

# CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> TERMOKEMIAALLINEN ENERGIAVARASTO VAATIMUKSET JA TESTAAMINEN

Kirjallisuusselvitys HCIP-hankkeelle 2023

Tekijä:

Atro Luukkonen  
Testausinsinööri  
Savonia ammattikorkeakoulu

## SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO .....	3
2	KIINTEÄPETI REAKTORI JA LEVYLÄMMÖN VAIHDIN .....	4
2.1	Saksan reaktori .....	4
2.2	Testausympäristö .....	5
2.3	Termokemiallisen energiavaraston purkuvaiheen koejärjestelyt .....	6
3	LEIJUPETIREAKTORI JA LEIJUTUSKOKEET .....	8
3.1	Kylmäreaktori ja leijutuskokeet .....	8
3.2	Kuumareaktori sekä lataus- ja purkuvaiheiden testaus .....	10
3.2.1	Lataus- ja purkuvaiheen testaus .....	11
3.2.2	Testauksen tulokset .....	14
4	JATKUVATOIMINEN KUPLAPETI MOODISSA TOIMIVA ENERGIAVARASTO .....	15
4.1	Termokemiallinen energiavarasto BFB reaktorilla .....	15
4.2	Testaaminen ja tulokset lyhyesti .....	17
5	YHTEENVETO .....	19
5.1	Erilaiset reaktori vaihtoehdot .....	19
5.2	CaO/Ca(OH) <sub>2</sub> reaktorin vaatimuksia .....	21
5.3	Pohdinta .....	23
6	LÄHDELUETTELO .....	25

## 1 JOHDANTO

Tämä kirjallisuusselvitys on tehty osana Lämpö kiertoon Pohjois-Savossa hanketta (HCIP). Selvityksessä tutustutaan muiden toimijoiden tekemiin tutkimuksiin ja koejärjestelyihin liittyen kalsiumoksidin hydraatioreaktioon ja kalsiumhydroksidin dehydraatioreaktioon ( $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \Delta H_r$ ) ja niiden hyödyntämiseen termokemiallisen energian varastoinnissa.

Termokemiallisessa energian varastoinnissa puhutaan syklistä, joka koostuu kahdesta vaiheesta lataus- ja purkuvaihe. Latausvaiheessa käytettävään materiaaliin siirretään lämpöenergiaa. Latausvaiheessa kalsiumhydroksidista ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) poistetaan vesi kuumentamalla, jolloin syntyy kalsiumoksidia ( $\text{CaO}$ ). Reaktion reaktioentalpia on 104 kJ/mol ja reaktio on endoterminen (Nironen, 2020, s. 8). Purkuvaiheessa kalsiumoksidin lisätään vettä, jolloin vapautuu lämpöä -64,8 kJ/mol eli reaktio on eksoterminen (Homework.Study.com, 2023).

Kalsiumoksidin ja hydroksidin käyttö termokemiallisessa energian varastoinnissa on kiinnostava vaihtoehto, koska reaktioentalpia on korkea, reaktiot ovat nopeita, materiaalin palautuvuus on hyvä, materiaali on edullista ja sitä on hyvin saatavilla sekä materiaali on myrkytön. (Rougé;Criado;Soriano;& Abanades, 2017, s. 2)

Lopussa on yhteenveto termokemiallisen reaktorin vaatimuksista ja huomioitavia asioita, kun käytettävänä aineena on kalsiumoksidi/hydroksidi.

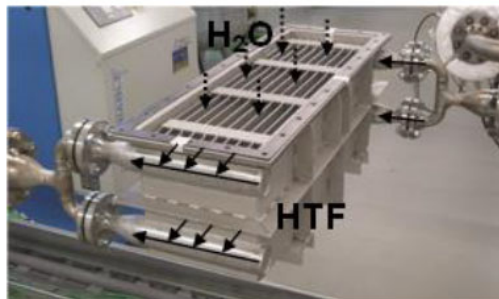
## 2 KIINTEÄPETIREAKTORI JA LEVYLÄMMÖNVAIHDIN

Teknisen termodynamiikan instituutissa Saksan ilmailukeskuksessa on tutkittu termokemiallista energiavarastointia perustuen  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  reaktioihin ja tätä varten on rakennettu testausreaktori ja testiympäristö.

Työssä ei kuitenkaan ole esitetty energiavaraston latausvaihetta, vaan ainoastaan energiavaraston purkuvaihe. (Linder;Robkopf;Schmidt;& Wörner, 2013, s. 889-897)

### 2.1 Saksan reaktori

Reaktoria voidaan kuvailla kiinteän pedin ja levylämmönvaihtimen yhdistelmäksi. Lämmönsiirtoaineena toimii ilma, joka virtaa kymmenen lämmönsiirtolevyn sisällä reaktorin läpi, jolloin ilman lämpötila nousee, kun lämpö siirtyy reaktiomateriaalista lämmönsiirtolevyissä kulkevaan ilmaan. Lämmönsiirtolevyjen väliin jää  $20 \times 800 \times 200$  mm (L\*P\*K) leveät kanavat, jotka täytetään kalsiumoksidilla tai kalsiumhydroksidilla. Reaktoriin mahtuu maksimissaan 25 kg kalsiumhydroksidia. Reaktori on esitetty kuvassa 1. (Linder;Schmidt;Wörner;& Roßkopf, 2013, s. 889)



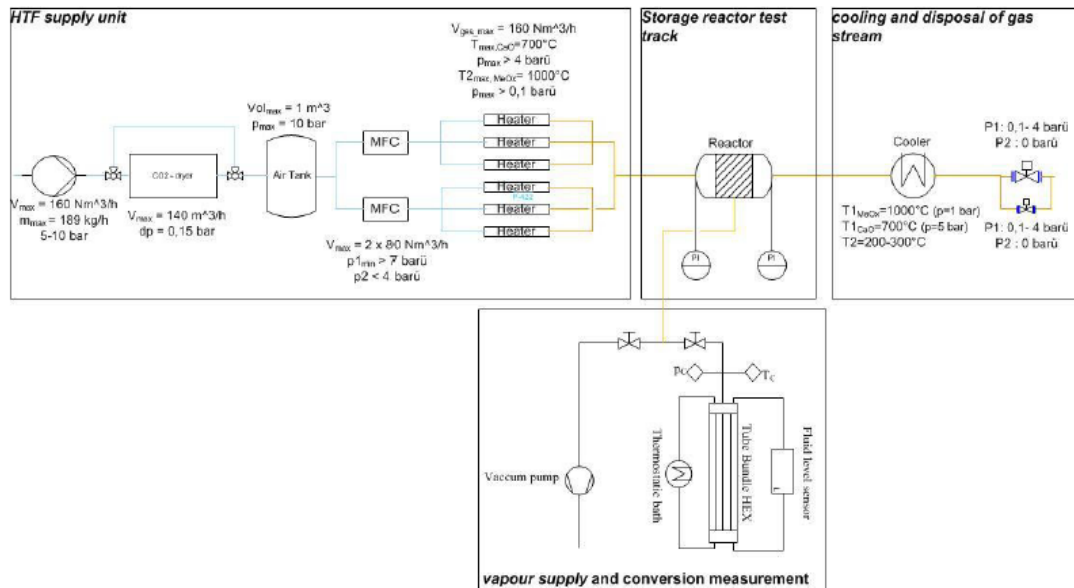
Kuva 1. Vasemmassa kuvassa on esitetty reaktori aukaistuna ja oikeassa kuvassa testausympäristö eristettynä. (Linder;Schmidt;Wörner;& Roßkopf, 2013, s. 889)

Reaktiokaasuna toimii vesihöyry, joka tuodaan reaktoriin sen yläosasta ja vesihöyry jaetaan tasaisesti koko pedin alueelle. Reaktiokaasua voidaan syöttää 0–2,5 bar paineessa. Ristiin virtaus reaktiokaasun ja lämmönsiirtoaineen välillä on valittu, koska tällöin saavutetaan suurempi lämmönsiirtopinta-ala ja reaktiokaasun painehäviö pedissä on pystytty minimoimaan. (Linder;Schmidt;Wörner;& Roßkopf, 2013, s. 889)

Reaktorin suurin mahdollinen lämpöteho voi olla 10 kW. Tämä vaatii 73 °C lämpötilaeron ilman sisään- ja ulostulojen välillä, 4,25 m<sup>2</sup> lämmönsiirtopinta-alan ja ilman maksimi virtauksen 150 Nm<sup>3</sup>/h. (Linder;Schmidt;Wörner;& Roßkopf, 2013, s. 889)

## 2.2 Testausympäristö

Testausympäristö on esitetty kaavio muodossa kuvassa 2. Testausympäristö voidaan jakaa neljään osioon lämmönsiirtoaineen syöttöyksikkö, termokemiallinen energianvarastointi reaktori, höyryn syöttöyksikkö ja jäähdytysyksikkö. (Linder;Schmidt;Wörner;& Roßkopf, 2013, s. 890)



Kuva 2. Testausympäristö ja prosessiarvoja. (Linder;Schmidt;Wörner;& Roßkopf, 2013, s. 890)

### Lämmönsiirtoaineen syöttöyksikkö

Lämmönsiirtoaineena toimii ympäristön ilma, joka on paineistettu ja varastoitu painesäiliöön 10 bar paineessa. Ilma voidaan ohjata painesäiliöön joko suoraan tai sitten kuivaimen läpi, millä voidaan vähentää paineilman CO<sub>2</sub>-pitoisuutta. Ilmavirta on jaettu painesäiliön jälkeen kahteen linjaan. Kummankin linjan virtausta voidaan säätää välillä 8–80 Nm<sup>3</sup>/h ja maksimi paine on 5 bar. Molemmat linjat on varustettu kolmella sähkölämmittimellä, joilla voidaan ilma lämmittää maksimissaan 1000 °C. (Linder;Schmidt;Wörner;& Roßkopf, 2013, s. 890)

### Termokemiallinen energianvarastointireaktori

Erilaisia reaktoreita voidaan kytkeä lämmönsiirtoaineen syöttöyksikköön laippaliitännällä. Kemiallista reaktiota tarkkaillaan ja valvotaan reaktorin sisään- ja ulostuloissa olevien

lämpötila- ja painemittausten avulla. Lisäksi petiä voidaan valvoa lämpötilamittauksilla (21 kpl), jotka on asetettu petiin niin, että ne sijaitsevat samassa syvyydessä, mutta reaktorin pituussuunnassa eri kohdilla. (Linder;Schmidt;Wörner;& Roßkopf, 2013, s. 890)

### **Höyrynsyöttöyksikkö**

Veden höyrystäminen tapahtuu lämmönvaihtimessa, jossa kiertää lämmönsiirtoneste, jota lämmitetään putkiston ulkopuolelta 5–120 °C, joka vastaavasti pitää yllä veden lämpötilaa ja painetta. Veden pinnan tasoa mitataan jatkuvasti. Lisäksi höyrynsyöttölinja on varustettu vakuumpumpulla, jolla voidaan imeä putkisto tyhjäksi ennen höyrynsyötön aloitusta. Heti, kun venttiili höyrynsyöttöyksikön ja reaktorin välillä aukaistaan, reaktio reaktorissa käynnistyy. (Linder;Schmidt;Wörner;& Roßkopf, 2013, s. 891)

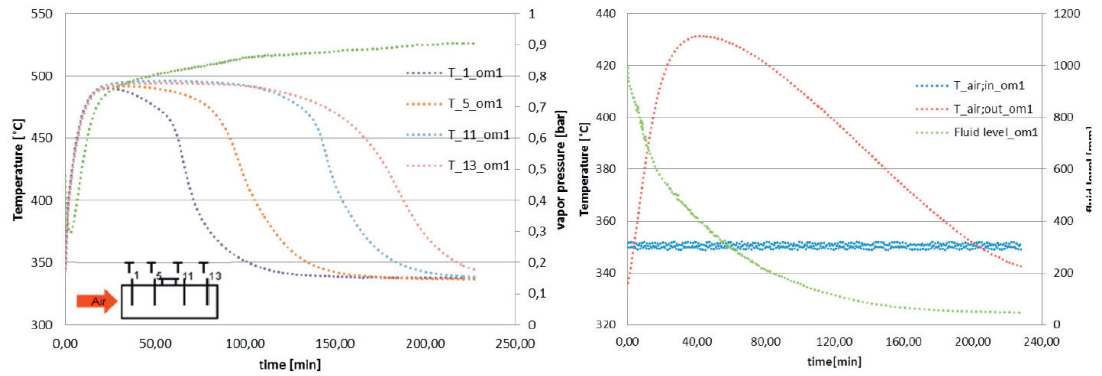
### **Jäähdytysyksikkö**

Energiavaraston purkuvaiheen aikana lämmönsiirtoaineen lämpötila voi nousta jopa 600 °C. Tämä kuuma kaasuvirta viilennetään noin 200 °C lämmönvaihtimessa ennen kuin se siirretään säätöventtiilin kautta piippuun. Jäähdytysyksikkö on varustettu kahdella säätöventtiilillä, jolloin voidaan säätää lämmönsiirtoaineen paine vastaamaan reaktoriin virtaavaa kaasun nopeutta. (Linder;Schmidt;Wörner;& Roßkopf, 2013, s. 891)

## 2.3 Termokemiallisen energiavaraston purkuvaiheen koejärjestelyt

Purkuvaiheessa kalsiumoksidia syötetään reaktoriin ja järjestelmää esilämmitetään lämmönsiirtoaineena toimivan ilman avulla, kunnes järjestelmä saavuttaa isotermiset olosuhteet. Ilman massavirta ja lämpötila reaktorin sisääntulossa pidetään vakiona koko vaiheen ajan. Höyrynsyöttölinja tyhjennetään vakuumpumpun avulla ja höyryn paine säädetään sopivaksi. Purkuvaiheen käynnistämiseksi reaktorin ja höyrynsyöttöyksikön välinen venttiili aukaistaan, jolloin vesihöyry pääsee reaktoriin. Eksotermisen reaktion käynnistyy ja sitä valvotaan seuraamalla pedin lämpötilamittauksia, ilman ulostulon lämpötilaa ja tarkkailemalla höyryntuotantoa. Höyryn paine pidetään vakiona, kunnes kaikki kalsiumoksidi on reagoinut. Reaktiion päättymisen havaitaan höyrynsyöttöyksikön vesipinnan tasoittumisesta ja lämpötilojen laskusta. Lämpötilat reaktorissa ja ilman ulostulossa alkavat laskea, kunnes ne saavuttavat taas alkulämpötilan 340 °C, jolloin purkuvaihe on päättynyt.

Kuvassa 3 on esitetty purkuvaihe lämpötila trendit. (Linder;Schmidt;Wörner;& Roßkopf, 2013, s. 891)



Kuva 3. Oikealla on esitetty pedin lämpötilojen muutos purkuvaiheen aikana ja vasemmalla on esitetty ilman sisään- ja ulostulojen muutos purkuvaiheen aikana. (Linder;Schmidt;Wörner;& Roßkopf, 2013, s. 892)

### 3 LEIJUPETIREAKTORI JA LEIJUTUSKOKEET

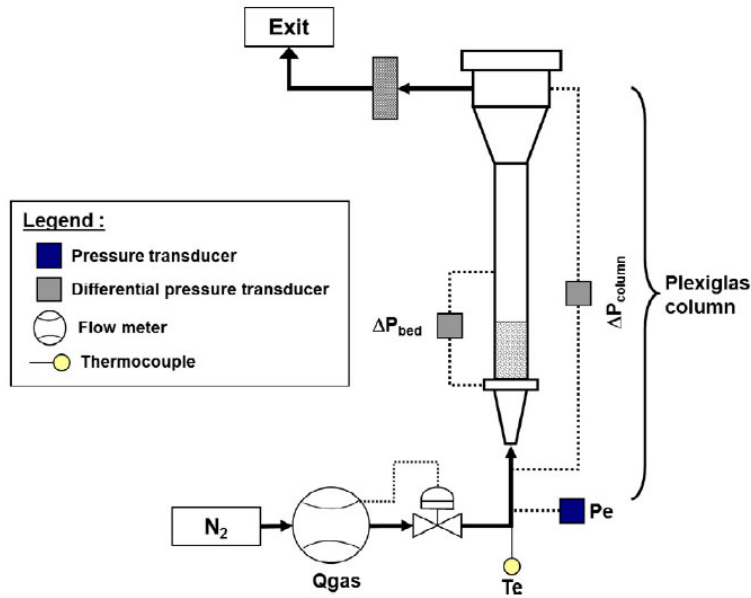
Ranskan Toulousessa on tutkittu termokemiallista energianvarastointia liittyen kalsiumoksidiin ja kalsiumhydroksidiin. Ranskassa on rakennettu testausta varten kaksi reaktoria kylmä- ja kuumareaktori. Molemmat reaktorit ovat leijupeti periaatteella toimivia ja niistä ns. kylmässä reaktorissa on ennen kuumatestejä tutkittu kalsiumhydroksidin käyttäytymistä leijupedissä ja sen seostamista lisäaineilla. Tutkimuksessa on saavutettu 50 kiertoa lataus- ja purkuvaihetta, kun reaktorissa käytettävä aine on oikein seostettu. (Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge ´;Cognet;& Cabassud, 2014, s. 605-611)

#### 3.1 Kylmäreaktori ja leijutuskokeet

Kalsiumhydroksidipartikkelin halkaisija vaihtelee yleensä 1–15 µm välillä. Tällainen partikkelin halkaisija tarkoittaa sitä, että kalsiumhydroksidijauhe on koossapysyvää ja kuuluu Geldartin luokituksen mukaan luokkaan C eli sitä on vaikea saada leijumaan/kuplimaan. On monia tapoja saada tällaiset partikkelit leijumaan, mutta helpoin tapa on lisätä inerttiä lisäainetta kalsiumhydroksidiin, joka helpottaa leijutusta. Leijutuskokeita varten Ranskassa rakennettiin ns. kylmäreaktori, jolla voitiin tehdä lisäaine ja leijutustestejä, jotta optimaaliset leijutusolosuhteet voitiin saavuttaa. (Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge ´;Cognet;& Cabassud, 2014, s. 608)

Kylmäreaktori on 0,7 m korkea ja sen halkaisija on 0,08 m. Reaktori on valmistettu 5 mm paksusta akryylista ja kaasujako on toteutettu yhdeksällä akryyli suuttimella. Leijutuskaasuna käytetään kuivattua ja paineistettua (6 bar) typpikaasua. Kaasun virtausta säädetään virtausmittarin avulla. Reaktori on varustettu myös lämpötilamittauksilla sekä paine-eromittauksilla. Kylmä reaktori on esitetty kuvassa 4. (Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge ´;Cognet;& Cabassud, 2014, s. 608)

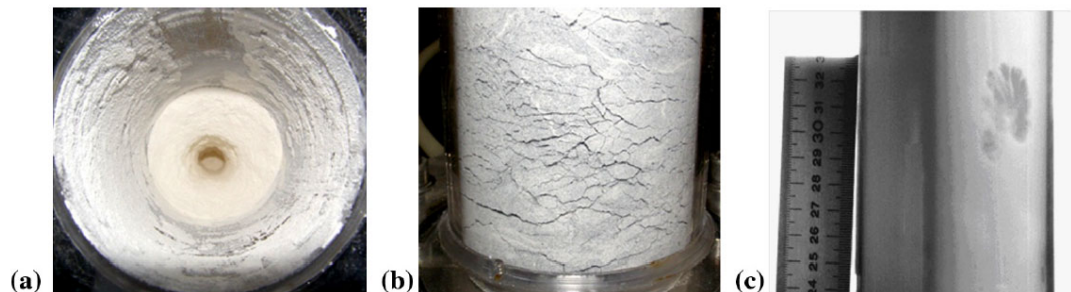




Kuva 4. Leijutuskokeissa käytetty ns. kylmä reaktori. (Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge´;Cognet;& Cabassud, 2014, s. 609)

Leijutuskokeissa testattiin kalsiumhydroksidia ilman lisäaineita ja lisäaineitten kanssa. Testeissä pystyttiin osoittamaan, että puhdas kalsiumhydroksidi ei saavuta leijuntaa, koska kaasu kanavoituu pedissä. Kanavoituminen on esitetty kuvassa 5. Erialaisten lisäaineiden kanssa kalsiumhydroksidi on mahdollista saada leijumaan ja testeissä parhaimmaksi lisäaineeksi valikoitui alumiinioksidi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) painosuhteella 70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ja 30 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Kuvassa 6 on taulukko, jossa on esitetty tutkittujen lisäaineiden leijumiskäyttäytymistä yhdessä kalsiumhydroksidin kanssa. (Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge´;Cognet;& Cabassud, 2014, s. 609-610)



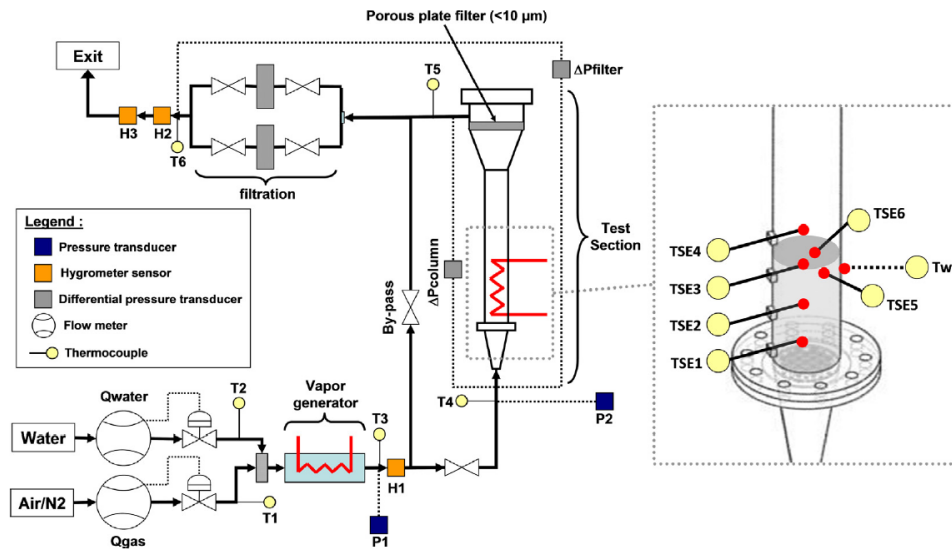
Kuva 5. Kuvassa (a) on esitetty kaasun kanavoituminen, kuvassa (b) on esitetty pedin halkeilu ja kuvassa (c) on esitetty kuplinta. (Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge´;Cognet;& Cabassud, 2014, s. 609)

No.	Solid mixture		Maximal pressure drop $\Delta P_{max}$ (mbar)	Solid mixture behaviour
	%w EFP	%w Ca(OH) <sub>2</sub>		
0	0%wEFP	100%wCa(OH) <sub>2</sub>	11.4	Gas channelling
1	70%wSiO <sub>2</sub> -A	30%wCa(OH) <sub>2</sub>	11.9	Gas channelling
2	80%wSiO <sub>2</sub> -A	20%wCa(OH) <sub>2</sub>	16.1	Gas channelling
3	60%wSiO <sub>2</sub> -B/	40%wCa(OH) <sub>2</sub>	14.6	Gas channelling
4	70%wSiO <sub>2</sub> -B	30%wCa(OH) <sub>2</sub>	13.3	Gas channelling
5	80%wSiO <sub>2</sub> -B	20%wCa(OH) <sub>2</sub>	16.3	Bubbling/turbulent fluidization
6	60%wAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -A	40%wCa(OH) <sub>2</sub>	11.7	Gas channelling
7	70%wAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -A	30%wCa(OH) <sub>2</sub>	12.9	Gas channelling
8	65%wAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	35%wCa(OH) <sub>2</sub>	11.0	Bubbling/Turbulent fluidization
9	70%wAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	30%wCa(OH) <sub>2</sub>	11.3	Bubbling/Turbulent fluidization
10	80%wAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	20%wCa(OH) <sub>2</sub>	12.9	Bubbling/Turbulent fluidization
11	80%wSiC-A	20%wCa(OH) <sub>2</sub>	13.4	Cracks and gas channelling
12	80%wSiC-B	20%wCa(OH) <sub>2</sub>	13.9	Bubbling/Turbulent fluidization

Kuva 6. Taulukko eri seosaineista ja niiden leijumiskäyttäytymisestä yhdessä kalsiumhydroksidin kanssa erillisillä seossuhteilla. (Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge';Cognet;& Cabassud, 2014, s. 610)

### 3.2 Kuumareaktori sekä lataus- ja purkuvaiheiden testaus

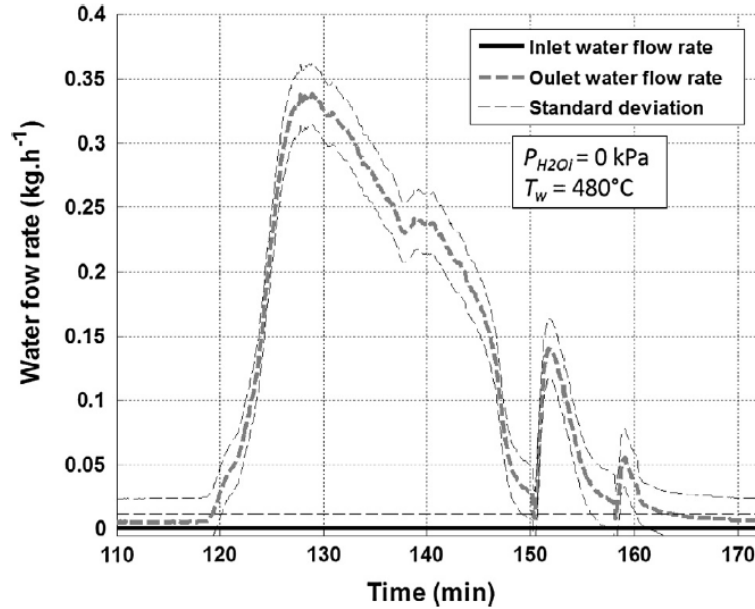
Kuumareaktori on suunniteltu sekä lataus- että purkuvaiheelle ja reaktoriin mahtuu kerralla 3 kg kiinteää materiaalia. Reaktori on suunniteltu toimimaan 550 °C lämpötilassa ja 2 bar paineessa. Reaktorin kokonaiskorkeus 0,15 m kartio mukaan lukien on 1,4 m ja se on valmistettu ruostumattomasta teräksestä. Reaktorin halkaisija on 0,114 m ja kaasunjako on toteutettu suuttimilla, joita on yht. 21 kpl. Reaktorin yläosassa on huokoinen levysuodatin (< 10 μm), jolla estetään pienten partikkeleiden karkaaminen reaktorista. Reaktorin ulkokuoressa on 5,5 kW sähkövastus, millä reaktori voidaan lämmittää 550 °C. Lämpöhäviöiden estämiseksi reaktori on eristetty 200 mm paksulla eristeellä. Reaktori on varustettu seuraavilla mittauksilla: lämpötilamittaukset, paine- ja paine-eromittaukset, kosteusmittaukset ja virtausmittaukset. Kuumareaktori on esitetty kuvassa 7. (Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge';Cognet;& Cabassud, 2014, s. 610-611)



Kuva 7. Kuumareaktori. (Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge ´;Cognet;& Cabassud, 2014, s. 611)

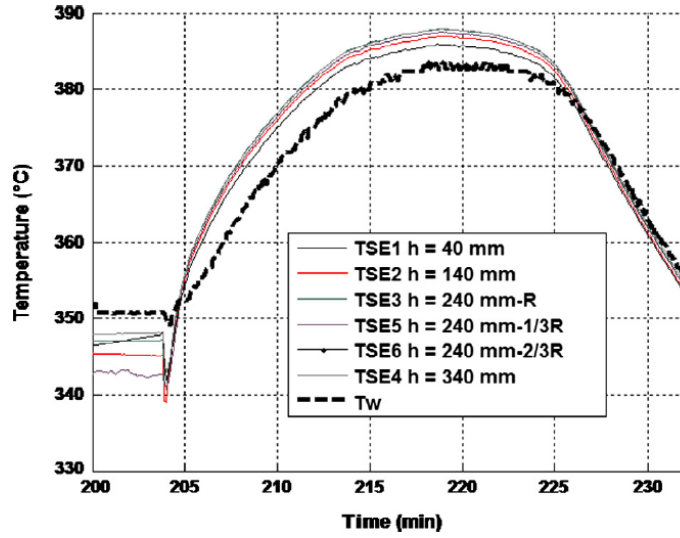
### 3.2.1 Lataus- ja purkuvaiheen testaus

Reaktoriin lisätään alumiinioksidikalsiumhydroksidi seosta painosuhteessa 70/30 % ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  70 % +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  30 %). Reaktoria esilämmitetään hitaasti vaipan ulkopuolisella sähkövastuksella 250 °C/h lämpötila nousulla aina 330 °C asti. Tässä lämpötilassa vesi ei vielä poistu kalsiumhydroksidista. Typen syöttö aloitetaan reaktoriin 2 Nm<sup>3</sup>/h virtauksella ja 300 °C lämpötilassa. Lataus vaiheessa vettä ei päästetä reaktoriin vaan se pidetään koko vaiheen ajan kiinni. Reaktion käynnistämiseksi reaktoria lämmitetään nopeasti 30 °C/min lämpötilan nousulla 480 °C asti ja lämpötila pidetään vakiona koko vaiheen ajan. Reaktion aikana suodattimet täytyy puhdistaa paakkuuntuvasta jauheesta. Puhdistus tapahtuu asettamalla reaktorille ohitukselle ja sulkemalla H2 kosteusmittarille menevät linjat. Tämän seurauksena reaktorin yläosassa olevalle levysuodattimelle syntyy vastapaine, joka puhdistaa suodattimen. Linja kosteusmittarille aukaistaan ja kaasuvirta ohjataan taas reaktorin läpi. Vaihe on päättynyt, kun ulostulon kosteusmittari näyttää lukemaan 0 kg/h. Latausvaihe on esitetty kuvassa 8. (Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge ´;Cognet;& Cabassud, 2014, s. 611-612)

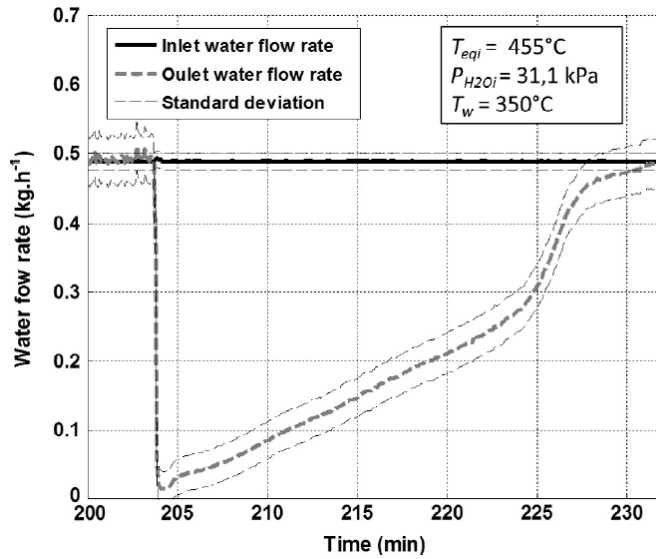


Kuva 8. Latausvaihe kaavio muodossa. (Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge´;Cognet;& Cabassud, 2014, s. 613)

Latausvaiheen jälkeen alumiinioksidi-kalsiumoksidi seos jää reaktoriin. Purkuvaiheen käynnistämiseksi reaktorin lämpötilaksi asetetaan 350 °C. Reaktorin ohituslinja otetaan käyttöön ja typpivesihöyry seosta aloitetaan ajamaan reaktorin ohi niin, että typen virtaus on 2 Nm<sup>3</sup>/h ja veden massavirtaus on 0,49 kg/h. Kaasuseoksen lämpötila säädetään 300 °C. Kun sisä- sekä ulostulon virtaukset näyttävät molemmat samaa arvoa ja lämpötila on tasoittunut, voidaan ohituslinja sulkea ja aloittaa kaasuseoksen syöttö reaktoriin, jolloin reaktio reaktorissa käynnistyy. Purkuvaihe on suoritettu, kun veden sisään- ja ulostulon virtausmittarit näyttävät samaa lukemaa (0,49 kg/h). Tämän jälkeen reaktorin lämpötila asetetaan taas latausvaiheen aloitus arvoihin ja seuraava kierto voidaan aloittaa, kun latausvaiheen aloitus olosuhteet on saavutettu. Purkuvaihe on esitetty kuvassa 9 ja 10. (Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge´;Cognet;& Cabassud, 2014, s. 612)



Kuva 9. Purkuvaiheen lämpötila trendit. (Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge ´;Cognet;& Cabassud, 2014, s. 613)

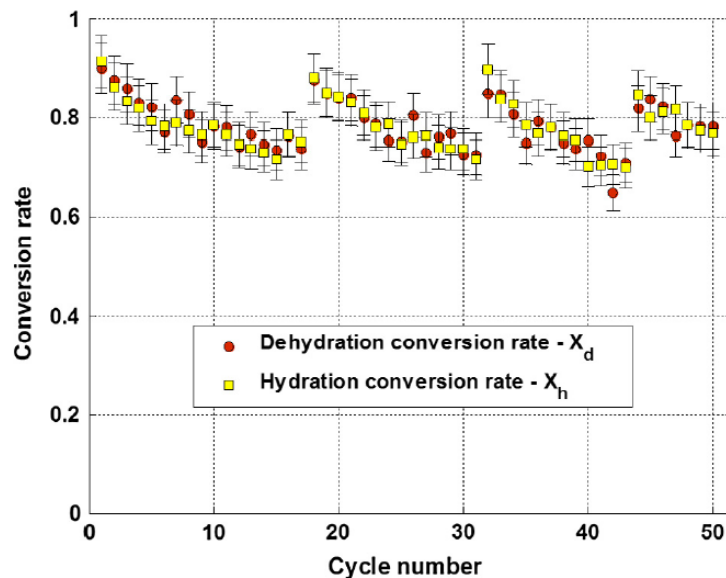


Kuva 10. Purkuvaiheen veden virtaus trendit. (Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge ´;Cognet;& Cabassud, 2014, s. 613)

### 3.2.2 Testauksen tulokset

Tehokkaassa termokemiallisessa energiavarastossa reaktion palautuvuuden on säilyttävänä vakiona koko syklin ajan. Yksi sykli koostuu lataus- ja purkuvaiheesta. Reaktion palautuvuutta on arvioitu veden ja kalsiumhydroksidin suhteella. Suhdeluku laski 0,9 -> 0,7 ensimmäisten 17 syklin aikana. Tämän seurauksena reaktori aukaistiin, yläosaan kerääntynyt materiaali poistettiin ja palautettiin takaisin petiin. Sama operaatio tehtiin ennen sykliä 32 ja syklin 44 jälkeen. Puhdistuksien ansiosta suhdeluku saatiin palautettua takaisin n. 0,9. Tämän ilmiön estämiseksi reaktoriin tulisi asentaa sykloni ja kiertojärjestelmä, jolla saadaan materiaalia kierrätettyä takaisin petiin ilman, että reaktoria tarvitsee aukaista. (Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge´;Cognet;& Cabassud, 2014, s. 613-614)

50 syklin jälkeen ei ole muodustunut muita tuotteita ja voidaan päätellä, että alumiinioksidin ja typen käyttö ei vaikuta reaktioon. Testin tuloksista voidaan päätellä, että CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> yhdistelmää voidaan käyttää leijupetireaktorissa. Kuvassa 11 on esitetty reaktion palautuvuus 50 syklin aikana. (Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge´;Cognet;& Cabassud, 2014, s. 614)



Kuva 11. Reaktion palautuvuus 50 syklin aikana. (Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge´;Cognet;& Cabassud, 2014, s. 614)

## 4 JATKUVATOIMINEN KUPLAPETI MOODISSA TOIMIVA ENERGIAVARASTO

Ranskan Grenoblessa on suoritettu energian varastointitestejä uudella pilottilaitoksella, joka hyödyntää kalsiumoksidia ja kalsiumhydroksidia. Pilotti laitokselle on rakennettu leijupeti reaktori, jonka halkaisija on 0,108 m ja korkeus 780 mm. Reaktoriin voidaan syöttää jatkuvasti kaasua ja kiinteää ainetta. Reaktori on myös varustettu lämmönvaihtimilla, joilla saadaan otettua lämpöenergiaa talteen ja syötettyä lämpöenergiaa. Reaktoria käytetään kuplapeti moodissa ja sitä käytetään realistisissa olosuhteissa (leijutus nopeus, lämpötilat yli 400 °C ja korkea höyryn paine), jolloin sitä voidaan verrata tavalliseen kuplapetikattilaan. (Rougé;Criado;Soriano;& Abanades, 2017, s. 1-4)

### 4.1 Termokemiallinen energiavarasto BFB reaktorilla

Reaktori on valmistettu Inconell 600 metalliseoksesta, jolloin on mahdollista operoida yli 800 °C lämpötiloissa ja reaktorin maksimi paine on 150 kPa. Reaktorin seinämällä on neljä sähkölämmittintä, joiden yhteisteho on 20 kW. Syötettävälle kiinteälle aineelle on oma sähkölämmitin. Näitä sähkölämmittimiä käytetään latausvaiheen aikana. Purkuvaiheen aikana vapautuva lämpö siirtyy reaktoriin upotettuun lämmönvaihtimeen, jonka sisällä lämmönsiirtoaineena kulkee ilma (max. 60 Nm<sup>3</sup>/h). Lämmönvaihtimen maksimi teho 4 kW. Kuvassa 12 on esitetty reaktori ja siihen liittyvät apulaitteistot prosessikaaviona. (Rougé;Criado;Soriano;& Abanades, 2017, s. 4)





Reagoineiden materiaalien ja kaasuseoksen poistaminen reaktorista tapahtuu käyttämällä pneumaattista linjaa, jossa virtaa esilämmitettyä ilmaa suurella 20 m/s nopeudella, joka toimii samalla siirtoilmana ennen kuin kaasut ja kiinteämateriaali erotetaan korkeanlämpötilan suodattimessa (200 °C). Kun kiinteämateriaali on erotettu suodattimella, se siirtyy siiloon nro. 2. (Rougé;Criado;Soriano;& Abanades, 2017, s. 6)

Koko prosessia valvotaan useiden mittausten avulla, joista tärkeimpiä ovat kiinteän materiaalin massa mittaukset, lämpötila- ja painemittaukset eri puolella prosessia, virtausmittaukset erityisesti veden virtausmittaukset ennen ja jälkeen reaktorin. (Rougé;Criado;Soriano;& Abanades, 2017, s. 6)

## 4.2 Testaaminen ja tulokset lyhyesti

Reaktorin testaaminen on suoritettu seuraavilla prosessiarvoilla:

- Reaktorin lämpötila 400–600 °C
- Kaasun virtaus reaktoriin 0,2–1,5 m/s
- Höyryn osuus 0–1
- Kiinteän materiaalin virtaus 5–20 kg/h (Rougé;Criado;Soriano;& Abanades, 2017, s. 6)

Tyypillisessä testissä siilo nro. 1 täytetään kalsiumoksidilla tai hydroksidilla. Koko prosessi esilämmitetään ja virtaukset asetetaan vastaamaan testissä käytettäviä arvoja. Purkuvaiheen testauksessa höyrynkehitin ja upotettu lämmönvaihdin käynnistetään. Jokainen testi suoritetaan tasaisella kaasu ja kiinteän materiaalin virtauksilla. Tyypillisesti yksi testi kestää noin 3–5 h riippuen kiinteän materiaalin massavirrasta. Testi vaihe on ohitse, kun ensimmäinen siilo on tyhjä ja toinen siilo täynnä. Ennen latausvaihetta siilo nro. 2 tyhjennetään painovoimaisesti siiloon nro. 1. (Rougé;Criado;Soriano;& Abanades, 2017, s. 6-7)

Todisteet  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  toimivuudesta termokemiallisessa energian varastoinnissa käyttämällä leijupeti reaktoria saavutettiin 20 kW jatkuvatoimisella pilottilaitteistolla ja tulokset ovat skaalattavissa kaupalliseen kuplapetitekniikkaan. Työssä kuitenkin todetaan, että tutkimusta tarvitaan vielä lisää, jotta parametrejä voidaan tarkentaa myöhempää käyttöä varten, kun tekniikkaa aletaan skaalaamaan leijupetitekniikkaan. (Rougé;Criado;Soriano;& Abanades, 2017, s. 17)



Pohjois-Savon liitto

Vipuvoimaa  
EU:lta  
2014–2020



Euroopan unioni  
Euroopan aluekehitysrahasto

## 5 YHTEENVETO

Yhteenvedossa käsitellään aiemmin esitettyjä reaktoreita ja muita olemassa olevia vaihtoehtoja sekä niiden hyötyjä/haittoja lyhyesti, listataan mitä vaatimuksia on termokemiallisella energiavarastolla, joka hyödyntää esitettyjä jo olemassa olevia reaktoryyppijä sekä millaiseen ympäristöön tällainen termokemiallinen energiavarasto voitaisiin sijoittaa. Yhteenvedo sisältää myös omaa pohdintaa aiheesta.

### 5.1 Erilaiset reaktori vaihtoehdot

Erilaiset reaktorivaihtoehdot voidaan jakaa kolmeen luokkaan kiintopeti, liikkuvapeti ja leijupeti. (Nironen, 2020, s. 21)

Kiintopetireaktori on tyypillisesti tarkoitettu vain kiinteä/kaasu reaktiolle. Tämä tekniikka on laajimmin käytössä oleva termokemiallinen reaktoryyppi. Kiintopetireaktorissa reaktiomateriaali ja lopputuote pysyvät paikallaan säiliössä ja materiaalin välissä kulkee lämmönsiirtoainetta putkistossa. Toimivaan järjestelmään tarvitaan kaasusäiliö, jotta reaktiossa vapautuva kaasu saadaan otettua talteen ja tarpeen mukaan lauhdutettua. (Nironen, 2020, s. 21-22)

Liikkuvapetireaktorissa reaktiomateriaali liikkuu lämmönsiirtimen läpi reagoidessaan. Reaktiomateriaalin, lämmönsiirtoaineen ja reaktiokaasun virtausnopeutta voidaan erikseen säätää, jolloin saadaan säädettävissä oleva prosessi. Rumpu-uuni on esimerkki liikkuvapetireaktorista. (Nironen, 2020, s. 23;Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge ´;Cognet;& Cabassud, 2014, s. 607)

Leijupetitekniikka on tuttua energiantuotannossa jo vuosikymmenten ajan. Tekniikka on laajalti käytössä kupla-, leiju, ja kiertopetikattiloissa ja kaupallisia sovellutuksia sekä valmistajia on useita. Termokemiallisen energiavaraston näkökulmasta leijupetitekniikka on osoittautunut lupaavaksi tekniikaksi. (Nironen, 2020, s. 24-25)

Taulukossa 1 on esitetty erilaisten reaktoryyppien hyödyt ja haitat.

TAULUKKO 1. Reaktorityyppien hyödyt ja haitat. (Nironen, 2020, s. 21-26;Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge ;Cognet;& Cabassud, 2014, s. 607-608)

	Hyödyt	Haitat
<b>Kiintopeti</b>	+ Reaktorin rakentaminen halpaa + Yksinkertainen + Käyttökelpoinen kohteissa, missä lämpövirta lämmönlähteestä vaihtelee	- Huonot lämmönsiirt ominaisuudet - Lämmönsiirtimien suurikoko - Ei sovellu jatkuvaan toimintaan - Jatkuva toiminta vaatisi useita reaktoreita
<b>Liikkuvapeti</b>	+ Jatkuvatoiminen + Lämmönsiirtimen optimointi materiaali virroille + Säädettävyys	- Heikko lämmönjohtavuus - Vaatii tarkkaa lämmönsiirtimen valintaa - Pyörivän mekanismin takia vaikea operoida - Kustannukset
<b>Leijupeti</b>	+ Suuri lämmönsiirto kerroin + Suuri massansiirtokerroin kiinteän ja kaasun välillä + Yleinen kokeumus ja tuntemus reaktorityypistä + Lataus- ja purkuvaiheet samassa reaktorissa + Tasainen lämpötila	- Tarvitsee leijutuskaasun - Partikeleiden hankaus - Tarvitsee erotteluyksikön - Kalliimpi kuin kiintopetireaktori

## 5.2 CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> reaktorin vaatimuksia

Tässä luvussa on esitetty reaktorin ja siihen liittyvien laitteistojen vaatimuksia, kun termokemiallisen energiavaraston käytettävänä aineina on kalsiumoksidi ja hydroksidi. Listaus perustuu aiemmin esitettyihin jo rakennettuihin reaktoreihin ja niiden esittelyssä käytettyyn lähdemateriaaliin sekä omaan pohdintaan.

### CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> reaktorin vaatimuksia:

- Höyryn syöttö petiin on toteutettava mahdollisimman tasaisesti niin, että se kattaa mahdollisimman hyvin koko pedin pinta-alan.
  - Höyrynsyöttölinjaston lisäksi reaktoriin tulee kytkeä ilma- tai jokin muu kaasulinja, jolloin voidaan auttaa materiaalin leijutusta ja sekoittumista reaktorissa.
  - Linjastojen on yhdistyttävä ennen reaktoria ja molemmat linjastot on voitava sulkea venttiileillä, koska latausvaiheessa ei tarvita höyryn syöttöä.
- Reaktori tulee pystyä lämmittämään, että latausvaihe saadaan suoritettua, joten reaktori on varustettava esim. sähkövastuksilla.
  - Latauslämpötila n. 450 °C
- Reaktoriin tulee liittää lämmönvaihdin tai vastaava, millä saadaan otettua energia lämmönsiirtoaineeseen talteen.
  - Käytettävä lämmönsiirtoaine voi olla esim. ilma tai vesi.
  - Vaihdin tulee upottaa petiin ja sen olisi hyvä olla reaktorin koko reaktorin korkuinen, jolloin se ottaisi lämmön vastaan aina reaktorin alaosasta yläosaan asti.
- Reaktori mallin valinta niin, että se soveltuu sekä lataukseen että purkuun ja on lisäksi jatkuvatoiminen.
- Pienten partikkeleiden karkaamisen estäminen
  - Vaatii materiaalin takaisin kierrätyksen siiloon.
    - Sykloni
    - Kierrätysjärjestelmä
  - Reaktorin jälkeiset suodattimet
    - Suodattimien puhdistus esim. vastapaineen avulla ja puhdistetun aineksen talteen keräys.

- Karkeampi lähtöaine vähentää takaisin kierrätyksen tarvetta ja materiaalin kierrätettävyys lisääntyy, koska jos käytetään leijupetiteknikkaa partikkelit alkavat vähitellen hioutua pienemmäksi ja lopulta materiaali ei kestä enää reaktorissa vaan lähtee ns. lentoon.
- Reagoineen materiaalin siirto reaktorista siiloon on tapahduttava yksinkertaisesti ja helposti, jottei reaktoria tarvitse eri vaiheiden välillä avata.
  - Toteutus esim. pneumaattisesti riittävällä nopeudella ja paineella, että myös koko reaktori puhdistuu.
    - Linja toteutettava mahdollisesti niin, että se yhdistetään arinaan, jolloin puhallus tulee alta, joka kuljettaa sykloniin.
    - Oma pneumaattinen linja siiloon kuljetusta varten tai sykloni ja siilo asetettava niin, että sykloni voidaan tyhjentää painovoimaisesti siiloon.
- Tarvittavia mittauksia ovat lämpötila, paine, massa ja virtausmittaukset
  - Erytystä huomiota tulee kiinnittää vesimittausten valintaan, että voidaan luotettavasti arvioida reaktion alkamista ja loppumista.
- Lämpöhäviöiden minimoiminen eristämällä reaktori ja sen linjastot hyvin
- Tarvitaan 2 kpl päällekkäisiä toisiinsa yhteydessä olevaa siiloa tai sitten vierekkäiset siilot. Ylempi siilo voidaan myös korvata riittävän suurella syklonilla, joka toimittaa siilon virkaa siihen asti, kunnes materiaali siirretään syöttösiiloon. Alemmasta siilosta ajetaan säätö ja syöttö ruuvien avulla materiaalia reaktoriin ja ylempi siilo täytetään reagoineella aineella.
- Riittävästi näytteenotto mahdollisuuksia reaktorista, siiloista, syklonista ja suodattimilta
- Mahdollisesti vaatii lisääneen lisäyksen, millä voidaan helpottaa leijutusta

### 5.3 Pohdinta

Jokaisessa lukemassani raportissa on pohdittu  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  termokemiallisen energiavaraston lisäämistä keskittävän aurinkovoimalan (CSP=Concentrated solar power) yhteyteen, ei paitsi energian edullisuuden vuoksi vaan myös siksi, että prosessien lämpötila-alueet ovat samantyyppiset (400–600 °C). (Pardo, 2014 s. 607; Linder, 2013 s. 888; Rougé, 2017 s. 2; Nironen, 2020 s. 26)

Tällöin lataukseen tarvittavaa energiaa olisi päiväsaikaan auringon paistaessa runsaasti tarjolla ja energian tuottaminen ei maksa mitään, jos ei huomioida voimalan rakennuskuluja. Reaktori siis ladattaisiin päivällä ja yöllä reaktorissa taas käynnistettäisiin purkuvaihe, millä tuotettaisiin sitten yöllä lämpöä tai jos laitokseen on yhdistetty turbiini, niin myös sähköä. (Pardo; Anxionnaz-Minvielle; Rouge; Cognet; & Cabassud, 2014, s. 607)

$\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  käyttöä termokemiallisessa energiavarastossa mietittäessä näen suurimpana ratkaistavana asiana latausvaiheeseen tarvittavan lämpöenergian tuoton. Lämpöenergian tulisi olla erittäin edullista, että prosessista tulisi kannattava. Lataukseen tarvittava lämpöenergia (104 kJ/mol) suhteessa purkuvaiheessa vapautuvaan lämpöön (-64 kJ/mol) sekä prosessin häviöt huomioiden ladatusta lämmöstä voidaan purkuvaiheessa saada noin 50–60 % talteen. Tämä jo itsessään kertoo, että lataukseen tarvittavan lämpöenergian on oltava lähes ilmaista ja että veden poisto onnistuu tehokkaasti, tulee myös lämpötilan olla riittävä (esim. 450 °C). Lisäksi, jos prosessista halutaan jatkuvatoiminen, tulee lämpöenergiaa olla tarvittaessa saatavilla, mikä asettaa hukkalämmön käytölle omat rajoitteensa.

Hukkalämmön käyttöä rajoittaa myös se, että lämpötilan on oltava riittävän korkea, jotta lataus on tehokasta. Harvemmin on saatavilla suoraan latauksen vaatimaa hukkalämpöä, vaan hukkalämmön lämpötilat ovat usein huomattavasti matalampia.

Suomessa tyypillisten hukkalämpöjen lämpötilat ovat ns. matalia (100–200 °C) tai erittäin matalia (< 100 °C) (Kämäräinen, 2023, s. 19). Tällaisten hukkalämpöjen hyödyntäminen vaatisi prosessiin vielä hukkalämmön lämpötilan nosto yksikön, että lämpötila saadaan nostettua riittävälle tasolle.

Korkeimmat hukkalämmöt saadaan teollisuusprosesseissa, missä vaaditaan korkeita lämpötiloja kuten esim. teräksen valmistus, jossa syntyvät hukkalämmön lämpötilat ovat todella korkeassa lämpötilassa noin 1450–1550 °C (Kämäräinen, 2023, s. 24). Tällaisten hukkalämpöjen hyödyntämisen rajoittavaksi tekijäksi voi kuitenkin muodostua niiden pieni massavirta (Kämäräinen, 2023, s. 24). Korkean lämpötilan hukkalämmöt olisivat

hyödynnettävissä termokemiallisen reaktorin latausvaiheeseen suoraan, jos reaktorin teho mitoitetaan hukkalämmön massavirralle sopivaksi.

Parhaana vaihtoehtona näen tällä hetkellä, että termokemiallisen reaktorin tarvitsema lämpöenergia tuotetaan hyödyntämällä uusiutuvia energiantuotantomuotoja (aurinko, tuuli tai vesi).

Jos termokemiallista energiavarastoa käytettäisiin kaukolämmöntuotannossa, voitaisiin se sijoittaa lähelle käyttökohdetta Suomessa olevan laajan sähköverkon ansiosta. Parhaimmassa tapauksessa hyödynnettäisiin kaikkia uusiutuvia energiamuotoja ja käyttöä optimoitaisiin sen mukaan mitä energiamuotoa on sillä käytön hetkellä eniten saatavilla tai mistä on ylitarjontaa. Mikäli termokemiallista energiavarastoa käytettäisiin sähkön tuotannossa, voitaisiin se sijoittaa lataukseen tarvittavan voimalan yhteyteen esim. aurinko- tai tuulivoimala, jolloin se parantaisi myös voimalan hyötysuhdetta, koska voimalalla voitaisiin tuottaa sähköä myös silloin, kun pääasiallinen energianlähde ei ole käytettävissä. Tällaisia hetkiä ovat esimerkiksi yöaika, pilvisuus, tyynikeli tai liian tuulinen keli.

CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>-materiaalien käyttö termokemiallisessa energiavarastossa on potentiaalinen vaihtoehto, koska materiaalit ovat myrkyttömiä, kaupallisia tuotteita on saatavilla, materiaalit eivät ole harvinaisia, voidaan hyödyntää kaupallisia ratkaisuja reaktorin valmistuksessa ja reaktion palautuvuus on myös hyvällä tasolla.



## 6 LÄHDELUETTELO

Homework.Study.com. (2023). *Study.com*. Noudettu osoitteesta

<https://homework.study.com/explanation/given-that-cao-s-plus-h-2o-l-rightarrow-ca-oh-2-s-h-64-8-kj-mol-how-many-grams-of-cao-must-react-in-order-to-liberate-525-kj-of-heat-a-3-40-times-10-4-g-b-56-1-g-c-606-g-d-455-g-e-6-92-g.html>

Kämäräinen, N. (2023). *LÄMPÖPUMPPURATKAISUT TEOLLISUUDEN HUKKALÄMPÖJEN HYÖDYNTÄMISEEN*.

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT. Noudettu osoitteesta

[https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/166043/Diplomityo\\_Kamarainen\\_Niko.pdf?sequence=1](https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/166043/Diplomityo_Kamarainen_Niko.pdf?sequence=1)

Linder;Schmidt;Wörner;& Roßkopf. (2013). *Thermochemical energy storage in kW-scale based on*

*CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>*. Institute of Technical Thermodynamics, German Aerospace Center (DLR). Noudettu osoitteesta <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214005505>

Nironen, A. (2020). *Korkean lämpötilan termokemialliset energiavarastot*. Lappeenranta: Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto. Noudettu osoitteesta

[https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/162044/kandidaatinty%C3%B6\\_nironen\\_aaro.pdf?sequence=1](https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/162044/kandidaatinty%C3%B6_nironen_aaro.pdf?sequence=1)

Pardo;Anxionnaz-Minvielle;Rouge';Cognet;& Cabassud. (2014). *Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO reversible reaction in a fluidized bed reactor*. Toulouse: Universite de toulouse. Noudettu osoitteesta

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X14002989>

Rougé, S.;Criado, Y.;Soriano, O.;& Abanades, C. (2017). *Continuous CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> fluidized bed reactor for energy storage: first experimental results and reactor model validation*. Grenoble: Commissariat à

l'Énergie Atomique et aux Energies Alternatives. Noudettu osoitteesta

<https://core.ac.uk/download/pdf/80866793.pdf>