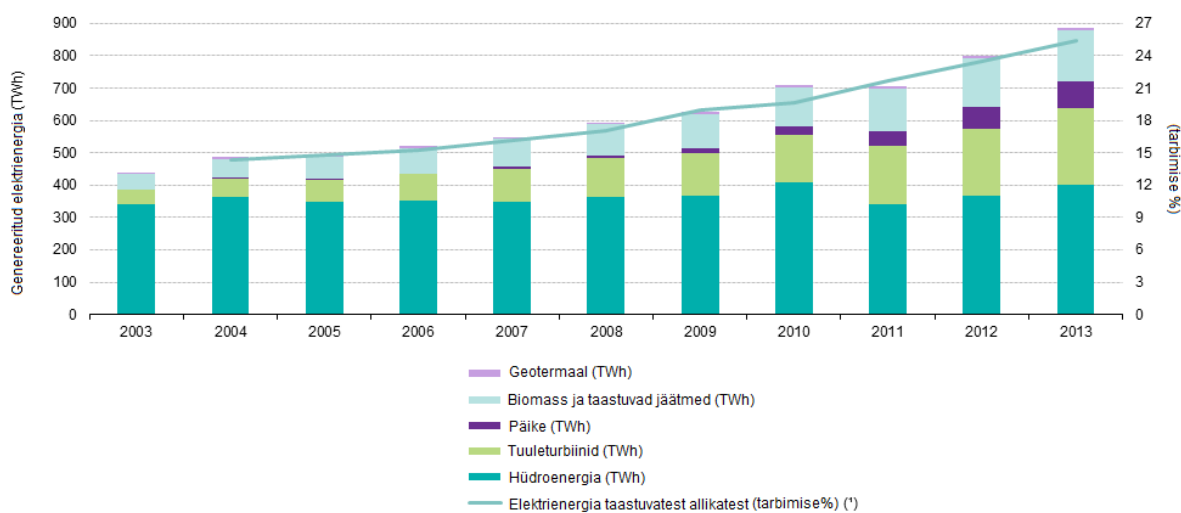
(\*) Õiguslikult siduvad eesmärgid aastaks 2020.  
(\*) 2013: hinnang.

**Joonis 2.3.1** Taastuvenergia osakaal energia lõpptarbimisest 2013. ja 2020. aastal.

Taastuvenergia allikatest genereeritud elektrienergia % üldisest tarbimisest on kõrgeim Norral (102%) ja Austrial (66%), kusjuures EU-28 keskmine on 24% (Joonis 2.3.2 ja 2.3.3). Taastuvenergia osakaal transpordikütustest EU-28-s on 5,3-5,6%, kuid Rootsis juba 16,5% (Joonis 2.3.4) [30].

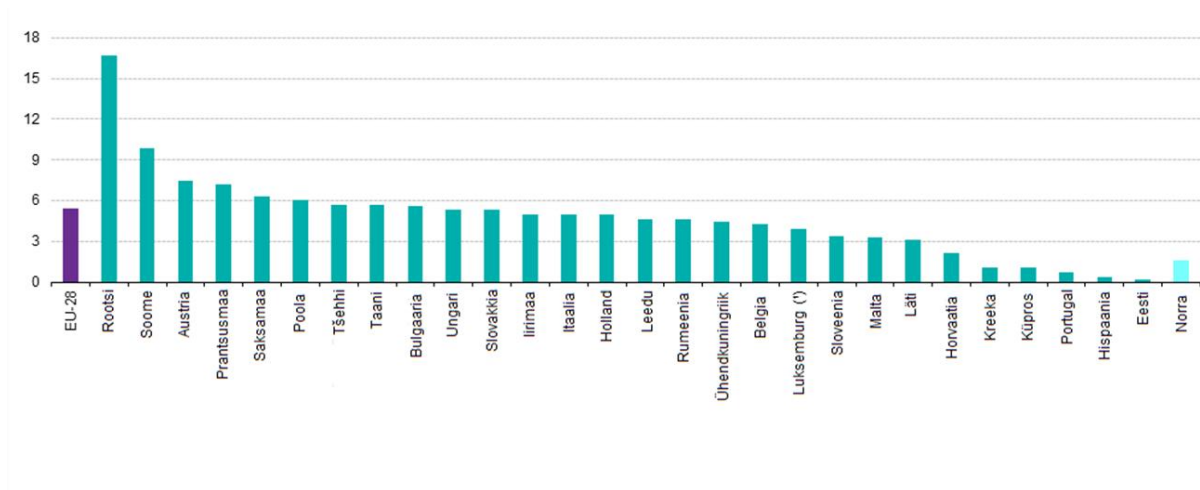


**Joonis 2.3.2** Elektrienergia osakaal taastuvatest allikatest 2013. aastal (% elektrienergia kogutarbimisest).



(\*) 2003: pole saadaval

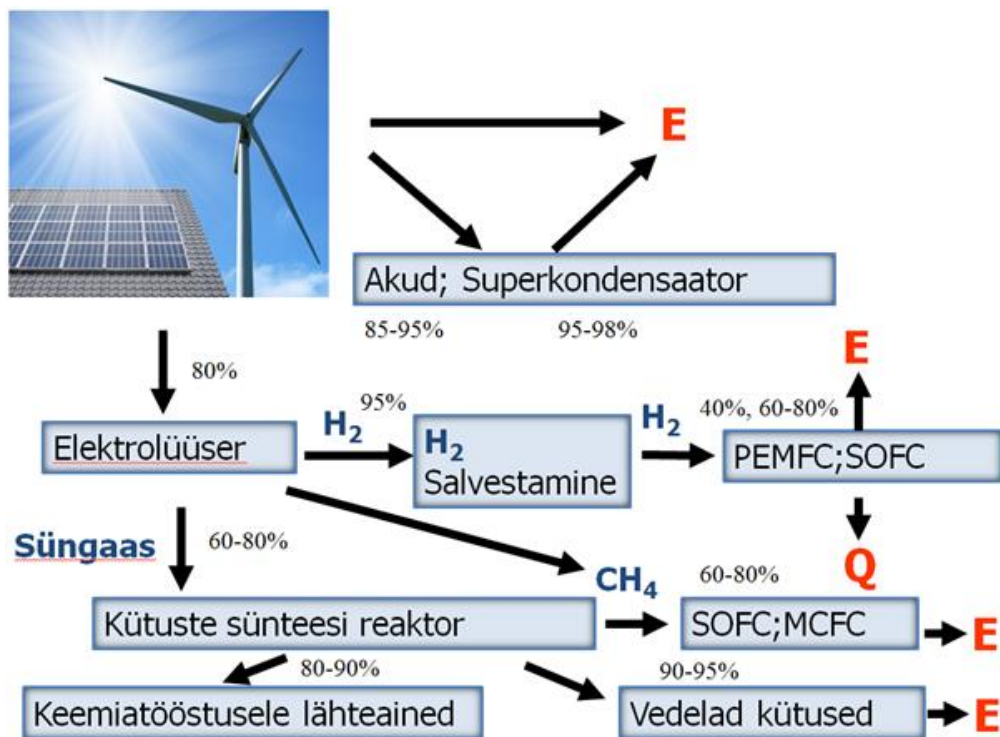
**Joonis 2.3.3** Taastuvenergiaallikatest genereeritud elektrienergia, EU-18, 2003-13.



(\*) Hinnanguline.

**Joonis 2.3.4** Taastuvenergia osakaal transpordi kütusekulus (%) 2013. aastal.

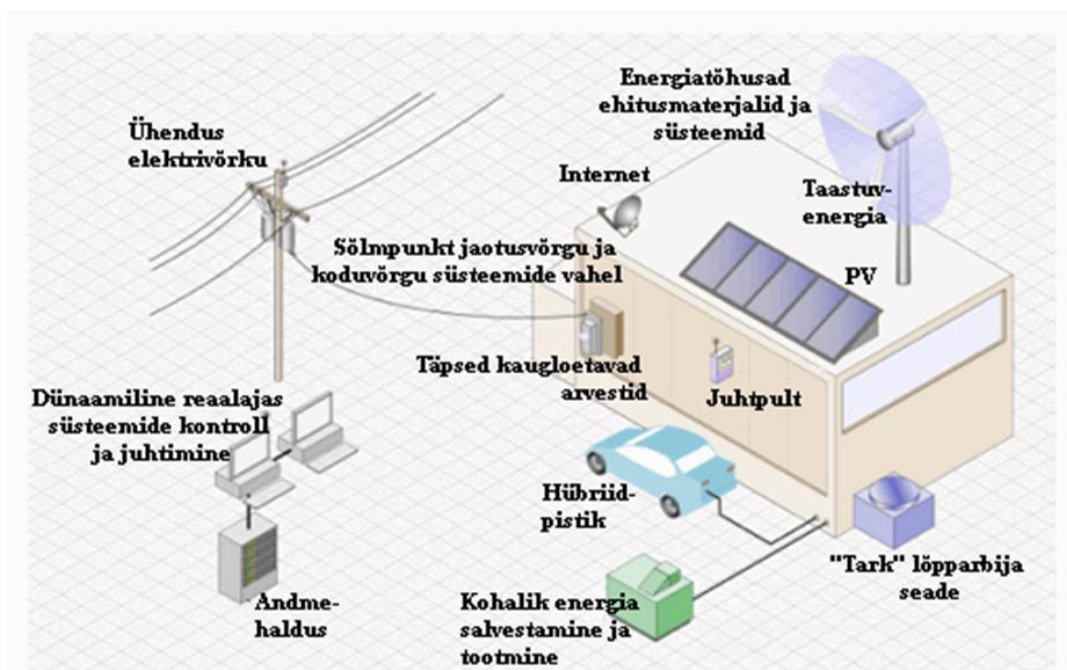
Salvestite kasutamine on väga oluline ja ülimalt vajalik taastuvenergia integreerimiseks suuremas mahus tehnoloogiliselt vanadesse nn nõrkadesse elektrivõrkudesse. Kui taastuvenergia % ületab 15-20%, võib tekkida suur probleem tarbimise kvaliteedi tagamise ja taastuvenergiaallikate efektiivse kasutamise ja võrkudes. Sellisteks taastuvenergiaallikateks on nt fotoelektrilised päikesepaneelid, päikeseenergia kontsentreerimisjaamad ja tuuleelektrijaamad (Joonis 2.3.5).



**Joonis 2.3.5** Tuulest ja päikesest saadud energia salvestamine Eesti oludes.

Sellel joonisel on toodud Eesti ja Põhja-Euroopa aladesse sobivad elektrienergia genereerimise, salvestamise ja taasgenereerimise seadmed (koos protsesside ~ kasuteguriga), mille detailsem analüüs antakse hiljem. Joonisel 2.3.6 on toodud nn „Targa kodu“ elektrivõrgu põhimõtteline skeem, kus olulise osa moodustavad elektri võrk, dünaamiline kontrollkeskus ja kahesuunaline kaugloetav arvesti, taastuvenergia kogumise (genereerimise) süsteemid (PV ja tuul) ning lokaalsed energia salvestamine (H<sub>2</sub> elektrolüüs ja salvestamine), superkondensaator/patarei ja/või elektriautod, mis moodustavad nn targad lõpptarbijad [31].

## Targa kodu elektrivõrk



Joonis 2.3.6 Targa kodu elektrivõrk

### 2.4 Fotoelektrilised (PV) süsteemid ja PV-süsteemide eripärad






























Päikese poolt maale kiiratavaks energiavooks maa lähikosmoses, nn. solaarkonstandiks, on mõõdetud väärtusi 1322 – 1395 W/m<sup>2</sup>, kuid ametlikult aktsepteeritavaks peetakse väärtust 1367 W/m<sup>2</sup>. Päikesekiirguse võimsust mõõdetakse meie oludes peamiselt Janisevski püranomeetriga. Päikesekiirguse võimsuse mõõduks on tema eritihedus kW/m<sup>2</sup>. Tartu aktinomeetriaaja pikaajaliste mõõtmiste põhjal on aktinomeetriselt määratud summaarse kiirguse aastane ressurss Eestis 977 kWh/m<sup>2</sup> (Tabel 2.4.1).

**Tabel 2.4.1** Päikese kiirgust iseloomustavad parameetrid Eestis (Tartu)

<b>Kuu</b>	<b>Aktinomeetriline resurss [kWh/m<sup>2</sup>]</b>	<b>Päikeseline aeg [tundi]</b>	<b>Keskmine päevane õhutemperatuur [°C]</b>	<b>Päikeselisel ajal maapinnale langev soojusvoog [W/m<sup>2</sup>]</b>
<b>Jaanuar</b>	13,2	30,5	-2,6	432,8
<b>Veebruar</b>	31,58	60,5	-5,38	522,0
<b>Märts</b>	78,2	127,5	-0,75	613,3
<b>Aprill</b>	111,2	183	5,93	607,7
<b>Mai</b>	152,5	269	11,15	566,9
<b>Juuni</b>	172	292,5	15,15	588,0
<b>Juuli</b>	163	278,5	18,4	585,3
<b>August</b>	125,9	231	18,23	545,0
<b>September</b>	75	150	13,93	500,0
<b>Oktoober</b>	35,22	87	8,13	404,8
<b>November</b>	12,75	31,5	2,8	404,8
<b>Detsember</b>	7,75	21	1,63	369,0






























Euroopa Liidus oli 2014. a andmetel installeeritud 86,7 GW fotoelektrilisel efektil töötavat elektri genereerimise võimsust [32,33] (Tabel 2.4.2a). Kõige suurem piikvõimsus inimese kohta on installeeritud Saksamaal - 474 W/inimene - ja EL keskmine näitaja on 171,5 W/inimene (Tabel 2.4.2b) [34].

**Tabel 2.4.2a** Päikeseenergia (PV) Euroopa Liidus.

<b>Päikeseenergia Euroopa Liidus (MW<sub>peak</sub>)</b>											
#	Riik	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
1	 Saksamaa	1,910	3,063	3,846	6,019	9,959	17,370	24,875	32,698	36,402	38,301
2	 Itaalia	46	58	120	458	1,157	3,478	12,764	16,361	18,065	18,450
3	 Prantsusmaa	26	33	47	104	335	1,054	2,831	4,027	4,625	5,600
4	 UK	11	14	19	23	30	75	1,014	1,657	2,782	5,230
5	 Hispaania	58	118	733	3,421	3,438	3,808	4,214	4,516	4,766	4,787
6	 Belgia	2	4	22	71	574	787	1,812	2,649	3,040	3,105
7	 Kreeka	5	7	9	19	55	205	631	1,543	2,585	2,603
8	 Tšehhi	0	1	4	55	463	1,953	1,959	2,022	2,064	2,061
9	 Rumeenia	0	0.2	0.3	0.5	0.6	2	2.9	49	1,022	1,292.6
10	 Holland	51	51	53	57	68	97	118	321	739	1,100
11	 Bulgaaria	0	0	0.8	1	6	17	132	933	1,019	1,020
12	 Austria	24	29	27	32	53	103	173	421	631	771
13	 Taani	3	3	3	3	5	7	16	391	572	602
14	 Slovakkia	0	0	0	<0.1	0.2	144	488	517	588	590
15	 Portugal	3	4	18	68	102	131	143	228	303	419
16	 Sloveenia	0.2	0.4	1	2	9	36	90	217	248	256
17	 Luksemburg	24	24	24	25	26	27	30	76	95	110
18	 Rootsi	4	5	6	8	9	10	18	23	43	79
19	 Leedu	0	0	0	<0.1	<0.1	0.1	0.1	6.1	68	68
20	 Küpros	0.5	1	1	2	3	6	10	17	35	65
21	 Malta	0.1	0.1	0.1	0.2	2	2	11	18	28	54
22	 Ungari	0.2	0.2	0.4	0.5	0.7	2	4.1	3.7	35	38
23	 Horvaatia	0.5	1.2	3.2	5.6	12	16	16	20	20	34
24	 Poola	0.3	0.4	0.6	1	1	2	1.8	3.4	4.2	24
25	 Soome	4	4	5	6	8	10	11	11	11	11
26	 Läti	0	0	0	<0.1	<0.1	<0.1	1.5	1.5	1.5	1.5
27	 Iirimaa	0.3	0.3	0.4	0.4	0.6	0.6	0.7	0.7	1	1.1
28	 Eesti	0	0	0	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
	 EL (GW <sub>p</sub> )	<b>2.17</b>	<b>3.42</b>	<b>4.94</b>	<b>10.38</b>	<b>15.86</b>	<b>29.33</b>	<b>51.36</b>	<b>68.64</b>	<b>79.79</b>	<b>86.67</b>

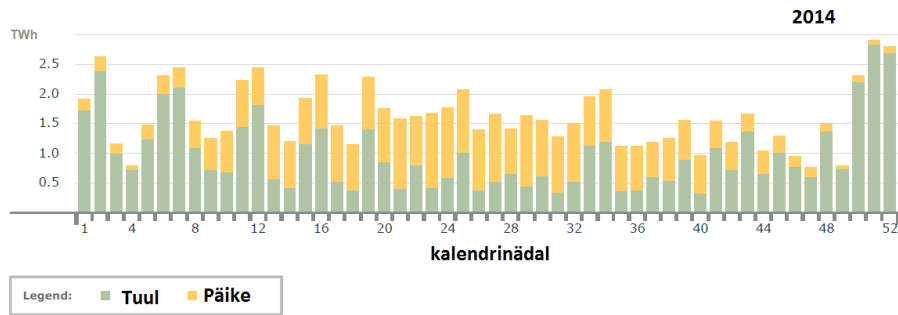


**Tabel 2.4.2b** Päikeseenergia tootmine vattides elaniku kohta.

<b>Päikeseenergia vattides elaniku kohta</b>					
#	Riik	2011	2012	2013	2014
1	 Saksamaa	304.3	399.5	447.2	474.1
2	 Itaalia	210.5	269.0	295.1	303.5
3	 Belgia	165.5	240.0	267.3	277.2
4	 Kreeka	55.8	136.7	233.7	236.8
5	 Luksemburg	59.9	89.9	186.2	200.1
6	 Tšehhi	186.0	192.5	196.1	196.1
7	 Bulgaaria	17.7	127.4	139.9	140.8
8	 Malta	27.4	45.0	58.7	127.5
9	 Sloveenia	44.1	105.7	123.8	124.2
10	 Slovakkia	89.8	95.7	99.3	109.0
11	 Taani	3.0	70.2	94.8	106.9
12	 Hispaania	91.3	97.8	100.7	102.9
13	 Austria	20.7	49.9	81.7	90.6
14	 Prantsusmaa	43.5	61.6	71.6	87.6
15	 UK	16.2	26.3	42.9	81.3
16	 Küpros	12.5	19.9	40.2	75.5
17	 Holland	7.1	19.1	39.6	65.4
18	 Rumeenia	0.1	0.3	51.1	64.8
19	 Portugal	13.5	21.7	26.8	40.2
20	 Leedu	0.0	2.0	22.9	23.2
21	 Rootsi	2.0	2.5	4.5	8.2
22	 Horvaatia	0.1	0.1	5.1	8.1
23	 Ungari	0.4	0.4	1.6	3.9
24	 Soome	2.1	2.1	2.1	1.9
25	 Läti	0.7	0.7	0.7	0.8
26	 Poola	0.0	0.1	0.1	0.6
27	 Iirimaa	0.2	0.2	0.2	0.2
28	 Eesti	0.1	0.1	0.1	0.1
–	 EL keskmine	<b>102.2</b>	<b>136.3</b>	<b>155.8</b>	<b>171.5</b>

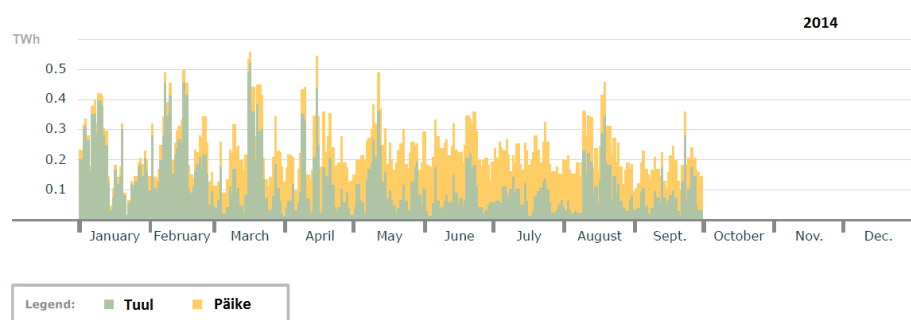
Päikeseelektri suurimaks puuduseks aga on tema sõltuvus kellaajast, ilmastikust ja ka aastaajast (Joonised 2.4.1a - 2.4.1c). Päikese energia tootmisse tehtavad kulutused sõltuvad väga tugevasti riigi geograafilisest asukohast (Joonis 2.4.1d).

**Nädalane tootmine Saksamaal: päike + tuul**



**Joonis 2.4.1a** Nädalane elektri tootmise profiil Saksamaal 2014 aastal. Eraldi on välja toodud päikesest ja tuulest toodetud elekter.

**Päevane tootmine saksamaal : päike + tuul**

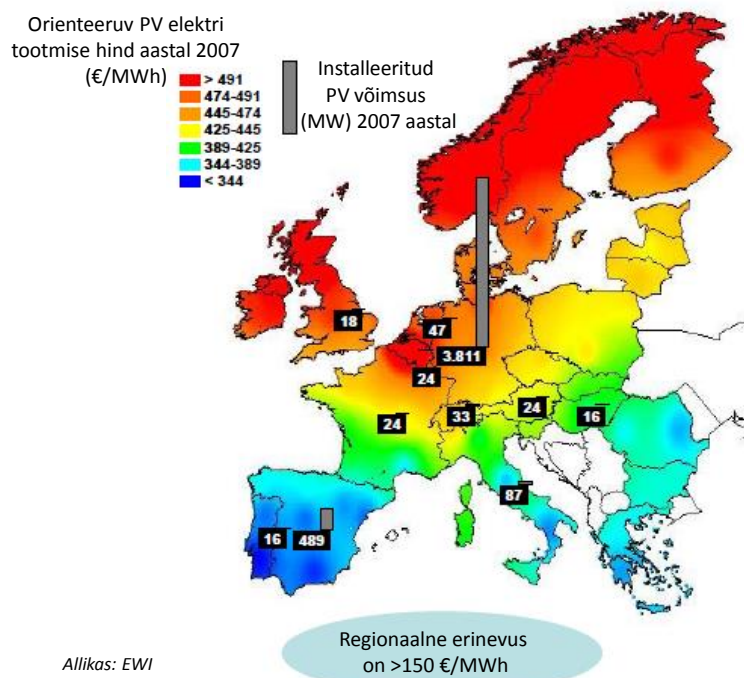


**Joonis 2.4.1b** Päevane elektri tootmise profiil Saksamaal 2014 aastal. Eraldi on välja toodud päikesest ja tuulest toodetud elekter.

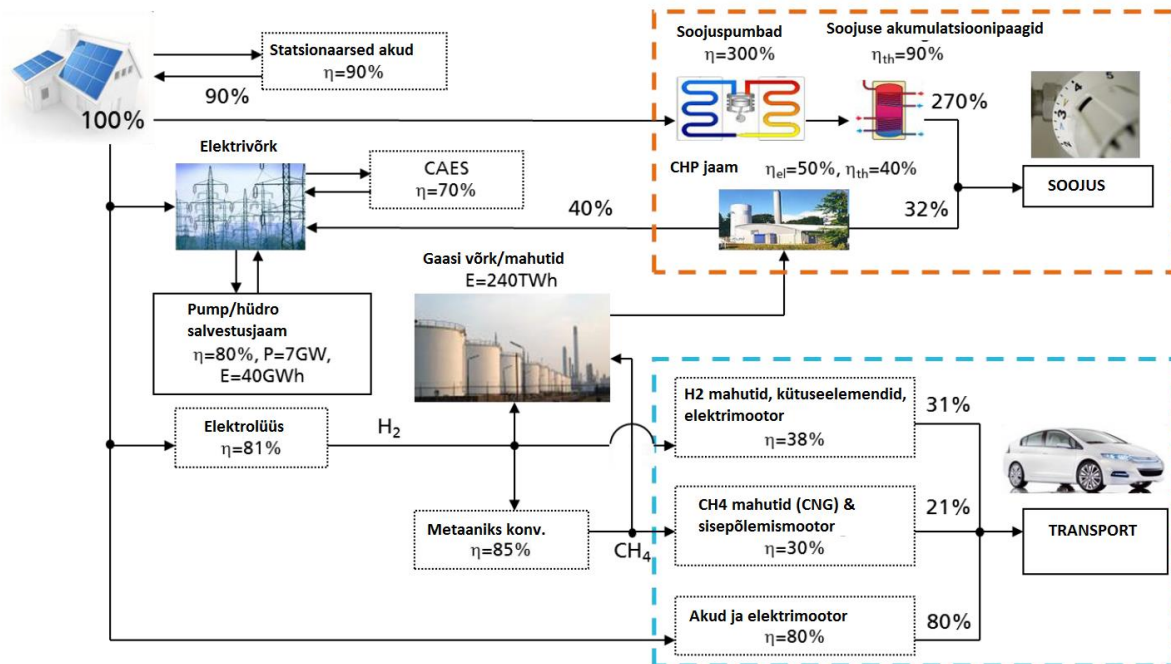


**Joonis 2.4.1c** Elektri tootmise profiil Saksamaal 2011-2013 aastal. Eraldi on välja toodud päikesest ja tuulest toodetud elekter.

Sellepärast on leitud, et päikeseenergia rakendamine kombineerituna teiste taastuvenergia allikatega on hädavajalik (Joonised 2.4.1 ja 2.4.2) [34,35].



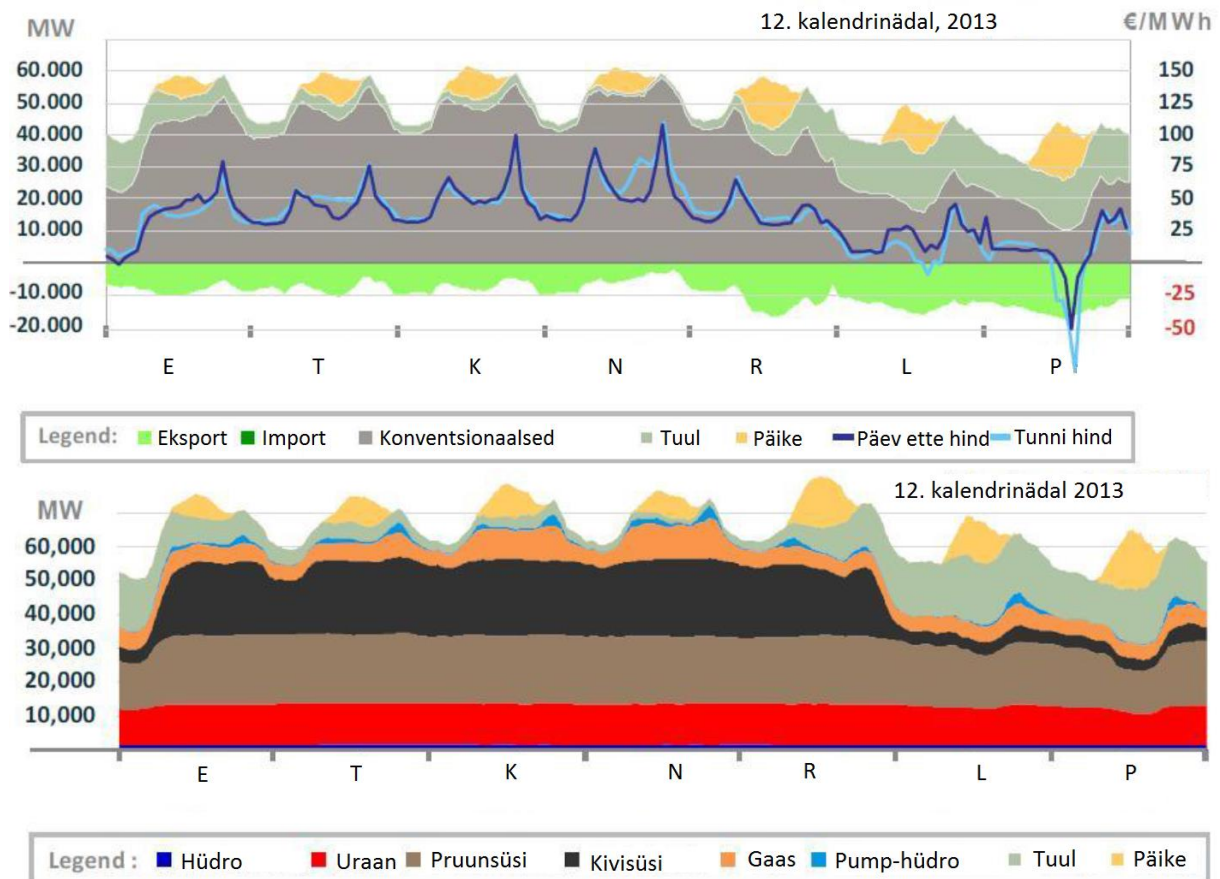
Joonis 2.4.1d PV elektri maksumus EU27++ (2007) riikides.



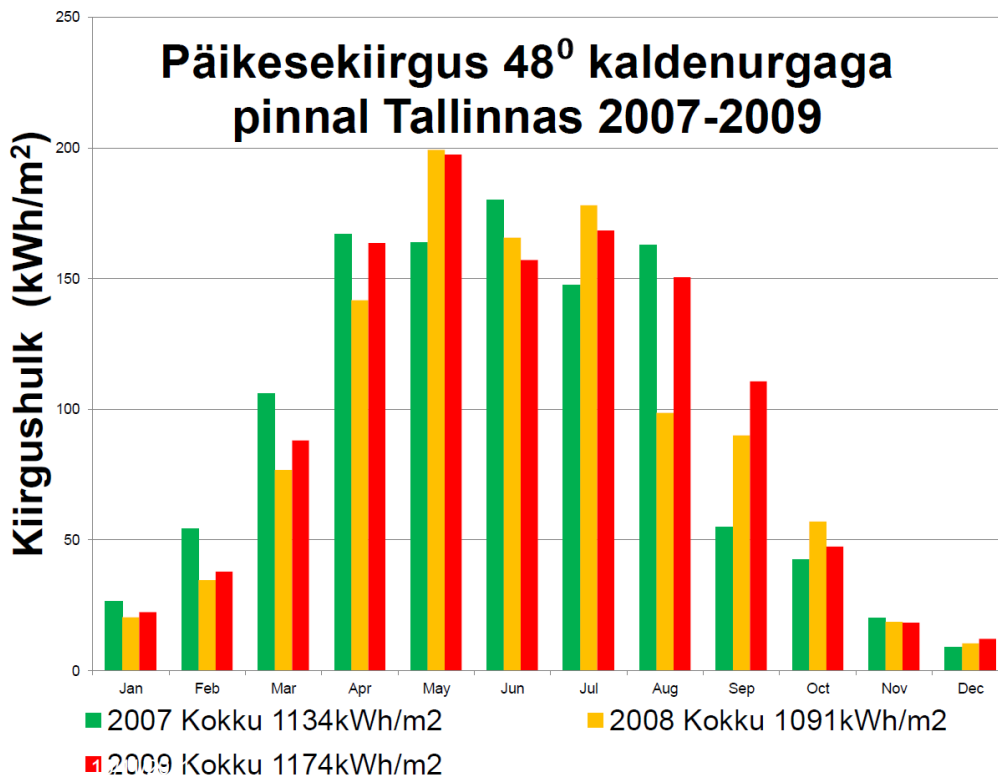
Joonis 2.4.2 Erinevad võimalused PV paneelidest toodetud energia salvestamiseks ning muundamiseks. Protsentides on toodud protsesside keskmised efektiivsused.

Sageli tuleb päikeseenergia tasakaalustamiseks kasutada erinevaid energiasalvestamissüsteeme (kas elektrolüüsitud vesinikuna, pumphüdroenergiana, suruõhujaamadena) või ka fossiilseid jne energiaallikaid (Joonis 2.4.3).

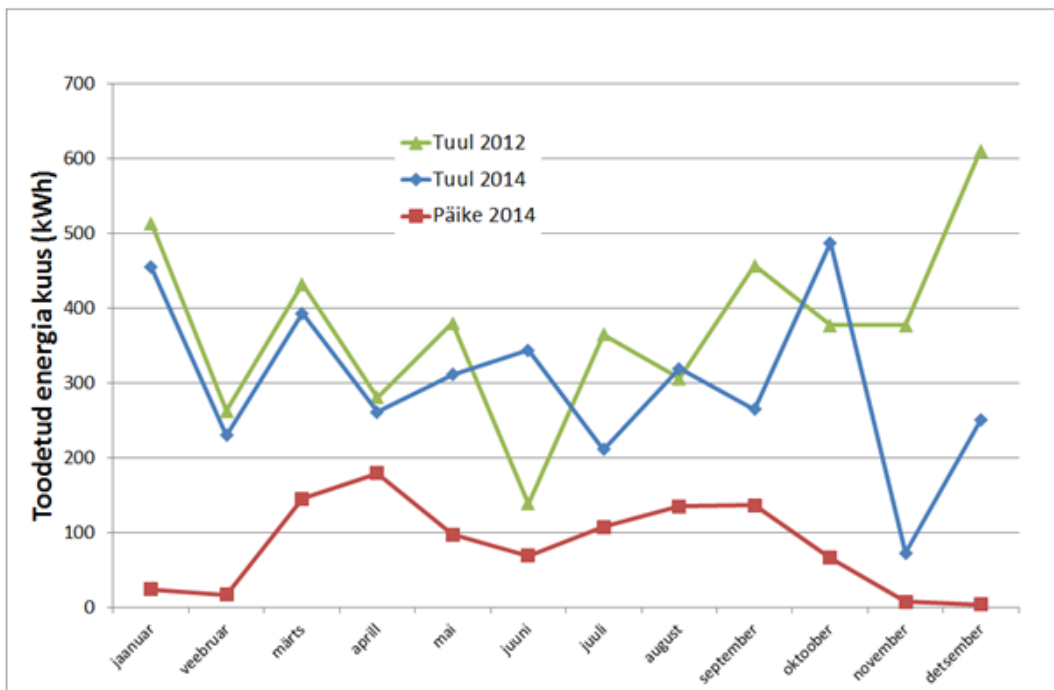
Päikesepaneelide rakendamine koos tuuleenergiaga on kindlasti taastuvenergia laialdasemaks kasutamiseks hädavajalik (Joonised 2.4.4a ja 2.4.4b).



**Joonis 2.4.3** Elektri tootmise profiil Saksamaal nädalal kui elektri hind oli negatiivne. Eraldi on välja toodud päikesest, tuulest ja konventsionaalsetes soojuselektrijaamades toodetud elekter ning üllemisel joonisel ka võrku müüdava elektri hind.

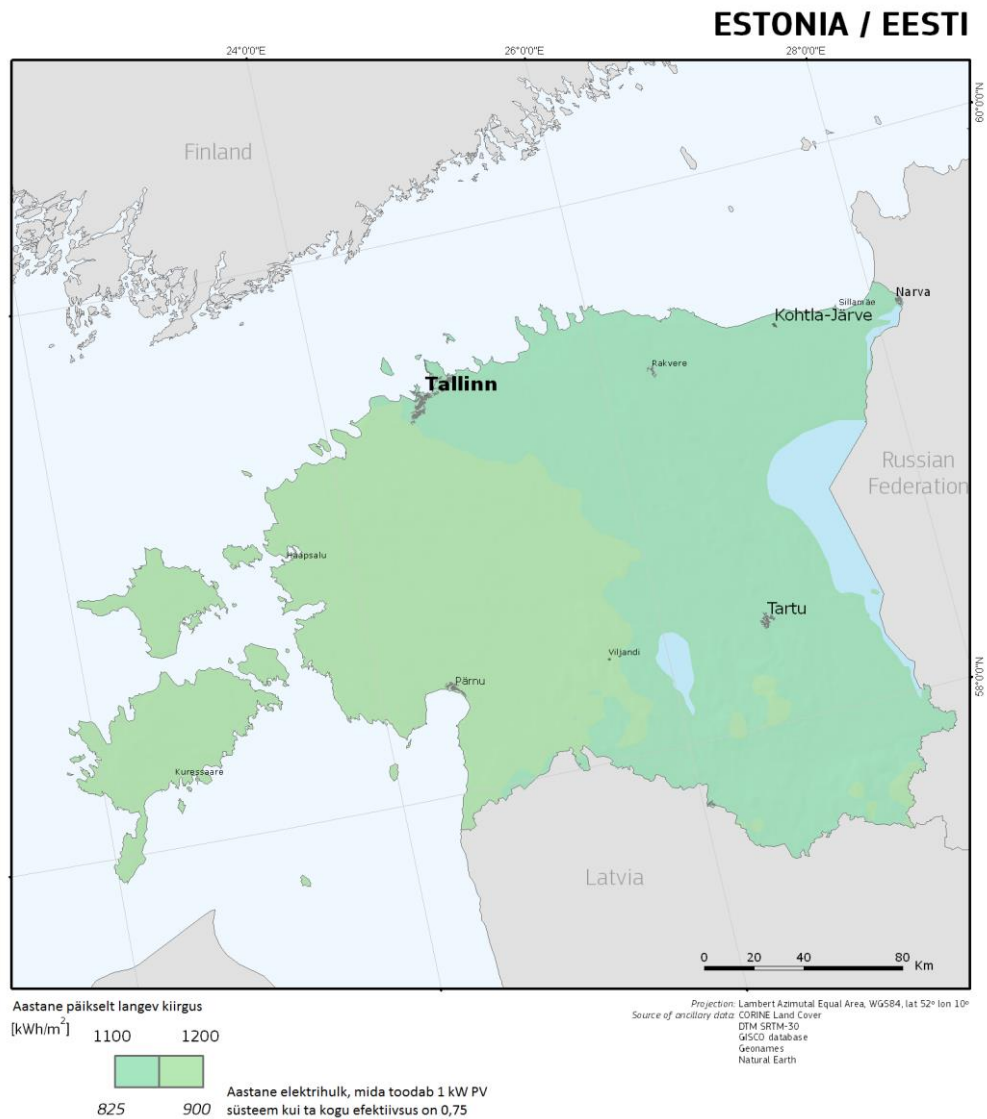


Joonis 2.4.4a Päikesekiirguse varieerumine Eestis läbi aasta.



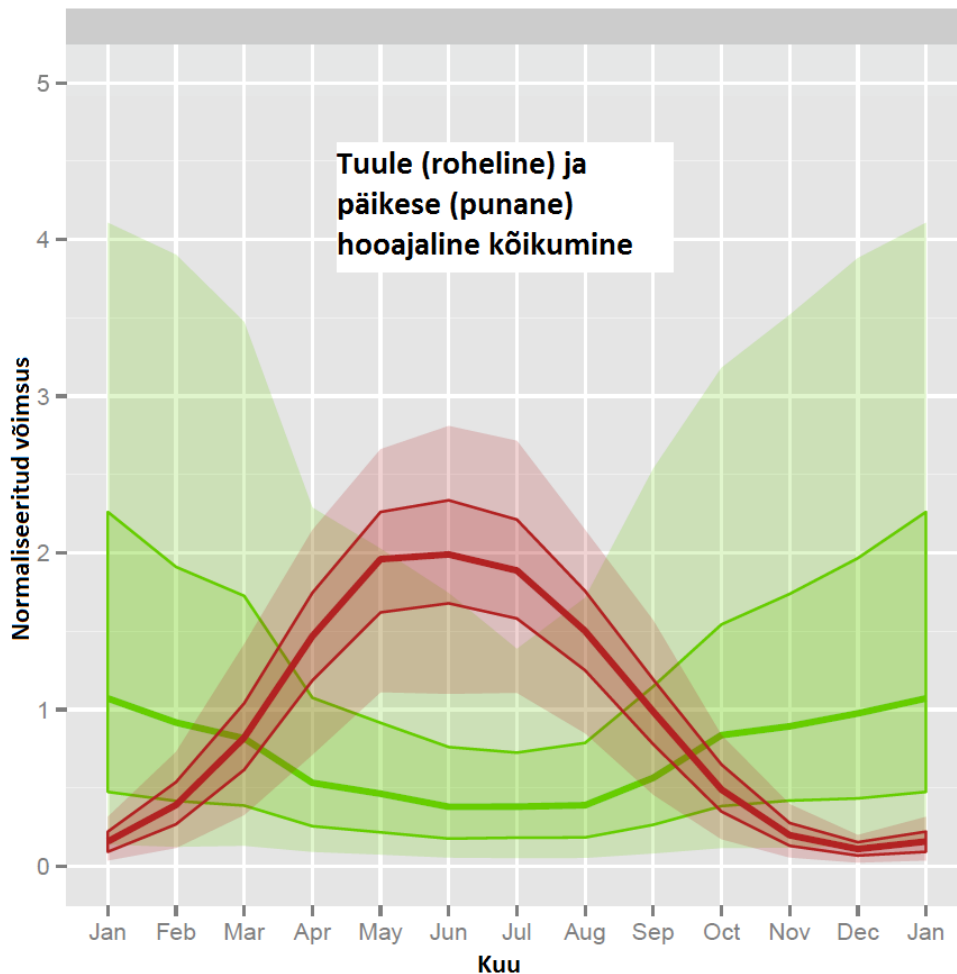
Joonis 2.4.4b Naissaarel toodetud elektrienergia päikesest ja tuulest.

Eesti oludes on aastaringsest 1 m<sup>2</sup> langev päikeseenergia tihedus 900 – 1200 kWh/m<sup>2</sup> (Joonis 2.4.5) , varieerudes kahjuks väga ulatuslikult kuude aga ka päevade lõikes.



**Joonis 2.4.5** Aastane päikese poolt tulev kiirgus ning energiahulk, mida saab toota Eestis 1 kW PV süsteemiga.

Eestis esineb palju pilviseid kuid ja päevi (Joonised 2.4.4a ja 2.4.4b), kus tootlus võib olla väga madal. Kuid üldjuhul, kui on tegemist pilves ilmadega, siis sellel momendil on Eestis tuult püsivalt (Joonis 2.4.6) [36].



**Joonis 2.4.6** Tuulest (roheline) ja päikesest (punane) elektrienergia tootmise võimsuse varieerumine aasta lõikes Inglismaal. Mõlemal juhul on näidatud suhtelist võimsust ehk toodetud võimsus on läbi jagatud vastava allika aasta keskmise tootmisvõimsusega. Intensiivsema värviga ala tähistab 25ndat ja 75ndat protsentiili ning heledam ala 5ndat ja 95ndat protsentiili päevastest andmetest.

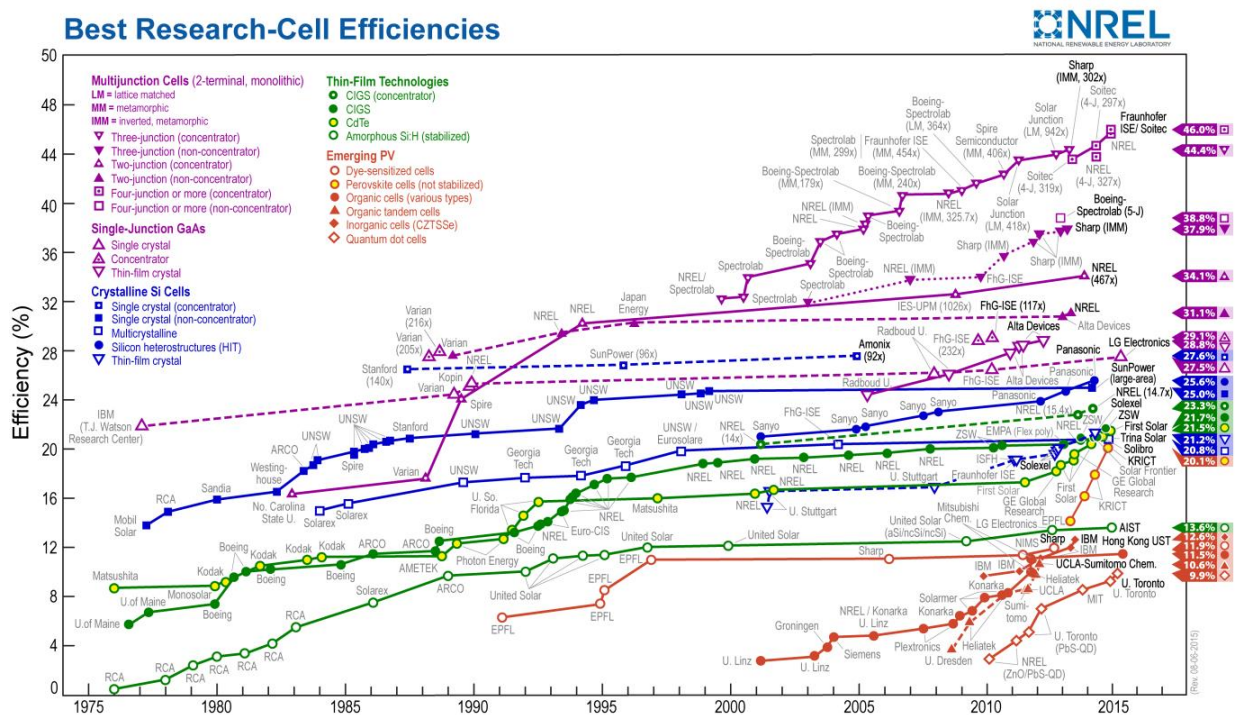
Joonisel 2.4.4a on kuupõhiselt esitatud ühe keskmise päeva summaarne päikese kiirgus lõuna suunal 48-kraadise nurga all olevale pinnale. Summaarne kiirgushulk ruutmeetrile on mais 200 kWh/m<sup>2</sup> ja detsembris 10-15 kWh/m<sup>2</sup>. Seega erinevus on ligikaudu 20-kordne. Samuti sõltub päikesepaneelide kasutegur (tootlikus) tunnis 1 m<sup>2</sup> kohta väga oluliselt pilvisusest. On leitud, et isegi kui päikeseelektri kogu toodang aasta jooksul katab ära kogu energiavajaduse, on võimalik kontorihoonete puhul otse tarbida ainult maksimaalselt 40-45% päikesepaneelide toodetud energiast. Elamute puhul on otsetarbimise % oluliselt madalam. Seega tuleb ligi pool toodetud päikeseenergiast kas suunata võrku või salvestada! (Joonis 2.4.1)

Eesti oludes on päikesepaneelide tootlus väga ebahütlane (Joonis 2.4.4b). Tootmise tipp on üldjuhul suveperioodil (mai, juuni, juuli) ja madalaim tootmine talveperioodil (november, detsember) – erinevus võib olla üle 20-100 korra. Vaatamata suurele tarbimisele



talveperioodil, võib sobivate ilmade korral ületada keskpäeval päikeseelektri tootmine tarbimist oluliselt, seda aga eriti suvel kui kütmine elektriga on väike ja installeeritud konditsioneeride võimsus on samuti väike. Siinkohal tuleb meenutada, et nii kontorihoonet kui elamute elektrienergia tarbimine sõltub installeeritud elektriseadmetest ja ka sellest, kas hoonet köetakse elektriga ja kas konditsioneeritakse kogu hoonet või mitte. Sellistel puhkudel on oluline liigse energia salvestamine, et kasutada seda ebasobiva ilmaga päevadel, mil elektri tootmine on tarbimisega võrreldes väike.






Kuna PV-süsteemide suurimaks puuduseks Eesti (Põhja-Euroopa) [38] (Joonis 2.4.6) oludes on sesoonne väga suur tootlikkuse erinevus, siis on PV-tehnoloogia kasutamiseks vaja rajada nii pikaajalised (mitmed kuud) kui ka lühiajalised (kuni paar päeva) energiasalvestid (Joonis 2.4.2). Siinkohal olgu märgitud, et PV efektiivsus on oluliselt kasvanud ja parimatel materjalidel võib see ulatuda kuni 45% peale langevast energiast (joonis 2.4.7).



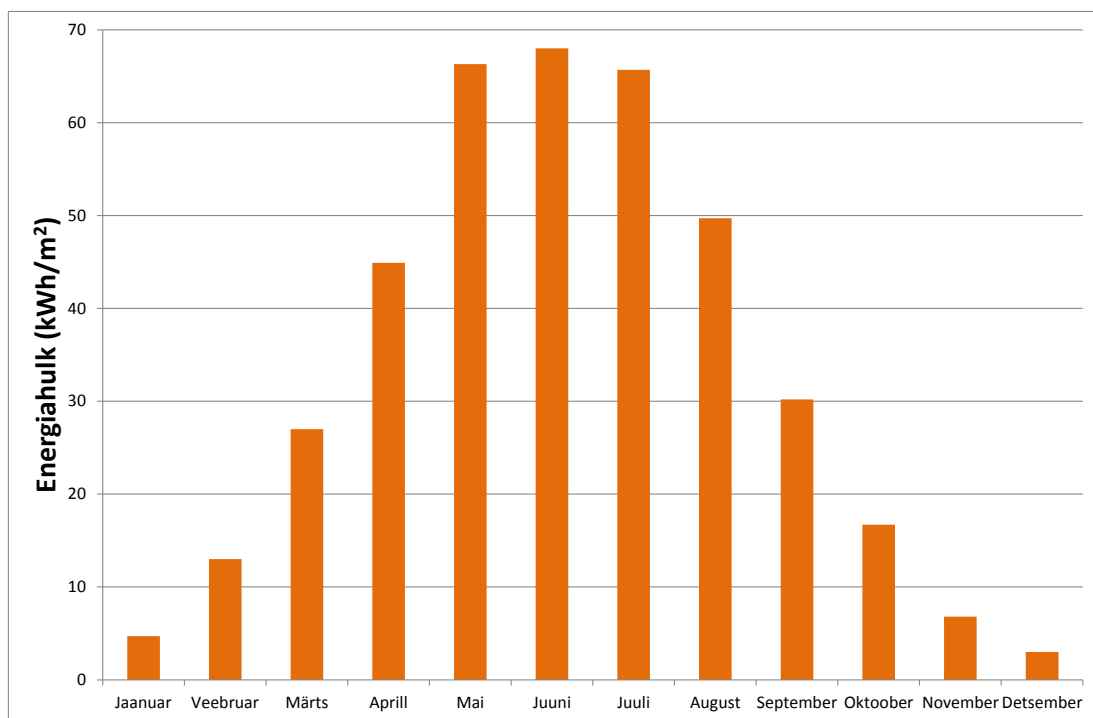
**Joonis 2.4.7** Erinevate PV tehnoloogiaga päikesepaneelide areng ning efektiivuste kasv läbi aastate.

Kogu maailmas ja Lõuna-Euroopas hoogustub kontsentreeritud päikeseenergia kasutamine elektri genereerimiseks ja momendil on EL-s installeeritud 2,3 GW päikeseenergia kontsentreerimise süsteeme (Tabel 2.4.3) [39].

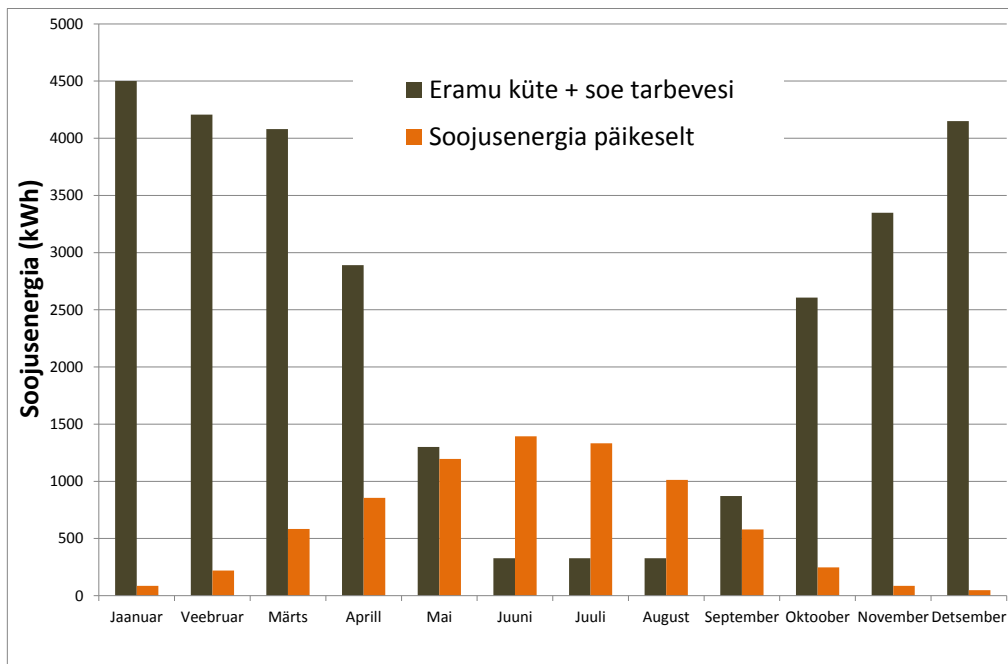
**Tabel 2.4.3** Kontsentreeritud päikeseenergia tootmine Euroopas.

<b>Kontsentreeritud päikeseenergia (CSP) Euroopas (<math>MW_{peak}</math>)</b>								
#	Riik	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
1	 Hispaania	10.00	60.00	281.40	531.40	1,151.40	1,953.90	2,303.90
2	 Itaalia	0	0	0	5.00	5.00	5.00	5.35
3	 Saksamaa	0	0	0	1.50	1.50	1.50	1.50
4	 Prantsusmaa	0	0	0	0.50	0.75	0.75	0.75
	 <b>EL</b>	<b>10</b>	<b>60</b>	<b>281</b>	<b>738</b>	<b>1,159</b>	<b>1,961</b>	<b>2,311</b>

Samuti võib Eesti oludes koguda energiat päikesekollektorite abil (Joonis 2.4.8a), lahendades suvekuudel (mai - september) sooja vee tootmise vajadused täielikult (Joonis 2.4.8b).



**Joonis 2.4.8a** 1m<sup>2</sup> suuruse päikesekollektori poolt toodetud energiahulk Eestis.

































**Joonis 2.4.8b** Energia vajadus eramu kütteks ja sooja tarbevee tootmiseks ning 12 m<sup>2</sup> pinnaga päikesesüsteemi poolt toodetud energiahulk kuude lõikes.

Päevased temperatuurid EMHI andmetel 2004–2007 on Eestis 1m<sup>2</sup> tasapinnalise (lame) päikesekollektori keskmiseks tootmisvõimsuseks 300–450 kWh soojusenergiat aastas. Vaakumtorutüüpi kollektori korral 550 – 650 kWh. Eesti laiuskraadidel on realselt võimalik päikese soojuse kasutamine alates märtsi algusest kuni septembri lõpuni, intensiivsemalt kesksuvel.

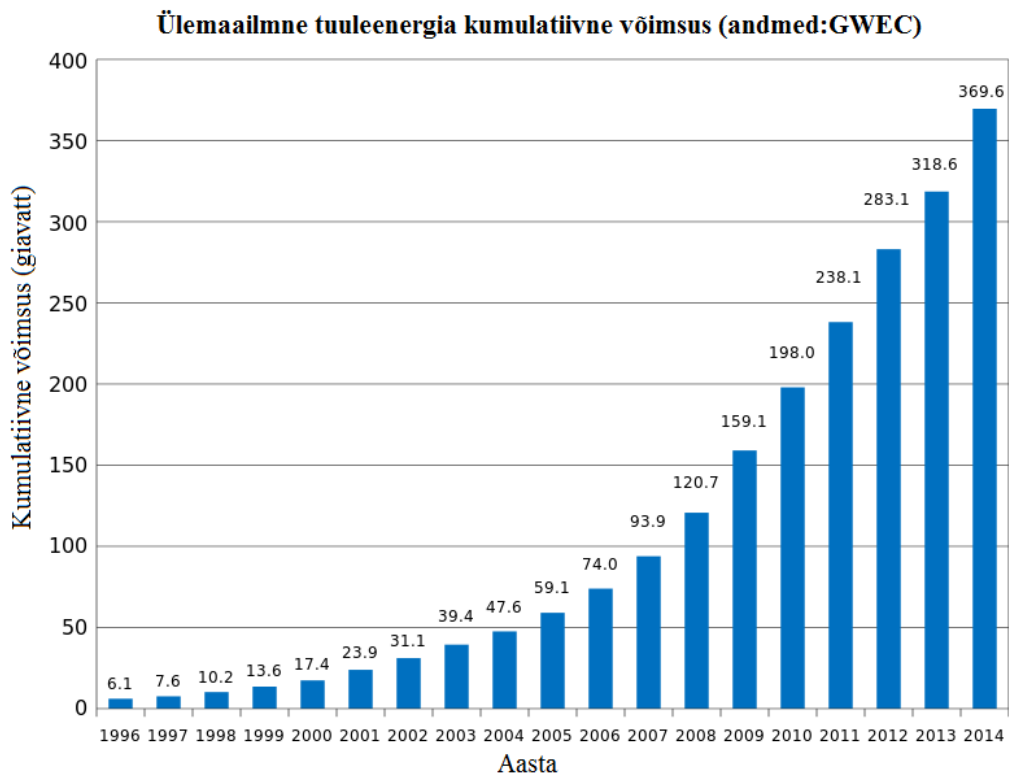
## 2.5 Tuuleelektrijaamad ja nende eripärad

Kogu maailmas installeeritud tuuleelektrigeneraatorite võimsus oli 369 GW (2014. a) (Joonis 2.5.1) [40], EU-28-s on installeeritud 128,7 GW ja Eestis 0,3 GW (Tabel 2.5.1). 2014 a. installeeriti 51,5 GW uusi tuulegeneraatorite võimsusi [41]. Maailma riikidest on liidriks Hiina (114 GW), mis on ainult veidi vähem kui EL-1 tervikuna. Mõningad riigid nagu Taani (39%), Portugal (18%) ja Hispaania (16%) on saavutanud väga suure % toodetud elektrienergiast tuuleparkide abil (Joonis 2.5.1 ja Tabel 2.5.1). Kui taastuvate energiaallikate osakaal elektri tootmises (k.a tuul) ületab 15-20%, siis on vaja kindlasti mõelda energia salvestamisele. Joonisel 2.5.1b on kujutatud 1 MWh tootmishind erinevates EL27++ riikides. Nagu näha, võib Eestis olla mereäärsetes piirkondades elektri genereerimise hind sama kui Iirimaa, Taanis jne.

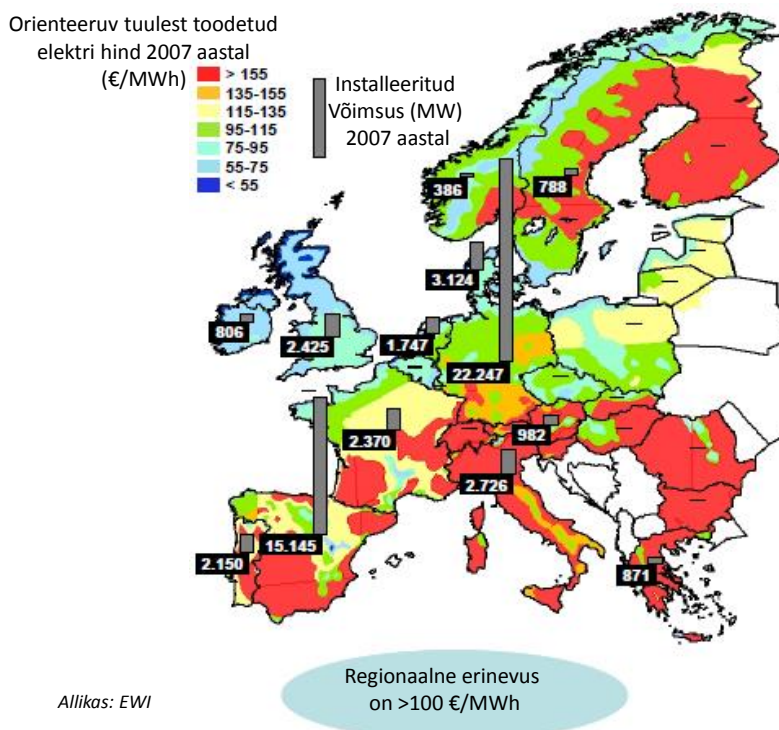
**Tabel 2.5.1** Elektri genereerimine tuulest (teravatt tundides, TWh aastas kokku)

Riik	2011	2012
 USA	119.7	140.1
 Hiina	73.2	100.8
 Hispaania	42.4	48.5
 Saksamaa	46.5	46.0
 India	26.0	28
 Kanada	19.7	21
 Ühend kuningriik	15.5	21
 Prantsusmaa	12.2	14.9
 Itaalia	10.1	13.2
 Taani	9.7	10.2
 Portugal	9.1	10.0
 Rootsi	6.1	7.2
 Austraalia	5.8	7.0
 Türgi	4.7	5.8
 Brasiilia	2.7	5.1
 Holland	5.1	5.0
 Jaapan	4.3	4.8
 Iirimaa	4.4	4.2
 Poola	2.7	4.7
 Kreeka	3.3	3.9
 Mehhiko	1.4	3.6
 Rumeenia	1.4	2.6
 Belgia	2.3	2.7
 Austria	2.1	2.4
 Uus-meremaa	2.0	1.9
 Norra	1.3	1.7
 Lõuna Korea	.86	1.7
 Egiptus	1.7	1.3
 Bulgaaria	.83	1.2
 Maroko	.88	.7

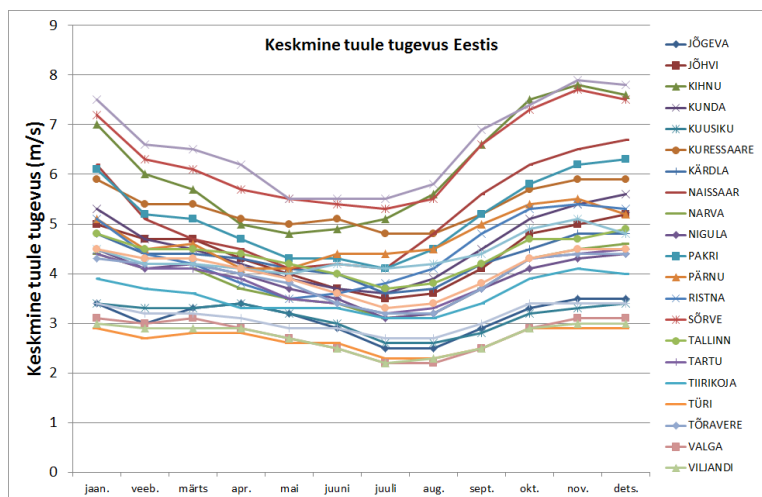
Tuuleelektri suurimad tootjad 2011. aastal olid USA (140 TWh), Euroopas Hispaania (48,5 TWh) ja Saksamaa (46 TWh) (Tabel 2.5.1). Eestis ja Skandinaavias (Joonis 2.5.2a-c) on tugevamad keskmised tuuled – rannikualadel 8 m/s (Kihnu, Vilsandi, Sõrve) ja sisemaal 3 m/s (Türi) – valdavalt sügis- ja talvekuudel: novembris, detsembris ja jaanuaris [42]. Sama tendents on täheldatav ka Saksamaal [43] (Joonis 2.5.3) – seega perioodil, kus PV tootlus on väiksem. Talvekuudel on keskmine tuulekiirus ööpäevas palju ühtlasem kui suvekuudel, mil suuremad tuulekiirused esinevad valdavalt keskpäeval, mis kahjuks langeb kokku PV tootluse maksimumiga.



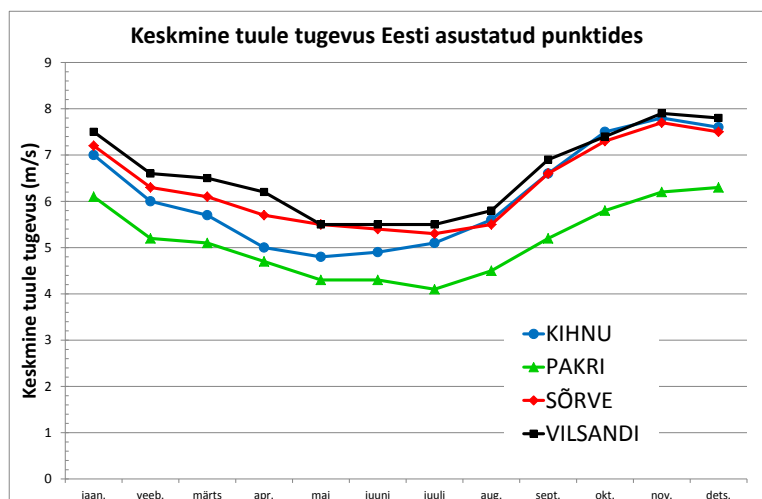
**Joonis 2.5.1a** Ülemaailmne tuuleenergia kumulatiivne võimsus.



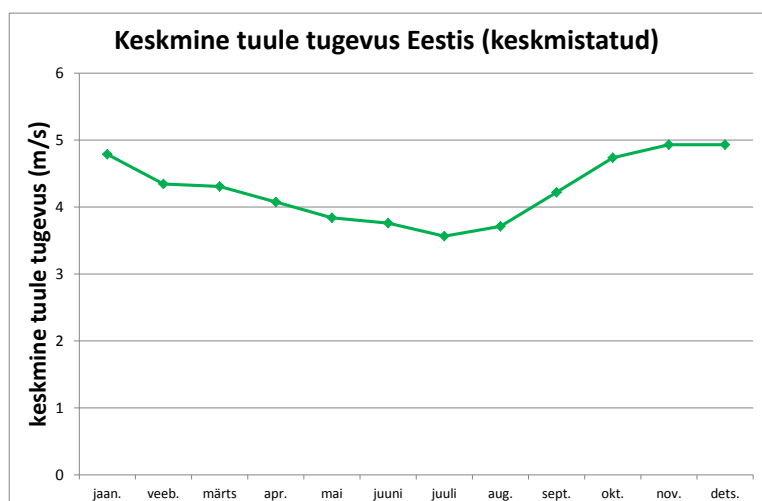
**Joonis 2.5.1b** Tuulest genereeritud elektri 1MWh hind erinevates EL27++ riikides 2007 aastal.



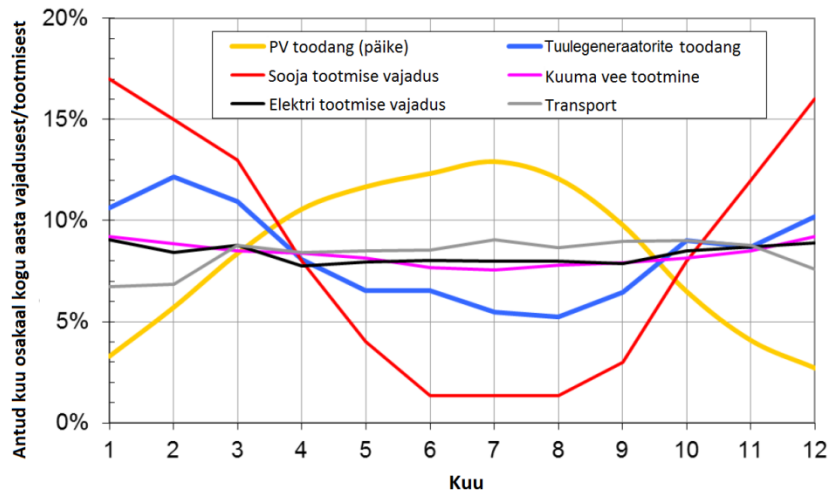
Joonis 2.5.2a Keskmine tuule tugevus Eestis.



Joonis 2.5.2b Keskmine tuule kiirus valitud asustatud punktides Eestis.



Joonis 2.5.2c Keskmine tuule kiirus Eestis aasta lõikes. Aluseks on võetud 25 erinevat asukohta Eestis.



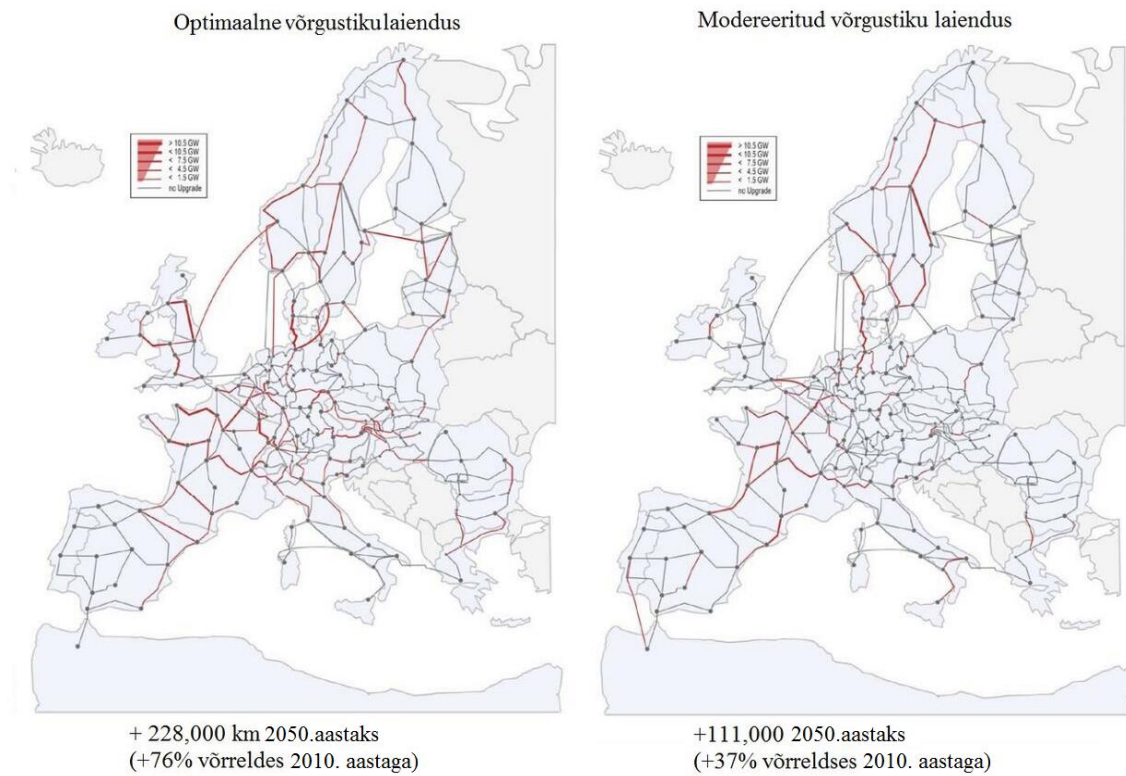
**Joonis 2.5.3** Umbkaudne hinnang elektri tootmise jaotusest päikesest ja tuulest aasta kohta Saksamaal, samuti sooja vee, kütte, elektri ning transpordis kuluva energia vajadused aasta kohta. Iga kuu väärtused on läbi jagatud terve aasta peale toodetava/kuluva väärtusega.

Eestis teostatud analüüside tulemused näitavad, et kui kontorihoonete, mille keskmine tarbimine jääb aastaringelt vahemikku 290...300 kWh/h, lähedusse on võimalik püstitada kaks 1 MW tuuleelektrijaama, siis need katavad 85% kontorihoone kogu aasta tarbimisest [44]. Kui kontorihoone juurde rajada tuuleelektrijaam, mis kataks 100% tarbimisest, siis selgub, et otse elektrina on võimalik tarbida ainult ligikaudu 50-60% tuuleelektrijaama toodangust (mis on ligilähedasel sama ka elamute korral), mis moodustab kogutarbimisest ligikaudu 45-50%. Ülejäänud toodetud elekter tuleb kas salvestada või müüa elektriturul. Kui juunis moodustub tuuleelektrijaamast otse tarbitud energia kogu energiatarbest keskmiselt 35-40%, siis detsembris võib see olla 60-65% [44]. Tegelikult sõltub suvise/talvise energiatarbimise % kütte- ja jahutussüsteemide tehnoloogilistest nüanssidest.

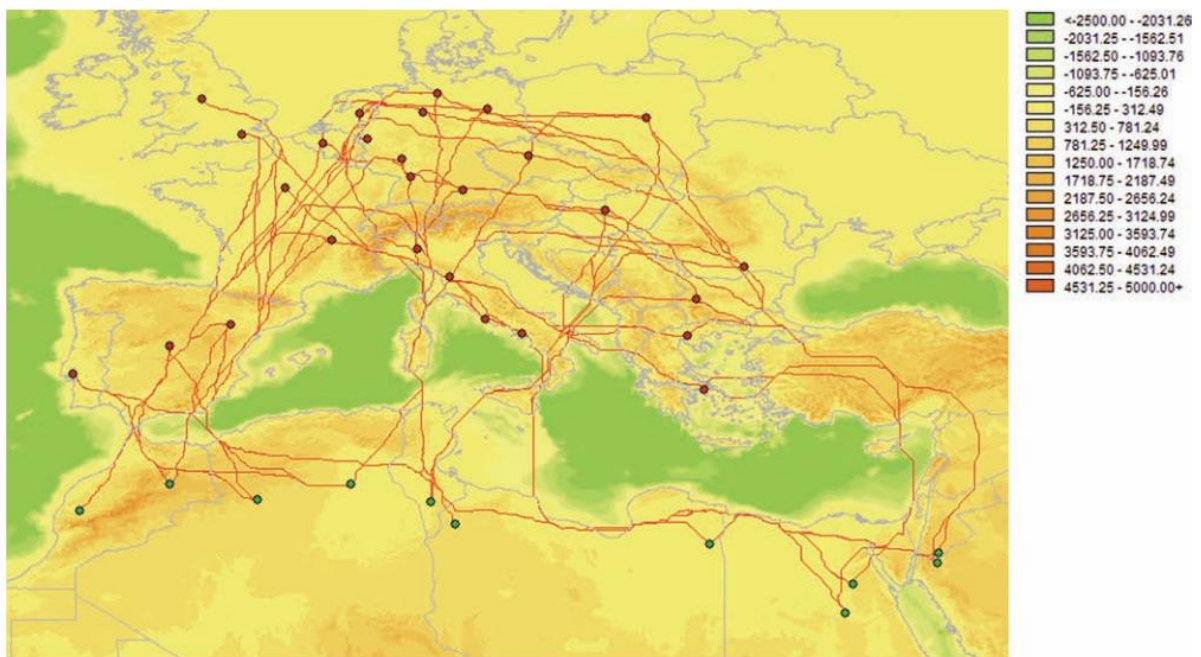
Korrektseks andmete analüüsiks tuleks kasutada 5-10 aasta ilmastikukaarte tuule keskmise kiiruse ja päikesekiirguse intensiivsuse kohta ning samuti vaadelda PV võimsust pikema ajavahemiku jooksul (ka tuuleparkide tootlust).

On ülimalt selge, et mida suuremal pindalal asuvad PV ja tuuleelektrijaamad on ühendatud ühtsesse elektri kõrgtehnoloogilisse arvutite poolt juhitud uudsesse alalisvoolu võrku, seda väiksemaid salvestusvõimsusi tuleb rajada, kuna toimub tootmise ja tarbimise ühtlustamine näiteks üle kogu Põhja-Euroopa (alates Iirimaast ja lõpetades Läänemere regiooniga) [45]. Selleks tuleks planeerida ja rajada uued alalisvoolu ülekande liinid (Joonised 2.5.4 ja 2.5.5), mis oleksid analoogilised kaheksale heakskiidetud nn kõrgtehnoloogilisele transpordikoridorile Euroopas (EL 26.juuni 2015).





Joonis 2.5.4 Optimaalne ja maksimaalne elektrivõrgu laienduse kava Euroopas.



Joonis 2.5.5 Ühine alalisvoolu elektrivõrk Põhja-Aafrikasse kavandatavate päikeseenergia kontsentratsioonijaamade integreerimiseks Euroopa võrku.

Olulist efekti annaks ka nn päikese kollektorväljade ja soojusõhu kollektorite rajamine ja nende ühildamine nii soojuse kui ka elektrienergia tootmiseks [46]. Arvestades, et Eestis kulub 35% primaarenergiast kütteks, oleks nende taastuenergiaallikate ühildamine eriti põhjendatud [47]. Oluliselt väiksemaid salvestamisvõimsusi oleks vaja rajada ka juhul, kui piiktarbimist õnnestuks olulisel määral hajutada kas kellaajaliselt või siis regioonide, suurtööstusettevõtete ja isegi riikide vahel. See, et EL on 3 erinevat ajavööndit on isegi kasulik, sest selline geograafiline dimensioon hajutab mõningal määral tipptarbimist.

## 2.6 Elektrienergia salvestamise seadmed ja tehnoloogiad.

Nagu sissejuhatuses selgitatud on võimalik elektrit salvestada kas otse elektrina (adsorbeerunud ioonidena superkondensatorites) (Tabel 2.6.1) või elektromagnetvälja energiana ülijuhtivates supermagnetites või siis elektrokeemiliselt aktiivse ainega (uue faasina), st keemilise ühendi energiana, kasutades selleks pöörduvaid või osaliselt pöörduvaid elektrokeemilisi reaktsioone patareides (Li-ioon-, Pb-akud, Ni-Cd-, Fe-Ni- ja Cd-Ni-akumulaatorid, läbivoolu redokspatareides ( $V^{3+}/V^{4+}$ , Zn-Br patareides).

**Tabel 2.6.1** Võimalikud tehnoloogiad energia (elektri) salvestamiseks.

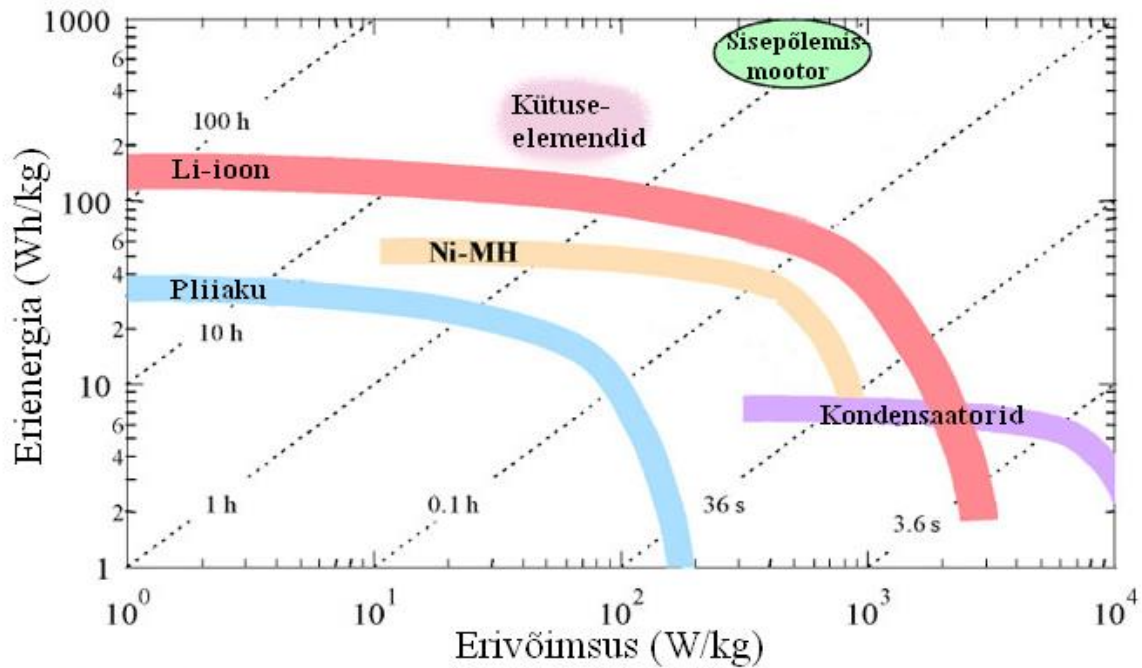
Salvestamis-tehnoloogia	PHS	CAES	Vesinik	Hooratas	SMES	Super-konden-saator (EKKK)	Tavalised patareid		Kõrgtehnoloogilised patareid			Läbivoolu redokspatarei	
							Pb-patarei	NiCd	Li-ioon	NaS	NaNiCl ZEBRA	VRB	ZnBr
Võimsus, MW	100-5000	100-300	0.001-50	0.002-20	0.01-10	0.01-1	0.001-50	0.001-40	0.001-0.1	0.5-50	0.001-1	0.03-7	0.05-2
Energia	1-24h+	1-24h+	s-24h+	15s-45min	ms-5min	ms-1h	s-3h	s-h	min-h	s-hours	Min-h	s-10h	s-10h
Reaktsiooniaeg	s-min	5-15 min	min	s	Ms	ms						ms	ms
Energiatihedus, Wh/kg	0.5-1.5	30-60	800-104	5-130	0.5-5	0.1-15	30-50	40-60	75-250	150-240	125	75	60-80
Võimsustihedus, W/kg			500+	400-1600	500-2000	0.1-10	75-300	150-300	150-315	80-230	130-160		50-150
Töotemperatuur (°C)				20 - +40		-40 - +85				300-350	300	0-40	
Isetühjenemine (%päevas)	-0	-0	0.5-2	20-100	10-15	2-40	0.1-0.3	0.2-0.6	0.1-0.3	20	15	0-10	1
Efektivsus	75-85	42-54	20-50	85-95	95	85-98	60-95	60-91	85-100	85-90	90	85	70-75
Eluaeg (aastad)	50-100	25-40	5-15	20+	20	20+	3-15	15-20	5-15	10-15	10-14	5-20	5-10
Tsüklid	$2 \times 10^4$ - $5 \times 10^4$	$5 \times 10^3$ - $2 \times 10^4$	$10^3$ +	$10^2$ - $10^7$	$10^4$	$10^4$ - $10^8$	100-1000	1000-3000	$10^2$ - $10^4$	2000-4500	2500+	$10^4$	2000+
Võimsus ehitus hind €/kW	500-3600	400-1150	550-1600	100-300	100-400	100-400	200-650	350-1000	700-3000	700-2000	100-200	2500	500-1800
Energia ehitus hind €/kW	60-150	10-120	1-15	1000-3500	700-7000	300-4000	50-300	200-1000	200-1800	200-900	70-150	100-1000	100-700

PHS - pumphüdroakumulatsioonijaam

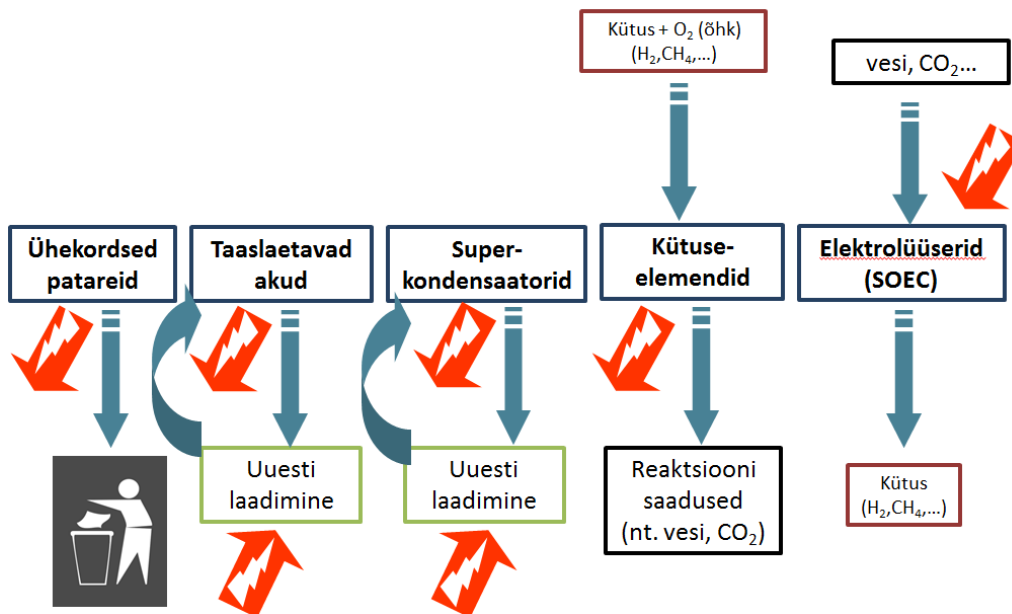
CAES - kokkusurutud õhu salvestid

SMES - ülijuhtivusega magneti magnetväljade energia salvesti

Mõningate enamlevinud elektrokeemiliste vooluallikate Ragone (võimsus-energiatihedus) sõltuvused ja liigitus on toodud Joonisel 2.6.1a ja b [48]. Ragone sõltuvused määravad ära võimalused elektrokeemiliste süsteemide rakendamiseks, sealhulgas energiasalvestamiseks ja võrgu stabiliseerimiseks. Nagu jooniselt näha pole olemas ühte elektrokeemiliselt ideaalset süsteemi, mis garanteeriks meile samaaegselt kõrge energia ja võimsustiheduse.



Joonis 2.6.1a Erinevate energiaallikate Ragone graafikud.

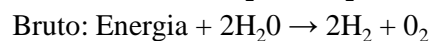
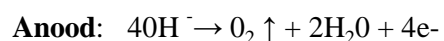
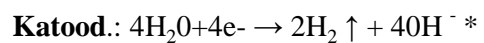
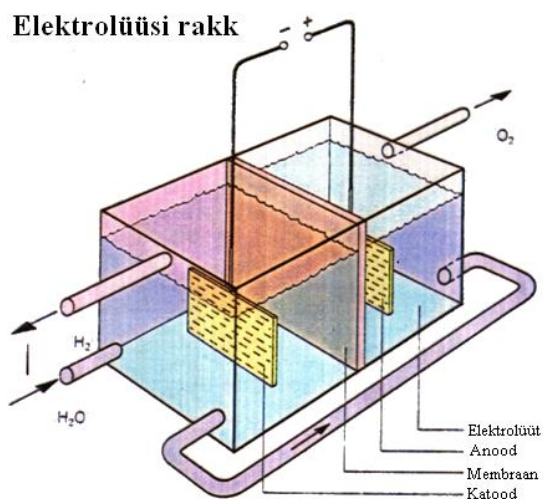


Joonis 2.6.1b Erinevad elektrienergia salvestamise võimalused

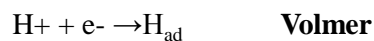
### 2.6.1 „Power to gas“ tehnoloogia ehk elekter gaasiks (kütuseks)

Elektrienergia pikaajaseks salvestamiseks on võimalik läbi viia ka H<sub>2</sub>O elektrolüüs (Joonis 2.6.2a), kus moodustub elektrokeemiliselt aktiivne aine (vesinik). Inglisekeelses maailmas tuntakse seda tehnoloogiat „Power to gas“ nime all. Patareides toimub elektrokeemiliselt aktiivse aine sadenemine, mille tulemusena moodustuvad reaktsioonivõimelised ühendid. Elektrolüüserid võib jaotada elektrokeemiliste omaduste alusel 3 põhiliseks grupiks (Tabel 2.6.2) tulenevalt elektrolüüdi tüübist või töötemperatuurist (madal, keskmise ja kõrgtemperatuurised elektrolüüserid).

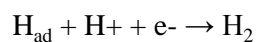
## Elektrolüüs



\* Sammud:

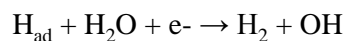


or



**Heyrowski**

or



1 m<sup>3</sup> vajab 0.8 l vett

1 kWh ~ 250 cm<sup>3</sup> vett

**Joonis 2.6.2a** Vesiniku tootmine vee elektrolüüsil traditsioonilises aluselise elektrolüüdiga elektrolüüseris.

**Tabel 2.6.2a** Erinevate enamlevinud elektrolüüserite tüübid ja tehnilised andmed.

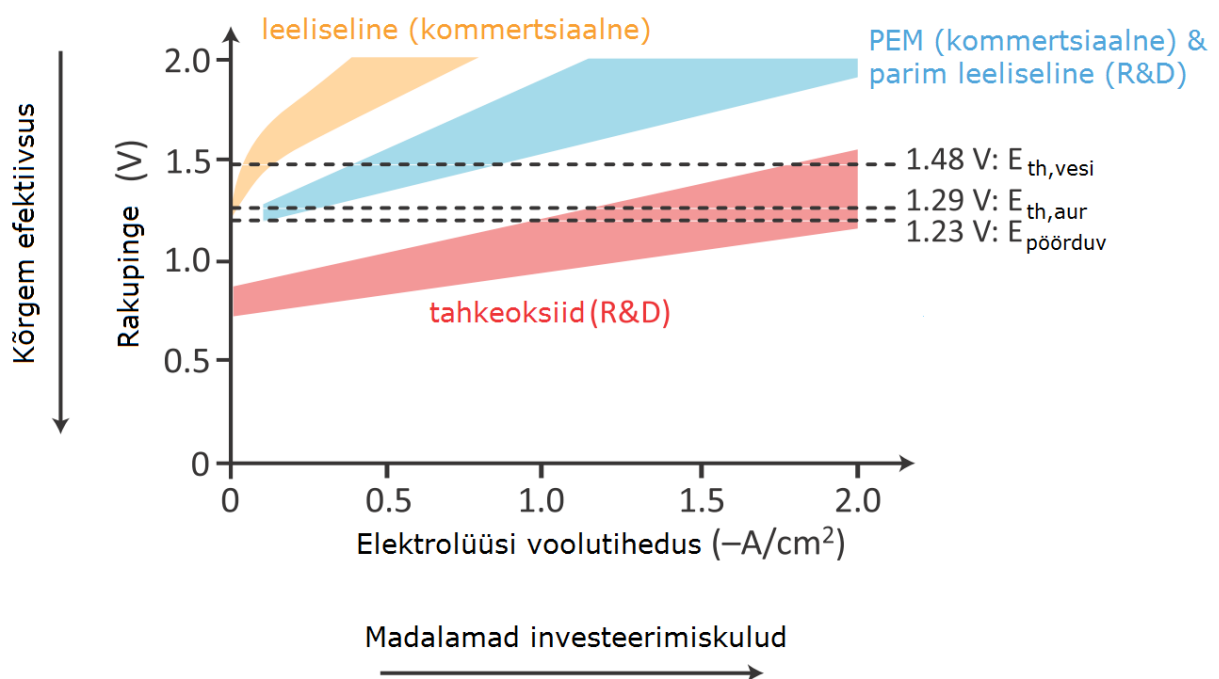
Erinevad tüübid						
Tüüp	Elektrolüüt / Membraan	Elektrood / Katalüsaator	Reaktsioonid			
Aluseline elektrolüüt	KOH/NiO, IMET™ (Inorganic Membrane Electrolysis Tech.)	Anood: Ni, Fe/Ni sulam, metalloksiidid Katood: teras + Ni/Ni-Co	Anood: $4\text{HO}^-_{(l)} = \text{O}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 4e^-$ Katood: $4\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 4e^- = 2\text{H}_{2(g)} + 4\text{HO}^-_{(g)}$			
Happelise elektrolüüdiga PEM	Tahke prooton vahetus polümeer membraan (Nafion®)	Anood: grafiit-PTFE + Ti / RuO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub> Katood: grafiit + Pt / Pt	Anood: $6\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}_3\text{O}^+_{(l)} + 4e^-$ Katood: $4\text{H}_3\text{O}^+_{(l)} + 4e^- = 4\text{H}_{2(g)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$			
Kõrg temp. tahke oksiid	a) Tsirkoonium keraamika (0,9ZrO <sub>2</sub> -0,09Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) b) Tsirkooniumoksiid keraamika	Anood: keraamika (Mn, La, Cr) / Ni Katood: Zr ja Ni metall-keraamika / CeO <sub>x</sub>	a) Anood: $2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 4e^- = 2\text{O}_2^- + 2\text{H}_{2(g)}$ Katood: $2\text{O}_2^- = \text{O}_{2(g)} + 4e^-$ b) Anood: $2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + \text{O}_{2(g)} + 4e^-$ Katood: $= 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_{2(g)}$			
Tehnilised andmed						
tüüp	Töö-temperatuur	Töörõhk	Elektri tarbimine	Energia efektiivsus	Eluiga	Staat
Aluseline	50 – 100 °C	3 – 30 bar	4-5 kWh / Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	75 – 80 %	15-20 aastat	müügil
PEM	80 – 100 °C	1 – 70 bar	6 kWh / Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	80 – 90 %	150 000 h (17 aastat)	Väljatöötamisel
Kõrg temp. aur	800 – 1000 °C	??	3-3,5 kWh / Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	80 – 90 %	??ma	uurimisel

**Tabel 2.6.2b** SOEF – mõned ajaloolised faktid kõrgtemperatuursete elektrolüüserite ning CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O kooselektrolüüserite arendamisest.

Aasta	Autorid	Teema
1967		NASA kõrgtemperatuursete elektrolüüsi projektid CO <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> O jaoks; CO <sub>2</sub> ja H <sub>2</sub> O kooselektrolüüs O <sub>2</sub> tootmiseks
1975		„Hot Elly“ (Saksamaa) SOE projekt H <sub>2</sub> tootmiseks
1997	M. Steinberg, V.D. Dang	Madaltemperatuursete CO <sub>2</sub> elektrolüüs, CO <sub>2</sub> sidumine õhust
1981	A.O. Isenberg	Energia muundamine tahkoxiidsel elektrolüüdil baseeruvate elektrokeemiliste rakkudega kõrgel temperatuuril (CO <sub>2</sub> → CO, et elektrokeemiliselt edasi sünteesida CH <sub>4</sub> või CH <sub>3</sub> OH)
1985	W. Domitz, E. Erdle	Kõrgtemperatuursete H <sub>2</sub> O-aurude elektrolüüs – arengujärgud ja rakenduste perspektiivid
2007	M. Mogensen et al	(voolutihedus -3,6 A/cm <sup>2</sup> ; ΔE = 1,48V) Kui elekter maksab 3,6 USD/GJ → H <sub>2</sub> 5,0 USD/GJ → 30 USD/toornafta barrel → 0,6 USD/ samaväärne galloni bensiiniga



Kõige kõrgem kasutegur (elektri energia muundamise efektiivsus) on teoreetiliselt saavutatav kõrgtemperatuurse elektrolüüseri korral [49,50], kus kasutatakse haruldaste muldmetallide aktiveeritud oksiide (Joonis 2.6.2b). Ligilähedasi hinnanguid meetodi maksumusele toodi Tabelis 2.6.3. Kahjuks on need tehnoloogiad aga alles arendusjärgus ja nende turule jõudmine võtab veel palju aega. Ajalooliselt kõige varem turule tulnud kasutatav tehnoloogia põhineb aluseliste vesilahuste elektrolüüsil ja momendil on turul saadaval väga erineva suuruse (tootluse), hinna ja elueaga nn aluselise elektrolüüdiga elektrolüüserid (Tabel 2.6.2a). Enamus neist töötavad kas normaalrõhul või siis rõhul 30 bar ja temperatuuril  $\sim 200^{\circ}\text{C}$ . Aluselise elektrolüüdiga elektrolüüserid jaotuvad omakorda kaheks: a) kontsentreeritud KOH ja b) kontsentreeritud  $\text{K}_2\text{CO}_3$  vesilahuse baasil töötavad elektrolüüserid [50], kus töötemperatuur on  $\sim 200^{\circ}\text{C}$ . Kõrgtemperatuurseid  $\text{CO}_2$  ja  $\text{H}_2\text{O}$  kooselektrolüüsereid on uuritud alates 1967. aastast (Tabel 2.6.2b), kuid kuna  $\text{H}_2$  hind osutus väga kõrgeks, siis nende uurimine seiskus ning sellepärast pole nad senini välja arendatud ja laiatarbekaubana kasutamist leidnud.



**Joonis 2.6.2b** Erinevate kaasaegsete elektrolüüserite polarisatsioonikõverate vahemikud.  $E_{\text{th,vesi}}$  ja  $E_{\text{th,aur}}$  tähistavad vastavalt vee ja auru termoneutraalse elektrolüüsi pingeid.  $E_{\text{pöörduv}}$  on vee elektrolüüsi pöörduv potentsiaal standardolekus.

**Tabel 2.6.3a** Vesiniku tootmiskulud kuluartiklite järgi

### H<sub>2</sub> tootmiskulud

SOEL tootmine	2100 US\$/m <sup>2</sup> raku pindala
Investeeringis kulud	6300 US\$/m <sup>2</sup> raku pindala <sup>a</sup>
Tootmis aeg	5 aastat
Demineraliseeritud vee maksumus	2.3 US\$/m <sup>3</sup>
Elektri hind	1.3 US\$/kWh (3.6 US\$/GJ)
Raku temperatuur	950 °C
Raku pingeline	1.48 V
H <sub>2</sub> O utiliseerimine SOELis	37%
Energia kadu soojuste ülekandes	5%

<sup>a</sup> 5kW suurune tehas SOEL tehnoloogias läheb maksma 350-550 US\$/kWe. Eeldades, et SOEL võimsus on 1W /cm<sup>2</sup> saame investeeringiskuluks 3500-5500 US\$/m<sup>2</sup> raku pindala kohta.

**Tabel 2.6.3b** Vesiniku elektrolüüserite energia muundamise efektiivsused

### SOEL, hapniku-põletamine

		Vesiniku tootmise tehnoloogia		
		Aluseline	PEM	SOEL
Energia genereerimise tehnoloogia	Tehnoloogia HHV efektiivsus	72%	60%	82%
Õhk-põletamine CC	51%	37%	31%	42%
Hapnik-põletamine CC	62%	45%	37%	51%
PEM	40%	29%	24%	33%
SOFC	61%	44%	37%	50%

CC – kombineeritud tsükkel (*combined cycle*)

HHV – maksimaalne kütteväärtus

Selles kohas pikaajaliselt parim:

- Tahkeoksiid elektrolüüser (SOEL) \$1000/kW (pole saadaval)
- Süvavee ladustamine \$15/kWh (pole hetkel saadaval)\*
- Hapnik-põletamine CC \$720/kW (pole hetkel saadaval)
- **LCOE hübriid = 32 c/kWh**

\*Hapniku lisa salvestamiskulu tõstab H<sub>2</sub> salvestuskulu \$0,05 kWh pealt \$0,08 kWh-ni.



**Tabel 2.6.3c** Uued arendatud võtmetehnoloogiad.

## Uued võtmetehnoloogiad

### Hapniku-põletamise vesiniku turbiinid

- Võimaldab odavat kõrge efektiivsusega (pöörduvat) energia salvestamist (Tabel 2.6.3b)
- Vajalik tehniline areng
- On vaja mitte-teaduslikke läbimurdeid

### Kõrgrõhu tahkeoksiidid elektrolüüserid

- Võimaldab odavat kõrge efektiivsusega (pöörduvat) energia salvestamist (Tabel 2.6.3b)
- Tahkeoksiidsed materjalid sobivad ideaalselt töötama kõrgel rõhul (väike tagasi-difusioon materjali mitteläbilaskvuse tõttu)
- Teadus ja tehniline areng vajalik
- Moodulid on demonstreerinud töötamist 1000 tunni vältel
- Kõrgel rõhul töötamist on demonstreeritud ka suurematel rakkudel.

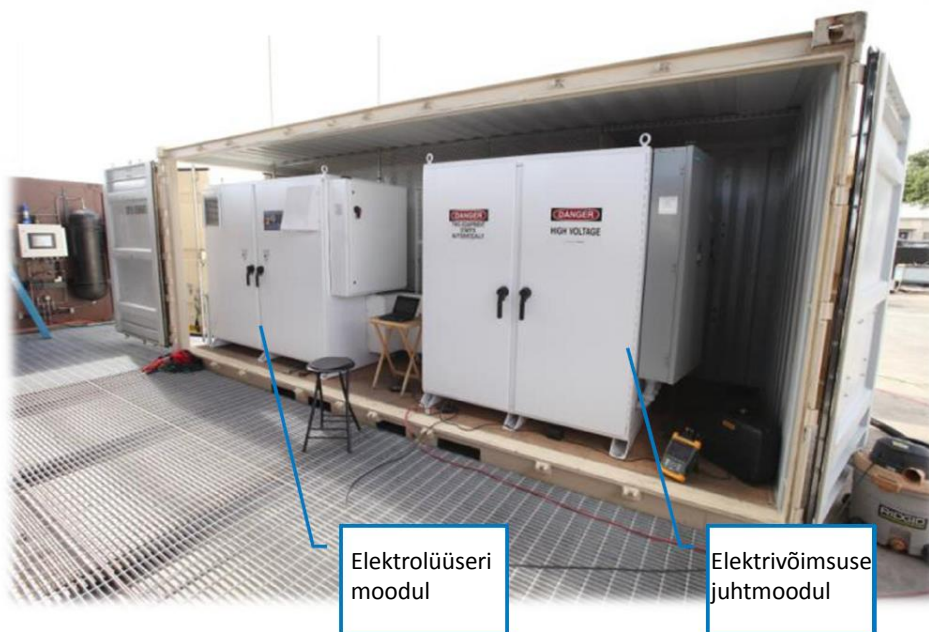
Momendil on maailmas üle 230 H<sub>2</sub> elektrolüüserite tootja. Ühed tuntuimad nendest on Hydro (Norsk Hydro) (NHEL) (Joonis 2.6.3a-e), Siemens, Ballard jt. Vesinik on ideaalne kütus, kuna ta maksimaalne kütteväärtus on 39 kWh kg<sup>-1</sup>[49-51].

NEL-Vesiniku elektrolüüserid - 2.3 MW moodulid



**Joonis 2.6.3a** Vesiniku aluselise elektrolüüdiga elektrolüüserite moodulid (NEL)

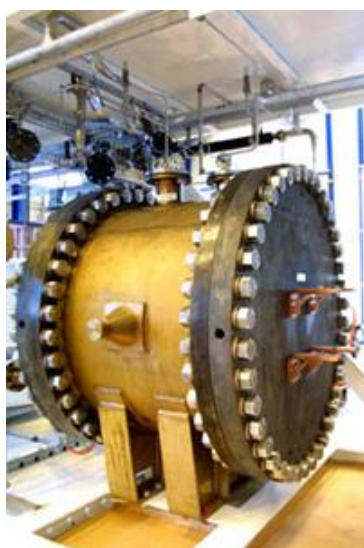
Vesiniku elektrolüüserid (Proton OnSite),  
mis suudavad toota 60 kg H<sub>2</sub> päevas



Elektrolüüseri  
moodul

Elektrivõimsuse  
juhtmoodul

**Joonis 2.6.3b** PEM vesiniku elektrolüüserid (Proton OnSite), mis suudavad toota 60 kg H<sub>2</sub> päevas.



GHW on välja töötatud 500 kW<sub>el</sub>, 30 bar rõhul leeliselise PME (pressure module electrolyzer) elektrolüüseri

Võimaldab väga kiiret (sekund – minut) koormuste vaheldumist (võib töötada 10-120% nominaalväärtuse vahemikus)

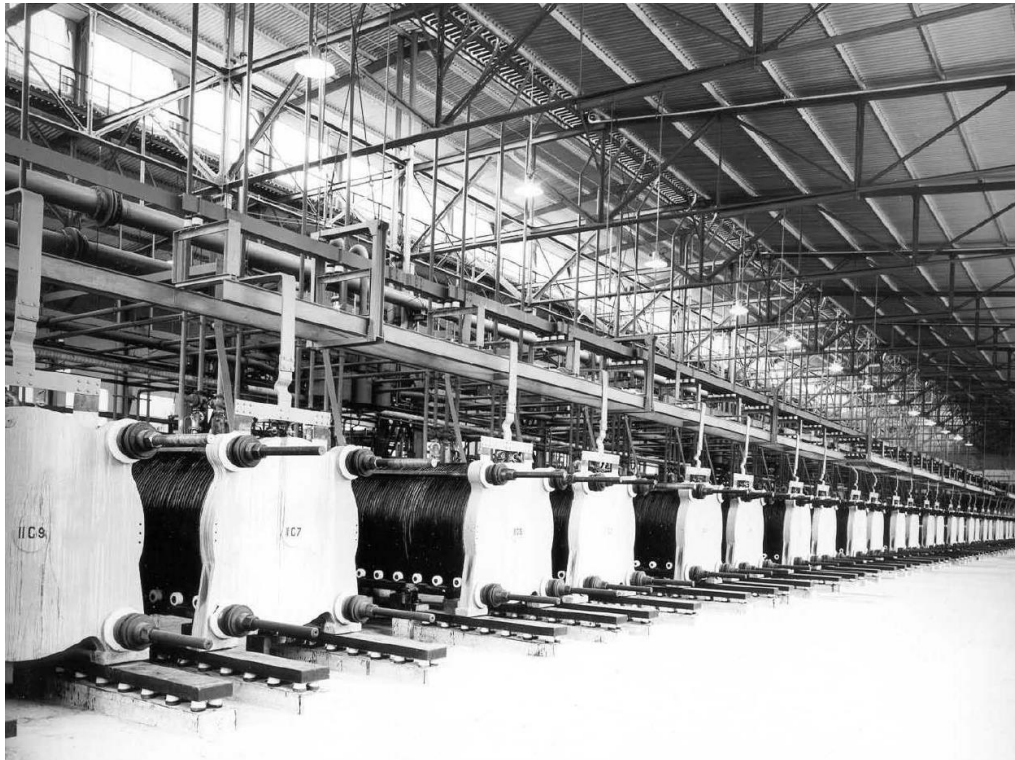
1MW suurune moodul mahub ära alla 1 m<sup>2</sup> suurusele pinnale

1 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> tootmiseks kulub 4 kW elektrit (umbes 45 kW elektrit 1 kg H<sub>2</sub> tootmiseks)

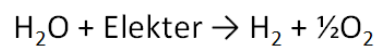
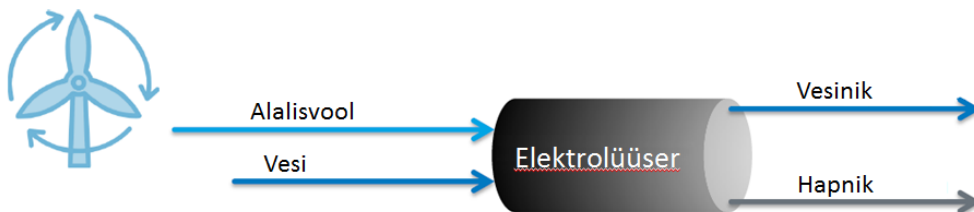
**Joonis 2.6.3c** PEM elektrolüüser, mis töötab 30 bar (Hz) rõhu all.

Norsk Hydro 30000Nm<sup>3</sup>/h (150 MW)  
Elektrolüüserid (1947-1990)

Ühendatud vesinik-hüdro elektrijaam komplekslahendus  
Tootis 70000kg vesinikku päevas



**Joonis 2.6.3d** Norsk Hydro leeliselise elektrolüüdiga elektrolüüserite jaam (150 MW; 70 tonni H<sub>2</sub> päevas).

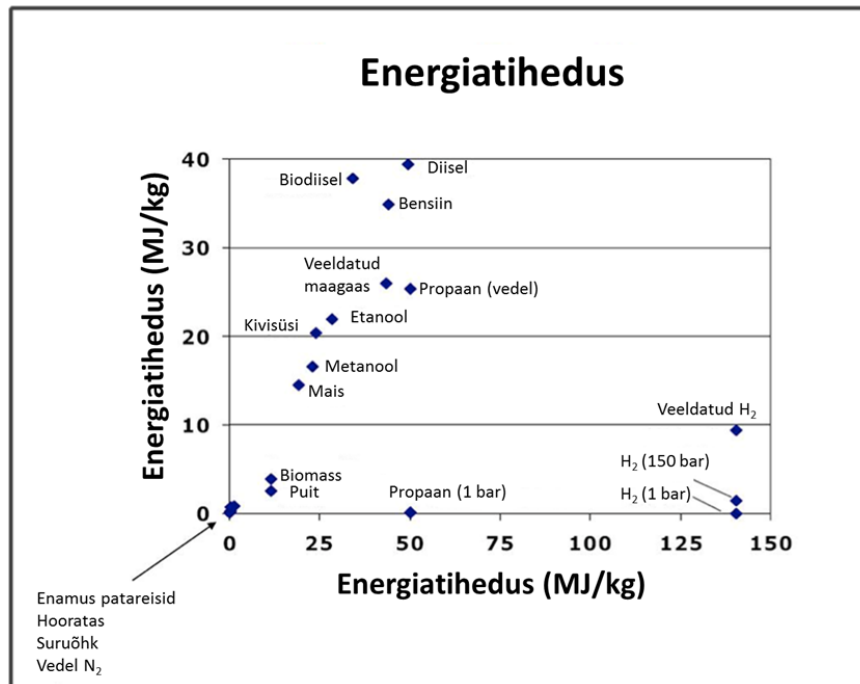


Ideaalsel juhul: 39 kWh elektrienergiat = 1 kg H<sub>2</sub>

- PEM elektrolüüserid reageerivad väga kiiresti voolu kõikumistele → seega võimaldavad võimsuste juhtimist
- Iga kuupmeetri vesiniku tootmisel toodetakse ka pool kuupmeetrit hapnikku
- Toodetavad H<sub>2</sub> ja O<sub>2</sub> on väga suure puhtusega ja sobivad kütuseelementides kasutamiseks

**Joonis 2.6.3e** Elektrolüüseri kasutatavus elektrienergia kiireks salvestamiseks.

Norsk Hydro on üks maailmas tegutsevates kompaniidest, kes on võimeline pakkuma nii valmislahendusi suurtele kütuse rafineerimise tehastele kui ka kohapealseid elektrolüüsereid H<sub>2</sub> tanklatele (Joonised 2.6.3f ja 2.6.3g).



**Joonis 2.6.3f** Erinevate kütuste gravimeetrilised ja ruumalised energiatihedused.

	Kütus	Gravimeetriline energiatihedus (kWh/kg)	Volumetriline energiatihedus (kWh/L)
Täis potentsiaal	Vesinik (gaas)		
	Bensiin	12,9	9,5
	Liitium (metall)	12,0	6,39
	Metanool (veevaba)	5,47	4,33
	Sipelghape (88%)	4,69	4,43
	Hüdriid (LiAlH <sub>4</sub> +4H <sub>2</sub> O)	2,44	2,11
Reaalne	Tsink-õhk patareid	0,44	1,67
	Li-ioon patareid (täielikud reaktsioonid)	0,13 – 0,2	0,23 – 0,58

**Joonis 2.6.3g** Erinevate kütuste ja energiasalvestite gravimeetrilised ja ruumalised energiatihedused.



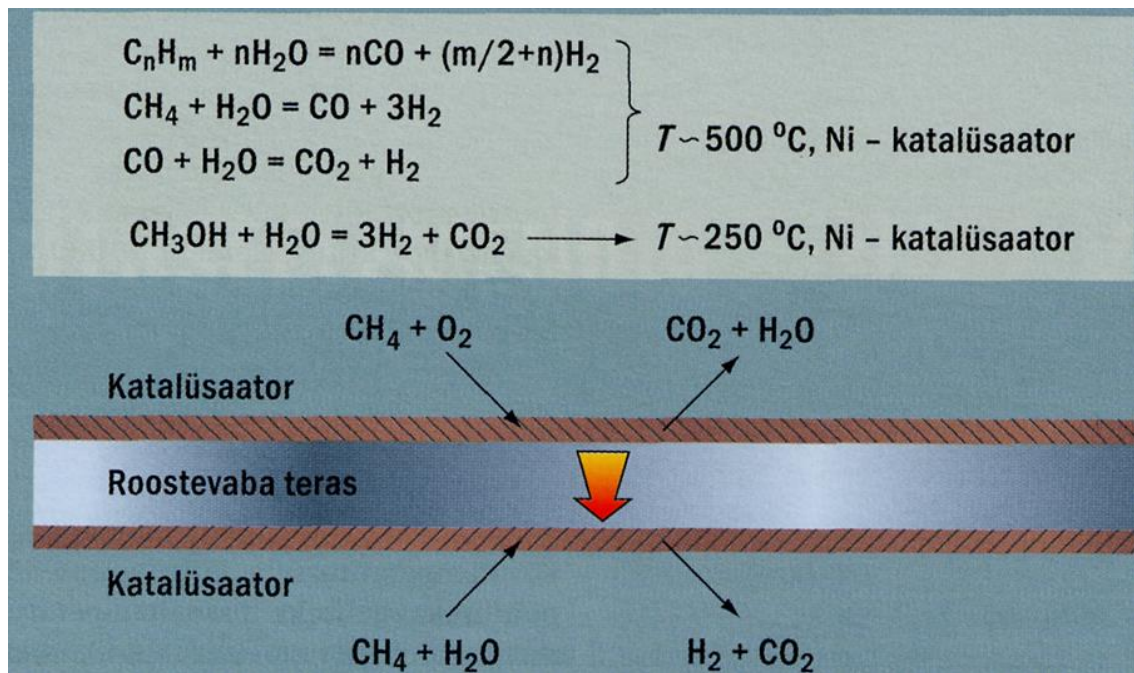
Tuntakse nii normaalrõhul töötavaid elektrolüüsereid kui ka nn kõrgendatud rõhul töötavaid elektrolüüsereid (15-30 bar (g); mõned mudelid isegi kuni 60 bar). Elektrolüüsereite suurus tootluse järgi võib olla väga erinev alates laboratoorsetest süsteemidest lõpetades suurte (kuni 2,3 MW) süsteemidega. Suurim elektrolüüsereitest koostatud süsteem oli 150 MW (30 000 Nm<sup>3</sup>/h) Norsk Hydro Electrolyzer Plant (1948-1990) (Joonis 2.6.3d) [52]. Norsk Hydro (2,3 MW) elektrolüüsereid on võimelised tootma tunnis kuni 485 Nm<sup>3</sup>/h vesinikku. Energia kulu on tavaliselt 4,0-4,1 ± 0,1 kWh/Nm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub> puhtus on 99,9 ± 0,1% ja O<sub>2</sub> puhtus 99,8 ± 0,5%. Pärast puhastamist tõuseb H<sub>2</sub> puhtus 99,9998% peale. Valmistatakse ka nn kõrgemal rõhul töötavaid elektrolüüsereid, millest suurim mudel toodab 65 Nm<sup>3</sup>/h ja energiakulu on 4,8 ± 0,1 kWh/Nm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub> puhtus 99,9 ± 0,1%, O<sub>2</sub> puhtus: 99,8 ± 0,5%. Suurte aluselise elektrolüüdiga elektrolüüsereite maksumus on ~1000 \$ kW, kui tegemist on 1 MW või suurema süsteemiga. Väiksemate süsteemide tootmiskulud on suuremad. Kaasaegsed PEM elektrolüüsereid on kiiresti käivituvad ja kasutatavad 10 sek ning pikemaks energia salvestamiseks (Joonis 2.6.3b-e, Tabel 2.6.2).

„Power to gas“ tehnoloogia arendamisel aga tuleb silmas pidada olukorda, et H<sub>2</sub> on võimalik toota väga erinevatel viisidel. Momendil toodetakse 95% H<sub>2</sub>-st lähtudes looduslikust gaasist (~50%), naftasaadustest ja kivisöest (Joonis 2.6.4a).

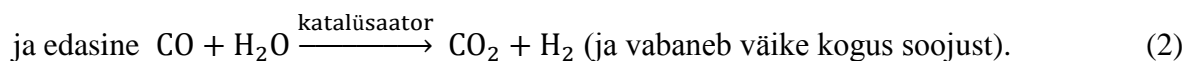
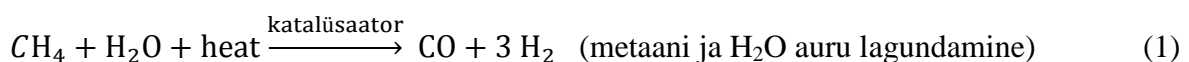


**Joonis 2.6.4a** Maailmas toodetava vesiniku lähteainete jaotus.

Looduslikust gaasist tootmiseks kasutatakse kombineeritud eksotermilist ( $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) soojuse eraldumise ja sellega paralleelselt kulgevat katalüütilist endotermilist reaktsiooni, mis toimuvad  $700^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$  ja 3-25 bar juures (Joonis 2.6.4b):



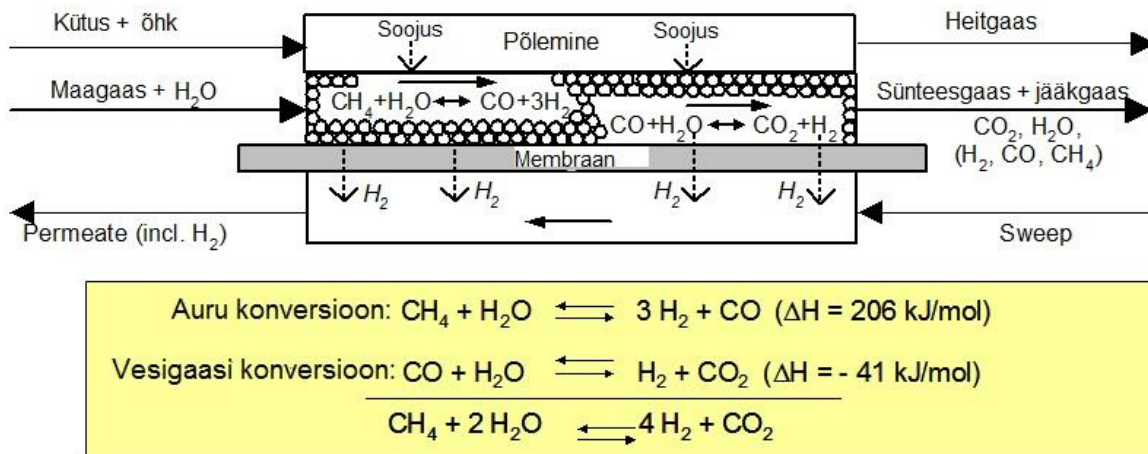
**Joonis 2.6.4b** Reformeri ühel küljel toimub katalüütiline eksotermiline metaani oksüdeerumine süsihappegaasiks ja veeks. Eraldunud soojus juhitakse läbi roostevabast terasest kandja reformeri teisele küljele, kus toimub katalüütiline endotermiline protsess – metaani reformimine põhiliselt vesinikuks ja süsihappegaasiks. Moodustuvad ka CO,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , jne.



Viimast reaktsiooni tuntakse vesi-gaasi tekke reaktsioonina. Tuleb mainida, et protsessi (1) tulemusena moodustub ka väike kogus  $\text{CO}_2$ , kuna alati leiavad aset parasiitreaktsioonid (Joonis 2.6.4c).

Tuntakse ka eksotermilist  $\text{CH}_4$  osalise oksüdeerumise meetodit, et valmistada CO ja  $\text{H}_2$  segu:

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$  (vabaneb soojust) ja edasi kasutatakse vesi-gaasi tekke reaktsiooni  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  (vabaneb väike kogus soojust) [49,50]. Antud meetod on väga tundlik osalise oksüdeerumise temperatuuri suhtes (tavaliselt  $T = 223\text{K}$ ) ja nõuab seega läbiviimiseks intensiivset jahutamist [50].



**Joonis 2.6.4c** Sünteesgaasi+jääkgaasi tekkimise skeem looduslikust gaasist.

H<sub>2</sub>O-st on võimalik H<sub>2</sub> toota kasutades väga erinevaid meetodeid [49-59].

- 1) Elektrolüüsil (Joonis 2.6.2a)
- 2) Keemiliselt toetatud elektrolüüsil, kasutades nn kütuseid (sageli C) hapnik elektroodi poolel. Selline C lisamine võimaldab vähendada elektrienergia kulu ja alandab H<sub>2</sub> omahinda.
- 3) Radiolüüsil (H<sub>2</sub>O kiiritamine näiteks ära kasutatud tuumareaktorite kütustega). Loodusest tuntud efekt Lõuna-Aafrika kullakaevanduses
- 4) Termolüüsil.  $T \geq 2500 \text{ }^\circ\text{C}$  H<sub>2</sub>O laguneb otseselt H<sub>2</sub> ja O<sub>2</sub>-ks.  $T \leq 2500 \text{ }^\circ\text{C}$  on vajalikud d-metallkatalüsaatorid.
- 5) Termokeemilised tsüklid.
  - a. Väävel - iood (S-I) tsüklil  $T = 950^\circ\text{C} \rightarrow$  saagis 50% H<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> ja polümeriseerunud väävel. Väävel ja I<sub>2</sub> on korduvalt kasutatavad.
  - b. Vase – kloriid-iooni tsüklil  $T = 530 \text{ }^\circ\text{C}$ , saagis 43% H<sub>2</sub>.
  - c. Ferrosilicon (ferrosilikooni) method (sõjaväes kasutusel, NaOH, Fe<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O) Fe<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> + NaOH segatakse ballooni, hiljem lisatakse H<sub>2</sub>O.  $T \rightarrow 200 \text{ }^\circ\text{C}$  ja tekib H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O aur.
- 6) Fotobioloogiline H<sub>2</sub> tootmine. Kasutatakse erinevaid vetikaid reaktoris.
- 7) Fotokatalüütiline H<sub>2</sub>O lagundamine, vajalikud fotokatalüsaatorid (neid on väga erinevaid ja palju).
- 8) Biovesiniku meetod (biomass ja orgaanilised jäätmed lagundatakse gasifitseerimisel, H<sub>2</sub>O reformimisel, bioloogilised ja biokatalüütilised protsessid).



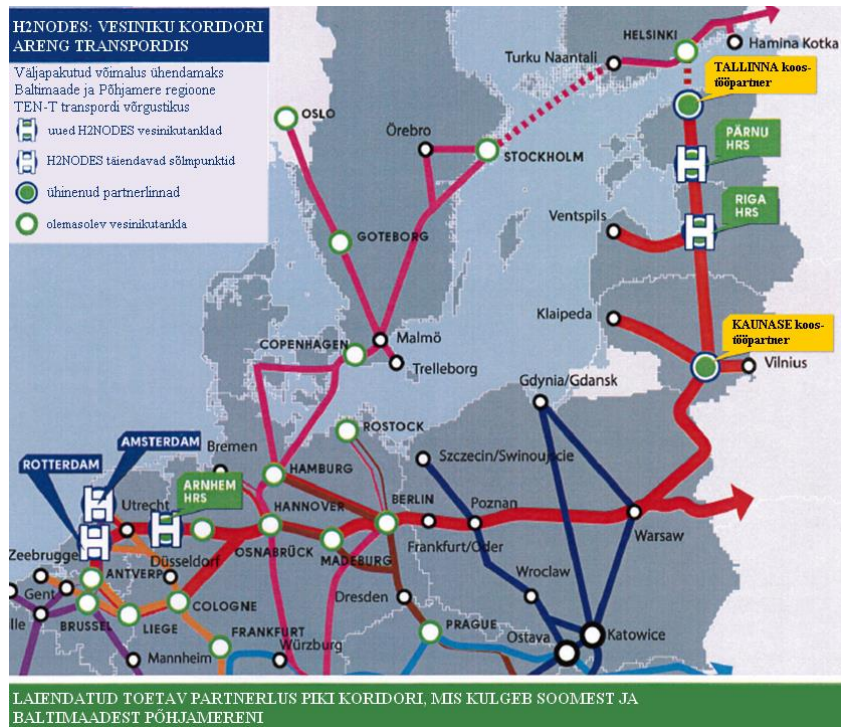
- 9) Fermentatiivne H<sub>2</sub> tootmine (kas valguse käes või ka pimedas) vetikate abil, kaudse biofotolüüsi abil kasutades tsüanobaktereid, fotofermentatsiooni, anaeroobset fotosünteesivaid baktereid ja pimedas fermentatsiooni jne.
- 10) Kasutatakse rakuvaba sünteetilist ensümaatilist biotransformatsiooni rada (SyPaB) ehk glükoosi oksüdeerimist H<sub>2</sub>O kui oksüdeerijaga (2007); see reaktsioon neelab keskkonnast hajutatud soojust (2009). Töötati välja ka tselluloosist H<sub>2</sub> tootmismeetod.
- 11) Biokatalüütiline elektrolüüs (elektrolüüs mikroobide abil), mida kasutatakse mikroobkütuseelemendis.

### 2.6.2 H<sub>2</sub> energeetika projektid EUs.

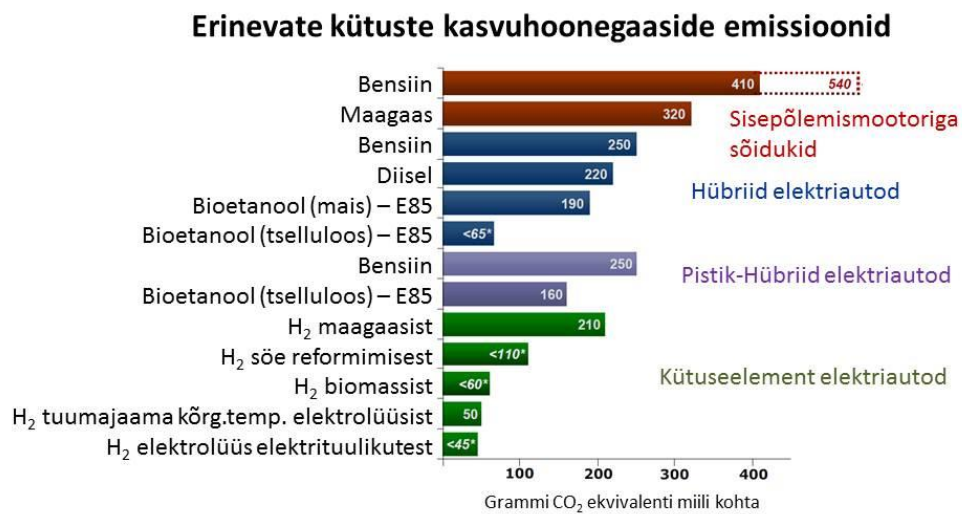
EL on algatanud väga ulatuslikud H<sub>2</sub> energeetika projektid nagu Tehnoloogia platvorm „Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking“ ja selle jätkuprojekt „Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking 2“ [51,52] ning „European Union Hydrogen Highways“ [53,54] (Joonised 2.6.5a, 2.6.5b) (konsortsiumiga on liitunud üle 300 ettevõtte), mis on üks osa EK poolt aktsepteeritud EL energiatehnoloogia moderniseerimise programmist [54], mille eesmärgiks on vähendada fossiilsete kütuste kasutamist (2050 kuni 60-80%), et vähendada CO<sub>2</sub> jt gaaside (H<sub>2</sub>O aur, CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>) paiskamist atmosfääri, kuna H<sub>2</sub> tootmisel tuule, päikese või PV meetodil ei toodeta CO<sub>2</sub>-te (Joonis 2.6.5c) [56].



**Joonis 2.6.5a** Euroopa Liidu vesiniku tanklatega varustatud maanteevõrgu moodustavad praegusel hetkel (233) erinevates riikides (toodud joonisel) H<sub>2</sub> tankimisjaamad. Kõige rohkem vesiniku tanklaid on Saksamaal (41 jaama).



Joonis 2.6.5b H2NODES: Vesiniku tanklate väljaarendamine transpordivõrgustikus EL-s.



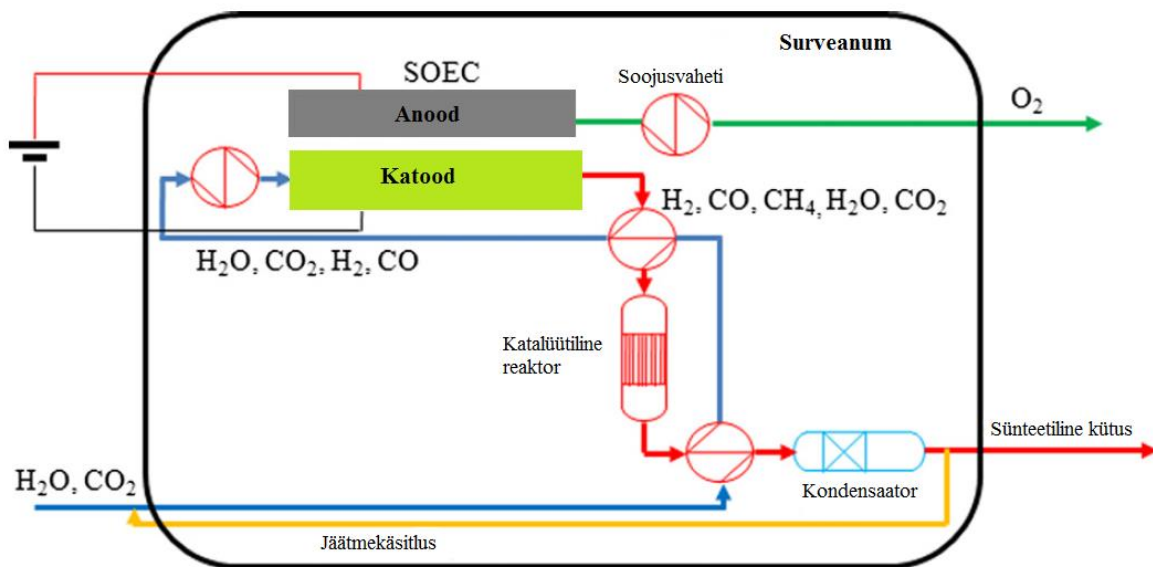
\*Emissioonid on väiksemad kui sisse arvestada ka:

- kasvuhoonegaaside vähenemine kui bioetanooli tootmisel toodetakse ka elektrit üldvõrku
- kasvuhoonegaaside vähenemine kui vesiniku tootmisel biomassist või reformimisest toodetakse ka elektrit üldvõrku
- CO<sub>2</sub> sidumine biomassist vesiniku tootmise protsessi

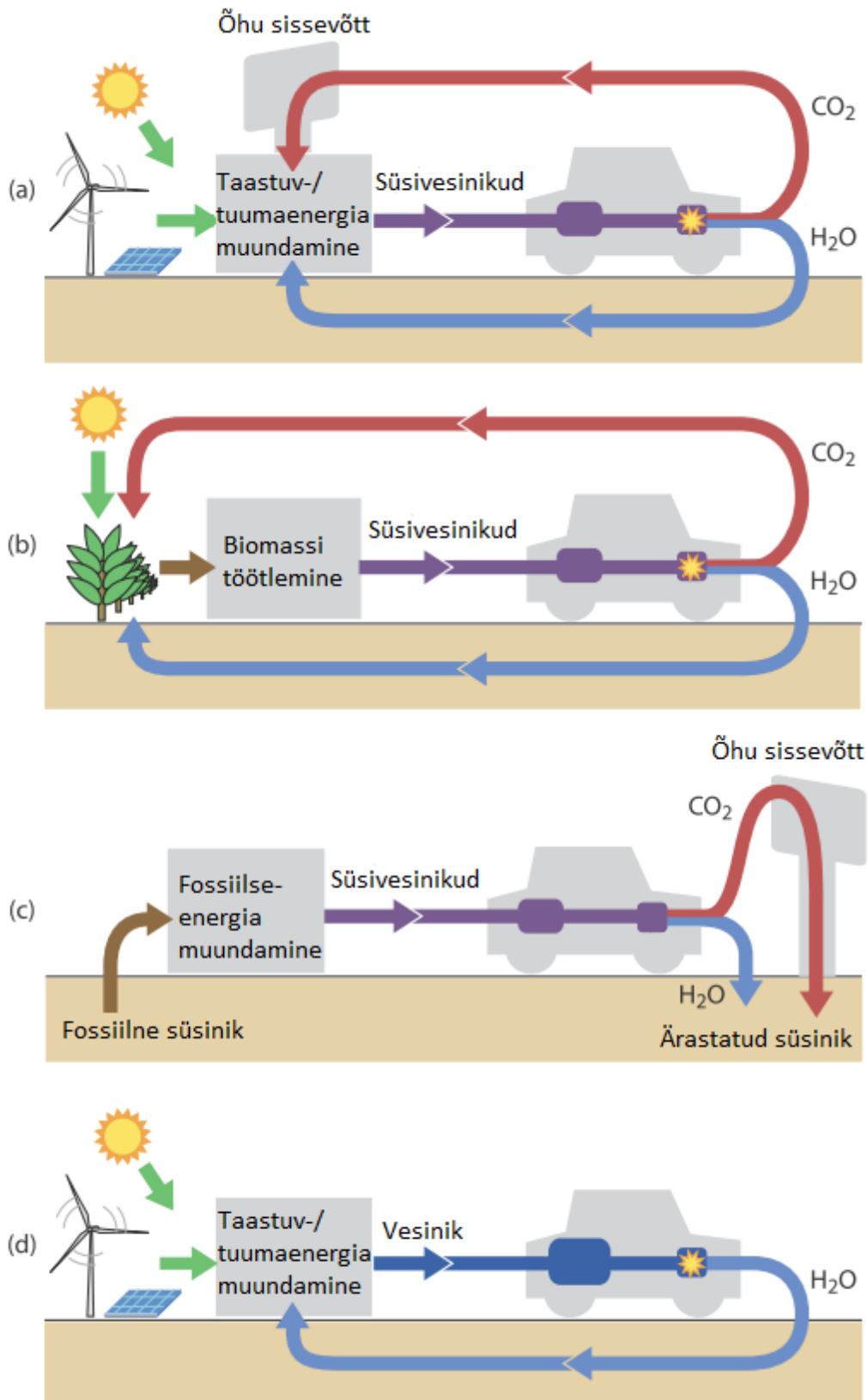
Allikas: U.S. DOE 2009

Joonis 2.6.5c Kasvuhoonegaaside emissioon transpordis eri kütuste korral kogu tarneahela kohta (nt. alates toornafta pumpamisest puurkaevust kuni tarbimiseni).

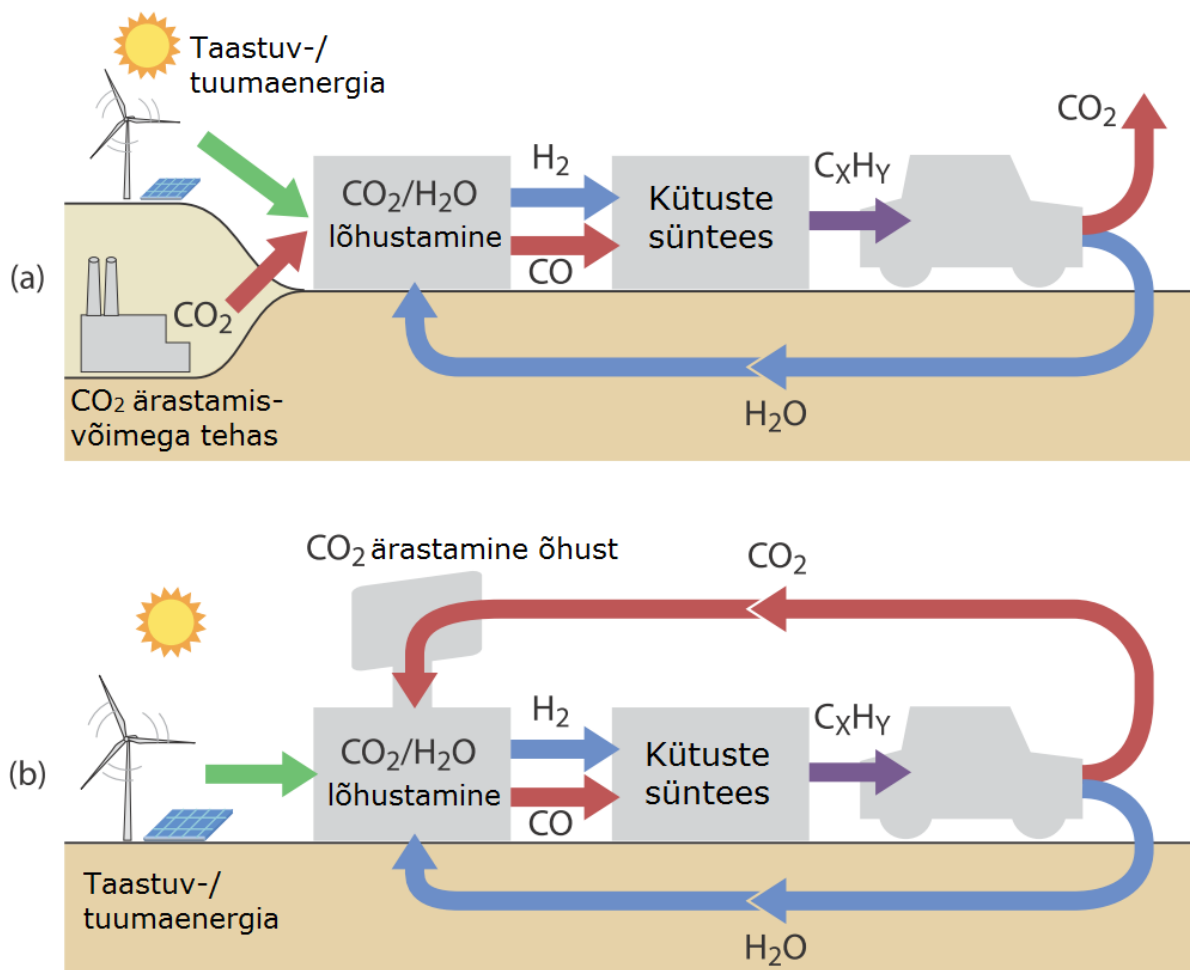
Samuti on arutluse all CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O ning liigse soojusenergia ja piikelektrienergia kasutamine nn CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O kooselektrolüüsil, mille tulemusena CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O segu redutseeritakse osaliselt CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ja CH<sub>4</sub> (kuni 4%) seguks, nn sünteetiliseks gaasiks (Joonised 2.6.6a-c) [56,57]. Energia kulu CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O elektrolüüsiks (nii soojus kui ka elektrienergia kulu) langeb temperatuuri tõustes ja soojuslik ja elektriline kulu on võrdsed 780-800 °C juures nn termoneutraalses punktis (Joonis 2.6.7a). Sõltuvalt rakendatud raku potentsiaalst on võimalik elektrolüüsi režiimi üleminek kütuseelemendi režiimi (Joonis 2.6.7b), kuid senini testitud süsteemidel kasutegur langeb väga oluliselt. Samuti on oluline märkida, et temperatuuri tõustes energia ja soojuskulu ( $\Delta H_R$ ) vähenevad (Joonis 2.6.7c).



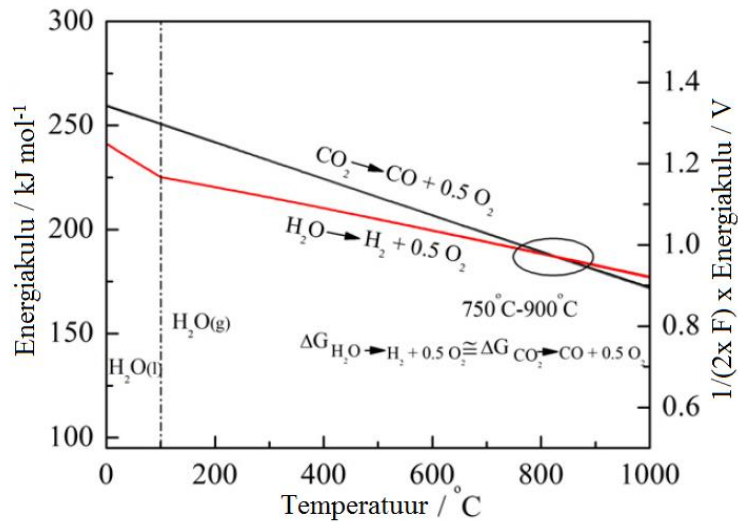
**Joonis 2.6.6a** Sünteetilise kütuse tootmise põhimõte kasutades soojusvahetusreaktorit koos CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O kõrgrõhu kooselektrolüüseriga.



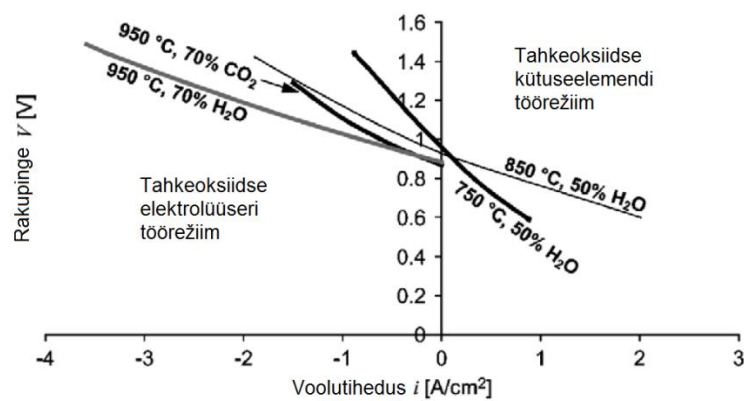
**Joonis 2.6.6b** Süsinik-neutraalsete kütuste tsüklite võrdlus. (a) Taastuv-/tuumaenergia (näidatud tuule- ja päikeseenergiana), (b) biomass, (c) fossiilkütused. (d) tuule- ja päikeseenergia abil toodetud vesiniku võrdlus tsükliga (a). Taastuvenergiat põhinevaid tsükleid (a, b ja d) loetakse materiaalselt suletuteks. Samas on fossiilkütustel põhinev tsükkel (b) endiselt süsiniku-neutraalne, kuna süsinik salvestub oksüdeeritud vormis.



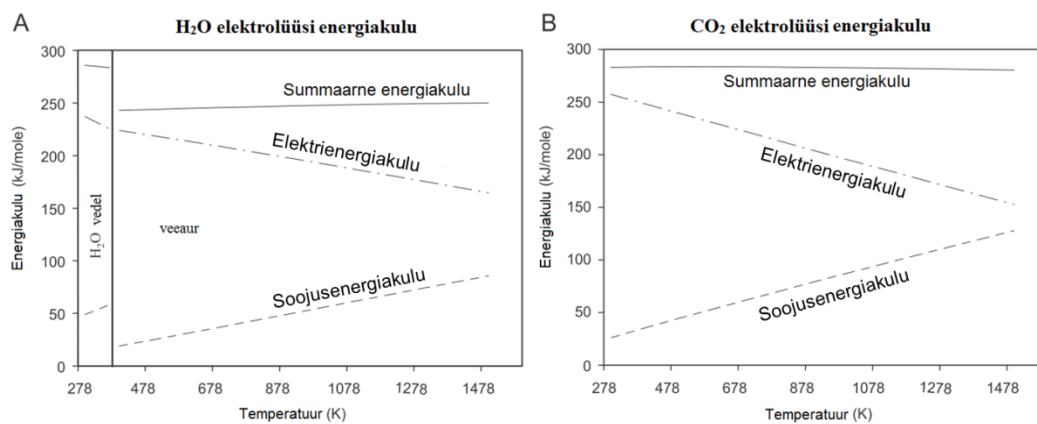
**Joonis 2.6.6c** CO<sub>2</sub> taaskasutatav kütuseringlus. (a) CO<sub>2</sub> taaskasutamise vähenevad CO<sub>2</sub> emissioonid kokkuvõttes ½ võrra (hõlmab tehast ja transporti), (b) suletud süsinikuringlus CO<sub>2</sub> õhust ärastamisega, mis hoiab ära CO<sub>2</sub> lisandumise atmosfääri. Need hinnangud ei arvesta energia tootmise, CO<sub>2</sub> ärastamise, materjalide, ehitamise jms emissioone. C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> tähistab süsivesinik-kütust.



**Joonis 2.6.7a** Elektrienergia kulu ( $\Delta G$ )  $H_2O$  ja  $CO_2$  elektrolüüsiks väljendatud temperatuuri kaudu.



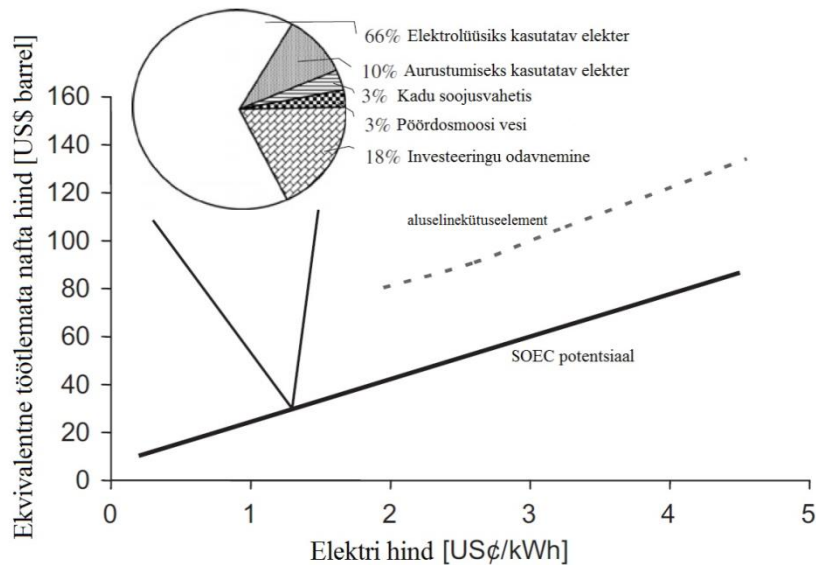
**Joonis 2.6.7b** Tahkeoksiidse süsteemi energia muundamise raku voolutihedus – pinge kõverad erinevate temperatuuride ja gaasi koostiste korral nii elektrolüüsi (negatiivsed voolud) kui kütuseelemendi (positiivsed voolud) režiimis.



**Joonis 2.6.7c** Veeauru ja  $CO_2$  elektrolüüsi termodünaamika. Temperatuuri tõustes muutuvad mõlemad protsessid endotermilisemaks.



Vesiniku elektrolüüsimisel tahkeoksiidsetes elektrolüüserites (SOEL) on teostatud ka väga ligilähedasi tasuvusarvutusi (Tabel 2.6.3), millest põhilised on SOEL tootmise otsesed ja kaudsed (koos investeeringutega tootmisseadmetesse) tootmiskulud. Tegelikult sõltub nii SOEL kui ka H<sub>2</sub> hind oluliselt sellest kui palju SOEL toodetakse.



**Joonis 2.6.8a** H<sub>2</sub> tootmishind väljendatuna toornafta hinna ekvivalendis vs elektri hind. Võrdluseks on toodud H<sub>2</sub> tootmine kasutades traditsioonilist aluselise keskkonnas töötavat elektrolüüsi. Sektordiagrammis on toodud tootmishinnad võttes arvesse eelnevalt toodud tabelit.

## Vesinik

Allikas: Vesi  
 Varud: Lõputud  
 Taastuv: Jah  
 Süsiniku jalajälg: Puudub  
 Kg hind: 1-1,8\$  
 Tootmistehase hind: 700-3500/bpd  
 1kg H<sub>2</sub> kütuseelemendiga auto sõiduulatus: 81miili  
 Täiendavad keskkonnamõjud: Ei

## Bensiin

Allikas: Toornafta  
 Varud: Piiratud  
 Taastuv: Ei  
 Süsiniku jalajälg: Jah  
 Galloni hind: 2-3\$  
 Tootmistehase hind: 1000-5000/bpd  
 1 galloni bensiini auto sõiduulatus: 18-31 miili  
 Täiendavad keskkonnamõjud: Jah

### Energia vajadus elektrolüüsil:

1kg H<sub>2</sub> → 32,9 kWh<sub>el</sub>/kg (normaalrõhu elektrolüüs)

1kg H<sub>2</sub> → 60 kWh<sub>el</sub>/kg (kõrgrõhu elektrolüüs)

Eeldusel, et piigiväline elekter maksab 0,03\$/kWh, siis:

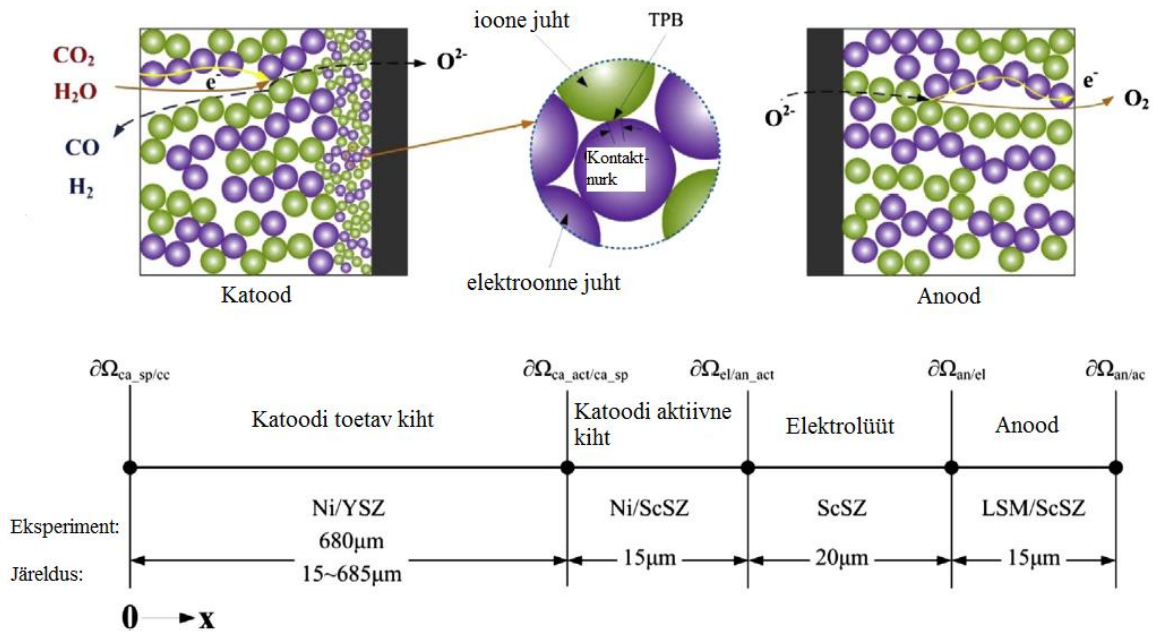
H<sub>2</sub> hind on 1-1,8\$/kg. Kui 0,06\$/kWh, siis 2-3,6 \$/kg ja see hind pole tegelikult üldsegi konkurentsivõimeline.

1 kg H<sub>2</sub> sisaldab sama palju energiat kui 1 gallon (3,785 liitrit) bensiini

**Joonis 2.6.8b** Vesiniku ja bensiini energia muundamise efektiivsuse võrdlus.



Joonisel 2.6.8a on toodud H<sub>2</sub> hinnavõrdlused, kui kasutada tabelis 2.6.3 toodud prognoositud maksumuse ja kasuteguriga SOEL ja traditsioonilist aluselise elektrolüüdiga elektrolüüserit [58]. Prognoosi kohaselt peaks toodetava H<sub>2</sub> hind olema ~2 korda madalam (20-25 kWh→1 kg H<sub>2</sub> tootmiseks) kui seni kasutusel olevate aluselise elektrolüüdiga elektrolüüserite korral (40-50 kWh→1 kg H<sub>2</sub>). Tahkeoksiid-elektrolüüserid H<sub>2</sub> tootmiseks on momendil intensiivses arendusjärgus olevad süsteemid, mille poorse struktuuri, elektrolüüdi kihi paksuse ja toetava katoodi optimeerimine on alles alanud (Joonis 2.6.9) [59].



**Joonis 2.6.9** CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O kooselektrolüüsi mudel struktuurid, arvutus domeenid ja piirid.

TÜKIs tegeletakse süstemaatilisel elektrolüüserite materjalide poorsuse ja keemilise koostise optimeerimisega. Lisaks traditsioonilistele Ni-ZrO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub> materjalidele (Tabel 2.6.4) tegeletakse ka La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> ja Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> jne (Tabel 2.6.5). Testitakse ka Ni-vabu katode, et vältida süsiniku sadenemist CO<sub>2</sub> redutseerumise staadiumis.

**Tabel 2.6.4** Ni-YSZ |ScSZ|LSM-ScSZ tahkeoksiid elektrolüüseri rakk:

- Massiülekanne on kiirust limiteeriv kui  $T \leq 750^\circ\text{C}$
- $\text{CH}_4$  moodustub kui kütus koosneb:  
28.6%  $\text{H}_2\text{O}$  + 14.3%  $\text{CO}_2$  + 57.1%  $\text{Ar}$   $\Delta E = 2.0 \text{ V}$
- $\text{CH}_4$  moodustub, kui  $\Delta E > 2.0 \text{ V}$  ja Ru nanoosakesi kasutada Ni-YSZ aktiveerimiseks
- $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$  on üks tõenäolisi reaktsiooniteid  $\text{CH}_4$  moodustumiseks:
- Katood(-)
  - 1)  $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \Delta E \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$
  - 2)  $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{O}^{2-}$
  - 3)  $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \xrightleftharpoons[\text{WGS}]{\text{RWGS}} \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ 
    - RWGS kui  $T \geq 810^\circ\text{C}$
    - Peamiselt WGS kui  $T < 810^\circ\text{C}$
- Anood(+)
- 1)  $2\text{O}^{2-} - 4\text{e}^- \rightarrow \Delta E \text{O}_2$
- Pöörd-vesigaasi tekkereaktsioon toimub Ni-katalüsaatoril

Wu, Li et al, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 11104-11109

**Tabel 2.6.5** TOEL ühikrakud, mis on TÜKIs valmistatud ja testitakse:

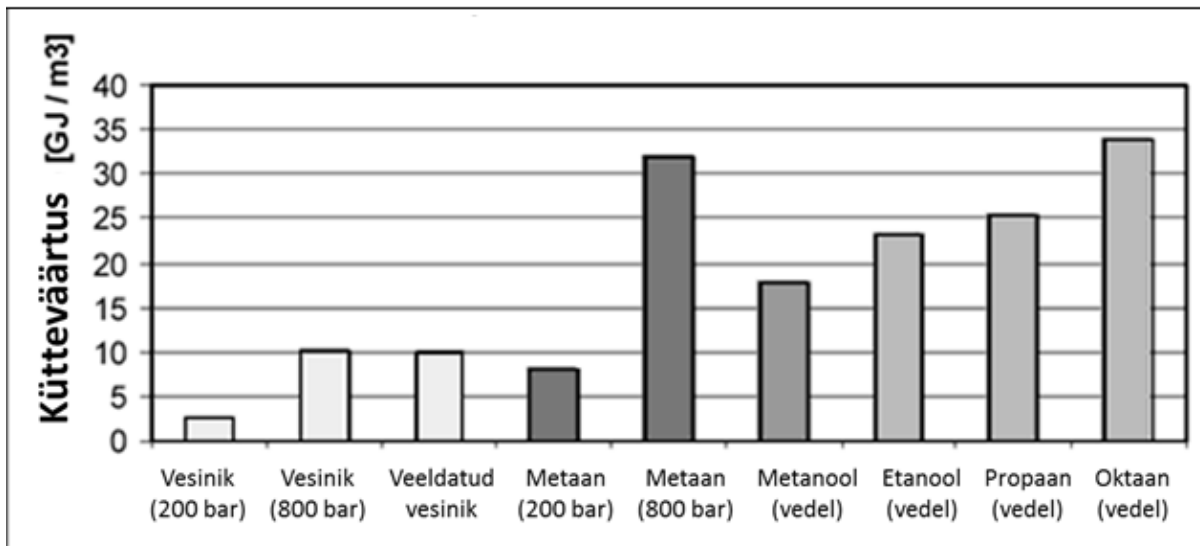
- Kasutatakse nii kandvat katoodi kui kandvaid elektrolüüte sisaldavaid ühikrakke.
- **Ni-Zr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>O<sub>2-δ</sub> (kandev katood) | Zr<sub>0.94</sub>Sc<sub>0.06</sub>O<sub>2-δ</sub> + Ce<sub>0.90</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> | Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (anood)**
- **Ni-Zr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>O<sub>2-δ</sub> | Zr<sub>0.94</sub>Sc<sub>0.06</sub>O<sub>2-δ</sub> (kandev elektrolüüt) + Ce<sub>0.90</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> | Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (anood)**
- **Ni-Zr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>O<sub>2-δ</sub> (kandev katood) + Ni-Ce<sub>0.90</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> + Ni-Zr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>O<sub>2-δ</sub> (aktiivkiht katood) | Zr<sub>0.94</sub>Sc<sub>0.06</sub>O<sub>2-δ</sub> + Ce<sub>0.90</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> | Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub>**

### Uuritakse ka Ni-vaba katoode:

- Kasutatakse poorse elektrolüüdi baasil ühikrakkude valmistamise meetodit.
- **La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> - Zr<sub>0.94</sub>Sc<sub>0.06</sub>O<sub>2-δ</sub> | Zr<sub>0.94</sub>Sc<sub>0.06</sub>O<sub>2-δ</sub> (kandev poorne elektrolüüt) | Zr<sub>0.94</sub>Sc<sub>0.06</sub>O<sub>2-δ</sub> - La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>FeO<sub>3-δ</sub>**

### 2.6.3 Vesiniku salvestusvõimalused

Kuna  $H_2$  on normaaltingimustel gaas, siis tema ruumalaline energiatihedus ( $1 \text{ dm}^3 = 0,01005 \text{ MJ}$  normaalrõhul) on väga madal. Sellepärast on vajalik  $H_2$  säilitamiseks tõsta  $H_2$  ruumalist energiatihedust ja säilitada teda rõhu all (Joonis 2.6.10a). Selleks on kasutusel vähemalt 4 erinevat meetodit (Joonis 2.6.10b).



Joonis 2.6.10a Erinevate kütuste ruumalised kütteväärtused

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

Joonis 2.6.10b Vesiniku säilitamise võimalused.

Kõige lihtsam on vesiniku kokkusurumise tehnoloogiline lahendus ( $4,5 \text{ MJ/dm}^3$  690 bar;  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Vesinikku on võimalik ka veeldada ( $8,491 \text{ MJ/dm}^3$ ) (Tabel 2.6.6). Lisaks on võimalik vesiniku säilitada kas füüsikaliste metallhüdriididena ( $\text{LaNiH}_6$ ,  $\text{MgH}_2$  jne) või siis hoopiski keemiliste ühenditena ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$  jne,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  jne) (Joonis 2.6.10c). Tehnoloogiliste seadmete orienteeruvad hinnad on toodud Tabelis 2.6.6, eeldusel, et neid süsteeme saab kasutada väga pikka aega.

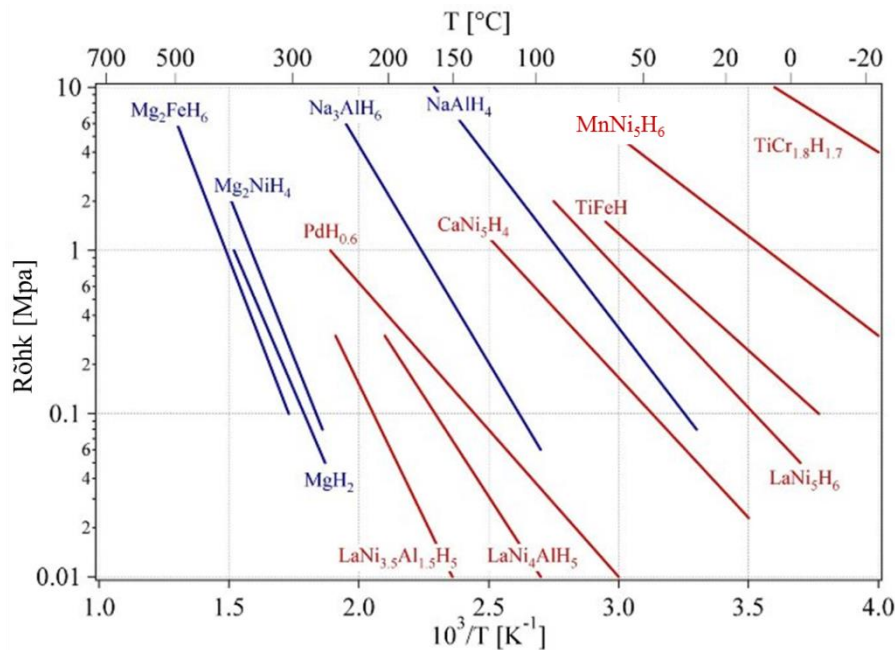
**Tabel 2.6.6** Vesiniku salvestamise tehnoloogiliste seadmete maksumused.

Salvestamise tüüp	$\text{H}_2$ salvestamise tehnoloogiliste seadmete hind $\$/\text{kWh}^*$
○ Maapealne rõhu all tsistern*	45
○ Süvaookeani gaasihoidla***	10
○ Vedela vesiniku hoidla***	2,5
○ Geoloogiline salvestamine (poorsed kivimid ja poorsed moodustised)	0,50
○ Kuiv-kaevandatud soola koopad	0,25
○ Lahus-kaevandatud soola koopad	0,05

\* kasutades  $20 \text{ kWh/kg H}_2$  (51% HHV efektiivsus)

\*\* kasutades  $\text{H}_2\text{A}$  komponentide mudelite hinnangulisi kulusid

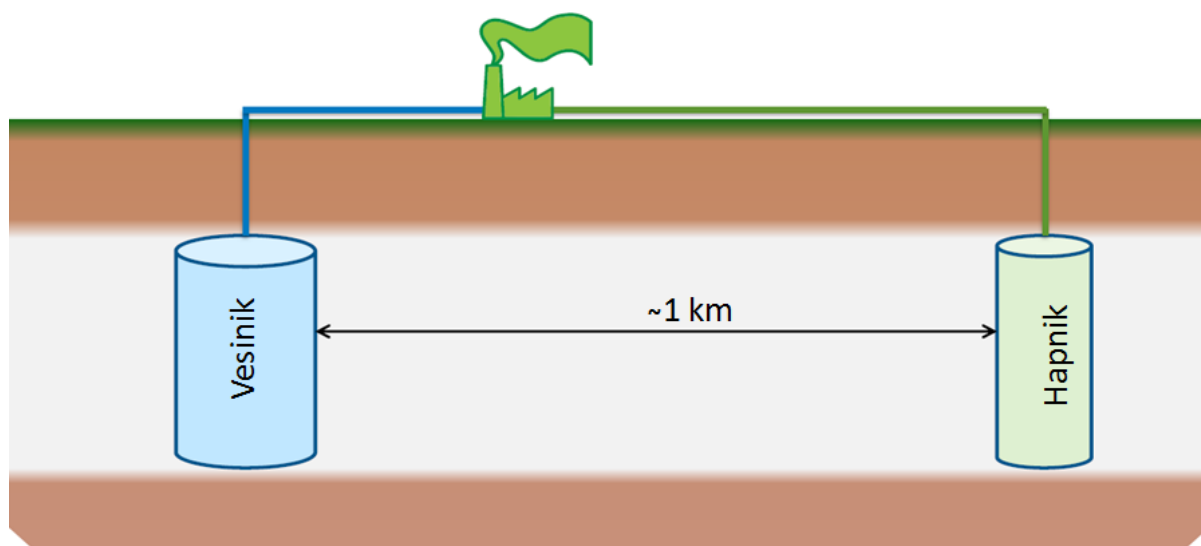
\*\*\* NREL kulude hinnang



**Joonis 2.6.10c** Van't Hoffi graafikud erinevate hüdriidide korral. Punasega on toodud nn. füüsikalised ja sinisega keemilised hüdriidid.

**Elektrit tootva jaama põhikomponendid:**

- Kõrgrõhu elektrolüüser (SOEL)
- Gaaside salvestamine: tühjades kaevandustes
- H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> turbiin

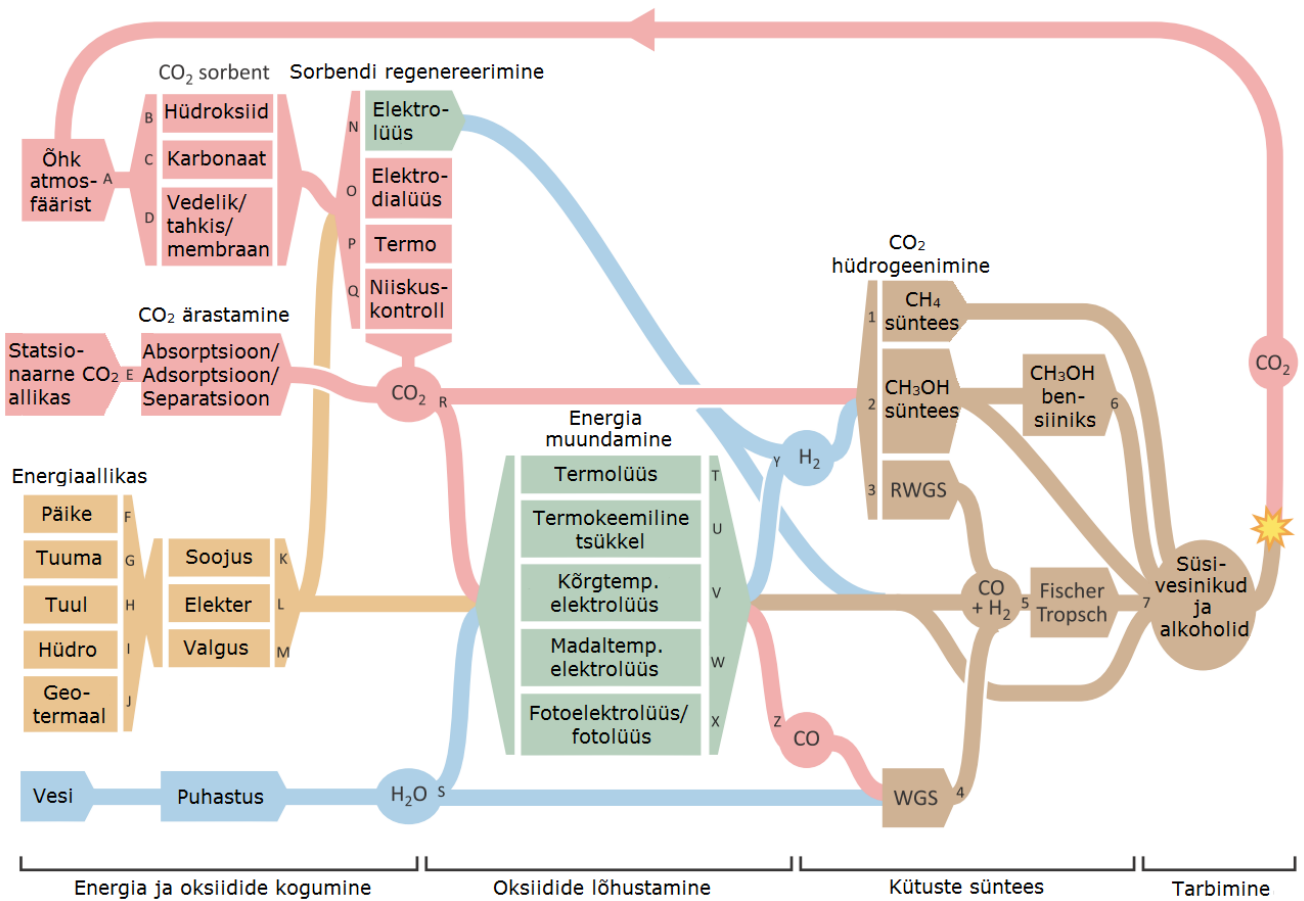


**Joonis 2.6.10d** H<sub>2</sub> ja O<sub>2</sub> salvestamine tühjades maa-alustes tühimikes (vanades soola kaevandustes).

Vesiniku kokkusurumise kulutuste vähendamiseks on katsetatud H<sub>2</sub> salvestamist ookeanides, kasutades selleks vee hüdrostaatilist rõhku (nn süvavee salvestus) (Tabel 2.6.6). Pumbates H<sub>2</sub> suurtesse vanadesse soolakaevandustesse (Joonis 2.6.10d) ja täiendavalt hermetiseeritud maa-alustesse karstlehtritesse (koobastes pole vaja teda eriti kokku suruda). Kui salvesti mass pole oluline, siis on H<sub>2</sub> võimalik salvestada füüsikaliste metallhüdriididena, mida on kerge lagundada väikese soojushulga lisamisel. Kui salvesti mass on oluline, siis võib kaaluda keemiliste metallhüdriidide (LiBH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub> jne) kasutamist (Joonis 2.6.10c).

#### 2.6.4 Kütuste tootmine Fischer-Tropsch'i ja teistel meetoditel

Sünteesgaasist on võimalik Fischer-Tropsch'i ja ka teistel meetoditel sünteesida CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH jne (Joonis 2.6.11) [60].



**Joonis 2.6.11** Veest ja CO<sub>2</sub>-st kütuste tootmise võimalikud teed. Fischer-Tropsch süntees hõlmab kõikvõimalikke katalüütilisi kütuste sünteesimise protsesse. WGS – (*water-gas shift*) vesi-gaasi reaktsioon, RWGS – (*reverse water-gas shift*) pöördvesi-gaasi reaktsioon.

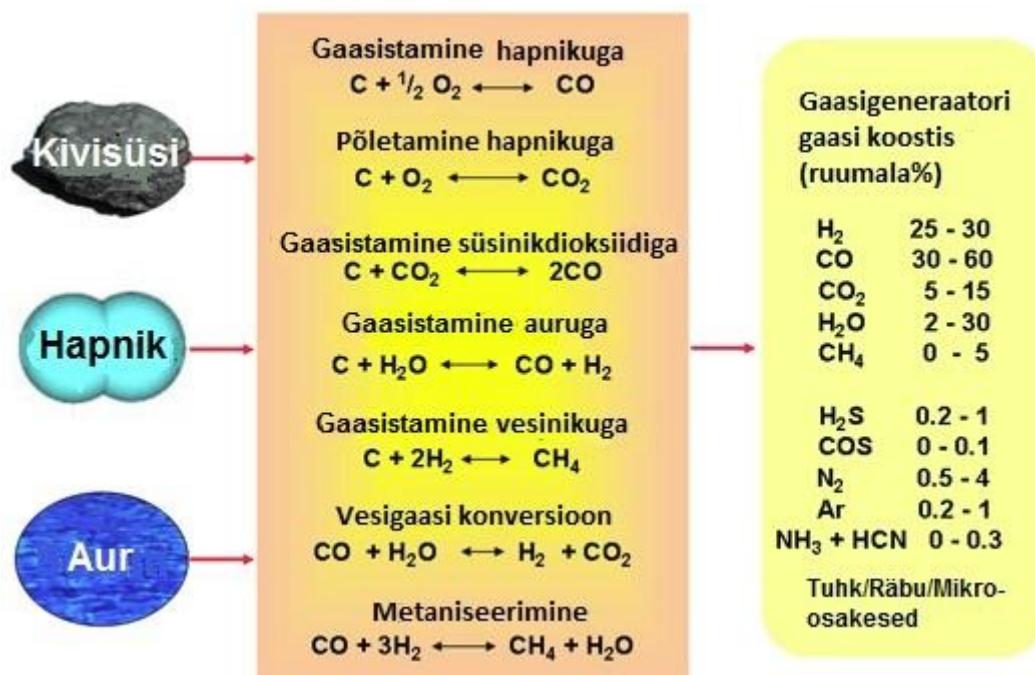
Fischer-Tropsch'i sünteesi (FTS) tehnoloogiad on määrava tähtsusega kasutamaks tuuleenergia ja päikeseenergia (PV ja soojus) süsteeme elektri ja ka soojuse ülekande liinides/trassides, kuna võimaldavad salvestada liigselt genereeritud elektri ja soojusenergiat kas siis gaasiliste või vedelate kütustena. Sünteesgaasi on lisaks võimalik toota ka kasutades erinevaid keemilisi reaktsioone, mis on toodud Tabelites 2.6.7 ja 2.6.8, kus on toodud mõnede vajalike katalüsaatorite pindalad ühe kg produkti tootmise kohta ja ka kuluv energia.

**Tabel 2.6.7** Gaasistamise reaktsioonid sünteesgaasi tootmiseks.

R#	Reaktsioonid	A (kg/m <sup>2</sup> -s)	E (J/kmol)
R1	H <sub>2</sub> O (v) söes → H <sub>2</sub> O (g) gaasis	0,05	1,08 x 10 <sup>4</sup>
R2	Lenduvad ühendid söes → lenduvad ühendid gaasis	0,05	2,6 x 10 <sup>4</sup>
R3	C(t) + ½O <sub>2</sub> → O	0,052	6,1 x 10 <sup>7</sup>
R4	C(t) + CO <sub>2</sub> → 2CO	0,0732	1,125 x 10 <sup>8</sup>
R5	C (t) + H <sub>2</sub> O → CO + H <sub>2</sub>	0,0782	1,15 x 10 <sup>8</sup>
R6	CO + ½O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub>	-	1,67 x 10 <sup>8</sup>
R7	CO + H <sub>2</sub> O (g) ↔ CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	-	8,38 x 10 <sup>7</sup>
R8	CH <sub>2,121</sub> O <sub>0,585</sub> → 0,585CO + 0,853H <sub>2</sub> + 0,069C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Eddy energia hajumine	
R9	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + 3O <sub>2</sub> → 5CO + 3H <sub>2</sub>	Eddy energia hajumine	
<b>Gaasistamise reaktsioonid</b>			
	C + ½ O <sub>2</sub> ↔ CO	(Gaasistamine hapnikuga)	
	C + CO <sub>2</sub> ↔ 2CO	(Gaasistamine süsinikdioksiidiga)	
	C + H <sub>2</sub> O ↔ CO + H <sub>2</sub>	(Gaasistamine auruga)	
	C + 2H <sub>2</sub> ↔ CH <sub>4</sub>	(Gaasistamine vesinikuga)	
	CO + H <sub>2</sub> O ↔ H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	(Vesigaasi konversiooni tekkereaktsioon)	
	S + H <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> S	(Väävel moodustab H <sub>2</sub> S-i (mitte SO <sub>x</sub> ))	

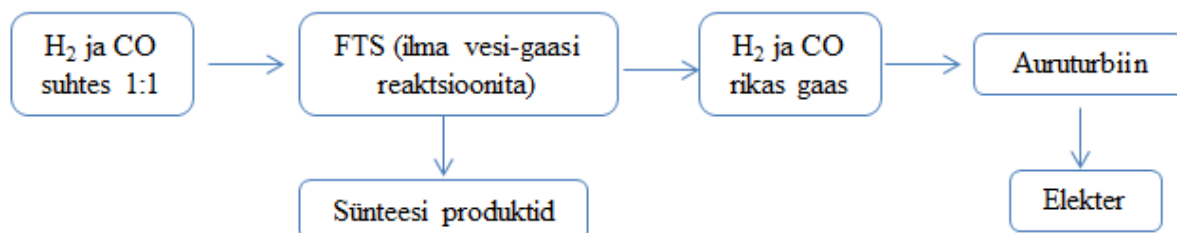


**Tabel 2.6.8** Sünteesgaasi tootmine ja moodustunud segu keemiline koostis.

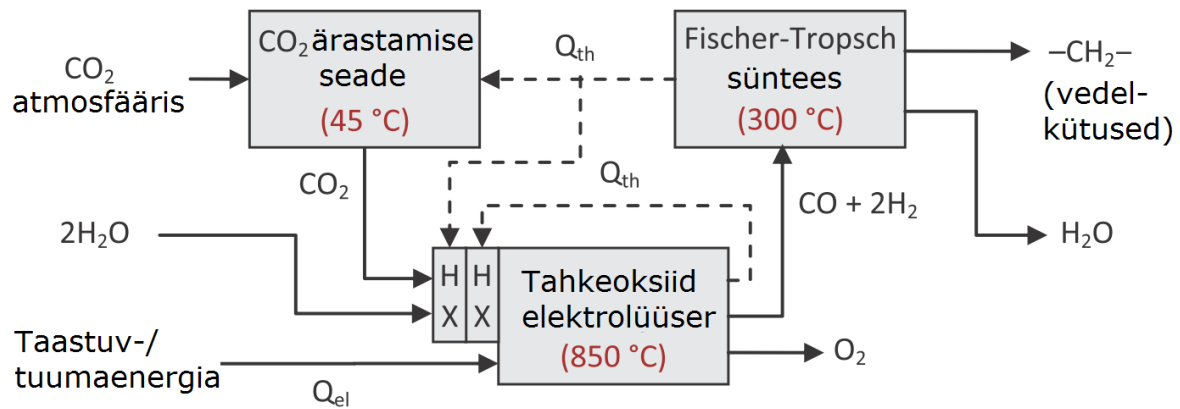


Lähteainetena on võimalik kasutada CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O kooselektrolüüsil toodetud sünteesgaasi (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O segu), aga samuti ka CH<sub>4</sub>, süsiniku (kivisütt), biomassi ja jäätmegaasienergiat kas gaasiliste (propaan, butaan) või vedelate kütuste sünteesimiseks [61].

Erinevalt biomassi (biomass → veeldatud kütuseks) reformimisest kütusteks on söe, loodusliku gaasi ja sünteesgaasi muundamine propaniks, butaaniks, metanooliks, etanooliks ja ka bensiiniks (kui selleks on vajadus) suhteliselt ökonoomsed protsessid. Sünteesgaasi konverteerimine süsivesinikeks (alkaanid C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> jne) eeldab C-C sideme moodustumist koos vastava hüdrogeenimisega katalüsaatoril ja sellele järgnevat süsivesiniku desorptsiooni heterogeense poorse katalüsaatori pinnalt. Üldjuhul võib antud protsessi kujutada üldise skeemiga:



Joonisel 2.6.12 on toodud detailsem skeem energia säilitamiseks kasutades selleks CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O kooselektrolüüsi. Tabelis 2.6.9 on antud orienteeruv hind CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O kooselektrolüüsi seadmete jaoks.



Etapp	Reaktsioon	Sisend				Väljund		
		$\eta_{HX}$	$Q_{el}$ (kJ)	$Q_{th}$ (kJ)	$T$ (°C)	$Q_{th}$ (kJ)	$T$ (°C)	Kütus
CO <sub>2</sub> õhust kogumine	CO <sub>2</sub> (atmosfäär) → CO <sub>2</sub> (kontsentreeritud)		50		45		45	
H <sub>2</sub> O magestamine	2 H <sub>2</sub> O (l, merevesi) → 2H <sub>2</sub> O (l, mage)		0.1		20		20	
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O eelsoojendus	CO <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O (l) → CO <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O (g)	93%		121	20		250	
Elektrolüüs <sup>a</sup>	2H <sub>2</sub> O (g) + CO <sub>2</sub> (g) → 2H <sub>2</sub> (g) + CO (g) + 1.5O <sub>2</sub> (g)	93%	838		250		50	
Süngaasi kompressor	(2H <sub>2</sub> + CO) (g, 1 bar) → (2H <sub>2</sub> + CO) (g, 20 bar)		30		50		300	
Fischer-Tropsch	2H <sub>2</sub> (g) + CO (g) → -CH <sub>2</sub> - (l) + H <sub>2</sub> O (l)				300	209	20	647
Lisaprotsessid			10					
Summa			928					647

<sup>a</sup> Elektrolüüser koosneb rakust, mis töötab 850 °C juures; küttekehast, mis võimaldab rakul töötada allpool termoneutraalset pinget; soojusvahetist, mis soojendab sisenevad gaasid 850 °C-ni ja jahutab väljuvad gaasid sisenevatest gaasidest madalamale temperatuurile ning jahutist, mis jahutab produktid 50 °C-ni ning kogub muundamata (elektrolüüsimata) vee.

**Joonis 2.6.12** Ärastatud CO<sub>2</sub>-st sünteeskütuste tootmise skeem. -CH<sub>2</sub>- tähistab süsivesinikku, milleks võib olla näiteks C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>. HX – soojusvaheti ning protsessi energiabilanss.  $Q_{el}$  elekter (kJ) mooli -CH<sub>2</sub>- kohta.  $Q_{th}$  soojus (kJ) mooli -CH<sub>2</sub>- kohta.  $\eta_{HX}$  soojusvahetuse efektiivsus soojusvahetites.

**Tabel 2.6.9** Hinnaprognosid CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O elektrolüüseriga vedelkütuste tootmiseks.

CO <sub>2</sub> kogumise hind	\$30/t CO <sub>2</sub> , millest CO <sub>2</sub> elekter 0,32 kWh/kg ja \$15/t CO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O hind	\$1/m <sup>3</sup>
Kütuse sünteesi hind	\$1.50/GJ bensiin (Fischer-Tropsch) või diisel (süngaas) <sup>a</sup>
Töötemperatuur	850 °C
Rakk	\$2000/m <sup>2</sup> <sup>b</sup>
Raku eluiga	5 aastat
Moodul	\$7000/m <sup>2</sup> <sup>b</sup>
Mooduli eluiga (va rakk)	20 aastat
Voolutihedus	-0.5 A/cm <sup>2</sup>
ASR (järjestikune takistus)	0.3 Ω cm <sup>2</sup>
Degradatsioonikiirus	0.006 mΩcm <sup>2</sup> /h
Hooldus- ja ülalpidamine	\$0,5/ GJ kütuse kohta <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Fischer-Tropschi (FT) meetodil diisli sünteesimine väidetakse olevat majanduslikult mõttekas kui toornafta hind on üle \$20-40 barreli kohta. FT bensiini tootmine on hinnalt sarnane diisli tootmisega, kuid kujutab endast keerukamat protsessi. Hind sisaldab maagaasi reformimist süngaasiks, mis tavaliselt moodustab 60 – 70% tehase investeerimis- ja ülalpidamiskuludest. Võttes nafta energeetiliseks ekvivalendiks 6.1 GJ/barrel, annab see \$1,5/GJ süngaasist toodetud kütuse kohta, mistõttu on tegu tagasihoidliku hinnanguga. Sarnaseid hinnanguid on koostatud ka metanooli kohta.

<sup>b</sup> Tootmis- ja investeerimiskulud suure-skaalalise masstootmise korral. Kuna raku eluiga on ülejäänud mooduli omast lühem, siis toimub rakkude välja vahetamine mitu korda süsteemi eluea jooksul.

<sup>c</sup> Käitus- ja hoolduskuld moodustavad ligi 10% alginvesteeringust, mis on sarnane maagaasist ja kivisüüsi vedelkütuseid tootvatele tehastele, kuid madalam kui suurte leeliseliste elektrolüüserite korral.

## Termodünaamika ja reaktsioonide stöhhiomeetria

Süsivesinike moodustumine CO-st ja H<sub>2</sub>-st on eksotermiline protsess



ning selleks, et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (propaan) moodustuks tuleb liigne soojus ära juhtida, et reaktsioon toimuks efektiivselt. Tegelikult on aga toimuvaid reaktsioone rohkem, mis tuleneb reaktsioonide keerukusest. Kõige lihtsamal juhul moodustub metaan (või pikema ahelaga alkaanid), aga lisaks võivad moodustuda ka eteen jt alkeenid.

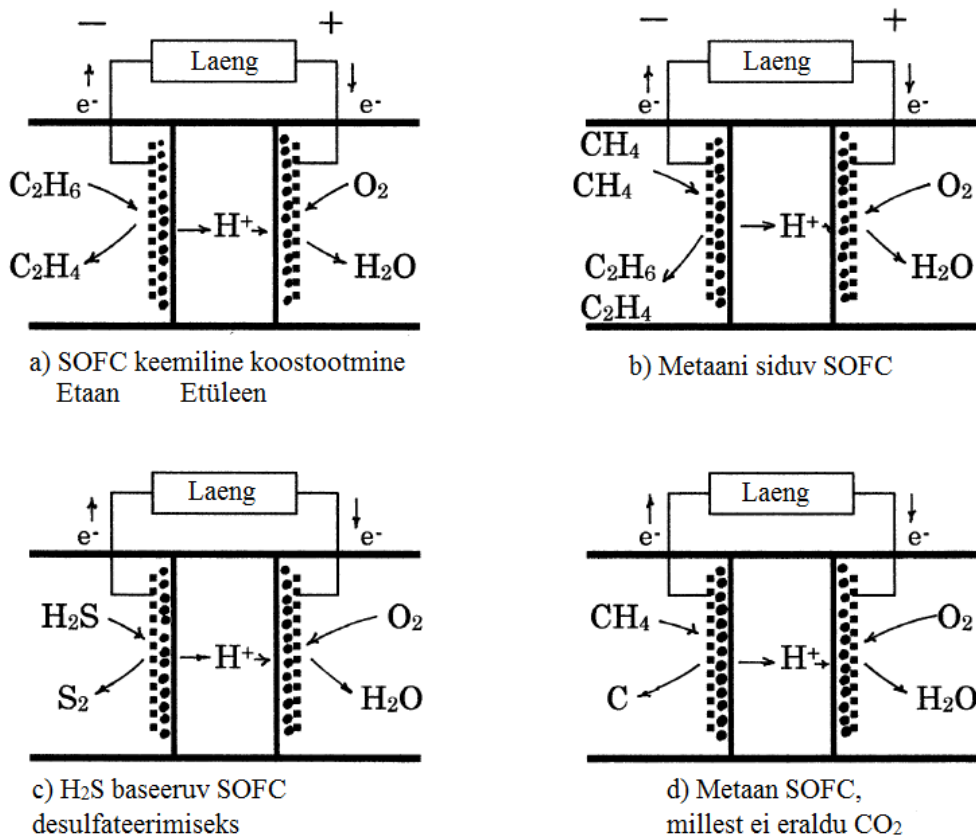
**Tabel 2.6.10** FTS sünteesiproduktid

<b>Põhilised reaktsioonid</b>	
1) Metaniseerimine	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
2) Alkaanide (parafiinide) moodustumine	$2n + \text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$
3) Alkeenide moodustumine	$2n\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$
4) Vesigaasi tekke reaktsioon	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
<b>Võimalikud kõrval reaktsioonid (mis annavad muuhulgas võimaluse toota vedelkütuseid)</b>	
5) Alkoholid süntees	$2n\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OH} + n\text{H}_2\text{O}$
6) Boudouard'i reaktsioon	$2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$
7) Katalüsaatori modifitseerimine	a) $\text{M}_x\text{O}_y + y\text{H}_2 \rightarrow y\text{H}_2\text{O} + x\text{M}$ b) $\text{M}_x\text{O}_y + y\text{CO} \rightarrow y\text{CO}_2 + x\text{M}$
8) Metallkarbiidi moodustumine (katalüsaatori blokeerimine)	$y\text{C} + x\text{M} \rightarrow \text{M}_x\text{C}_y$

Millises vahekorras tuleb CO ja H<sub>2</sub> katalüsaatoriga varustatud reaktsioonikoloni juhtida sõltub väga oluliselt katalüsaatori keemilisest koostisest. Koobaltil baseeruvad katalüsaatorid nõuavad H<sub>2</sub>/CO suhet 2:1. Raua baasil valmistatud katalüsaatorid on vesi-gaasi tekke reaktsiooni suhtes aktiivsed ja on rakendatavad kui H<sub>2</sub>/CO suhe on väiksem kui 2. Tulemus on väga tundlik süsteemi temperatuuri suhtes. Kui sünteesitemperatuur  $T \geq 350^\circ\text{C}$ , siis vesi-gaasi tekkereaktsioon tõstab saagist, kuna CO jäägid reageerivad H<sub>2</sub>O-ga andes CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>. Kuid Co baseeruva katalüsaatori korral on selle reaktsiooni kiirus väga väike. Kuna aga H<sub>2</sub>/CO suhe 2:1 annab parima alkaani saagise, siis Co on eelistatud katalüsaator kuna vesi-gaasi tekke reaktsioon pole soovitatav. Veel on kasutuses ZnFeO<sub>2</sub> (spinel) tüüpi katalüsaatorid, mida on aktiveeritud Zr (tsirkooniumi) promootoriga ja katalüüs toimub alkoholide moodustumiseni. Kui kasutada ZnFeO<sub>2</sub> (+Zr) süsteemi, siis erinevalt Fe-SiO<sub>2</sub> katalüsaatorist

ei toimu ulatuslikku CO<sub>2</sub> moodustumist vesi-gaasi tekke reaktsiooni kulgemise tõttu. CO<sub>2</sub> moodustumine on tegelikult kahjulik, sest viib osa CO süsteemist välja mittevajaliku keskkonda saastava CO<sub>2</sub> lisaproduktina.

Samuti on arendusjärgus erinevad haruldaste muldmetallide aktiveeritud oksiididel põhinevad sünteesireaktorid, milles on võimalik viia läbi uute kõrgema hinnaga keemiliste reagentide sünteesi ( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$ ), toota ülikallist nanopoorset või monokristallset süsinikku (või grafeeni) ( $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$ ) jne (Joonis 2.6.13) [61,62]. Samuti on võimalik biogaasist, puugaasist, ja teistest gaasidest eraldada H<sub>2</sub>S, mis on USAs kõige kõrgemini maksustatav (tonni kohta) saasteaine. Kaks viimati nimetatud arengusuunda on momendil fundamentaaluuringute ja väikeste katseseadmete konstrueerimise/testimise staadiumis ja seetõttu mingeid hinnangulisi hinnaprognose pole võimalik anda.



**Joonis 2.6.13** Prootonjuhtkeraamika sünteesireaktorites.

## 2.7 Kütuseelemendid ja nende rakendused energia (elekter+soojus) taastootmiseks

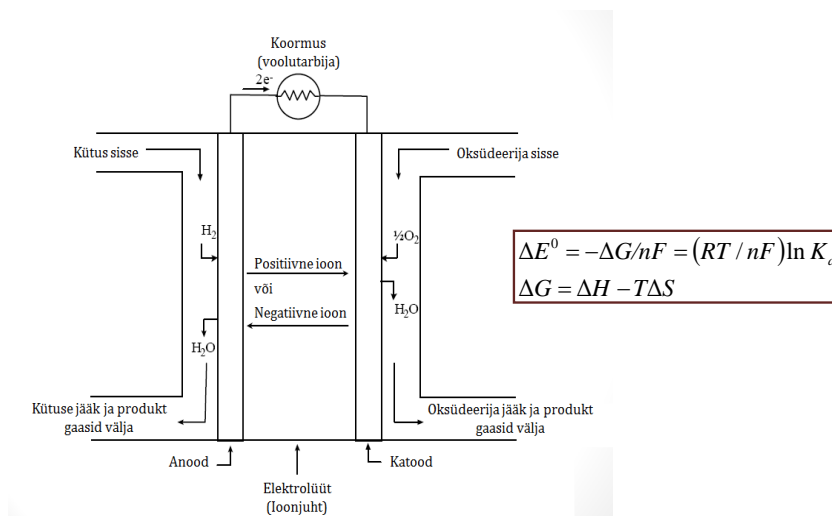
Kütuseelemendid (Joonis 2.7.1a) on kõrgefektiivsed keemilise energia muundamise seadmed, kus saadakse taasgenereerida elekter ja vabaneb ka soojus (Tabel 2.7.1).

**Tabel 2.7.1** Erinevate kütuseelementide võrdlus.

	Polümeerelektrolüüt kütuseelement	Fosforhappe kütuseelement	Sulakarbonaat kütuseelement	Tahkeoksiidne kütuseelement
	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolüüt	Nafion	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Ce <sub>1-x</sub> Gd <sub>x</sub> O <sub>2-δ</sub>
Töötemperatuur /°C	70-80	200	650-700	500...1000
Kütus	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S CH <sub>3</sub> OH, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , NH <sub>3</sub> , bensiin
Eeldatav efektiivsus (HHV) / %	30-40	35-42	45-60	45...90
Võimsus / kW	12.5	100	1000	10...2500
Efektiivsus / %	40	40	45	50...85

↑
↑
↑
↑

Madal temperatuur
Kõrge efektiivsus

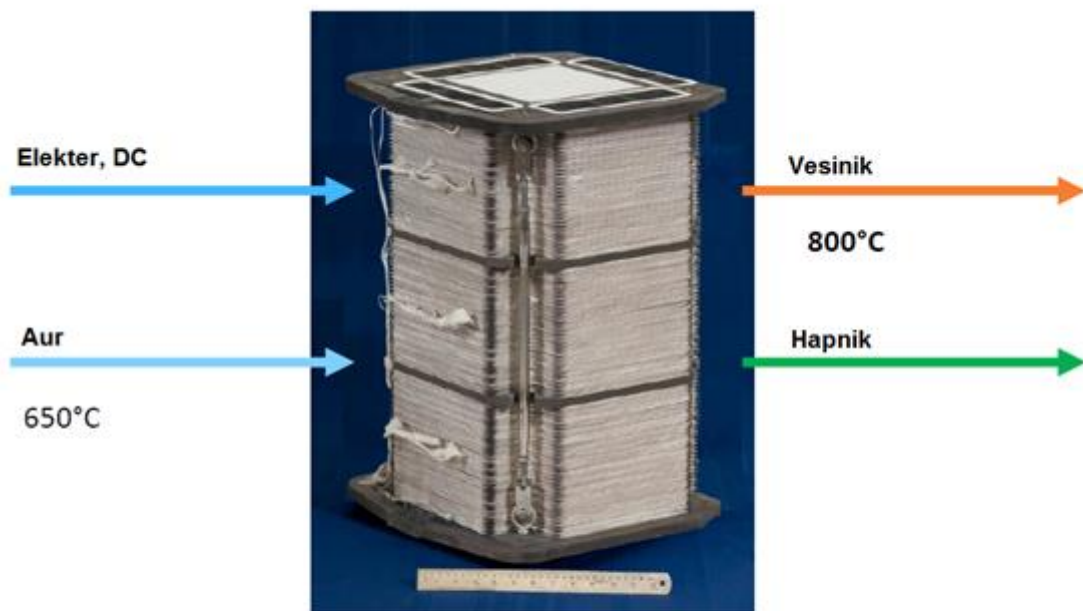


**Joonis 2.7.1a** Üldine kütuseelemendi skeem.





**Joonis 2.7.1b** Senini suurim 1,1 MW (Ballard) vesiniku kütuseelement Toyota peakorteris Californias



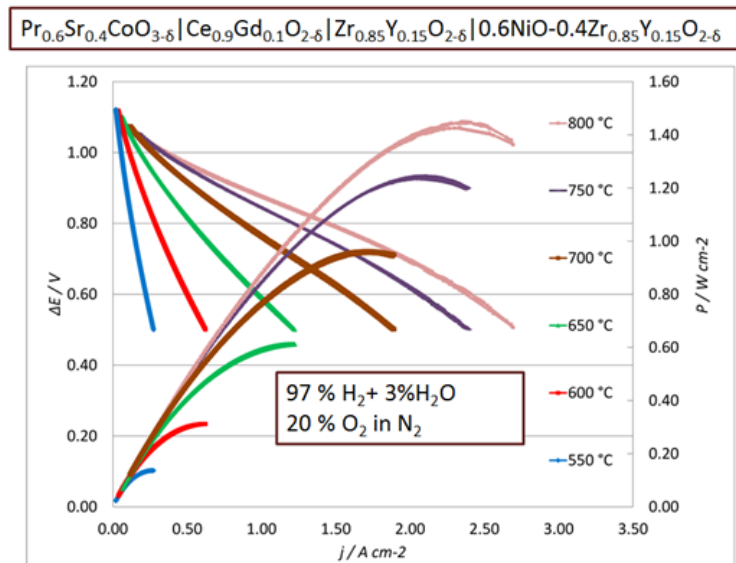
SOEL efektiivsus on väga suur tänu H-O sidemete termilisele nõrgenemisele.

<http://www.versa-power.com/>

**Joonis 2.7.1c** Tahkeoksiid elektrolüüseri (SOEL) näidis.

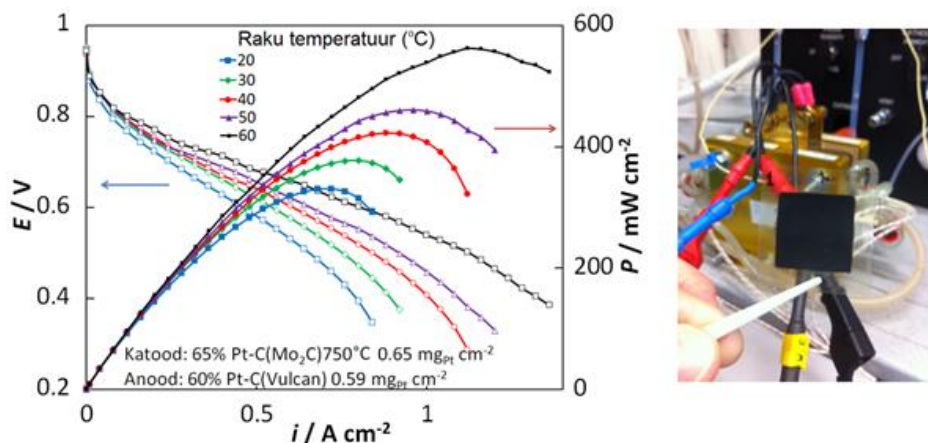
Kütuseelemendid võib jagada 5-6 põhitüübiks: polümeerelektrolüüt (PEM) kütuseelement (KE) (Joonis 2.7.1b), otsesed metanooli oksüdeerimise KE (OMKE), aluselise elektrolüüdiga kütuseelemendid (AEKE), fosforhappe elektrolüüdiga (PEKE), sulatatud karbonaatide elektrolüüdiga (SKKE) ja tahkoksiidsed TOKE-d (Tabel 2.7.1) [51-55,62-68]. Neist kõige kõrgema teoreetilise kasuteguriga (elekter+soojus) on TOKE-d (60-80%), genereerides ka kõige suuremat võimsust  $1\text{ cm}^2$  raku pinna kohta (Joonised 2.7.1c, 2.7.2 ja 2.7.3).

### Tartu Ülikoolis välja töötatud TOKE võimsuskarakteristikud eri temperatuuridel



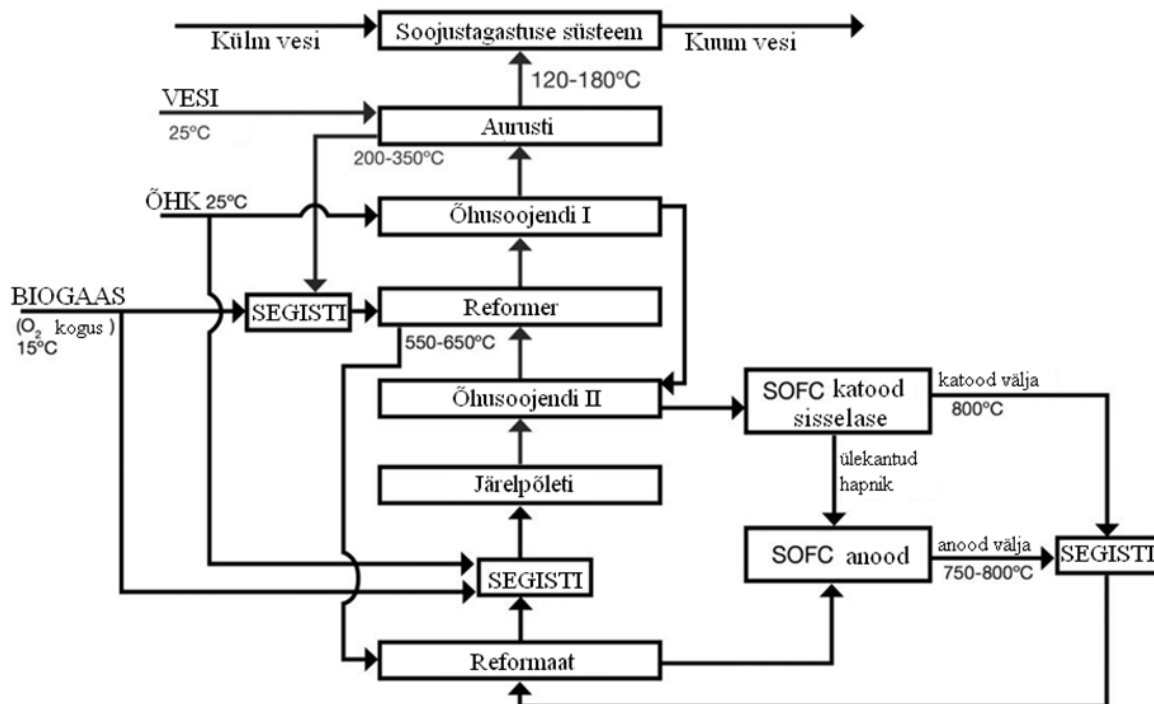
Joonis 2.7.2 TÜKIs väljatöötatud TOKE.

### Tartu Ülikoolis välja töötatud PEMKE võimsuskarakteristikud eri temperatuuridel

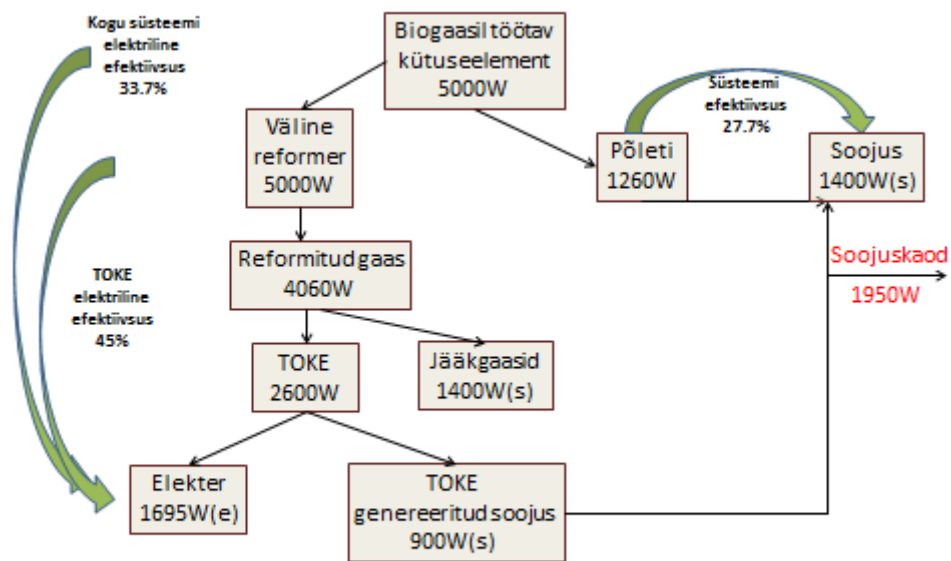


Joonis 2.7.3 PEMKE võimsuskarakteristikud eri temperatuuridel.

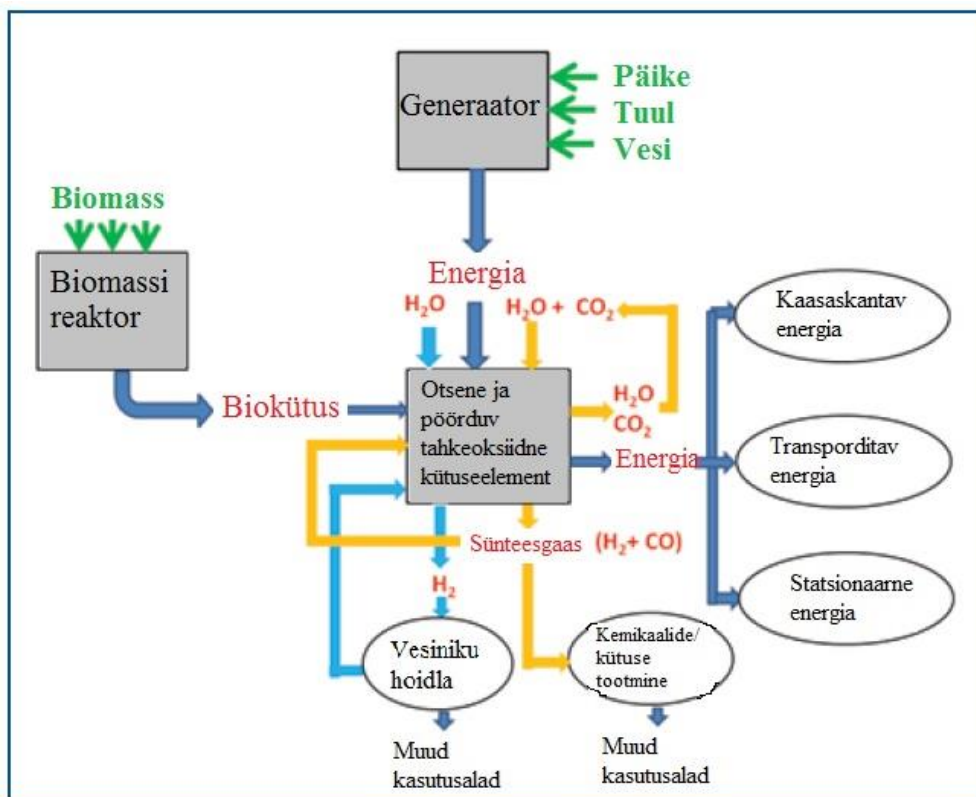
Momendil on kõige enam kasutuses PEMKE-d [51-53,64] (Tabel 2.7.1). TOKE väga suureks eeliseks on, et kõik vesinikku sisaldavad keemilised ühendid (alkaanid, alkeenid, alkoholid, estrid,  $\text{NH}_3$ , ammoniumühendid, biogaas, puugaas jne) ja ka  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  on kasutatavad keemilise energiaallikana (Tabel 2.7.1). TOKE ja SKKE korral võivad kütused sisaldada ka väikestes kogustes väävlit sisaldavaid ühendeid, mis PEMKE, AEKE ja PEKE korral on täiesti vastunäidustatud. Joonistel 2.7.4a ja 2.7.4b [65] on toodud tehnoloogilised skeemid ja protsesside soojusefektid ning kasutegurid, kui kütusena kasutada biogaasi. Teoreetiline analüüs näitab, et summaarne biokütuse keemilise energia muundamise kasutegur TOKE-s võib ulatuda 60%-ni (elekter+soojus koos). Tehakse väga intensiivseid katseid, et integreerida tahkeoksiidelektrolüüseri ja kütuseelemendi töörežiimid (Joonis 2.7.5) ühtsesse taastuvenergia tsüklisse [65]. Esialgsete saadud tulemuste põhjal pole kasuteguri mõttes head ning on vaja panustada väga palju tööd elektrodide poorse struktuuri disainile.



**Joonis 2.7.4a** Biogaasil töötava tahkeoksiid kütuseelemendil põhineva elektri ja soojuste koostöötamise kompleks koos süsteemis asetleidvate muundamiste kasuteguritega.



**Joonis 2.7.4b** Biogaasil töötava TOKE põhimõtteline süsteemi skeem, koos tänapäeva tehnoloogilisi võimalusi arvestavate efektiivsustega. (s) tähistab soojust.



**Joonis 2.7.5** Kombineeritud nn. pöörduvalt töötav tahkeksiidkütuseelemendi (RSOFC) ja CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O koosvalmistamise tehnoloogiline skeem.

PEMKE, OMKE ja PHKE sisaldavad Pt-metallide ja nende sulamitel (ka oksiididel) põhinevaid katalüsaatoreid, mis põhjustab nende kõrge maksumuse toodetud  $kW_{\text{elekter}}$  või  $kW_{\text{soojus}}$  kohta [66,67] (Tabel 2.7.2, 2.7.3 ja 2.7.4 ning Joonis 2.7.6 ja 2.7.7). Tabelis 2.7.2 on toodud erinevate tehnoloogiate elektri genereerimise efektiivsused ja hind.

**Tabel 2.7.2** Elektri genereerimise seadmed ja nende hind ning energia muundamise efektiivsus.

<b>Generaatori tüüp</b>	<b>Skaala MW</b>	<b>Hind \$/kW</b>	<b>Efektiivsus (HHV)</b>
Kombineeritud elektri genereerimise tsüklil (looduslikul gaasil) töötav jaam	50 - 550	\$ 550 - 720	51%
Hapniku põletamise kombineeritud tsükkel	50 - 550	\$ 550 – 720*	62%
PEM kütuseelement (PEMKE)	0,1 - 1,0	\$ 2500 - 5000	40%
TO kütuseelement(TOKE)	0,01 - TBD	\$ 4500	61%

Tegelikult senini on ainult PEM kütuseelementide korral näidatud võimalust  $H_2$  elektriks tehnoloogia rakendamist võrgutoetuseks.

\*Hapniku põletamise jaamal eeldatakse sama kW hinda, mis kombineeritud tsükliga jaamal (senini reaalsed andmed puuduvad). Hapniku põletamisel on mitmed lihtsustavad asjaolud erinevalt õhk-põletus kombineeritud tsükliga jaamast.

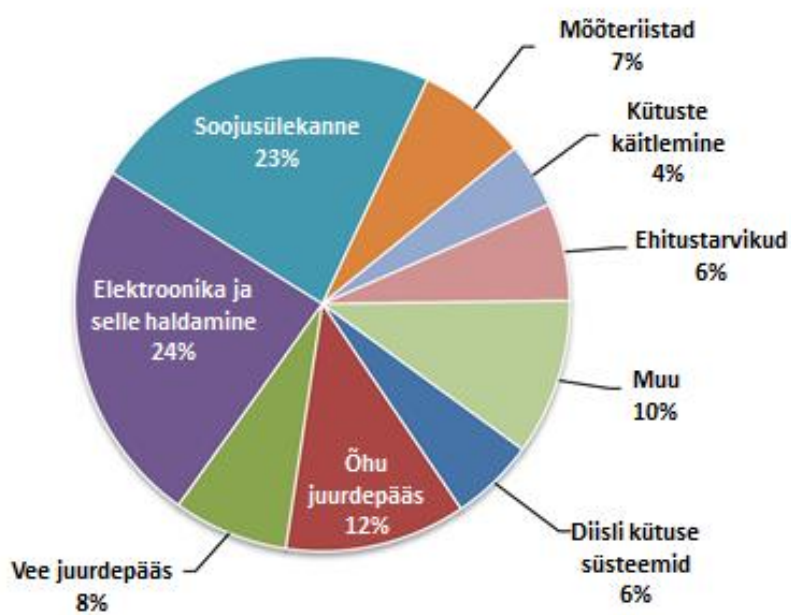
**Tabel 2.7.3** Tootmiskulud 5 kW TOKE süsteemi tootmisel.

Component Description	Annual Production of 5 kW APU Systems				
	1	100	1,000	10,000	50,000
Fuel Ball Valve	\$34	\$31	\$27	\$27	\$27
Fuel Pump	\$408	\$367	\$326	\$326	\$326
Fuel Flow Meter	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
Fuel Injector	\$126	\$113	\$101	\$101	\$101
Pressure Regulator	\$110	\$99	\$88	\$88	\$88
Water Pump	\$408	\$367	\$326	\$326	\$326
Water Flow Meter	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
Water Tank	\$53	\$48	\$42	\$42	\$42
Exhaust Condenser	\$410	\$410	\$369	\$328	\$328
Filter & Housing	\$313	\$215	\$166	\$134	\$134
Blower (Cathode Air)	\$508	\$462	\$406	\$406	\$406
Blower (Anode Air)	\$381	\$346	\$305	\$305	\$305
Flowmeter (Cathode Air)	\$160	\$144	\$128	\$128	\$128
Flowmeter (Anode Air)	\$160	\$144	\$128	\$128	\$128
Startup Bypass Valve	\$34	\$31	\$27	\$27	\$27
Reformer Air Preheater	\$411	\$411	\$370	\$329	\$329
Steam Generator	\$411	\$411	\$370	\$329	\$329
Superheater	\$411	\$411	\$370	\$329	\$329
Reformate Heater	\$411	\$411	\$370	\$329	\$329
Cathode Air Heater	\$411	\$411	\$370	\$329	\$329
Afterburner	\$512	\$467	\$417	\$416	\$416
DC/DC Converter (Power)	\$1,709	\$1,438	\$1,325	\$1,062	\$1,062
Fuel Cell ECU	\$800	\$500	\$300	\$175	\$175
System Controller	\$800	\$500	\$300	\$175	\$175
Bus Bar	\$32	\$17	\$16	\$14	\$14
Fuses	\$38	\$37	\$37	\$36	\$36
DC/DC Converter (Controls)	\$84	\$76	\$72	\$68	\$68
Connector Power	\$30	\$24	\$21	\$18	\$18
Contactors	\$100	\$72	\$64	\$60	\$60
Wiring & Connectors	\$249	\$237	\$216	\$194	\$194
Stack Anode Pressure Sensor	\$395	\$375	\$375	\$375	\$375
Temperature Sensors	\$125	\$95	\$55	\$40	\$40
Current Sensor	\$32	\$14	\$11	\$9	\$9
Voltage Sensor	\$55	\$50	\$43	\$39	\$39
H <sub>2</sub> S Sensor	\$243	\$243	\$219	\$210	\$210
Assorted Plumbing/Fittings	\$495	\$448	\$407	\$365	\$365
Assembly Hardware	\$30	\$28	\$26	\$23	\$23
Frame & Housing	\$219	\$209	\$190	\$171	\$171
Reformer	\$452	\$430	\$391	\$352	\$352
Desulfurizer	\$32	\$31	\$28	\$25	\$25
Additional Work Estimate	\$1,500	\$1,200	\$1,000	\$900	\$900
<b>Total Cost</b>	<b>\$13,092</b>	<b>\$11,323</b>	<b>\$9,802</b>	<b>\$8,738</b>	<b>\$8,738</b>

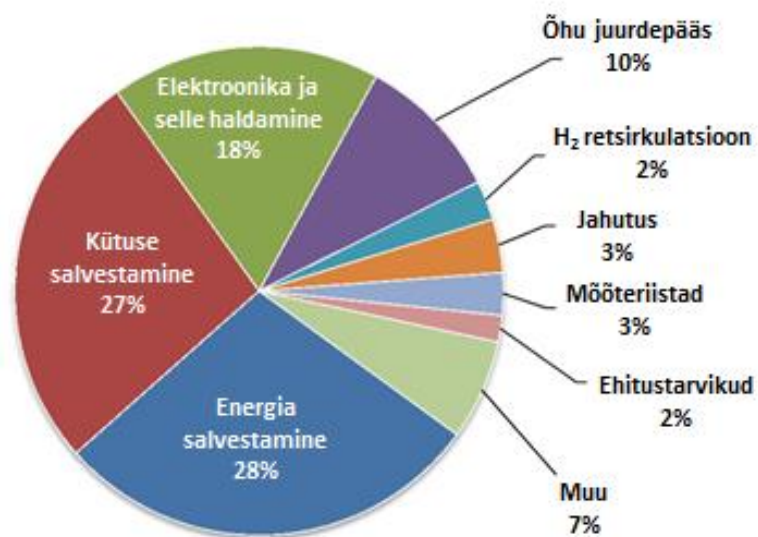


**Tabel 2.7.4** Tootmiskulud 10 kW PEM kütuseelemendi süsteemi tootmisel.

Component Description	Annual Production of 10 kW PEM Systems			
	(1)	(100)	(1,000)	(10,000)
Tank Fill Port	\$235	\$212	\$190	\$171
Hydrogen Tank	\$4,000	\$3,494	\$3,373	\$3,373
Tank Pressure Sensor	\$545	\$445	\$430	\$405
Tank Manual Valve	\$305	\$225	\$210	\$200
Hydrogen Regulator	\$1,500	\$1,400	\$1,200	\$1,000
Tank Solenoid Valve (Shutoff)	\$91	\$71	\$65	\$63
Stack Anode Pressure Sensor	\$395	\$375	\$375	\$375
Relief Valve	\$175	\$155	\$150	\$150
H2 Recirc Blower & Controller	\$1,875	\$1,595	\$469	\$431
Purge Valve	\$105	\$92	\$78	\$72
Filter & Housing (Cathode Air)	\$313	\$215	\$166	\$134
Blower (Cathode Air)	\$838	\$629	\$503	\$440
Humidifier	\$1,640	\$1,595	\$1,276	\$1,085
Flow meter (Cathode Air)	\$123	\$112	\$100	\$94
Pump (Coolant Water)	\$260	\$240	\$195	\$190
Radiator	\$850	\$625	\$500	\$425
Deionization Filter	\$82	\$63	\$54	\$43
DC/DC Converter (Power)	\$4,000	\$3,450	\$2,900	\$1,996
Battery	\$10,333	\$8,500	\$6,000	\$5,000
Fuel Cell Electronic Control Unit (ECU)	\$800	\$500	\$300	\$175
System Controller	\$800	\$500	\$300	\$175
Bus Bar	\$32	\$17	\$16	\$14
Fuses	\$38	\$37	\$37	\$36
DC/DC Converter (Controls)	\$84	\$76	\$72	\$68
Connector Power	\$30	\$24	\$21	\$18
Contactors	\$100	\$72	\$64	\$60
Temperature Sensors	\$125	\$95	\$55	\$40
Current Sensor	\$32	\$14	\$11	\$9
Voltage Sensor	\$55	\$50	\$43	\$39
H2 Sensor	\$176	\$132	\$106	\$97
Assorted Plumbing/Fittings	\$180	\$165	\$150	\$135
Wiring & Connectors	\$58	\$55	\$50	\$45
Assembly Hardware	\$35	\$33	\$30	\$27
Frame & Housing	\$219	\$209	\$190	\$171
Additional Work Estimate	\$2,200	\$1,800	\$1,400	\$1,100
<b>Total Cost</b>	<b>\$32,629</b>	<b>\$27,272</b>	<b>\$21,079</b>	<b>\$17,856</b>



Joonis 2.7.6 5kW TOKE (1000 tk/aastas) komponentide % maksumus.



Joonis 2.7.7 10kW PEM (1000 tk/aastas) komponentide % jaotus.

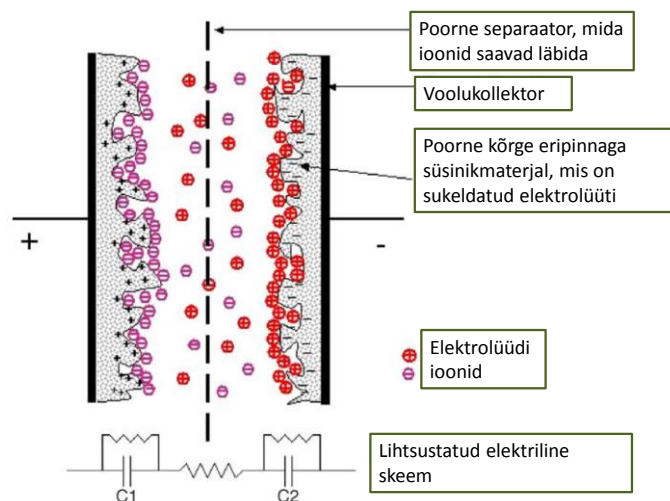
Väga palju tööd on tehtud d-metallide nanoklastritega aktiveeritud katalüsaatorite uurimiseks seonduvalt madaltemperatuursete kütuseelementide arendamiseks, et vältida Pt, Pt-metallide, Pt-metallide sulamite, Pt-d-metallide sulamite rakendamist katalüsaatoritena [64]. On kasutatud väga erinevaid sünteesimeetodeid Fe, Ni-Co, Fe-Co sulamite ja NiCoMn, NiFeMn kolmiksulamite, ka Fe=N; Co=N jne aktiivtsentrite sadestamiseks poorsetele süsinik- ja teistele kandjatele. Kahjuks on selgunud, et vaatamata ülikõrgele aktiivsusele testimise algfaasis on d-metallide katalüsaatoreid sisaldavate süsteemide degradeerumine 2-3 korda kiirem kui Pt-nanoklastritega aktiveeritud materjalidel ja seega on vaja oluliselt parandada nimetatud d-metallide nanoklastritega aktiveeritud katalüsaatorite ajalist stabiilsust. Seda probleemi uuritakse ka TÜKI-s. Põhimõtteliselt on neid materjale kahjuks võimatu kasutada PEM elektrolüüserites (Tabel 2.6.1), sest elektrolüüserite rakupotentsiaalid on veelgi kõrgemad kui PEMKE-des. Seega momendil pole väga hästi teoreetiliselt põhjendatud ideid, kuidas asendada Pt ja LaO<sub>2</sub> PEM elektrolüüserites ja seega vähendada PEM elektrolüüserite omahinda. Viimasel ajal on püütud sünteesida Pt-haruldane muldmetall katalüsaatoreid (Pt-Ce, Pt-Pr, Pt-La), mis samuti demonstreerivad ülikõrgeid aktiivsusi testimise algmomendil, kuid degradeeruvad väga kiiresti pikemaajalisel polariseerumisel töötingimustes. Seda probleemi uuritakse ka TÜKI-s.

## 2.8 Superkondensaatorid

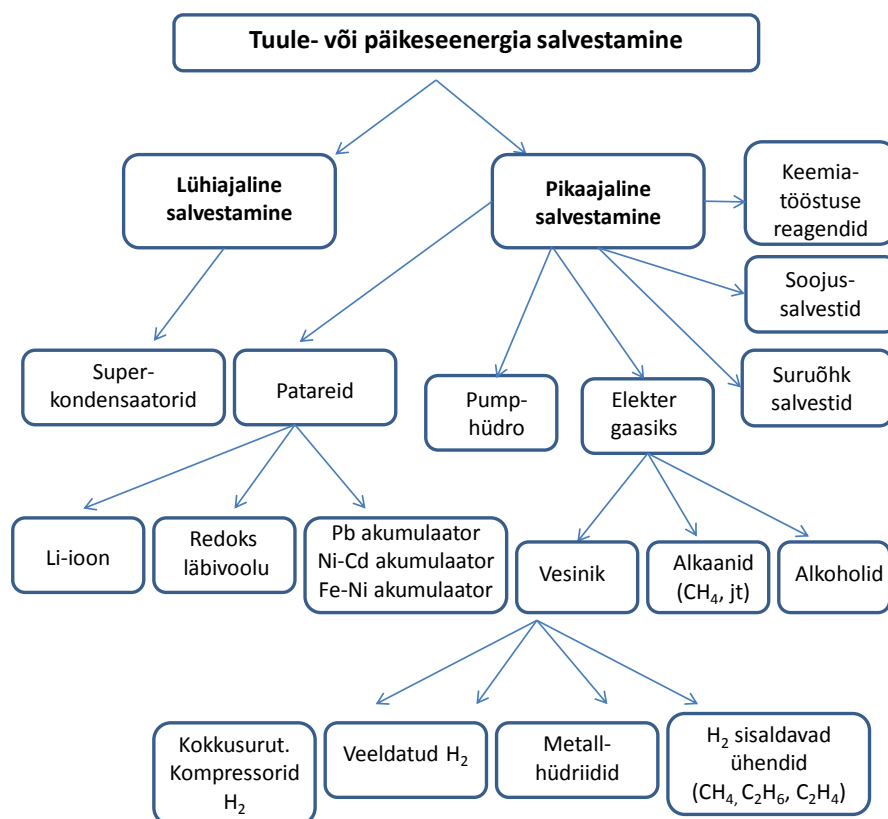
Kõige odavam otsene elektri salvestamismeetod põhineb elektrilise kaksikkihi superkondensaatoritel (EKKK) [68] (Tabel 2.8.1, Joonis 2.8.1), kus elekter salvestatakse adsorbeeritud ionidena (laengutena) ülisuure eripinnaga (1000-2200 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) süsinik (enamasti) elektroodidesse. EKKK-de, mille elektriline kasutegur on ≥95-98%, väga suureks eeliseks on võimalus neid kasutada väga lühiajaliste (sekundid – kümned minutid) koormuspiikide silumiseks (Joonis 2.8.2). Kahjuks on aga superkondensaatorite energiatihedused (energia mahtuvused) väikesed (Joonis 2.8.3 ja Tabel 2.6.1.) ja nad ei sobi pikaajaseks elektrienergia salvestamiseks [68-70]. Momendil käib väga intensiivne fundamentaalteaduslik töö töötamaks välja kõrgema energiatihedusega hübriidsuperkondensaatoreid, näiteks Li-ioon hübriid superkondensaatoreid (Joonis 2.8.4) [70], kuid selle tegevusega me paratamatult vähendame superkondensaatori elektrilist kasutegurit (80-90-95% (max)), kuna püüame kasutada elektrienergia salvestamiseks ülikiireid Faradi protsesse, mis pole kunagi täiesti pöörduvad [69].

**Tabel 2.8.1** Rahvusvaheliste tootjate poolt välja töötatud statsionaarsed ESS-id ja transpordivahenditel kasutatavad EKKK-d [68].

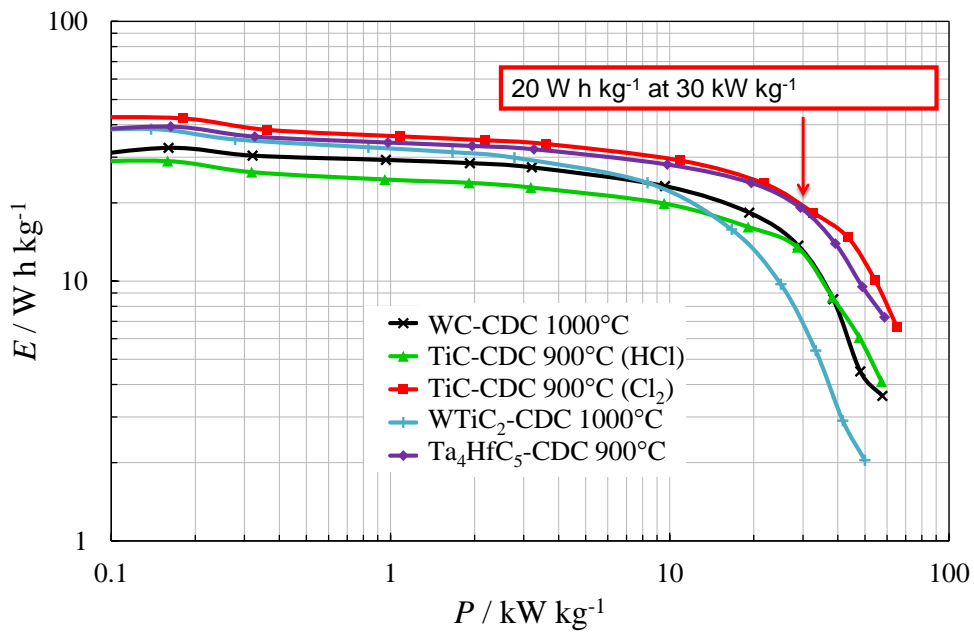
Tootemargi nimetus	Tootja	ESS	Rakendus linnade raudteedel
Sitras <sup>®</sup> SES	Siemens	EKKK	- Madridi metroo, kasutusel alates 2003 - Kölni ühistranspordi võrgustik, kasutusel alates 2003 - Pekingi metroo, kasutusel alates 2007 - Toronto raudteetransiit, kasutusel alates 2011
EnerGstor <sup>T</sup> <sub>M</sub>	Bombardier	EKKK	- Elektrisüsteemi integreerimine lennukis
NeoGreen <sup>®</sup> Power	Adeneo (Adetel Group)	EKKK	- Lyoni elektritramm, pilootprojekt 2011.aastal
-	Woojin Industrial Systems	EKKK	- Gyengsani kergraudtee süsteem, pilootprojekt aastal 2008 ja 2009
Envistore <sup>TM</sup>	Envitech Energy (ABB group)	EKKK	- Varssavi metroo, tuleb rakendamisele - Philadelphia transiidi süsteem, pilootprojekt 2012.aastal (põhiliselt patareid põhine)
Capapost	Meiden	EKKK	- Hong Kongi metroo, tarnimisel
Powerbridae	Piller Power Systems	Hooratas	- Hannoveri metroo, pilootprojekt 2004.aastal - Rennes metroo, pilootprojekt 2010.aastal
GTR System	Kinetic Traction Systems	Hooratas	- Londoni metroo, pilootprojekt 2000.aastal - New Yorki transiidi süsteem, pilootprojekt 2002.aastal - Lyoni metroo, pilootprojekt 2003.-2004.aastal
Regen <sup>®</sup> system	Vycon	Hooratas	- Los Angelese metroo, tarnimisel
Gigacell <sup>®</sup> BPS	Kawasaki	NiMH	- New Yorki transiidi võrgustik, pilootprojekt 2010.aastal
B-CHOP	Hitachi	Li-ioon	- Kobe transiidi süsteem, pilootprojekt 2005.aastal ja regulaarselt kasutusel alates 2007. - Macau metroosüsteem, tarnimisel
Intensium Max	Saft	Li-ioon	-Philadelphia transiidi süsteem, pilootprojekt 2012.aastal



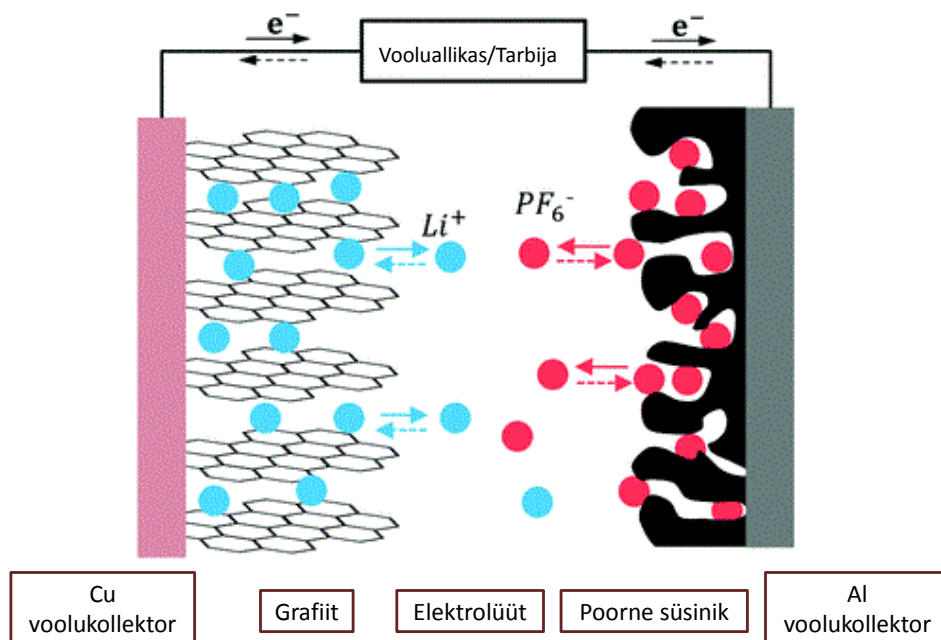
**Joonis 2.8.1** Põhimõtteline skeem superkondensaatori komponentidest



**Joonis 2.8.2** Tuule- või päikeseenergia salvestamine kasutades superkondensaatoreid ja patareisid.



**Joonis 2.8.3** TÜKIs valmistatud erinevate elektroodimaterjalidega superkondensaatorite Ragone graafikud.



**Joonis 2.8.4** Li-ioon hübrid superkondensaator.



Selleks, et suurendada EKKK energiamahuvusi, üritatakse väljatöötada ja rakendada nn läbivoolu kondensaatoreid, kus laetud süsiniku osakesed kogutakse eraldiseisvatesse kogumisanumatesse ja elektrivoolu taasgenereerimiseks nad pumbatakse tagasi elektroodidega varustatud osasse.

Suurimaid senini toodetud EKKK-sid kasutatakse elektrirongides, trammides, metroodes, autodes, tõstemasinates, laeva lossimise kraanades, ekskavaatorites (Tabel 2.8.1) mehhaanilise pidurdusenergia (või ka vabaneva potentsiaalse energia) salvestamiseks elektrilaengutena (adsorbeerunud ioonidena EKKK-s) (Joonis 2.8.2). Selles tabelis 2.8.1. on toodud võrdlusena ka näited hoorataste ja Li-ioon ning Ni-metallhüdriid patareide kasutamisest transpordisüsteemides.

Komplekteerimisel on ülisuured EKKK elektrienergia salvestamise pargid tuuleelektrijaamade ja PV väljade juurde (suurim Jaapanis 10 MVA).

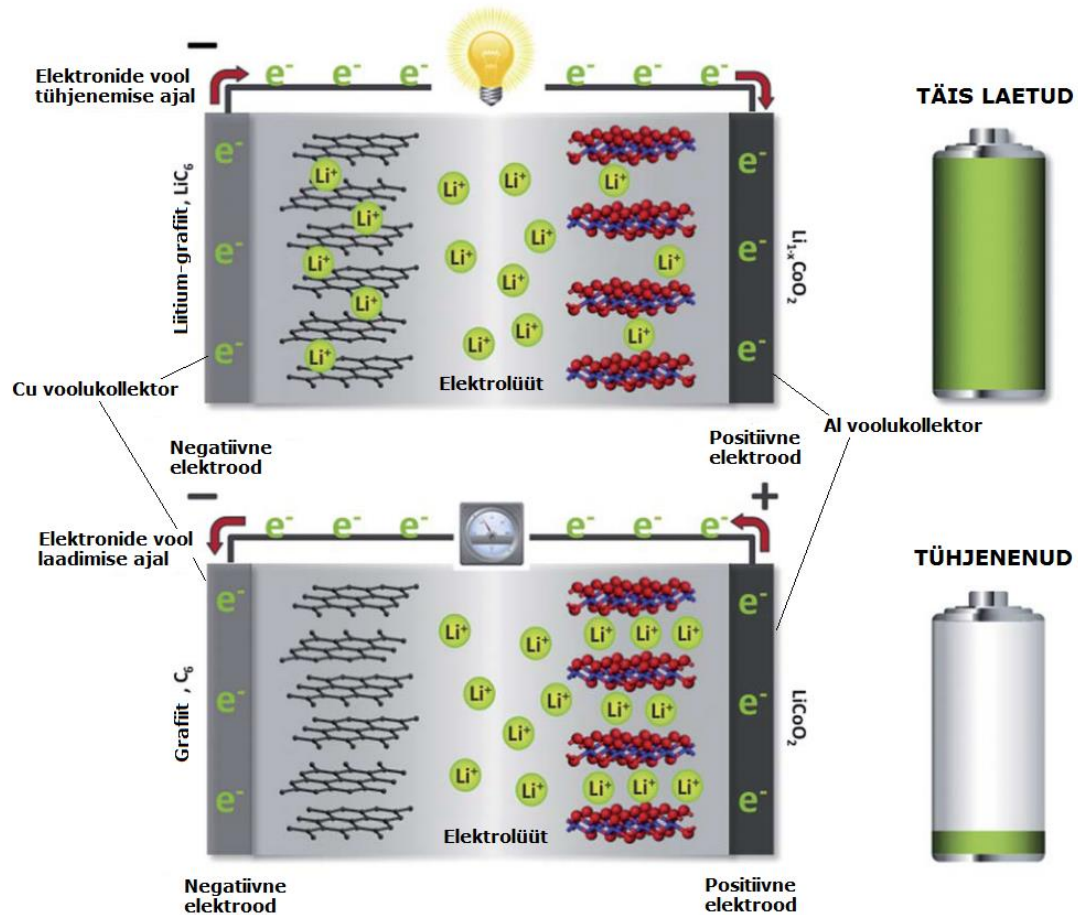
Superkondensaatorite kasutamise ja nende orienteeruv tehnoloogiline maksumus on toodud tabelis 2.6.1.

EKKK-de väga suureks eeliseks on lähtematerjalide (süsinik) ja elektrolüütide ning soolade ( $H_2O$ ,  $NaSO_4$ ,  $H_2SO_4$ ) ülisuur levik (Joonis 1.4) ja ka suhteline odavus, mis võimaldab konstrueerida ülisuuri salvesteid.

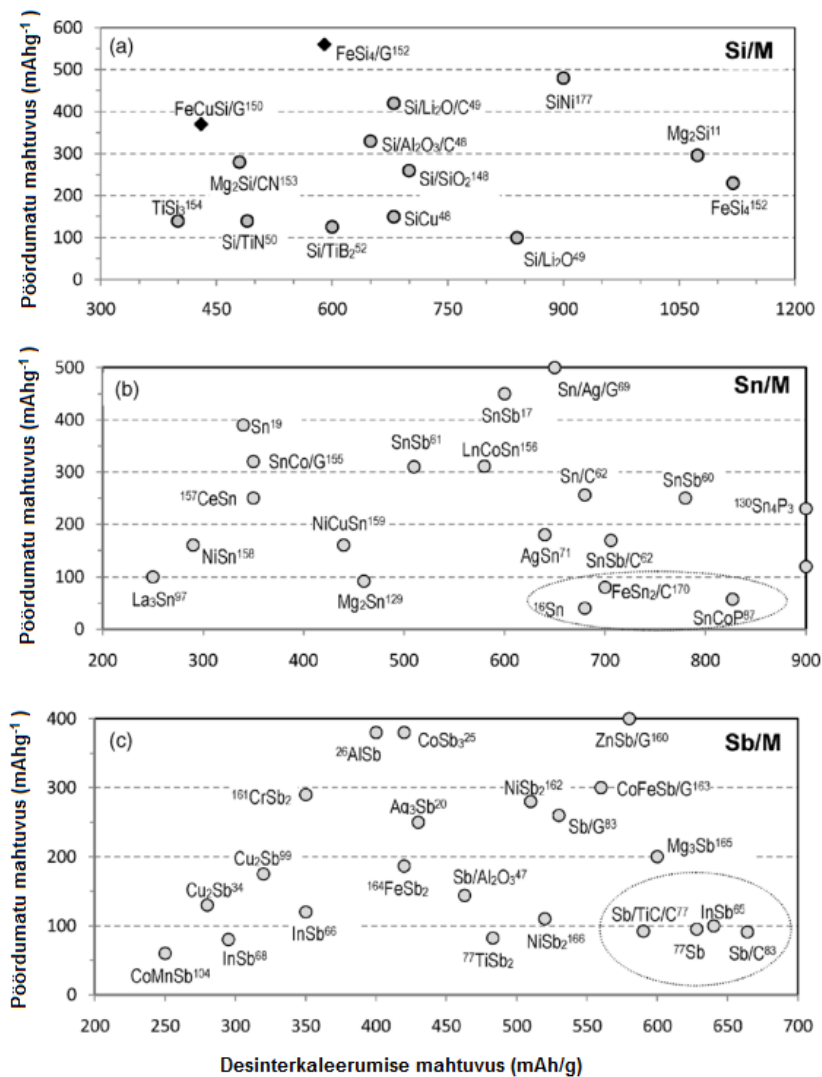
## 2.9 Li-ioon patareid

Momendil arendatakse ja analüüsitakse samuti Li-ioon patareide [71] (Joonis 2.9.1) ulatuslikuma kasutamise võimalusi suuremahulistes salvestussüsteemides (Joonis 2.8.2), kuid arvestades Li väikest levikut (0,06% Maakoore massist) on selle väga massiline kasutamine tõenäoliselt võimatu (Joonis 1.4), kuna Li läheb vaja portatiivsetes seadmetes (sülearvutid, mobiiltelefonid, jne.) elektrienergia allikana ja autode elektrisalvestites. Kuna nõudlus kasvab, siis kasvab ka hind ning seega tekib ka probleem salvestussüsteemi tasuvusega. Samuti on probleeme ka Co, Ni ja Mn tehnoloogiliste varudega, mida on vaja positiivselt laetud elektroodide valmistamiseks. Kuna  $LiCoO_2$  on väga kallis elektroodimaterjal, siis on kasutusel  $LiFePO_4$ ,  $LiNiFePO_4$ ,  $LiNiFeCoPO_4$  jt elektroodimaterjalid. Samuti uuritakse nn sulamite (Joonis 2.9.2 ja 2.9.3) kasutamist anoodidena [72], et tõsta Li-ioon patareide elektrimahtuvusi. Samuti tegeletakse negatiivselt laetud elektroodi elektrilise mahuvuse (väljendatud laenguhulgana) parandamisega [73] (Joonis 2.9.3). Töötatakse välja ka Li-ioon

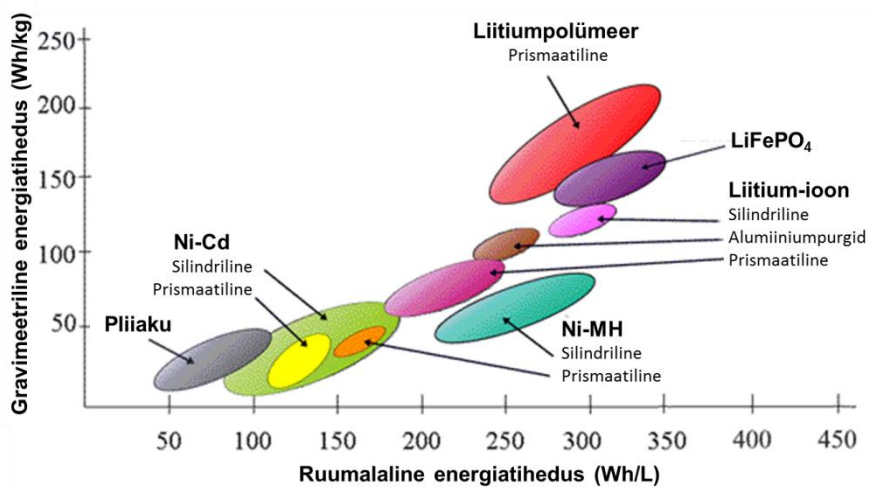
hübriid superkondensaatoreid, kus püütakse ühendada nii Li-ioon patarei kõrge energiatiheduse kui ka superkondensaatori kõrge võimsustihedusega elektroodid.



**Joonis 2.9.1** Li-ioon patarei tööpõhimõtte grafiit| $\text{LiCoO}_2$  elemendi näitel. Patarei tühjakslaadimisel difundeeruvad Li-ioonid grafiidi kihtide vahelt lahusesse ja sealt tagasi  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  kihtide vahele. Patarei täislaadimisel toimub vastupidine protsess.



**Joonis 2.9.2** Esimese tsükli mittepöörduv mahtuvus vs desinterkaleerimise mahtuvus a) Si baasil, b) Sn baasil ja c) Sb baasil anood.



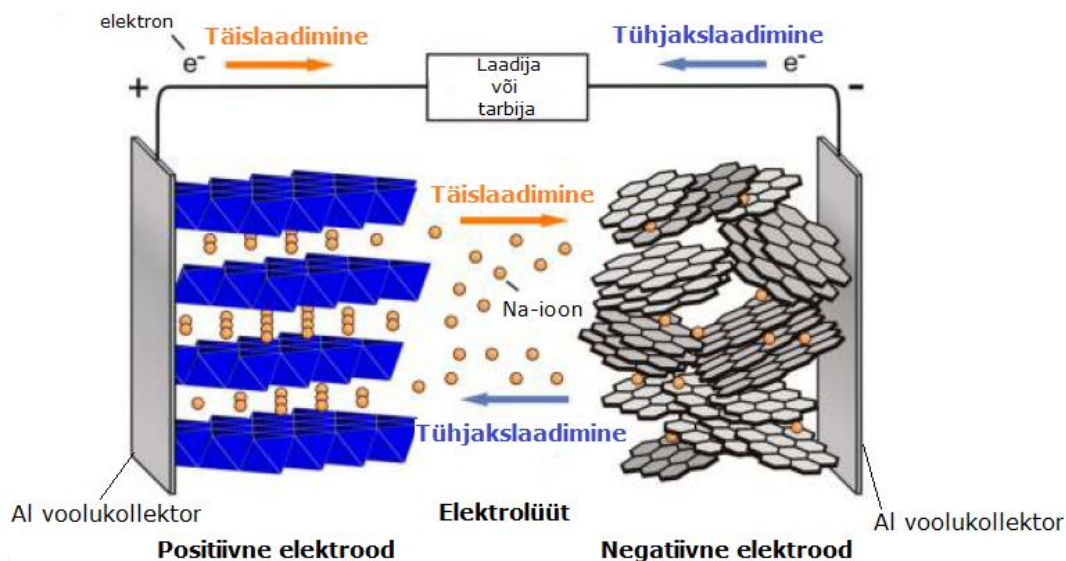
**Joonis 2.9.3** Li-ioon patareide uute modifikatsioonide ja teiste patareide Ragone'i sõltuvused.

Väga perspektiivne oleks ka Li-õhk patarei kasutamine, kuid momendil ei ole olemas tehnoloogilisi odavaid lahendusi Li-õhk patareide valmistamiseks, kuna Li kardab nii CO<sub>2</sub> (moodustub LiCO<sub>3</sub>) kui ka H<sub>2</sub>S, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> ja teiste elektrokeemiliselt aktiivsete gaaside aure.

## 2.10 Na-ioon patarei

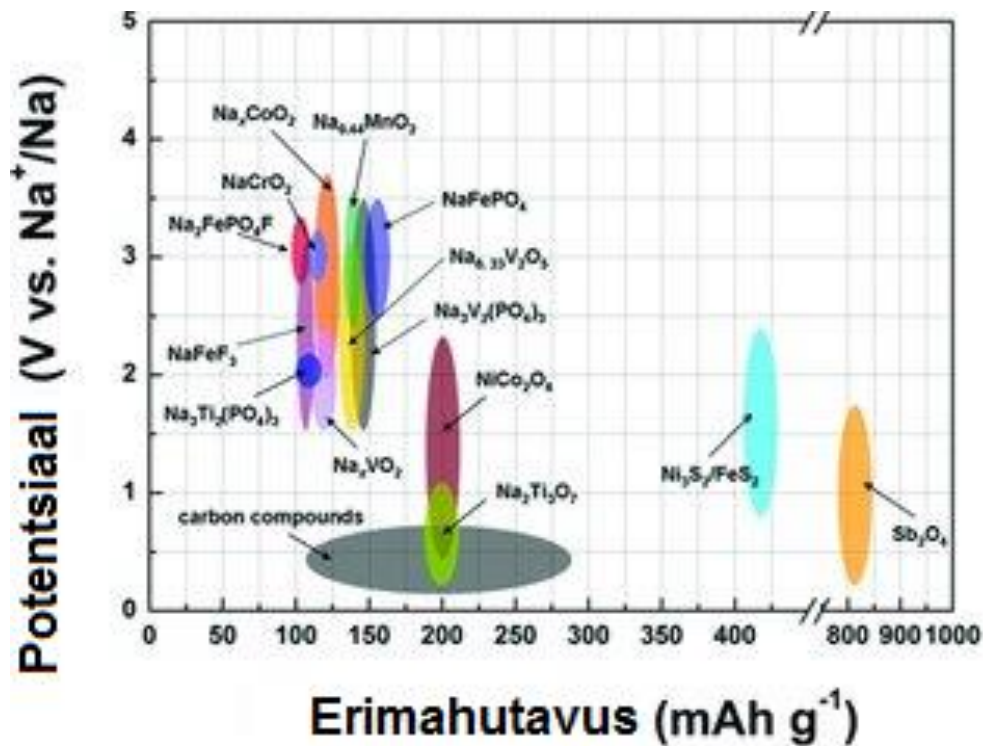
Väga suuri lootusi pannakse Na-ioon patareidele [74-78] (Joonis 2.10.1 ja 2.10.2), mille materjalid on intensiivses arendusjärgus, kuna Na leidub maakoos 2,36%. Na on suhteliselt lihtne eraldada kas NaCl või mereveest elektrolüüsi teel ja muudel elektrokeemilistel viisidel.

NaCl elektrolüüsil vabanevad ka Cl<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>, mida kogutakse ja kasutatakse keemiatööstuses, mis vähendab Na hinda. H<sub>2</sub> kasutatakse pärast puhastamist H<sub>2</sub> tanklates (nt Helsingis) ja energiaallikana PEM kütuseelementides.



**Joonis 2.10.1** Na-ioonpatarei tööpõhimõte. Laadimisel Na-ioonid difundeeruvad positiivse elektroodi kihtide vahele (s.o. korrapäratute grafeenikihtide vahele). Tühjakslaadimisel toimub vastupidine protsess.

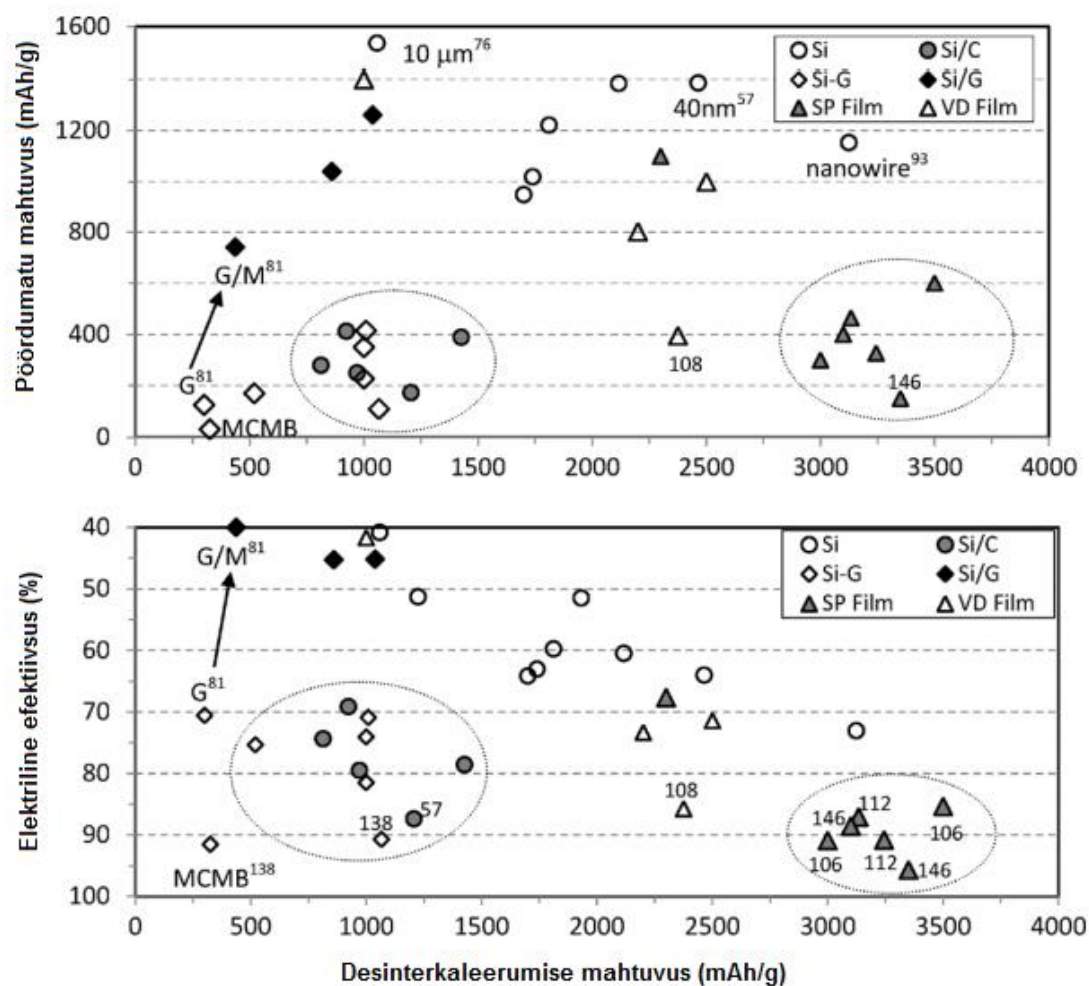
Töötatakse ka intensiivselt Na-ioon kondensaatori arendamise suunas, mille eeliseks oleks konstantse energiatiheduse juures suurema võimsustiheduse saavutamine. Kuna  $\text{Na}^+$  ioonraadius (0,102 nm) on ~ 20% suurem kui  $\text{Li}^+$  (0,076 nm), siis tuleb sünteesida uued materjalid, kus  $\text{Na}^+$  ionide liikumine oleks kiirem kui senini rakendatud/uuritud materjalides [76].



**Joonis 2.10.2** Na-ioon patareide elektroodimaterjalide võrdlus. Ühikraku pinge sõltub positiivse ja negatiivse elektroodi potentsiaalide vahest.

Na-ioon patareide arendustegevus toimub mitmes erinevas suunas.

1) Uuritakse nn jäikade süsinikmaterjalide (Hard Carbon) ja mõningate aktiveeritud materjalide (Joonis 2.10.3) kasutamise võimalusi negatiivselt laetud elektroodi materjalina  $\text{Na}^+$ -ioonide (redutseerimiseks) interkaleerimiseks, mille võimalikkuse kohta on kirjanduses väga vastukäivad andmed [74-76].



**Joonis 2.10.3** Esimese tsükli mittepöörduv mahtuvus vs desinterkaleerimise mahtuvus (a) ja elektriline efektiivsuses (b) erinevate Si ja Si/G elektroodidega süsteemide korral

2) Teiseks oluliseks suunaks on Na sisaldavate metallide kompleksoksiidide/sulfaatide/okso-sulfaatide/fosfaatide/fluoriidide ( $\text{NaFePO}_4$  jne) väljatöötamine ja rakendamine  $\text{NaCoO}_2$  asemel, suurendades anood/katood redokspotentsiaalide vahet (Joonis 2.9.2). Antud suunas on võimalikud olulised läbimurded.

3) Uuritakse ka vesi+mittevesi keskkondade, kaasa arvatud ioonsed vedelikud, kasutamise võimalusi tõstmaks Na-ioonipatareide energiatihedusi.

Väljastatud pole ka  $\text{K}^+$ -ioon (0,138 nm) (ja  $\text{Rb}^+$  (0,152 nm) või siis  $\text{Cs}^+$ ) patareide ilmumine turule, kuna  $\text{K}^+$ -ioonil on nõrgem solvatatsioon ja kõrgem spetsiifiline adsorptsioonienergia energia kui  $\text{Li}^+$ - ja  $\text{Na}^+$ -ioonidel, mis võimaldab edukalt salvestada energiat analoogiliselt hübridisuperkondensaatoritele [75,76].



## 2.11 Redokspatareid

Üheks väga oluliseks uurimissuunaks on kujunenud läbivoolu redoks patareide materjalide ja uute potentsiaalsete elektrolüütide uurimine ja rakendamine salvestites, kaasaarvatud ülisuurtes elektrienergia salvestamise süsteemides (Tabel 2.11.1 ja 2.11.2).

**Tabel 2.11.1** Erinevate patareide ja läbivoolu redokspatareide omadused.

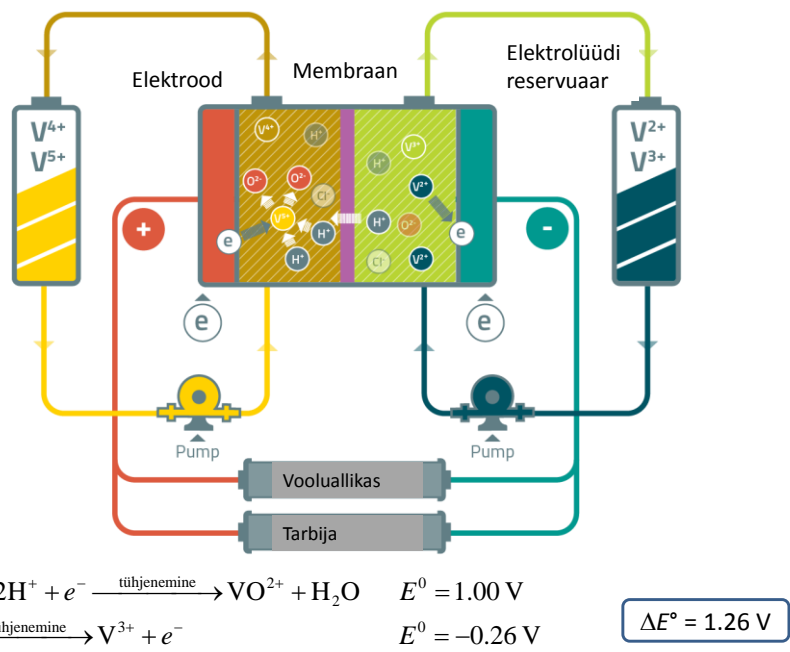
Tehnoloogia	Arengufaas	Energia- mahutavus	Võimsus	Reageerimis- aeg (ms)	Töö- temp (°C)	Energia- tihedus (Wh/kg)	Eluiga (aastat)	Rakendused
NaS	Kommertsiaalselt saadaval	360 kWh kuni mõnikümme MWh	50 kW – 100 MW	1	290 – 360	100 – 120	15	Katkematu toide Tipu katmine Koormuste ühtlustamine Kiiretoimeline reserv
Zn-Br	Esmane kommertsialiseeri- mine	>50 kWh	>50 kW	4	20 – 50	75 - 85	10 - 20	Tipu katmine Koormuste ühtlustamine Taastuenergiaallikate integreerimine Katkematu toide Jõujaama käivitus
Vanaadium redoks	Prototüübid	20 kWh kuni 100 MWh	5 kW kuni 10 MW	10 – 20	<40	50	15	Tipu katmine Koormuste ühtlustamine Taastuenergiaallikate integreerimine Katkematu toide Jõujaama käivitus
Ni-Cd	Masstootmises	Seni suurim 15.5 MWh	Seni suurim 26 MW	1	25	35	15 - 20	Avariitoide Taastuenergiaallikate integreerimine
Pliiaku	Masstootmises	>10MWh	< 1 kW kuni MW	5 – 8	25	35	15 - 20	Katkematu toide Tipu katmine Koormuste ühtlustamine

**Tabel 2.11.2** Elektri salvestussüsteemide opereerimise kulud.

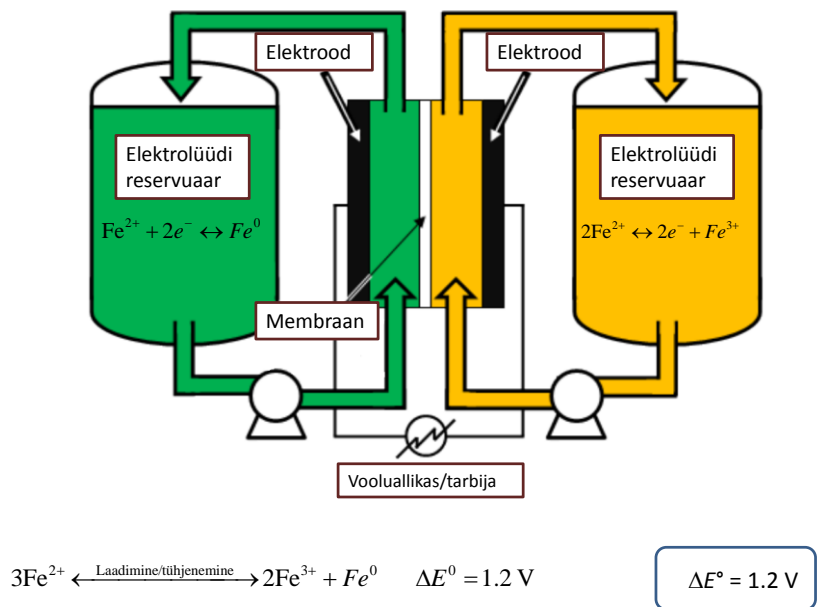
	Pliiakud	Li-ioon	Na-S	Läbivoolu-akud	Hooratas	Pumphüdro	Suruõhk
Reaalse süsteemi võimsus	≤10 MW	≤10 MW	≥100 MW	25 kW – 10 MW	100 kW – 200 MW	Enamasti ≥200 MW	≥500 MW
Eluiga (aastad)	3 – 10	10 – 15	15	Elektroodid: 5 – 15; Elektrolüüt: ≥20	20	≥25	≥20
Eluiga (tsüklid)	500 – 800	2 000 – 3 000	4 000 – 40 000	Elektroodid: 1 500 – 15000	>100 000	>50 000	>10 000
Elektriline efektiivsus [%]	70 – 90	85 – 95	80 – 90	70 – 85	85 – 95	75 – 85	45 – 60
Ehituskulu ühikvõimsuse kohta [\$/kW]	300 – 800	400 – 1 000	1 000 – 2 000	1 200 – 2 000	2 000 – 4 000	800 – 1 000	800 – 1 000
Kulu energiamahutavuse kohta [\$/kWh]	150 – 500	500 – 1 500	125 – 250	350 – 800	1 500 – 3 000	100 – 250	50 – 150
Energiakulu [\$/kWh <sub>eluiga</sub> ]	0,25 – 0,35	0,30 – 0,45	0,05 – 0,15	0,15 – 0,25	N/A	0,05 – 0,15	0,1 – 0,2
Käidu- ja hoolduskulud [\$/kW-aastas]	30	25	15	30	15	5	5

Üheks enam kasutatavaks on vanaadiumi redokspatareid, mis põhinevad  $V^{3+}/V^{2+}$  ja  $OV_2^+/VO^{2+}$  redoks ülemineketel, mis on suhteliselt väikese ülepingega protsessid [79] (Joonis 2.11.1). Kahjuks on  $V^{3+}/V^{2+}$  ja  $OV_2^+/VO^{2+}$  ioonid kuulutatud toksiliste hulka kuuluvaks ning nende massilist kasutamist laiatarbe kaubana asutakse tõenäoliselt piirama juba lähitulevikus. Vanaadium ja tema ühendid on samuti piiratud levikuga (alla 0,5% maakoos) (Joonis 1.4).

Väga palju on uuritud  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  redoksühendite kasutamist suuremastaabiliste süsteemide mudelreaktorites [80] (Joonis 2.11.2). Kahjuks parimad redoks ülemineku kiirused on leitud  $[Fe(CN)_4]^{2+}/[Fe(CN)_4]^{3+}$  korral ning ka selle redoks süsteemi kasutamist laiatarbe kaubana püütakse vältida HCN moodustumise tõttu patareide ülelaadimisel. On olemas ka teisi potentsiaalseid  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  redokspaare, mida momendil intensiivselt uuritakse.



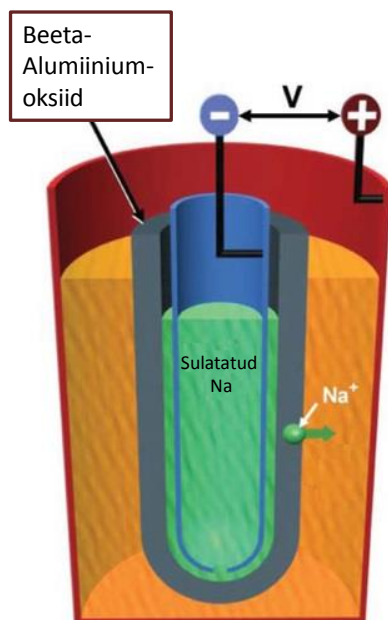
**Joonis 2.11.1** Vanaadiumi redoksreaktsioonidel põhinev läbivoolu redoks aku.



**Joonis 2.11.2** Rauda redoksreaktsioonidel põhinev läbivoolu redoks aku.

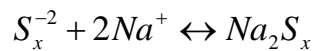
## 2.12 Na-S (Na-väävel) redoks patareid

Na-S patareid (Joonis 2.12.1, Tabel 2.11.1) on enimlevinud elektrokeemiline tehnoloogia elektri salvestamiseks [81,82], kuid arvestades viimasel ajal sagedaseks muutunud tulekahjude (2 tulekahju 2014a.) Na-S patareide ülekuumenemise tõttu, ei soovita EL uute suurte Na-S patareide ehitamist. Nagu eelpool öeldud on momendil Na-S enamlevinud elektrokeemiline tehnoloogia elektri (ja tegelikult ka soojuste) salvestamiseks (Joonis 2.12.2), kuid nende võimsus on siiski marginaalne võrreldes pumphüdroakumulatsiooni jaamade võimsustega. Na-NiCl<sub>2</sub> (ZEBRA) (Joonis 2.12.1) tehnoloogia samuti sobib elektrienergia suuremahuliseks salvestamiseks [81,82].

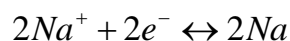


### Naatrium-Väävel (NaS) aku

Positiivne elektrod:

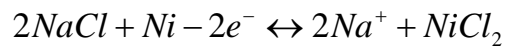


Negatiivne elektrod:

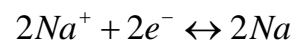


### Naatrium-nikkelkloriid (Na-NiCl<sub>2</sub>) aku (ZEBRA)

Positiivne elektrod:



Negatiivne elektrod:



**Joonis 2.12.1** Naatriumi ja vääveli ioonidel põhinev redoks aku.



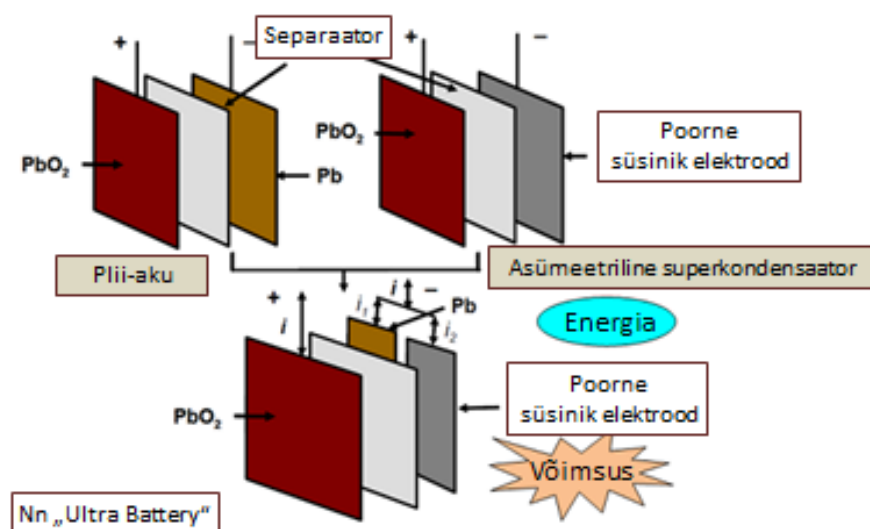
Võimsus:	50,000kW	Asukoht:	LaLaport KASHIWANOHA (Kashiwa City, Chiba Prefecture)
Salvestatav energia:	300,000kWh	Väljundvõimsus:	1,800 kW
	Buzen Power Station of Kyushu Electric Power Co., Inc. (Buzen City, Fukuoka Prefecture)	Sisendvõimsus:	1,800 kW
Asukoht:		Salvestatav energia:	12,960 kWh (7,2 tundi back-up võimsust)
Käivitamine:	Märts 31, 2016 (planeeritud)	Eesmärk:	Varutoiteallikas, tarbimise juhtimine
		Käivitamine:	Jaauar 2015

**Joonis 2.12.2** Na-S akude projektid Jaapanis (NGK)

## 2.13 Pb-akumulaator

Pb-akumulaatoril (Tabel 2.11.1) on suhteliselt head energia- ja võimsustiheduse parameetrid ja Na-S patareist suhteliselt mõistlikum hind (Tabel 2.4.1). Kõige imelikum ongi, et klassikaline Pb/PbO<sub>2</sub> patarei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vesilahuses on osutunud väga elujõuliseks ning selle moderniseerimine kaasaegseks õhukesekihilisteks elektrodideks ja Pb-elektroodi kombineerimine suurepinnalise süsinikelektroodiga negatiivseks elektrodiks (Joonis 2.13) on andnud ülihäid tulemusi, sest Pb/PbO<sub>2</sub> redokssüsteemide korral osutus aeglaseks Pb - 2e<sup>-</sup> → 2Pb<sup>2+</sup>, see on Pb elektroodi (oksüdeerumise) lahustumise ja Pb<sup>2+</sup> iooni redutseerumise (sadenemise) reaktsioonid [83,84]. Kahjuks on Pb samuti suhteliselt vähelevinud element looduses (Joonis 1.4) ja väga massilist Pb/PbO<sub>2</sub> akumulaatorite kasutamist suurtes PV/tuuleparkides pole ette näha. Samuti on Pb-akude opereerimise kulud oluliselt suuremad kui Na-S või pumphüdrojõu-suruõhk salvestitel, mis ei võimalda neid kasutada suure võimsuse ja energiaga salvestite ülesehitamisel.

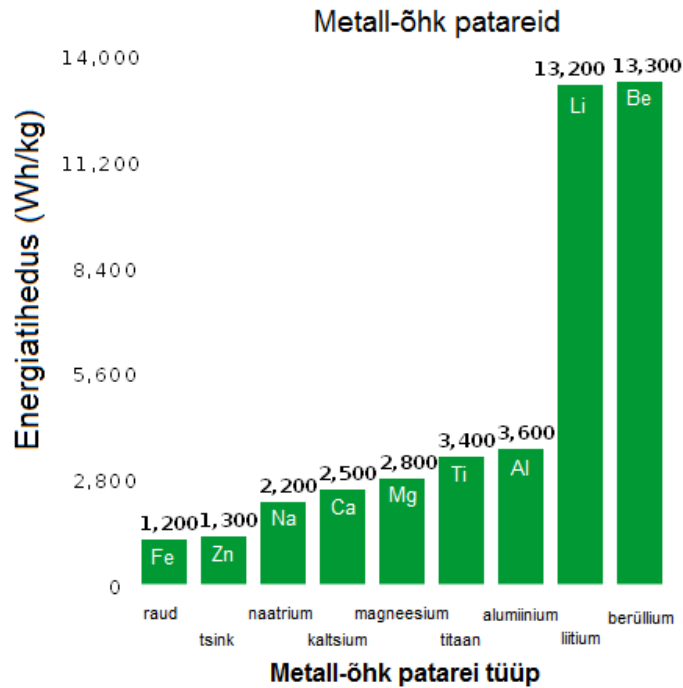
## Plii aku – superkondensaator hübriid



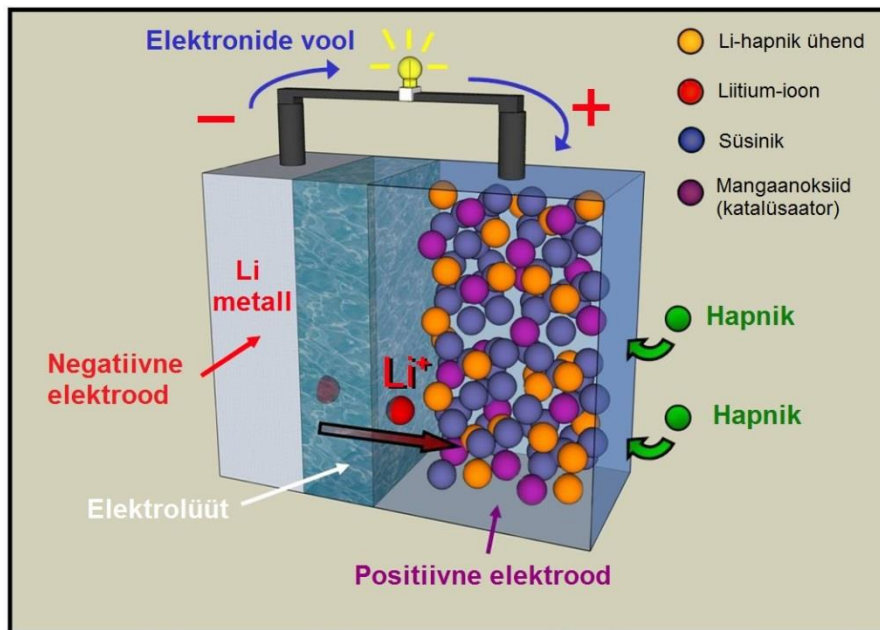
**Joonis 2.13** Plii aku-superkondensaatori hübriid, mis annab oluliselt suuremad gravimeetrilised võimsused.

### 2.14 Al/õhk ja teised metall/õhk patareid

Väga palju energiat on kulutatud Al/õhk, Zn/õhk, Be/õhk, Li/õhk, Na/õhk või siis Mg/õhk (või ka elektrolüütides lahustatud Mg-ioon) (Joonis 2.14.1a-c) patareide uurimisele ja rakendusvõimaluste otsimisele [85-88]. Kahjuks selgus, et Mg- ja Be-ühendid on suhteliselt halvasti lahustuvad nii vesi kui ka orgaanilistes lahustites. Seoses ionsete vedelike (RTIL) hinna alanemisega ja uute RTIL tulemisega seeriatoodete hulka on RTIL baseerivate Mg<sup>+</sup>-ioon ja Al<sup>3+</sup>-ioon jt. patareide uurimine saanud uue hoo. Jooniselt 2.14.2 ilmneb, et Li/õhk, aga ka Be/õhk patareid omavad väga häid (teoreetilisi) energiatiheduse väärtusi, kuid senini on nad tehnoloogiliselt kapriissed ja vajavad väga olulist edasiarendamist. Ja mis peamine Li/õhk, Na/õhk, Al/õhk jt vajavad CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>x</sub> ja NO<sub>x</sub> vaba õhku.

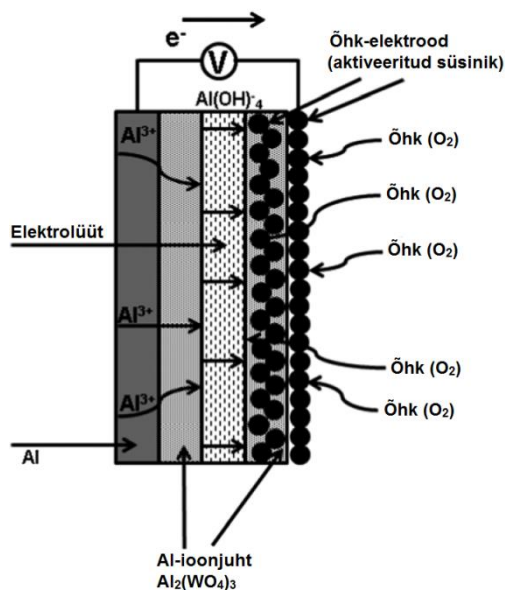


**Joonis 2.14.1a** Erinevate metall-õhk patareide teoreetilised energiatihedused metalli massi kohta.

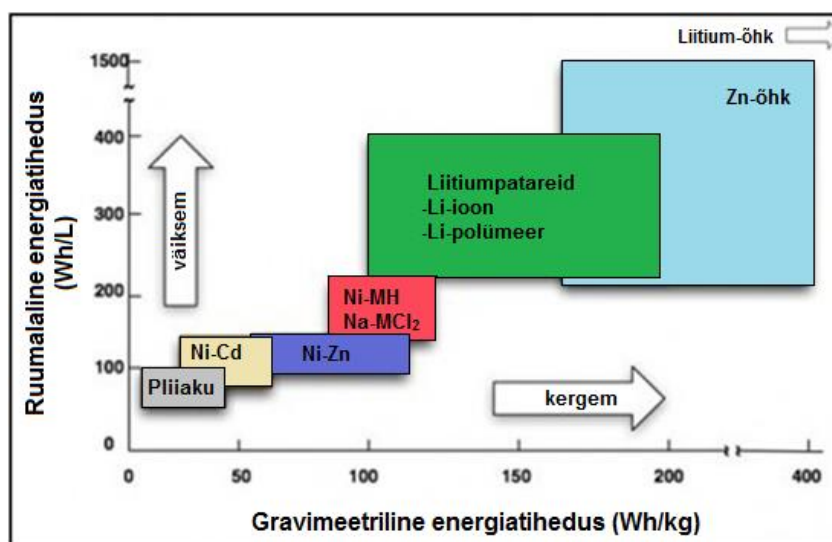


**Joonis 2.14.1b** Liitium-õhk patarei tööpõhimõte. Õhk-elektroodil reageerib elektrolüüdis sisalduv vesi õhuhapnikuga, toimub reaktsioon:  $O_2 + 2H_2O + 4 e^- \rightarrow 4OH^-$ . Metalne liitium oksüdeerub reaktsiooni käigus  $Li^+$  ioonideks ( $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_x$  ja  $NO_x$ -ga (kui neid õhus leidub)).





**Joonis 2.14.1c** Edasiarendatud alumiinium-õhk patarei skeem. Õhk-elektroodil reageerib elektrolüüdis sisalduv vesi õhuhapnikuga, toimub reaktsioon:  $O_2 + 2H_2O + 4 e^- \rightarrow 4OH^-$ . Alumiinium lahustub (oksüdeerub) reaktsiooni käigus.



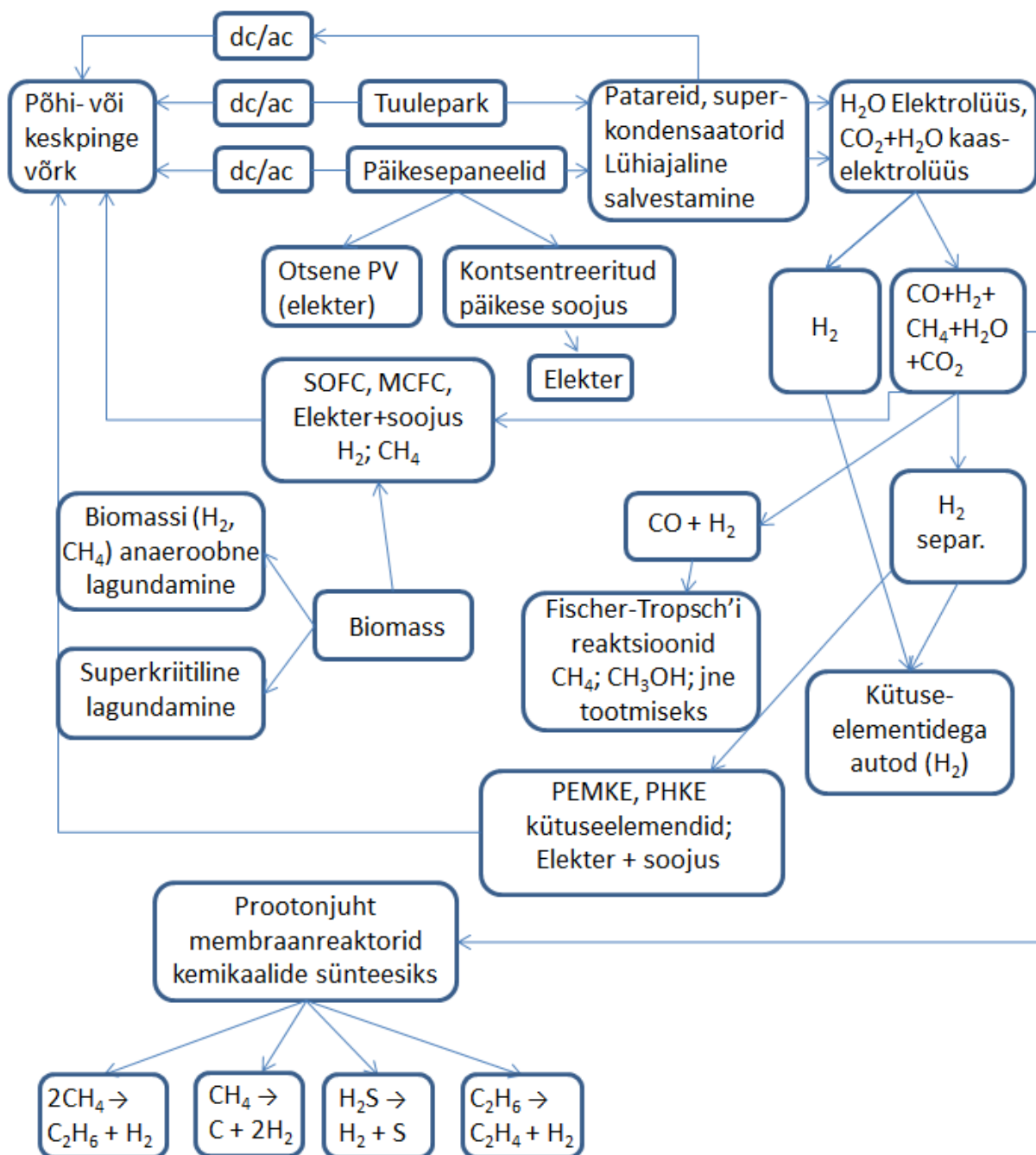
**Joonis 2.14.2.** Erinevate patareitehnoloogiade võrdlus.

## 2.15 Ülijuhtivad supermagnetid

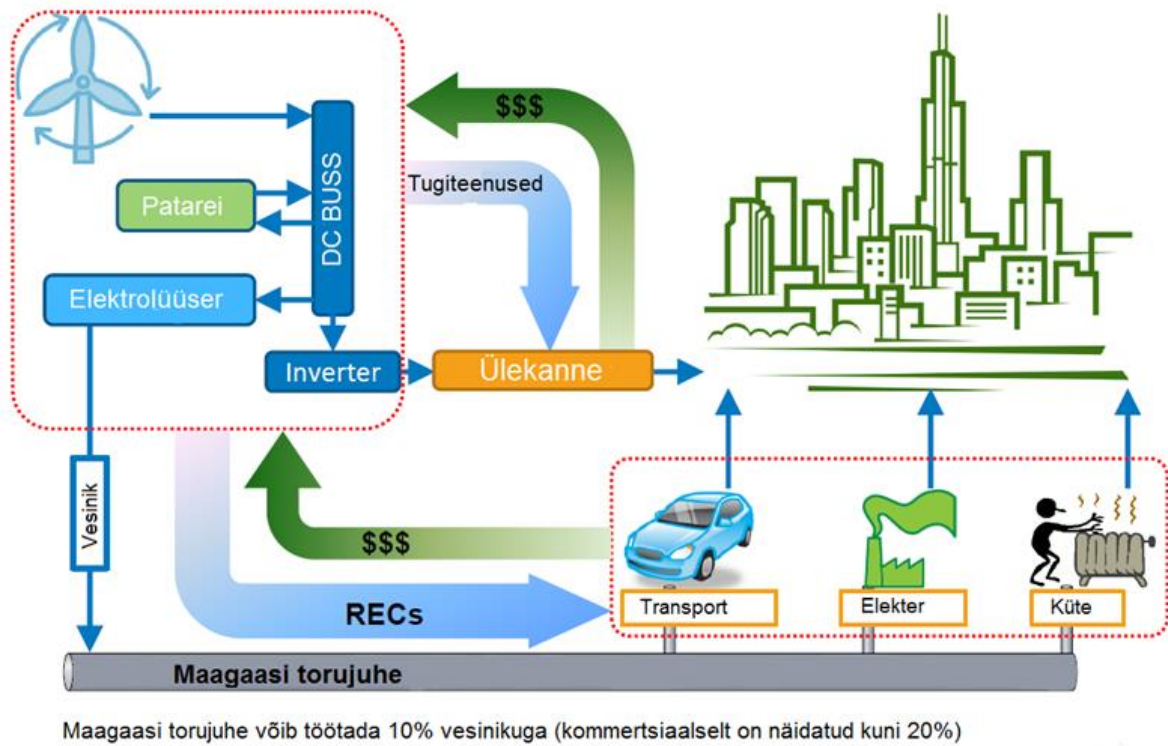
Nagu tuleneb Tabelist 2.4.1 on energiat võimalik salvestada ka ülijuhtivate supermagnetite magnetväljade baasil loodud energiasalvestussüsteemides [89]. Süsteemide hinnad on keskmised ja nende eluiga peaks olema ülipikk.

### 3. Järeldused

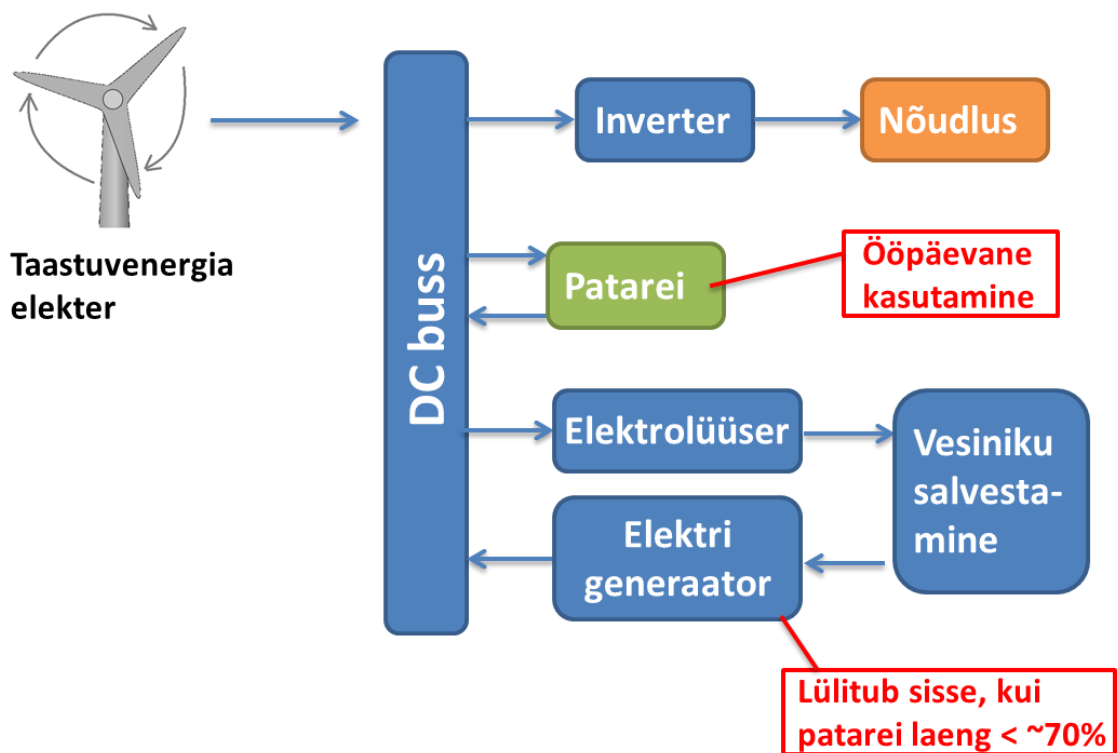
Joonistel 3.1-3.3 on toodud kombineeritud skeemid, mis võiksid olla kasutatavad ka Eesti oludes. Eestis kohaldatavate stsenaariumite rakendatavus sõltub aga CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ja jääsoojuse hinnast ning elektri hinnast turul, kaasaarvatud ka hind öisel ja piigivälisel ajal. Kindlasti pole H<sub>2</sub> elektrolüüsiks ja CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O kooselektrolüüsiks võimalik rakendada põlevkivist genereeritud elektrit (kui hind on 4,6 kuni 5,6 eurosentit kWh). Kindlasti on omaette küsimus, kuidas H<sub>2</sub> energeetikat edaspidi maksustatakse.



Joonis 3.1 Taastuvenergia kombineeritud tsükli üldised võimalused.



Joonis 3.2 „Power to gas“ energia salvestamine



Joonis 3.3 Hübriid taastuv energia

Momendil on valdavalt võimalik energiat salvestada pumphüdroakumulatsiooni, suruõhk ja soojusenergia salvestites. Energia salvestamise ja taasgenereerimise võimaluste ning tehnoloogiliste seadmete arendustegevus on suundumas keemiliste (vesinik, biometaan, sünteeskütused) ja elektrokeemiliste (superkondensaatorid, hübriidpatareid) salvestusmeetodite suunas. Kõige lähemal ajal on oodata väga olulist kasvu just vesiniku, biogaasi (puhastatud biometaani) ja sünteeskütuste ( $\text{CO}_2$  ja  $\text{H}_2\text{O}$  kaaselektrolüüs ja sellele järgnevate Fischer-Tropsch'i jt meetoditega kas  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  jne) tootmises. Fischer-Tropsch'i meetodil toodetud vedelkütuste hind võib osutuda aga oluliselt kõrgemaks kui naftast toodetud bensiini ja diislikütuse hind.

Kui võtame elektri hinnaks piigivälisel ajal 4,0 euro senti 1 kWh, siis 1 kg  $\text{H}_2$  hind =  $39,8 \text{ kWh} \times 4,0 = 1,56$  eurot. Kuna 1 kg  $\text{H}_2$  energeetiline väärtus on ~ 1 gallon  $3,785 \text{ dm}^3$  bensiini, siis võttes bensiini hinnaks 1,05 eurot  $\text{dm}^3$  saame 3,974 eurot, mis on 2,5 korda ainult suurem kui elektrolüüsitud  $\text{H}_2$  (1kg) hind. Vesiniku hinna sisse pole arvestatud  $\text{H}_2$  tootmiseks, säilitamiseks ja tankimiseks vajaliku kapitali (CAPEX ja OPEX) kulutused. Ainuke koht, kus  $\text{H}_2$  on konkurentsivõimeline kütus on kütuseelementidega autod, sest 1 kg  $\text{H}_2$  on võimalik läbida 81 miili ja 130,6 km, kuid 130,6 km läbimiseks kulub vähemalt  $7\text{-}9 \text{ dm}^3$  bensiini maksumusega 7,33-9,45 eurot (100 km  $\rightarrow$  5,6 kuni 7,3). Arvestades kütuseelementide PEMKE madalat kasutegurit (40% + soojus) ei ole  $\text{H}_2$ -st elektri taastootmine kindlasti majanduslikult mõeldav protsess kui elektri hind on suurem kui 2-3 senti kWh.

Samuti on kõrgem ka  $\text{H}_2$  ja  $\text{CH}_4$  hind, mida on võimalik toota elektrolüüserite ja kaaselektrolüüserite abil, võrreldes looduslikust gaasist toodetud  $\text{H}_2$  ja  $\text{CH}_4$  (1 kg  $\text{H}_2$  4,5-5,5 eurot koos kõigi kuludega). Kui aga liigse elektri eest peaksid tuuleelektri (ja päikeseelektri) tootjad hakkama maksma kompensatsiooni liigse võimsuse võrku suunamise eest, siis olukord muutub kardinaalselt. Samuti sõltub ka elektrolüüsitud  $\text{H}_2$  ja  $\text{CH}_4$  tulevik väga tugevasti ülemaailmsest keskkonnahoiupoliitikast ja  $\text{CO}_2$  kaubandusest, sest  $\text{CO}_2$  kvootide jagamine otsustab, millistel EL riikidel tuleb  $\text{CO}_2$  tootmise eest hakata maksma täiendavaid summasid.

Elektrokeemilistest süsteemidest toimub intensiivne elektrilise kaksikkihi ja hübriidkondensaatorite ning läbivoolu kondensaatorite arendamine tõstmaks energiatihedust, kuid säilitades võimsustihedused. Väga palju lootusi pannakse ka metall-õhk (Al-õhk, Li-õhk, Mg-õhk) patareide ja Na-ioon patareide edasiarendamisele.

Madaltemperatuurseid mitte-väärismetallkatalüsaatoreid sisaldavad PEMKE süsteemid, eriti aga kõrgtemperatuurset tahkeoksiid kütuseelemendid ja kõrgtemperatuurset oksiididel

põhinevad elektrolüüserid/kaaselektrolüüserid, on oletatavad läbimurde valdkonnad elektri ja soojuse koossalvestamise/taasgenereerimise vallas olles asendamatud seadmed taastuenergia kompleksides tulevikus.

Autorid avaldavad tänu Eesti põhivõrguettevõttele Elering AS analüüsi koostamise ja valmimise toetamise eest.

## Viited

1. Council of the European Union: A policy framework for climate and energy in the period from 2020 to 2030. Brussels, 3 February 2014
2. Council of the European Union: Council Conclusion Communication „Investing in the Development of Low Carbon Technologies (SET Plan)“. Brussels, 12 March 2010
3. A European Strategic Energy Technology Plan (SET Plan) – „Towards a Low-Carbon Future“. COM(2007) 723 final
4. European Commission: Investing in the Development of Low Carbon Technologies (SET Plan). COM(2009) 519 final
5. Council of the European Union: Council Conclusions on the Commission Communication „A European Strategic Energy Technology Plan (SET Plan)“. Brussels, 28 February 2008
6. See: (1) A policy framework for climate and energy from 2020 to 2030 – COM(2014) 15 final, and (2) European Energy Security Strategy – COM(2014) 330 final
7. Directive on the deployment of alternative fuels infrastructure – 2014/94/EU
8. European Commission Directorate-General for Energy, DG ENER Working Paper „The Future Role and Challenges of Energy Storage“
9. European Commission: Europe 2020 Flagship Initiative Innovation Union SEC(2010) 1161. COM(2010) 546 final
10. European Commission: Commission Staff Working Document Strategy for European Technology Platforms: ETP 2020. SWD(2013) 272 final
11. [http://www.geni.org/energy/library/media\\_coverage/WashingtonPost/energy-World\\_Energy\\_Demand6a.gif](http://www.geni.org/energy/library/media_coverage/WashingtonPost/energy-World_Energy_Demand6a.gif)
12. [http://www.esa.int/Our\\_Activities/Observing\\_the\\_Earth/Envisat/Global\\_air\\_pollution\\_map\\_produced\\_by\\_Envisat\\_s\\_SCIAMACHY](http://www.esa.int/Our_Activities/Observing_the_Earth/Envisat/Global_air_pollution_map_produced_by_Envisat_s_SCIAMACHY)
13. M. Sawicki, L.L. Shaw, RSC Adv. 5 (2015) 53129–53154.  
<http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>
14. Gonzalez, A., O`Gallachoir, B., McKeogh, E., Lynch, K. (2004). Study of Electricity Storage Technologies and Their Potential to Address Energy Intermittency in Ireland. Sustainable Energy Ireland.  
[http://www.sei.ie/Grants/Renewable\\_Energy\\_RD\\_D/Projects\\_funded\\_to\\_date/Wind/Study\\_of\\_Elec\\_Storage\\_Technologies\\_their\\_Potential\\_to\\_Address\\_Wind\\_Energy\\_Intermittency\\_in\\_Ir](http://www.sei.ie/Grants/Renewable_Energy_RD_D/Projects_funded_to_date/Wind/Study_of_Elec_Storage_Technologies_their_Potential_to_Address_Wind_Energy_Intermittency_in_Ir) l/. [Accessed:29-Jun-2014].
15. Connolly, D. (2009). A review of Energy Storage Technologies v3. University of Limerick. 1-56.

<http://www.dconnolly.net/files/David%20Connolly,%20UL,%20Energy20Storage%20Techniques,%20V3.pdf>

16. Masaud, T.M., Lee, K., Sen, P.K. (2010). An overview of energy storage technologies in electric power systems: What is the future? – North American Power Symposium (NASP), 1-6.
17. Challenges of Energy Storage Technologies. (2007) – A report from the ASP Panel on Public Affairs Committee on Energy and Environment.
18. Bradbury, K. (2010). Energy Storage Technology Review.
19. Kusko, A.; DeDad, J. (2007). Stored energy – Short-term and long-term energy storage methods. – Industry Applications Magazine, IEEE, 13 (4), 66–72.
20. Kusko, A.; DeDad, J. (2005) Short-term and long-term energy storage methods for standby electric power systems. – Industry Applications Conference, Fourtieth IAS Annual Meeting, 4, 2672–2678.
21. J.P. Dane et al. /Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 1293 – 1302.
22. Electric Energy Storage Technology Options White Paper. (2010). Electric Power Research Institute.
23. Dötsch, C. (2007). Electrical energy storage from 100 kW – State of the art technologies, fields of use. – 2nd Int. Renewable Energy Storage Conference, Bonn/Germany.
24. Electrical Energy Storage, White Paper. (2011). International Electrotechnical Commission. [WWW] <http://www.iec.ch/whitepaper/pdf/iecWP-energystorage-LR-en.pdf>
25. Electricity storage Association homepage. [WWW] [http://www.electricitystorage.org/technology/storage\\_technologies/cost\\_considerations/](http://www.electricitystorage.org/technology/storage_technologies/cost_considerations/). [Accessed: 14-June-2010]
26. International Energy Agency (2014). The Power of Transformation: Wind, Sun and the Economics of Flexible Power Systems.
27. Deane, J. P.; O Gallachoir, B. P.; McKeogh, E. J. Techno-economic review of existing and new pumped hydro energy storage plant. – Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 1293-1302.
28. <http://energystorage.org/compressed-air-energy-storage-caes>
29. Germany Trade & Invest <http://www.gtai.com/energystorag>
30. Eurostat, <http://ec.europa.eu/eurostat/web/environmental-data-centre-on-natural-resources/natural-resources/energy-resources/wind-energy>
31. [http://www.nonlinearthinkingblog.com/nonlinear\\_thinking/2010/08/the-slow-road-to-a-smarter-grid.html](http://www.nonlinearthinkingblog.com/nonlinear_thinking/2010/08/the-slow-road-to-a-smarter-grid.html)



32. Electricity production from solar and wind in Germany in 2014.

Prof. Dr. Bruno Burger Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE Freiburg, Germany. Data: EEX Transparency Platform [www.ise.fraunhofer.de](http://www.ise.fraunhofer.de)

33. 2015\_May\_25\_Recent\_Facts\_about\_PV\_in\_Germany.docx27.05.15

Compiled by Dr. Harry Wirth, Division Director Photovoltaic Modules, Systems and Reliability Fraunhofer ISE

34. 2015\_May\_25\_Recent\_Facts\_about\_PV\_in\_Germany.docx27.05.15

Compiled by Dr. Harry Wirth, Division Director Photovoltaic Modules, Systems and Reliability Fraunhofer ISE

35. 2015\_May\_25\_Recent\_Facts\_about\_PV\_in\_Germany.docx27.05.15

Compiled by Dr. Harry Wirth, Division Director Photovoltaic Modules, Systems and Reliability Fraunhofer ISE

36. Elekter päikesest Eestis aastal 2012. Andri Jagomägi, Ph.D. Tallinna Tehnikaülikool, Materjaliteaduse Instituut

37. <http://www.taastuenergia.ee/naissaar>

38. The climatological relationships between wind and solar energy supply in Britain.

Philip E. Bett, Hazel E. Thornton arXiv:1505.07071v1 [physics.ao-ph] 26 May 2015

<http://arxiv.org/pdf/1505.07071.pdf>

39. [https://en.wikipedia.org/wiki/Solar\\_energy\\_in\\_the\\_European\\_Union](https://en.wikipedia.org/wiki/Solar_energy_in_the_European_Union))

40. [https://en.wikipedia.org/wiki/Wind\\_power\\_by\\_country#/media/File:Global\\_Wind\\_Power\\_Cumulative\\_Capacity.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Wind_power_by_country#/media/File:Global_Wind_Power_Cumulative_Capacity.svg)

41. [https://en.wikipedia.org/wiki/Wind\\_power\\_by\\_country](https://en.wikipedia.org/wiki/Wind_power_by_country)

42. <http://www.taastuenergia.ee/tuule-kiirus.html>

43. 2015\_May\_25\_Recent\_Facts\_about\_PV\_in\_Germany.docx27.05.15

Compiled by Dr. Harry Wirth, Division Director Photovoltaic Modules, Systems and Reliability Fraunhofer ISE

44. A. Rosin, S. Link, H. Hõlmoja, I. Drovta, Energiasalvestid ja –salvestustehnoloogiad (2015)

45. EWI (2011), Roadmap 2050 – a closer look

[http://www.ewi.uni-koeln.de/fileadmin/user\\_upload/Publikationen/Studien/Politik\\_und\\_Gesellschaft/2011/Roadmap\\_2050\\_komplett\\_Endbericht\\_Web.pdf](http://www.ewi.uni-koeln.de/fileadmin/user_upload/Publikationen/Studien/Politik_und_Gesellschaft/2011/Roadmap_2050_komplett_Endbericht_Web.pdf)

46. EASAC policy report. 16, Nov. 2011, p. 39

[http://www.easac.eu/fileadmin/Reports/Easac\\_CSP\\_Web-Final.pdf](http://www.easac.eu/fileadmin/Reports/Easac_CSP_Web-Final.pdf)

47. ENMAK: Eesti pikaajaline energiamajanduse arengukava 2030+

[http://www.energiatalgud.ee/index.php?title=ENMAK:Eesti\\_pikaajaline\\_energiamaajanduse\\_arengukava\\_2030%2B](http://www.energiatalgud.ee/index.php?title=ENMAK:Eesti_pikaajaline_energiamaajanduse_arengukava_2030%2B)

48. Shrikant C. Nagpure, Bharat Bhushan, and S. S. Babu. Multi-Scale Characterization Studies of Aged Li-Ion Large Format Cells for Improved Performance: An Overview. *J. Electrochem. Soc.* 2013 160(11): A2111-A2154

49. C. Graves, S.D. Ebbesen, M. Mogensen, K.S. Lackner, *Renew. & Sust. Energy Rev.* 15 (2011) 1–23.

50. D.M.F. Santos, C.A.C Sequeira, J.L. Figueiredo, *Quim. Nova*, 36 (2013) 8 (Sao Paulo).

51. Tehnoloogia platvorm „Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking“

<http://www.fch.europa.eu/>

52. M. Penev Hybrid Hydrogen Energy Storage, 22.mai 2013, All-Energy 2013, Aberdeen, UK.

53. <http://www.hydrogencarsnow.com/eu-hydrogen-highway.htm>

54. <http://ec.europa.eu/inea/en/connecting-europe-facility/cef-transport/projects-by-country/multi-country/2014-eu-tm-0643-s>

2014-EU-TM-0643-S

55. DOE 2010 Research and Development of Fuel Cells for Stationary and Transportation.

<http://www.energy.gov>

56. X. Sun, M. Chen, S.H. Jansen, S.D. Ebbesen, C. Graves, M. Mogensen, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 17101-17110.

57. C. Graves, S.D. Ebbesen, M. Mogensen, K.S. Lackner, *Renew. & Sust. Energy Rev.* 15 (2011) 1–23

58. Soren H. Jensen, Peter H. Larsen, Mogens Mogensen, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 3253-3257

59. Wenying Li, Yixiang Shi\*, Yu Luo, Ningsheng Cai, *J. Power Sources* 243 (2013) 118-130.

60. O.O. James, B. Chowdhury, M.A. Mesubi, S. Maity, *RSC Adv.* 2 (2012) 7347 – 7366.

61. Hiroyasu Iwahara, Yamato Asakura, Koji Katahira, Masahiro Tanaka, *Solid State Ionics* 168 (2004) 299
62. O. Yamamoto, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2423.
63. R. Kanarbik, G. Nurk, I. Kivi, P. Möller, K. Tamm et al. *J. Electrochem. Soc.* 2015 (under review)
64. S. Sepp, K. Vaarmets, J. Nerut, et al. *Electrochim. Acta* 2015 (under review)
65. Q. Nguyen, M.B. Mogensen, The Electrochemical Society, *Interface*, Vol. 22, No. 4 (2013) p. 55
66. Manufacturing Cost Analysis Of 1 KW And 5 KW Solid Oxide Fuel Cell (Sofc) For Auxilliary Power Applications. Battelle Memorial Institute. DOE Contract No. DE-EE0005250
67. Manufacturing Cost Analysis Of 10 KW And 25 KW Direct Hydrogen Polymer Electrolyte Membrane (Pem) Fuel Cell For Material Handling Applications. Battelle Memorial Institute. DOE Contract No. DE-EE0005250
68. A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 11–27
69. I. Tallo, T. Thomborg, H. Kurig, A. Jänes, E. Lust. *Carbon* 67 (2014) 607-614.
70. M. Kim, F. Xu, J.H. Lee, C. Jung, S.M. Hong, Q.M. Zhang, C.M. Koo. *J. Mat. Chem. A* 26 (2014) 10029-10033.
71. M.M. Thackeray, C. Wolverton, E.D. Isaacs, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7854–7863
72. W.-J. Zhang / *Journal of Power Sources* 196 (2011) 13 – 24
73. P. Poizot, S. Laurrelle, S. Grugeon, L. Dupont, J-M. Tarascon. *Nature* 407 (2000) 496-499
74. N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11636–11682.
75. J. Eskusson et al. *J. Power Sources* 196 (2011) 4109-4116
76. A. Laheäär et al. *Electrochim. Acta* 82 (2012) 309-313
77. S.-W. Kim, D.-H. Seo, X. Ma, G. Ceder, K. Kang, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 710–721.
78. V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K.B. Hueso, J. Carretero-González, T. Rojo, *Energy and Environmental Science*, 5 (3) (2012) 5884-5901.
79. <http://www.yellowrock.com.au/vanadium-batteries>
80. <http://www3.aiche.org/>
81. Z. Yang, J. Liu, S. Baskaran, C.H. Imhoff, J.D. Holladay. Enabling renewable energy-and the future grid-with advanced electricity storage. *JOM* 62 (9), 2010 14-23

82. <http://www.ngk.co.jp/english/>
83. <http://www.ultrabattery.com/technology/ultrabattery-technology/>
84. A.Yu. Rychagov, Yu.M. Volkovich. Interaction of activated carbon electrodes with sulfuric acid solutions. 43 (2007) 11 1273-1278.
85. R. Mori, RSC Adv. 4 (2013) 1982–1987.
86. Fangyi Cheng, Jun Chen. Chemical Society Reviews 41 (2012) 2172-2192.
87. [https://en.wikipedia.org/wiki/Metal%E2%80%93air\\_electrochemical\\_cell#/media/File:Metal\\_air\\_batteries\\_barchart.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Metal%E2%80%93air_electrochemical_cell#/media/File:Metal_air_batteries_barchart.png)
88. A. Débart, A.J. Paterson, J. Bao, P.G. Bruce, Angew. Chem. Int. Edit. 47 (2008) 4521–4524.
89. Li Ren, et al. Development of a Movable HTS SMES System. Applied Superconductivity 25 (2015) 4.

**Jooniste ja tabelite allikad:**

**Tabel 1.1** European Commission directorate-general for energy, DG ENER Working Paper „The future role and challenges of Energy Storage“

**Joonis 1.1:** [http://www.geni.org/energy/library/media\\_coverage/WashingtonPost/energy-World\\_Energy\\_Demand6a.gif](http://www.geni.org/energy/library/media_coverage/WashingtonPost/energy-World_Energy_Demand6a.gif)

**Joonis 1.2a** [http://www.ec.gc.ca/doc/media/m\\_124/brochure/BR\\_c1\\_eng.htm](http://www.ec.gc.ca/doc/media/m_124/brochure/BR_c1_eng.htm)

**Joonis 1.2b**

[http://www.esa.int/Our\\_Activities/Observing\\_the\\_Earth/Envisat/Global\\_air\\_pollution\\_map\\_reduced\\_by\\_Envisat\\_s\\_SCIAMACHY](http://www.esa.int/Our_Activities/Observing_the_Earth/Envisat/Global_air_pollution_map_reduced_by_Envisat_s_SCIAMACHY)

**Joonis 1.3a** European Commission directorate-general for energy, DG ENER Working Paper „The future role and challenges of Energy Storage“

**Joonis 1.3b** <http://www.clean-coalition.org/our-work/community-microgrids/>

**Joonis 1.4:** M. Sawicki, L.L. Shaw, RSC Adv. 5 (2015) 53129–53154.

<http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>

**Joonis 2.2.1** J.P. Dane et al. /Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 1293 – 1302.

**Joonis 2.2.2** <http://energystorage.org/compressed-air-energy-storage-caes>

**Joonis 2.2.3** Germany Trade & Invest <http://www.gtai.com/energystorag>

**Tabel 2.3.2** Eurostat

**Joonis 2.3.1** Eurostat

**Joonis 2.3.2** Eurostat

**Joonis 2.3.3** Eurostat

**Joonis 2.3.4** Eurostat

**Joonis 2.3.6** [http://www.nonlinearthinkingblog.com/nonlinear\\_thinking/2010/08/the-slow-road-to-a-smarter-grid.html](http://www.nonlinearthinkingblog.com/nonlinear_thinking/2010/08/the-slow-road-to-a-smarter-grid.html)

**Tabel 2.4.1** <http://www.rrb.ee/loodusenergia/skin/files/paikesekeyttesysteem.pdf>

**Tabel 2.4.2a** [https://en.wikipedia.org/wiki/Solar\\_energy\\_in\\_the\\_European\\_Union](https://en.wikipedia.org/wiki/Solar_energy_in_the_European_Union))

**Joonis 2.4.1a, b** Electricity production from solar and wind in Germany in 2014.

Prof. Dr. Bruno Burger Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE Freiburg, Germany. Data: EEX Transparency Platform

[www.ise.fraunhofer.de](http://www.ise.fraunhofer.de)

**Joonis 2.4.1c** 2015\_May\_25\_Recent\_Facts\_about\_PV\_in\_Germany.docx27.05.15

Compiled by Dr. Harry Wirth, Division Director Photovoltaic Modules, Systems and Reliability Fraunhofer ISE

**Joonis 2.4.1d** European RES-E Policy Analysis, Final Report, April 2010

**Joonis 2.4.2** 2015\_May\_25\_Recent\_Facts\_about\_PV\_in\_Germany.docx27.05.15

Compiled by Dr. Harry Wirth, Division Director Photovoltaic Modules, Systems and Reliability Fraunhofer ISE

**Joonis 2.4.3** 2015\_May\_25\_Recent\_Facts\_about\_PV\_in\_Germany.docx27.05.15

Compiled by Dr. Harry Wirth, Division Director Photovoltaic Modules, Systems and Reliability Fraunhofer ISE

**Joonis 2.4.4a** Elekter päikesest Eestis aastal 2012. Andri Jagomägi, Ph.D. Tallinna Tehnikaülikool, Materjaliteaduse Instituut

**Joonis 2.4.4b** <http://www.taastuenergia.ee/naissaar>

**Joonis 2.4.6** The climatological relationships between wind and solar energy supply in Britain. Philip E. Bett, Hazel E. Thornton. arXiv:1505.07071v1 [physics.ao-ph] 26 May 2015

<http://arxiv.org/pdf/1505.07071.pdf>

**Joonis 2.4.7** National Renewable Energy Laboratory. <http://www.nrel.gov/ncpv/>

**Joonis 2.4.8a** [www.rrb.ee/loodusenergia/skin/files/paikesekeyttesysteem.pdf](http://www.rrb.ee/loodusenergia/skin/files/paikesekeyttesysteem.pdf)

**Joonis 2.4.8b** [www.rrb.ee/loodusenergia/skin/files/paikesekeyttesysteem.pdf](http://www.rrb.ee/loodusenergia/skin/files/paikesekeyttesysteem.pdf)

**Tabel 2.5.1** [https://en.wikipedia.org/wiki/Wind\\_power\\_by\\_country](https://en.wikipedia.org/wiki/Wind_power_by_country)

**Joonis 2.5.1a**

[https://en.wikipedia.org/wiki/Wind\\_power\\_by\\_country#/media/File:Global\\_Wind\\_Power\\_Cumulative\\_Capacity.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Wind_power_by_country#/media/File:Global_Wind_Power_Cumulative_Capacity.svg)

**Joonis 2.5.1b** European RES-E Policy Analysis, Final Report, April 2010

**Joonis 2.5.2b** <http://www.taastuenergia.ee/tuule-kiirus.html>

**Joonis 2.5.2c** <http://www.taastuenergia.ee/tuule-kiirus.html>

**Joonis 2.5.3** 2015\_May\_25\_Recent\_Facts\_about\_PV\_in\_Germany.docx27.05.15

Compiled by Dr. Harry Wirth, Division Director Photovoltaic Modules, Systems and Reliability Fraunhofer ISE

**Joonis 2.5.4** EWI (2011), Roadmap 2050 – a closer look [http://www.ewi.uni-](http://www.ewi.uni-koeln.de/fileadmin/user_upload/Publikationen/Studien/Politik_und_Gesellschaft/2011/Roadmap_2050_komplett_Endbericht_Web.pdf)

[koeln.de/fileadmin/user\\_upload/Publikationen/Studien/Politik\\_und\\_Gesellschaft/2011/Roadmap\\_2050\\_komplett\\_Endbericht\\_Web.pdf](http://www.ewi.uni-koeln.de/fileadmin/user_upload/Publikationen/Studien/Politik_und_Gesellschaft/2011/Roadmap_2050_komplett_Endbericht_Web.pdf)

**Joonis 2.5.5** EASAC policy report. 16, Nov. 2011, p. 39

[http://www.easac.eu/fileadmin/Reports/Easac\\_CSP\\_Web-Final.pdf](http://www.easac.eu/fileadmin/Reports/Easac_CSP_Web-Final.pdf)

**Tabel 2.6.1** European Commission directorate-general for energy, DG ENER Working Paper „The future role and challenges of Energy Storage“

**Joonis 2.6.1a** Shrikant C. Nagpure, Bharat Bhushan, and S. S. Babu. Multi-Scale Characterization Studies of Aged Li-Ion Large Format Cells for Improved Performance: An Overview. J. Electrochem. Soc. 2013 160(11): A2111-A2154

**Tabel 2.6.3a** Soren H. Jensen, Peter H. Larsen, Mogens Mogensen, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 3253-3257

**Tabel 2.6.3c** M. Penev, Hybrid Hydrogen Energy Storage, 22.mai 2013, All-Energy 2013, Aberdeen, UK.

**Joonis 2.6.2b** C. Graves, S.D. Ebbesen, M. Mogensen, K.S. Lackner, Renew. & Sust. Energy Rev. 15 (2011) 1–23.

**Joonis 2.6.3a** M. Penev, Hybrid Hydrogen Energy Storage, 22.mai 2013, All-Energy 2013, Aberdeen, UK.

**Joonis 2.6.3b** M. Penev, Hybrid Hydrogen Energy Storage, 22.mai 2013, All-Energy 2013, Aberdeen, UK.

**Joonis 2.6.3c** [http://hfcletter.com/issues/XIX\\_7/stories/141-1.html](http://hfcletter.com/issues/XIX_7/stories/141-1.html)

**Joonis 2.6.3d** M. Penev, Hybrid Hydrogen Energy Storage, 22.mai 2013, All-Energy 2013, Aberdeen, UK.

**Joonis 2.6.3e** M. Penev, Hybrid Hydrogen Energy Storage, 22.mai 2013, All-Energy 2013, Aberdeen, UK.

**Joonis 2.6.3f** <http://www.energytrendsinsider.com/wp-content/uploads/2013/04/Energy-Density.png?00cfb7>

**Joonis 2.6.3g** [http://www.azonano.com/images/Article\\_Images/ImageForArticle\\_2471\(2\).jpg](http://www.azonano.com/images/Article_Images/ImageForArticle_2471(2).jpg)

**Joonis 2.6.4a** <http://www.hydrogenambassadors.com/background/worldwide-hydrogen-production-analysis.php>

**Joonis 2.6.4c** <https://www.ecn.nl/nl/nieuws/newsletter-en/2010/june-2010/catalysts-helps-catching-co2/>

**Joonis 2.6.5a** <http://ww.hydrogencarsnow.com/eu-hydrogen-highway.htm>

**Joonis 2.6.5b** <http://ec.europa.eu/inea/en/connecting-europe-facility/cef-transport/projects-by-country/multi-country/2014-eu-tm-0643-s> 2014-EU-TM-0643-S

**Tabel 2.6.4** Wy. Liet al, Int J. Hydrogen Energy 38 (2013) 11104-11109

**Tabel 2.6.6** M. Penev, Hybrid Hydrogen Energy Storage, 22.mai 2013, All-Energy 2013, Aberdeen, UK.

**Joonis 2.6.5c** DOE 2010 Research and Development of Fuel Cells for Stationary and Transportation. <http://www.energy.gov>

**Joonis 2.6.6a** X. Sun, M. Chen, S.H. Jansen, S.D. Ebbesen, C. Graves, M. Mogensen, Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 17101-17110.

**Joonis 2.6.6b** C. Graves, S.D. Ebbesen, M. Mogensen, K.S. Lackner, Renew. & Sust. Energy Rev. 15 (2011) 1–23

**Joonis 2.6.6c** C. Graves, S.D. Ebbesen, M. Mogensen, K.S. Lackner, Renew. & Sust. Energy Rev. 15 (2011) 1–23.

**Tabel 2.6.7** [http://file.scirp.org/Html/3-2380008\\_36046.htm](http://file.scirp.org/Html/3-2380008_36046.htm),  
<http://www.tensorcrete.com/why-gasification>

**Tabel 2.6.8** <http://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/reaction-transformations>

**Joonis 2.6.7a** X. Sun, M. Chen, S.H. Jansen, S.D. Ebbesen, C. Graves, M. Mogensen, Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 17101-17110

**Joonis 2.6.7b** Søren H. Jensen , Peter H. Larsen , Mogens Mogensen, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 3253 – 3257.

**Joonis 2.6.7c** Søren H. Jensen , Peter H. Larsen , Mogens Mogensen, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 3253 – 3257.

**Joonis 2.6.8a** Soren H. Jensen, Peter H. Larsen, Mogens Mogensen, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 3253-3257

**Joonis 2.6.8b** American Water Works Association; United States Department of Energy Energy Information Administration (EIA), Washington D.C.; National Hydrogen Association; U.S. Environmental Protection Agency (U.S.EPA)

**Joonis 2.6.9** Wenying Li, Yixiang Shi\*, Yu Luo, Ningsheng Cai, J. Power Sources 243 (2013) 118-130.

**Tabel 2.6.9** Allikas: C. Graves , S. D. Ebbesen , M. Mogensen , K. S. Lackner, Renew. & Sust. Energy Rev. 15 (2011) 1 – 23.

**Joonis 2.6.10a** [http://www.oilcrash.com/images/h2\\_eco/image10.gif](http://www.oilcrash.com/images/h2_eco/image10.gif)

**Joonis 2.6.10b** DLR, <http://heshydrogen.com/>

**Joonis 2.6.10c** G. Sandi, Interface 13 (2004) 50. [http://hydropole.ch/wp-content/uploads/2014/12/1372155806\\_image16\\_hs.jpg](http://hydropole.ch/wp-content/uploads/2014/12/1372155806_image16_hs.jpg)

**Joonis 2.6.10d** M. Penev, Hybrid Hydrogen Energy Storage, 22.mai 2013, All-Energy 2013, Aberdeen, UK.

**Joonis 2.6.C.** Graves, S.D. Ebbesen, M. Mogensen, K.S. Lackner, Renew. & Sust. Energy Rev. 15 (2011) 1–23.

**Joonis 2.6.12** C. Graves , S. D. Ebbesen , M. Mogensen , K. S. Lackner, Renew. & Sust. Energy Rev. 15 (2011) 1 – 23.

**Joonis 2.6.13** Hiroyasu Iwaharaa, Yamato Asakura, Koji Katahira, Masahiro Tanaka, Solid State Ionics 168 (2004) 299

**Tabel 2.7.1a** O. Yamamoto, Electrochimica Acta 45 (2000) 2423.

**Joonis 2.7.1b** M. Penev, Hybrid Hydrogen Energy Storage, 22.mai 2013, All-Energy 2013, Aberdeen, UK

**Joonis 2.7.1c** M. Penev, Hybrid Hydrogen Energy Storage, 22.mai 2013, All-Energy 2013, Aberdeen, UK.

**Joonis 2.7.2** R. Kanarbik, G. Nurk, I. Kivi, P. Möller, K. Tamm et al. J. Electrochem. Soc. 2015 (under review)

**Joonis 2.7.3** S. Sepp, K. Vaarmets, J. Nerut, et al. Electrochim. Acta 2015 (under review)

**Joonis 2.7.5** Q. Nguyen, M.B. Mogensen, The Electrochemical Society, Interface, Vol. 22, No. 4 (2013) p. 55

**Joonis 2.7.6** Manufacturing Cost Analysis Of 1 Kw And 5 Kw Solid Oxide Fuel Cell (Sofc) For Auxilliary Power Applications. Battelle Memorial Institute. DOE Contract No. DE-EE0005250



**Joonis 2.7.7** Manufacturing Cost Analysis Of 10 Kw And 25 Kw Direct Hydrogen Polymer Electrolyte Membrane (Pem) Fuel Cell For Material Handling Applications. Battelle Memorial Institute. DOE Contract No. DE-EE0005250

**Tabel 2.7.2** M. Penev, Hybrid Hydrogen Energy Storage, 22.mai 2013, All-Energy 2013, Aberdeen, UK.

**Tabel 2.7.3** Manufacturing Cost Analysis Of 1 Kw And 5 Kw Solid Oxide Fuel Cell (Sofc) For Auxilliary Power Applications. Battelle Memorial Institute. DOE Contract No. DE-EE0005250

**Tabel 2.7.4** Manufacturing Cost Analysis Of 10 Kw And 25 Kw Direct Hydrogen Polymer Electrolyte Membrane (Pem) Fuel Cell For Material Handling Applications. Battelle Memorial Institute. DOE Contract No. DE-EE0005250

**Joonis 2.8.1** A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Journal of Power Sources 157 (2006) 11–27

**Joonis 2.8.4** M. Kim et al. A fast and efficient pre-doping approach to high energy density lithium-ion hybrid capacitors. Journal of Materials Chemistry A2 (26) (2014) 10029-10033

**Joonis 2.9.1** M.M. Thackeray, C. Wolverton, E.D. Isaacs, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 7854–7863

**Joonis 2.9.2** W.-J. Zhang / Journal of Power sources 196 (2011) 13 – 24

**Joonis 2.9.3** [http://www.mpoweruk.com/images/energy\\_density.gif](http://www.mpoweruk.com/images/energy_density.gif)

**Joonis 2.10.1** N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Chem. Rev. 114 (2014) 11636–11682.

**Joonis 2.10.2** S.-W. Kim, D.-H. Seo, X. Ma, G. Ceder, K. Kang, Adv. Energy Mater. 2 (2012) 710–721.

**Joonis 2.10.3** W.-J. Zhang / Journal of Power sources 196 (2011) 13 – 24

**Tabel 2.11.1** [https://www.masterresource.org/site/uploads/2010/03/clip\\_image001.gif](https://www.masterresource.org/site/uploads/2010/03/clip_image001.gif)

**Tabel 2.11.2** [http://2.bp.blogspot.com/-FaKtupD5VW0/UmmUch\\_IiI/AAAAAAAAAqZE/08XtITuPKYo/s1600/gridstoragecosts.png](http://2.bp.blogspot.com/-FaKtupD5VW0/UmmUch_IiI/AAAAAAAAAqZE/08XtITuPKYo/s1600/gridstoragecosts.png)

**Joonis 2.11.** <http://www.yellowrock.com.au/vanadium-batteries>

**Joonis 2.11.2** <http://www3.aiche.org/>

**Joonis 2.12.1** Yang, Z., Liu, J., Baskaran, S., Imhoff, C.H., Holladay, J.D. Enabling renewable energy-and the future grid-with advanced electricity storage. JOM 62 (9), 2010 14-23

**Joonis 2.12.2** <http://www.ngk.co.jp/english/>

**Joonis 2.13** <http://www.ultrabattery.com/technology/ultrabattery-technology/>

**Joonis 2.14.1a**  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Metal%E2%80%93air\\_electrochemical\\_cell#/media/File:Metal\\_air\\_batteries\\_barchart.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Metal%E2%80%93air_electrochemical_cell#/media/File:Metal_air_batteries_barchart.png)

**Joonis 2.14.1b** A.Débart, A.J. Paterson, J. Bao, P.G. Bruce, Angew. Chem. Int. Edit. 47 (2008) 4521–4524.

**Joonis 2.14.1c** R. Mori, RSC Adv. 4 (2013) 1982–1987.

**Joonis 2.14.2.** <https://electrochemistry.grc.nasa.gov/files/Graph-Volume-vs-Gravimetric-Energy-Density.jpg>

**Joonis 3.2** M. Penev, Hybrid Hydrogen Energy Storage, 22.mai 2013, All-Energy 2013, Aberdeen, UK.