

Muistio loppuraporttiin, Na+Cl koelaitteisto ja kokeiden suoritus (termokemiallinen varastointi)

Reaktorilaitteiston esittely

Kirjoittanut: Testausinsinööri Atro Luukkonen ja projektipäällikkö Petteri Heino 11/2023

Termokemiallisen energian varastoinnin tutkimusta varten Lämpökiertoon Pohjois-Savossa investointi hankkeessa (HCIP) hankittiin reaktori, jolla voidaan testata kemiallisella reaktiolla tuotetun lämmön varastointia. Reaktoriin syötettäviksi aineiksi valittiin natrium (kiinteä) ja kloori (kaasu). Reaktorin valmistusmateriaalien valinta osoittautui haasteelliseksi reaktoriin syötettävien aineiden ja ennustetun reaktiolämpötilan vuoksi. Kustannus- ja valmistusteknisistä syistä testaus käyttöön tarkoitetun reaktorin materiaaliksi valikoitui haponkestävä teräs 1.4404, 316 L, lukuun ottamatta reaktorin arinaa, joka on valmistettu volframista. Arinan materiaalivalinta perustui volframin lämmönkestävyyteen, koska suurimmat lämpötilat ennustettiin olevan arinan päällä pistemäisinä, jopa 3000 astetta(°C). Reaktoriympäristö on esitetty kuvassa 1.



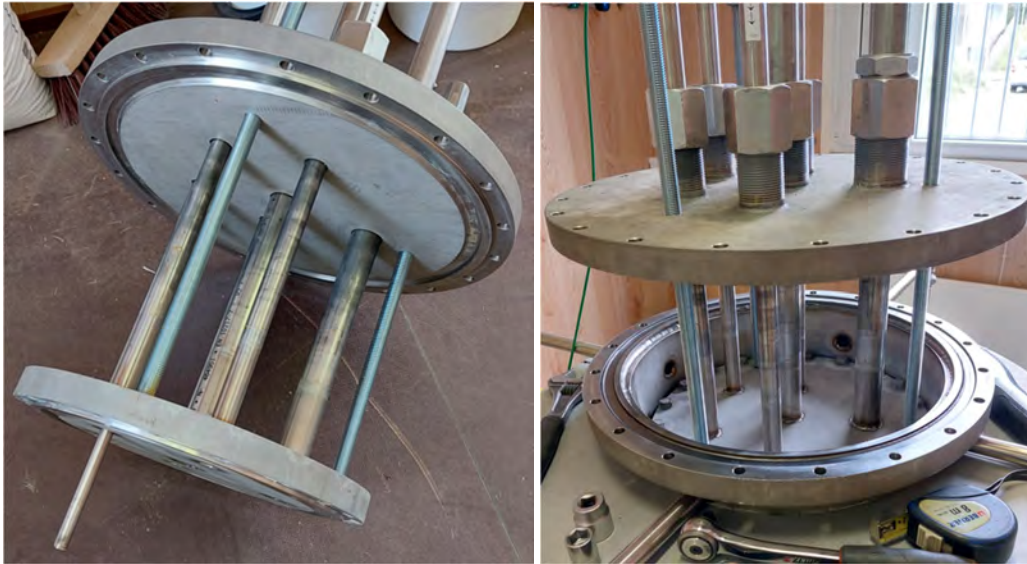
KUVA 1. Reaktoriympäristö.

Reaktori koostuu kahdesta lieriön muotoisesta vaipasta ja niihin liittyvistä linjastoista sekä mittausyhteistä. Ulkokuoren ja sisäreaktorin välisessä tilassa on rivoitus lämmönsiirtopinta-alan lisäämiseksi ja tässä tilassa voidaan siirtää lämpöenergiaa sisäreaktorista jäähdytysilmaan (paineilma). Ulkokuori ja sisäreaktori on esitetty kuvassa 2.



KUVA 2. Reaktori kuvattuna sisältä ilman kansia ja arinaa.

Paineilman syöttöpuolella on jakotukki, jolla syötettävä paineilma jaetaan neljään eri kohtaan reaktorin ulkokuoreen. Koska reaktori koostuu ulkokuoresta ja sisäreaktorista, on siinä kaksi kantta. Sisäreaktorin kannen on tarkoitus pitää kemialliset aineet turvallisesti sisäreaktorissa ja ulkokuoren kansi varmistaa, ettei paineilmaa pääsee karkaamaan huoneilmaan. Sisäreaktorin mittaus- ja syöttöyhteet tulevat molempien kansien läpi. Syöttöyhteiden kautta voidaan reaktoriin syöttää natriumia, klooria ja typpeä. Kuvassa 3 on esitetty reaktorin kannet reaktorista irrallisina ja kansien irrotustapahtuma.



KUVA 3. Reaktorin kannet ja kansien irrotus.

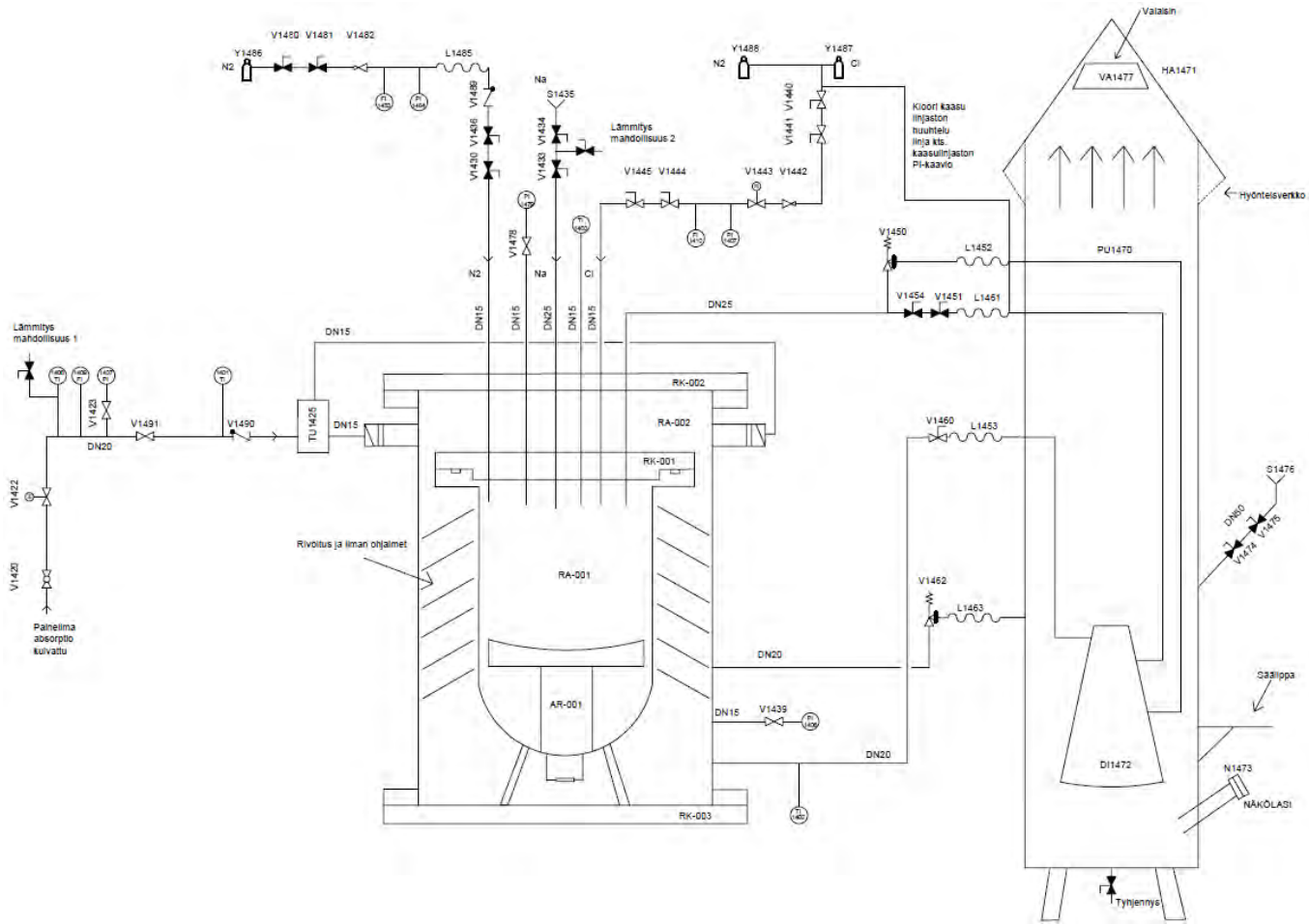
Kaikki reaktorista lähtevät linjat yhdistyvät ulkona olevaan piippuun. Piipun sisällä linjastot kulkevat diffuusorin läpi. Reaktorin ja piipun valmistivat HT Laser Oy. Kuvassa 4 on esitetty piippu, kuvassa 5 on esitetty kuva reaktorista valmistajan tiloissa ilman eristystä ja kuvassa 6 on esitetty reaktoriympäristön PI-kaavio.



KUVA 4. Reaktorin piippu.



KUVA 5. Reaktorin painekoe HT Laser Oy:n tiloissa.



KUVA 6. TCES-reaktorin PI-kaavio.

Reaktorista saatava lämpöteho voidaan määrittää mittaamalla jäähdytysilman syöttöpuolelta tulolämpötila ja tilavuusvirta sekä lähtöpuolelta lämpötila. Sisäreaktorista voidaan mitata painetta ja lämpötilaa, joiden tuloksista pystytään päättämään kemiallisen reaktion tila reaktorissa. Mittalaitteita voidaan lukea ja niistä saatavaa dataa tallentaa dataloggerin avulla. Dataloggerin toimitti BCC Solutions Oy. Venttiileiden ja mittalaitteiden hankinnat tehtiin yhteistyössä Konwell Oy:n ja IFM Oy:n kanssa. Linjastojen rakentamisen toimitti TH Sermec Oy lukuunottamatta kaasulinjoja, jotka toimitti AirLiquide Oy.

Natriumin toimittajaksi valikoitui Merck Life Science Oy. Kyseiseltä toimittajalta löytyi natriumia vaaditussa 10x10mm palakoossa, joka helpottaa natriumin syöttämistä reaktoriin, koska sitä ei tarvitse välttämättä enää erikseen pilkkoa. Kaasujen toimittajaksi valikoitui kilpailutuksessa Air Liquide Oy. Reaktoriin on mahdollisuus syöttää kloorikaasun lisäksi tyypeä kahta eri linjastoa pitkin. Kloorikaasun jakotukkiin on yhdistetty myös tyypikaasupullo, jotta linjaston huuhtelu saadaan varmistettua. Reaktorille tulee vielä oma typpilinja, jolla saadaan huuhdottua reaktoria.

Siltä varalta, ettei reaktiota natriumin ja kloorin välillä saada tapahtumaan, reaktorin piippuun syötetään 50 % lipeää niin, että diffuusion alapinta jää lipeän alapuolelle. Näin reaktoriin ja kaasulinjoihin jääneet kloorikaasujäämät saadaan imeytettyä lipeään, jolloin muodostuu natriumhypokloriittia ja kloorikaasua ei pääse purkautumaan piipusta ulkoilmaan. Lisäksi kloorikaasun pitoisuutta mitataan jatkuvasti reaktoriympäristössä kannettavalla kloorikaasumittarilla.

Reaktorin koeajo nro 1

Reaktorin ensimmäistä testausta varten suoritettiin reaktoriympäristöön tutustuminen hankehenkilöstön osalta ja harjoiteltiin laitteiston käyttöä ilman kemikaaleja. Koekäyttöjen jälkeen tehtiin erilaisia riskiskenaarioita, toimenpideohjeita ja päivitettiin reaktorin käyttö- ja turvallisuusohjeistus koekäytössä yhdessä hyväksi havaituilla toimintatavoilla.

Varsinaista koeajoa varten luotiin testaus suunnitelma kaaviomuotoon, josta selviää tehtävät toimenpiteet, käytettävät ainemäärät ja työvuorojen jako. Ensimmäinen koeajo päätettiin suorittaa pienillä määrillä natriumia, koska reaktion toimivuudesta tällaisissa olosuhteissa ei ollut aikaisempaa kokemusta. Reaktori suunniteltiin esilämmitettävän 95 °C, joka on hieman yli natriumin sulamispisteen. Ensimmäisen testin kemikaalisyötöt suunniteltiin niin, että reaktoriin syötetään yksi pelletti natriumia (n. 1,5 g), joka on puhdistettu öljystä. Klooria reaktoriin syötetään natriumin syötön jälkeen 10 l, jolloin arina on varmasti peittynyt kloorilla. Yhden natriumpelletin määrällä reaktorin lämpötilan voidaan olettaa kasvavan 1,7 °C. Mikäli reaktio saataisiin tapahtumaan, lisättäisiin reaktoriin viisi pellettiä natriumia (5,5 °C lämpötila nousu reaktorissa). Ellei lämpötilan nousua tapahdu, niin lisätään vielä kolme pellettiä natriumia. Näillä ainemäärillä voitaisiin odottaa reaktiosta vapautuvaksi lämpömääräksi enintään 89,4 kJ. Tämän jälkeen reaktori jäädytetään ja huuhdellaan, jonka jälkeen seuraa reaktorin purkuvaihe, joka toteutetaan vasta seuraavana aamuna.

Koeajo aloitettiin suorittamalla reaktorille vuoto- ja painetestit. Testattavat kohteet ovat ilmalinjat, ulkokuori, sisäreaktori ja kloorilinjat. Näiden lisäksi jäädytysilman, typpihuuhtelun sekä kloorilinjan virtausmäärät säädetään koeajoa varten valmiiksi. Lipeäpinta nostettiin myös lähelle diffuusorin alapintaa valmiiksi. Lipeä pintaa ei voi vielä tässä vaiheessa nostaa diffuusorin alapinnan yläpuolelle ennen varsinaisen testin alkua, koska esilämmityksessä käytettävä kuumailmapuhallin ei jaksaa työntää ilmaa lipeän läpi. Lipeä ei saa myöskään lämmitä liikaa, koska jos lipeä alkaa kiehumään, se ei enää reagoi kloorin kanssa vaan mahdolliset kloorijäämät pääsisivät virtaamaan lipeän läpi suoraan piippuun ja sitä kautta ulkoilmaan. Onnistuneesti suoritettujen testien jälkeen voitiin aloittaa reaktorin esilämmitys kuumailmapuhaltimella natriumin syöttöyhteeseen rakennetun yhteen kautta. Kuvassa 1 on hanketyöntekijöitä valmistautumassa testaukseen.



KUVA 7. Hanketyön tekijöitä valmistautumassa ensimmäiseen testaukseen.

Reaktori lämmitettiin n. 99 °C, jonka jälkeen piippuun menevä linja suljettiin ja lipeäpinta nostettiin oikealle tasolle. Natriumpelletti syötettiin reaktoriin ja kloorikaasun syöttö aloitettiin. Tarvittavan kloorin syötön jälkeen tapahtumia tarkkailtiin ja kun mittalaitteissa ei ollut merkkiä reaktion alkamisesta, syötettiin reaktoriin lisää natriumia. Kun vielä ei reaktion alkamisesta saatu merkkiä, aloitettiin syyn etsiminen ja syyksi paljastui, että natrium oli jäänyt venttiileiden väliseen syöttötaskuun kiinni. Natriumit saatiin kuitenkin irrotettua syöttötaskusta ja pudotettua reaktoriin.

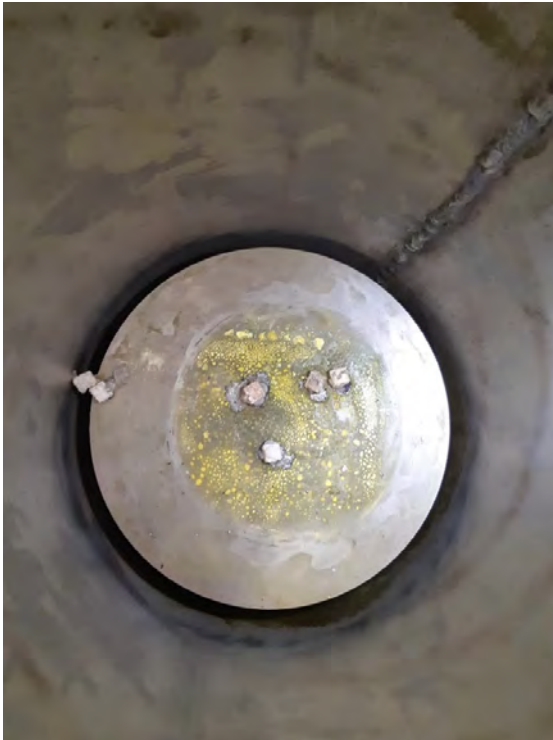
Testaussuunnitelmaa muutettiin tässä vaiheessa ja päädyttiin kokeilemaan natriumin sulattamista syöttöpakettin yläkupissa, koska reaktorin sisälämpötila oli tässä vaiheessa päässyt laskemaan alle natriumin sulamispisteen ja reaktorin uudelleen lämmittäminen ei ollut enää mahdollista, koska reaktorissa oli jo klooria. Sulattaminen onnistui, mutta kun natriumia yritettiin laskea reaktoriin, se jäi kiinni syöttöputken seinämiin ja venttiileihin.

Koeajo päätettiin tässä vaiheessa lopettaa ja reaktori huuhdottiin tyellä. Kun reaktoria alettiin huuhtomaan tyellä, alkoi lipeään muodostumaan valkeaa suolaa ja lopulta lipeän väri muuttui vaalean rusehtavaksi kuten sen kuuluikin. Reaktori jätettiin yön yli jäähtymään. Kuvassa 2 on esitetty lipeä reaktorin huuhtomisen jälkeen. Kuva 2 on otettu seuraavana päivänä.



KUVA 8. Lipeää reaktorin huuhtomisen jälkeen.

Seuraavana aamuna aloitettiin reaktorin purku tekemällä vielä kertaalleen typpihuuhtelu, jonka jälkeen reaktorin avaaminen aloitettiin irrottamalla mittalaitteet ja piippuun menevä linja sisäreaktorin yhteistä. Tämän jälkeen reaktoriin katsottiin endoskoopin avulla, ettei reaktorin sisällä ole nähtävissä kloorikaasua. Kun klooria ei havaittu eikä kloorikaasuhälytyn reagoinut reaktorin sisällä käyneeseen endoskooppiin voitiin reaktorin purkua jatkaa. Reaktori saatiin purettua turvallisesti ja klooria ei jäänyt linjoihin, piippuun eikä reaktoriin. Kuvassa 3 on esitetty reaktori sisältä ensimmäisen koeajon jälkeen. Kuvassa 3 on näkyvissä myös reaktoriin syötetyt natriumit.



KUVA 9. Reaktori sisältä ensimmäisen koeajon jälkeen.

Reaktorin avaamisen jälkeen natriumit poistettiin reaktorista. Natriumien päälle oli kertynyt hieman valkeaa suolaa. Natriumit esitetty kuvassa 4. Kuvasta on havaittavissa, että reaktio on tapahtunut vain natriumin pinnassa eikä ole lähtenyt etenemään sisemmälle natriumpellettiin, koska natriumpelletti on säilyttänyt alkuperäisen muotonsa.



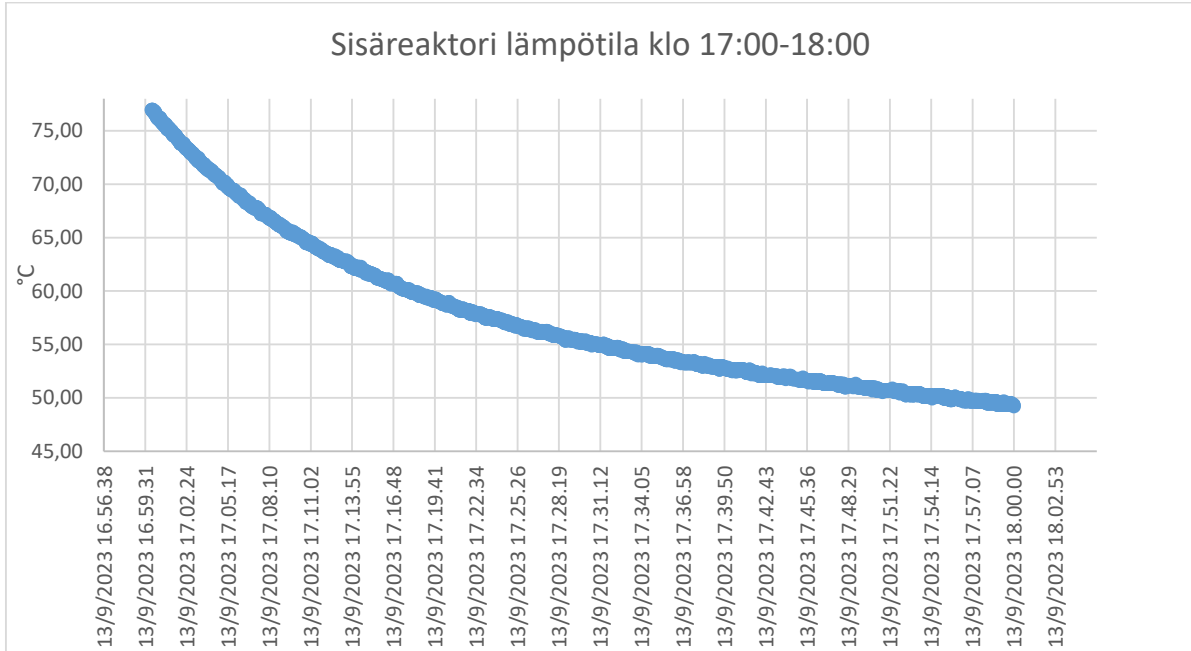
KUVA 10. Reaktorista poistetut natriumit. Natriumin pinnassa havaittavissa valkeaa suolaa.

Natriumin reaktiivisuutta testattiin leikkaamalla reaktoriin syötetyistä pelleteistä pieniä paloja ja syöttämällä ne veteen. Osa natriumeista reagoi hitaasti veden kanssa kierrellen vain vesiasiassa rinkiä, kun taas osa paloista syttyi tuleen. Natriumin ja veden välistä reaktiota on kuvattu kuvassa 5.



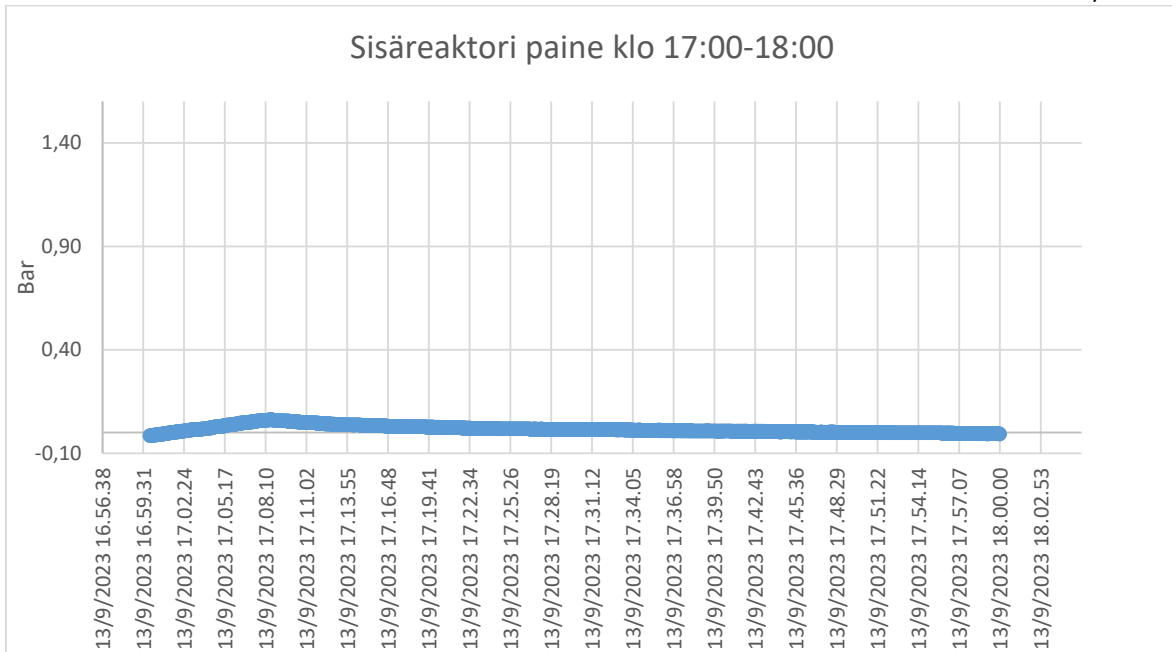
KUVA 11. Reaktoriin syötetyt natriumit ovat edelleen koeajon jälkeen reaktiivisia veden kanssa.

Koeajon jälkeen dataloggerin keräämä tieto käsiteltiin Excelissä ja koeajon ajalta piirrettiin tarvittavat trendit. Kuvassa 6 on esitetty trendi siltä ajalta, jolloin natriumia ja klooria on syötetty reaktoriin. Trendistä on havaittavissa, että lämpötila on laskenut tasaisesti eikä lämpötilan nousua ole havaittavissa. Reaktorissa ei ole saatu toivottavaa reaktiota tapahtumaan, mikä olisi näkynyt lämpötilatrendissä lämpötilan nousuna.



KUVA 12. Reaktorin sisälämpötilan trendi kemikaalien syöttöjen ajalta.

Kuvassa 7 on esitetty reaktorin sisäpaine ajalta, jolloin reaktoriin on syötetty natriumia ja klooria. Paineessa näkyy selvä tasainen nousu ajalta, jolloin kloorikaasua on ajettu reaktoriin. Kloorin syöttämisen jälkeen paine kuitenkin tasaantuu takaisin lähtöpaineeseen. Oletuksena on, että jos reaktio olisi tapahtunut olisi paine reaktorissa lähtenyt menemään alipaineen puolelle natriumin imiessä klooria itseensä ja muodostaen suolaa.



KUVA 13. Reaktorin sisäpaine trendi kemikaali syöttöjen ajalta.

Ensimmäisen koeajon johtopäätöksinä voidaan pitää, että lämpötila reaktorissa ei ollut riittävällä tasolla. Pienten natriummäärien syöttäminen reaktoriin voi johtaa siihen, että lämpötilan nousu reaktorissa voi olla reaktion tapahtuessa niin pieni, ettei sitä saada mittauksessa näkymään. Ongelmia havaittiin myös natriumin pudotuksessa, jossa on mahdollisuus syöttöyhteen tukkeutumiseen. Lisäksi natriumia ei voida sulana pudottaa reaktoriin, koska se jää syöttöputken pintaan kiinni. Kehitettävää löydettiin myös kloorin syötöstä reaktoriin. Reaktorista tulisi pystyä imemään mahdollisimman paljon ilmaa pois ennen kloorin syöttöä, jotta ympäristö reaktorin sisällä olisi mahdollisimman klooripitoinen eikä ilma laimentaisi klooria.

Kokonaisuutena ensimmäinen koeajo oli onnistunut siitäkin huolimatta, ettei reaktiota saatu tapahtumaan. Koeajo antoi hyvää tietoa kehitettävistä kohteista. Koeajo onnistui turvallisesti ja erityisesti reaktorin huuhtelu tyypellä sekä kloorin imeyttäminen lipeään olivat isoja onnistumisia reaktoriympäristön ja koeajon suunnittelussa.

Reaktorin koeajo nro 2

Ensimmäisen koeajon tulosten pohjalta tehtiin kaksi muutosta seuraavaa koeajoa varten. Ensimmäisessä koeajossa lämmitys oli toteutettu natriumin syöttöyhteen kautta ja ilmavirta kuumailmapuhaltimesta ei päässyt virtaamaan kohtisuoraan reaktoriin, vaan lähdössä oli 90 asteen mutka ennen kuin ilmavirta lähti menemään kohti reaktoria. Kyseinen mutka vei paljon lämmitystehoa ja se päätettiin poistaa. Lämmitys päätettiin toteuttaa ilman natriumin syöttöpakettia, jolloin ilmavirta puhaltimesta saatiin suoraan alaspäin kohti reaktorin arinaa. Lisäksi lämmitykseen käytettävään yhteeseen asennettiin eristys. Kuvassa 1 on esitetty reaktorin lämmitys toisessa koeajossa.



KUVA 14. Reaktorin lämmitys.

Tämän lisäksi reaktoriympäristöön asennettiin paineilmaejektori, jolla pystytään imemään reaktorista ilma pois ja tarvittaessa sitä voidaan käyttää myös reaktorin tyhjentämiseen tai vuototilanteessa reaktoriympäristön huuhteluun. Paineilmaejektori näkyy kuvassa 1 valkeiden letkujen yhdistymiskohdassa.

Koeajosuunnitelmaa päivitettiin esilämmityksen osalta niin, että tavoitelämpötilaksi asetettiin 150 °C. Natriumin määrää lisättiin 14 pellettiin ja kloorin määrä pidettiin 10 litrassa. Sovittiin että lisäyksiä ei nyt tehtäisi. Näillä kemikaalimäärillä reaktorin sisälämpötilan pitäisi nousta n. 15 °C ja tuottaa 375 kJ lämpöenergia aineiden reagoiessa,

Koeajon valmistelut aloitettiin vastaavalla tavalla kuin ensimmäisessäkin koeajossa. Reaktori esilämmitettiin n. 163 °C:een ja tähän lämpötilaan natriumpelletit syötettiin arinalle. Natriumin syötön jälkeen venttiilipaketti asennettiin nopeasti takaisin paikalleen, linja piippuun suljettiin ja lipeäpinta piipussa nostettiin sopivalle tasolle. Tämän jälkeen aloitettiin kloorin syöttö. Tällöin

lämpötila reaktorissa oli n. 109 °C. Klooria syötettiin reaktoriin n. 9 litraa, kun reaktion alkamisesta ei saatu merkkiä kloorin syöttö lopetettiin ja aloitettiin tarkkailemaan mittauksia, näkyisikö niissä merkkiä reaktion alkamisesta. Kun kloorin syöttö lopetettiin, oli lämpötila reaktorissa n. 100 °C. Lämpötilassa ei havaittu nousua tapahtuvan, mutta reaktorissa paine alkoi laskea tasaisesti. Kun lämpötila reaktorissa oli laskenut alle natriumin sulamispisteen, päätettiin koeajo keskeyttää ja aloittaa reaktorin jäähdytys ja huuhtelu.

Reaktorin huuhtelu ja purkaminen onnistui turvallisesti eikä kloorikaasupäästöjä havaittu purkamisen aikana. Reaktorin avaamisen jälkeen voitiin nähdä, että 8 pellettä oli jäänyt arinan päälle, joista yksi oli ajautunut reaktorin seinämän ja arinan väliin. Tämä väliin jäänyt pelletti ei ollut muuttanut muotoaan, mutta 7 kpl arinalla olleita pellettejä oli osittain sulanut. Kuvassa 2 on esitetty reaktori avauksen jälkeen. Loput natriumpelletit olivat päätyneet arinan alle, ja ne eivät olleet reagoineet ollenkaan. Arinan alle jääneet natriumpelletit on esitetty kuvassa 3. Kuvassa 4 on esitetty kaikki reaktoriin syötetyt natriumpelletit koeajon jälkeen.



KUVA 15. Reaktori koeajon jälkeen.



KUVA 16. Arinan ohitse pudonneet natriumpelletit.



KUVA 17. Reaktoriin syötetyt natriumpelletit koeajon jälkeen.

Kuvassa 4 on selkeästi nähtävissä lämpötilan vaikutus natriumiin. Arinalla olleet natriumit ovat menettäneet alkuperäisen muotonsa ja sulaneet, kun taas arinan alla lämpötila ei ole ollut edes sulamispisteessä, koska natriumit ovat säilyttäneet alkuperäisen muotonsa.

Tässä koeajossa ei natriumin pintaan syntynyt selkeää valkeata suolakerrosta, vaan valkea suolakerros muodostui arinan pinnalle. Kuvassa 5 on esitetty arina koeajon jälkeen ja siinä on nähtävissä valkea suolakerros.



KUVA 18. Arina koeajon jälkeen.

Natriumien reaktiivisuutta kokeiltiin taas veden avulla ja reaktiivisuuden todettiin olevan samalla tasolla kuin ensimmäisessäkin koeajossa, osa natriumeista reagoi voimakkaammin syttyen palamaan, kun taas toiset reagoivat hitaammin sulaaen veteen. Osa arinalla olleista natriumeista päätettiin säilöä mineraaliöljyyn mahdollisia lisätutkimuksia varten. Säilötyt natriumit on esitetty kuvassa 6. Kuvasta 6 voidaan huomata, että öljyssä natriumin pinnasta irtoaa valkeaa suolaa öljyyn.



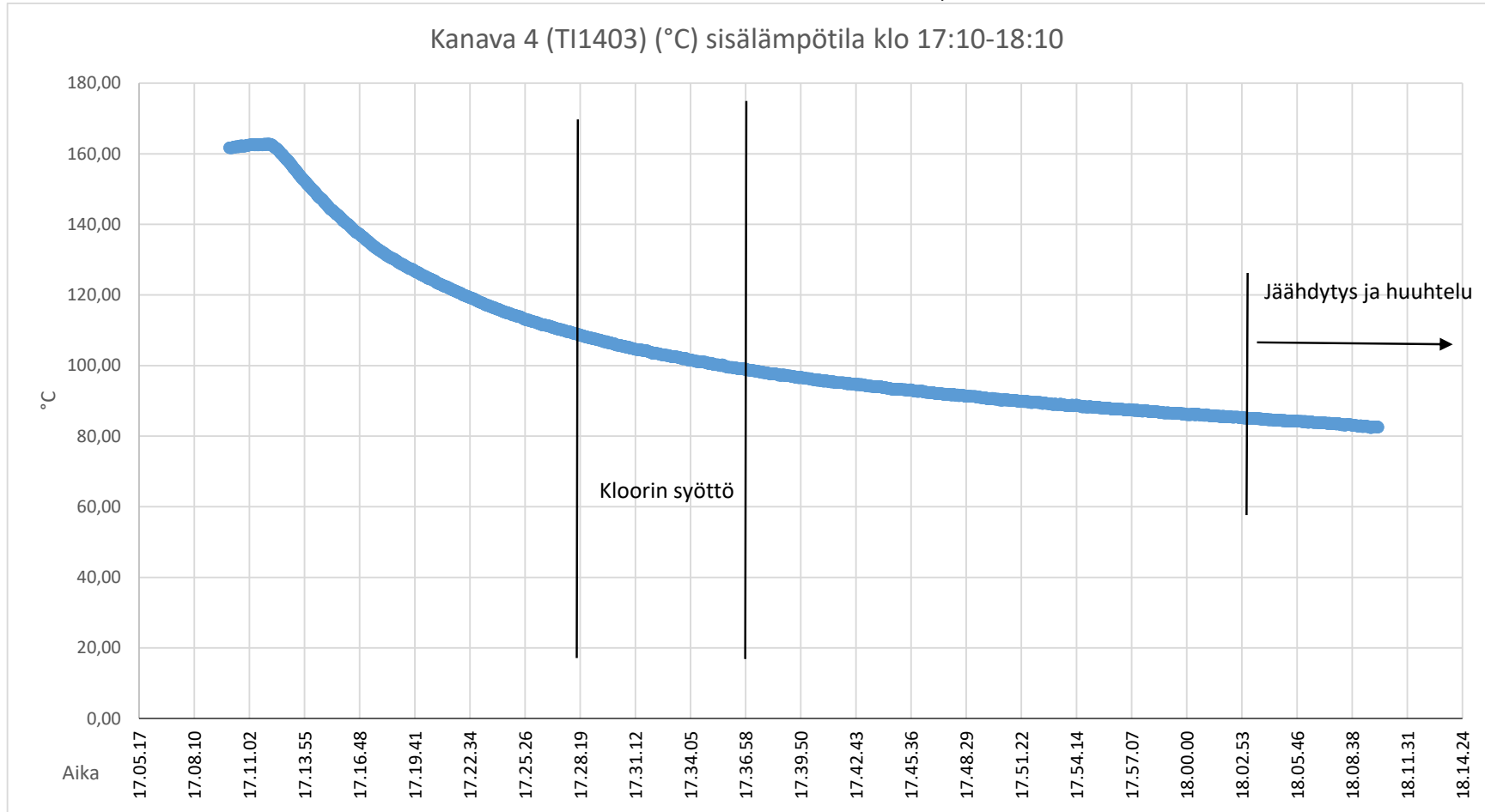
KUVA 19. Koeajon jälkeen säilötyt natriumit.

Koeajon jälkeen dataloggerin keräämä data käsiteltiin ja tuloksia arvioitiin syntyneiden trendien avulla. Kuvassa 7 esitetyssä lämpötila trendissä on nähtävissä, ettei reaktorissa ole saatu lämpötilan nousua aikaiseksi eli reaktio aineiden välillä ei ole kunnolla käynnistynyt. Kuvassa 8 on esitetty reaktorin painetrendi ja siinä havaittu paineen lasku kloorikaasun syötön jälkeen voi johtua, joko normaalista lämpötilan muutoksesta tai siitä, että osa natriumista on imenyt kloorikaasua itseensä.

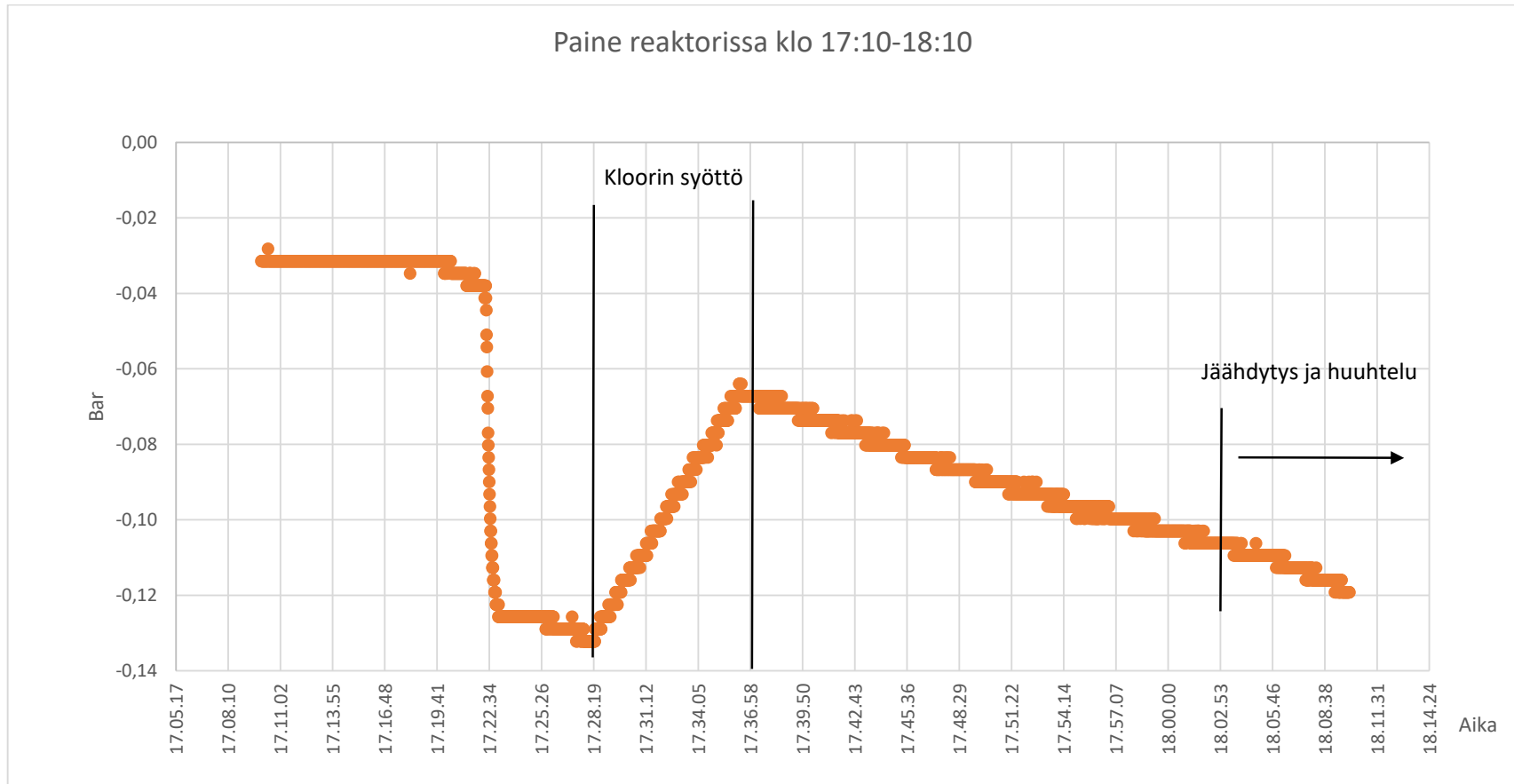
Koeajon johtopäätöksinä voidaan todeta, että lämpötila arinan alla ei ole riittävä sulattamaan sinne pudonneita natriumpellettejä. Natriumien joutuminen arinan alle tulee estää ennen seuraavaa koeajoa esim. kauluksen avulla.

Lämpötilataso ei myöskään ole edelläkään riittävä, vaan sitä on pystyttävä nostamaan ja lämpötila on saatava kohdistettua arinalle. Tätä varten on tehtävä muutoksia lämmitysjärjestelyihin.

Kloorikaasun määrä tulee myös laskea uudelleen, koska nyt osa kaasusta painuu arinan alle, jolloin se ei ole mukana reagoimassa arinan päällä olevien natriumien kanssa, joten arinan päällä oleva kloorikaasu määrä on liian pieni. Tässä koeajossa arinalle jääneet natriuminpelletit olisi tarvinnut vielä 2,3 l klooria, että täydellinen reaktio olisi ollut mahdollinen. Kloorin syöttö olisi myös hyvä saada ohjattua suoraan arinalle.



KUVA 20. Reaktorin lämpötila trendi.



KUVA 21. Reaktorin paine trendi.

Reaktorin koeajo nro 3

Ennen seuraavaa koeajoa käytiin läpi tarvittavat muutokset ja tehtiin uusi koeajosuunnitelma. Muutoksia tehtiin reaktorin sisälle, johon asennettiin kartio estämään natriumin pääsy arinan alle. Kartio on esitetty kuvassa 1. Lisäksi rakennettiin lämmityslinja, jonka avulla lämmitys saadaan ohjattua noin 40 mm päähän arinasta. Lämmityslinja on esitetty reaktoriin asennettuna kuvassa 2. Lämmityslinja koekäytettiin testipenkissä ja n. 40 mm linjan päästä mitattiin täydellä lämmitysteholla 350 °C lämpötila. Kloorikaasun syöttölinjaa ei ehditty muokkaamaan niin, että kloorikaasun syöttö tulisi reaktorin yläosan sijaan suoraan arinalle. Piipun osalta todettiin, että ulkolämpötila on lipeän jäätymispisteen alapuolella, joten piipulle oli tuotava lämmittimet, jottei lipeä jäätyisi piippuun.



KUVA 22. Reaktoriin asennettu kartio.



KUVA 23. Reaktorin uusi lämmityslinja asennettuna.

Koeajosuunnitelmaa päivitettiin lämpötilan osalta niin, että reaktori lämmitetään vähintään 200 °C:een ennen kuin natriumia syötetään reaktoriin. Natriumin määrä pidettiin samana kuin edellisissäkin testissä (14 kpl). Natriumit puhdistetaan ja puolitetaan ennen reaktoriin syöttöä. Ennen kloorikaasun syöttöä reaktorista imetään ilmat pois ejektorin avulla. Reaktoriin syötetään kloorikaasua 16 l, 2 bar paineella ja 2 l/min virtauksella. Lisäyksiä ei kokeen aikana enää tehdä.

Koeajovalmisteluissa havaittiin poikkeama ulkokuoren painekokeessa. Poikkeaman aiheutti vuoto ulkokuoren kannessa sekä painemittauksen liitoksessa. Reaktori jouduttiin avaamaan uudestaan, että tiivisteet saatiin vaihdettua. Vuotojen korjauksen jälkeen koeajo valmisteluita saatiin jatkettua normaaliin tapaan.

Reaktoria esilämmitettiin 192 °C:een. Lämpötilan nousu loppui tähän lämpötilaan, mutta on huomioitava, että lämpötila-anturi sijaitsee reaktorin yläosassa ja kuuma ilma on kiertänyt nyt reaktorin alaosan kautta, joten voidaan olettaa, että arinalla lämpötila on ollut huomattavasti suurempi kuin tämä lämpötilamittauksen näyttämä lukema.

Natriumpelletit syötettiin reaktoriin heti, kun lipeä oli saatu piippuun syötettyä ja tällöin reaktorin lämpötilamittaus näytti n. 160 °C. Kloorin syötön alkaessa reaktorin lämpötila oli n. 140 °C ja kun syöttö lopetettiin reaktorin lämpötila oli n. 120 °C. Kloorin syötön jälkeen reaktorin mittauksia seurattiin tunnin ajan ja kun reaktion alkamisesta ei saatu merkkiä, aloitettiin reaktorin huuhtelu ja koeajo lopetettiin. Kuvassa 3 on henkilökuntaa koeajoa suorittamassa.



KUVA 24. Hankehenkilöstöä koeajoa suorittamassa.

Koeajon jälkeen, seuraavana aamuna, aloitettiin reaktorin purku. Reaktorin aukaisun jälkeen havaittiin, että kartio oli toiminut odotetulla tavalla ja kaikki natrium palat olivat päätyneet arinalle. Kuvassa 4 on esitetty kuva arinasta aukaisun jälkeen. Kaikki natriumit olivat muuttaneet muotoaan osittain sulamalla. Kuvassa 5 on esitetty natriumit lasimaljassa. Yksi pala oli sulanut selkeästi muita enemmän ja sen sulaneeseen kohtaan oli muodostunut valkea kerrostuma. Tämä pala on esitetty kuvassa 6. Natrium palojen reaktiivisuutta testattiin veden avulla ja kaikki reaktorissa olleet natriumit olivat edelleen reaktiivisia veden kanssa.



KUVA 25. Arina koeajon jälkeen.



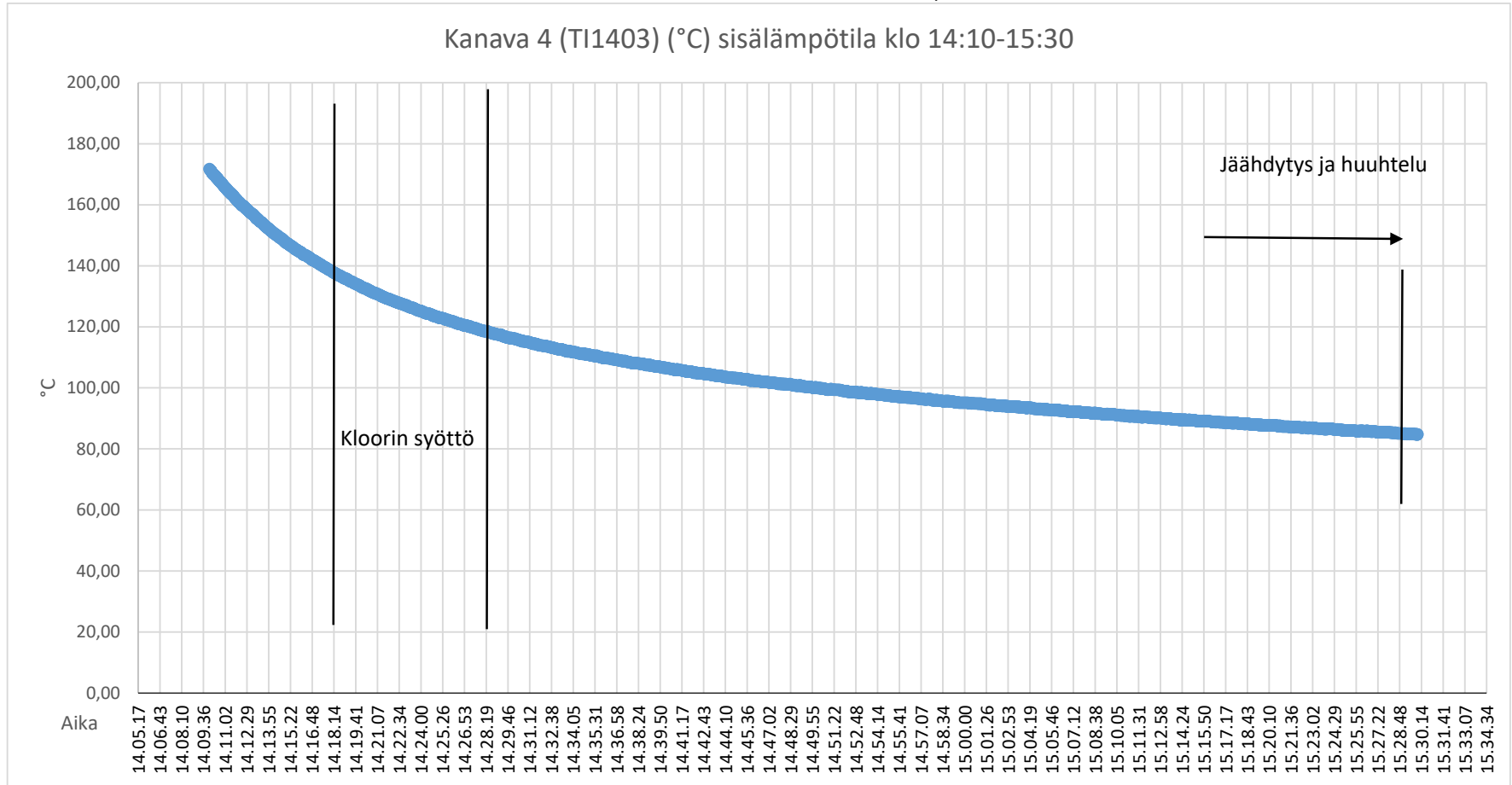
KUVA 26. Koeajossa käytetyt natriumit.



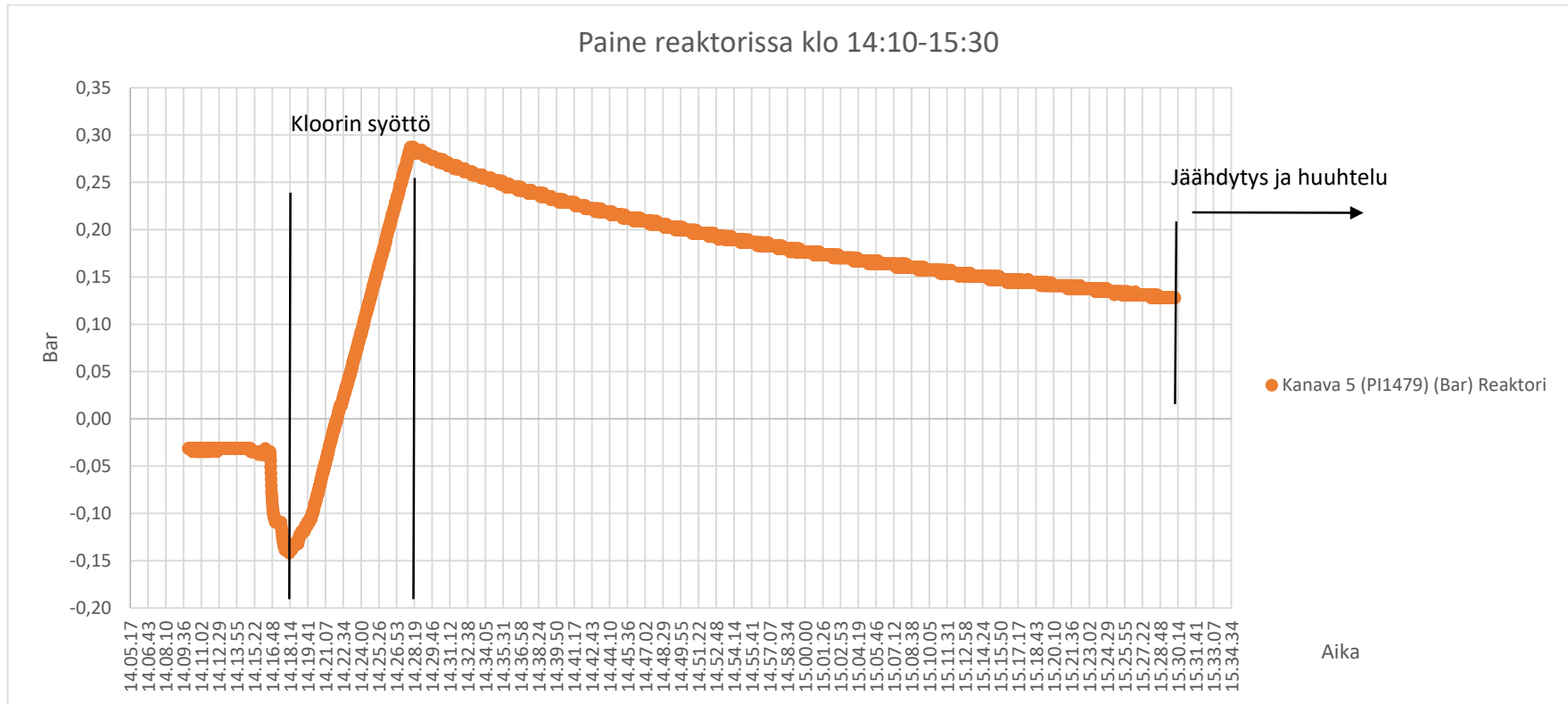
KUVA 27. Eniten sulanut natrium.

Dataloggerilla kerätty tieto käsiteltiin ja syntyneistä trendeistä voitiin arvioida koeajon onnistumista. Kuvassa 7 esitetystä lämpötila trendistä voidaan havaita, ettei lämpötila nousua reaktorissa olla saatu aikaiseksi. Kuvassa 8 esitetystä paine trendistä voidaan havaita, että kloorin syötön jälkeen reaktorissa paine alkaa laskemaan, mutta koska reaktorissa ei tälläkään kertaa saatu reaktiota tapahtumaan, johtuu paineen lasku todennäköisimmin lämpötilan muutoksesta.

Johtopäätökset koeajosta ovat, että lämpötilaa olisi edelleen nostettava, jotta natrium muuttuisi täysin sulaksi. Tämä ei ole nykyisellä lämmitysjärjestelmä mahdollista, joten reaktorin lämmitysjärjestelmä on mietittävä uudelleen, mikäli kyseisillä aineilla testejä jatketaan. Natriumin ja kloorikaasun yhdistäminen tulisi myös olla nopeampaa, koska on mahdollista, että natrium ehtii imemään epäpuhtauksia ilmasta ennen kuin se reagoi kloorin kanssa. Reaktio ei välttämättä käynnisty, koska natriumin pintaan on muodostunut epäpuhtauksia. Näiden tietojen ja koeajokokemuksien perusteella, jos tutkimusta jatketaan, on palattava askel taaksepäin ja selvitettävä pienemmällä ainemäärillä laboratoriossa oikeanlaiset olosuhteet, missä reaktio tapahtuu ennen kuin testaamista jatketaan reaktoriympäristössä.



KUVA 28. Reaktorin lämpötila trendi.



KUVA 29. Reaktorin paine trendi.

Johtopäätökset TCES-reaktorista

Hankeaikana reaktorilla tehtiin kolme koeajoa. Jokaisen koeajon jälkeen käytiin toteuttajien kesken yhdessä läpi mitä voisimme tehdä paremmin tai kehittää ja ennen seuraavaa ajoa kehitettävät kohteet myös toteutettiin. Hyvästä valmistelusta huolimatta reaktiota ei saatu natriumin ja kloorin välillä tapahtumaan reaktorissa kuten oli odotettu.

Lämpötilaa reaktorissa tulisi edelleen nostaa ja natrium tulisi myös olla helpommin sulavassa muodossa, joko pienenä rakeena tai jopa pölynä. Lämpötila reaktorissa tulisi saada niin ylös, että kaikki epäpuhtaudet, kuten parafiiniöljy, johon natrium on säilötty palavat varmasti natriumista pois (> 300 °C).

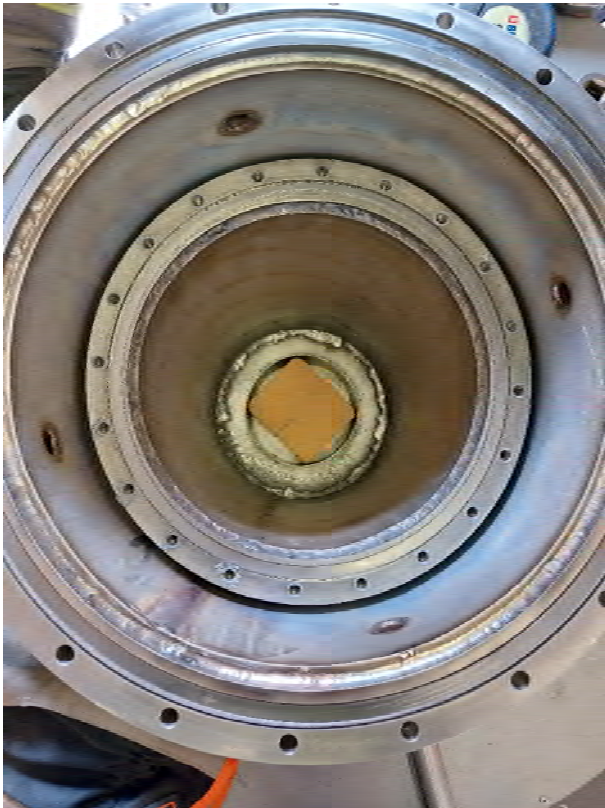
Reaktorin lämmitystä tulisi parantaa niin, että reaktoria voitaisiin lämmittää kemikaalien ollessa sisällä. Tämä voitaisiin toteuttaa esimerkiksi ulkokuoren ja reaktorin väliin asennettavilla sähkövastuksilla. Tämän lisäksi reaktorin alapuolelle tarvittaisiin sähkövastus, jotta arina saataisiin myös lämpiämään. Ulkopuolelta lämmittämisen etuna olisi, että lämpötila reaktorissa ei pääse laskemaan kemikaaleja syötettäessä vaan kemikaalit voitaisiin syöttää rauhassa reaktoriin ja alkaa lämmittämään reaktoria haluttuun lämpötilaan. Tällainen lämmitystapa mahdollistaisi myös lämpötilan noston, jos reaktio ei käynnisty.

Suurimpia ongelmia tässä lämmitystavassa on tilanpuute ulkokuoren ja reaktorin välillä sekä se, että kuinka voidaan varmistua siitä, että arina lämpenee riittävästi. Ongelma voitaisiin ratkaista niin, että reaktori esilämmitettäisiin natriumin syöttöyhteen kautta nestekaasupolttimella haluttuun lämpötilaan ja liekki suunnattaisiin arinalle. Kun haluttu lämpötila on saavutettu, voitaisiin sähkövastusten avulla lämpötilaa vain pitää yllä.

Reaktorin piippua tulisi vielä kehittää, jotta reaktorin huuhtelu saataisiin toteutettua vielä turvallisemmin. Piippuun tulisi rakentaa lipeän kiertojärjestelmä sekä lipeä ruiskutus piipun yläosaan. Piipun päässä voisi olla vielä kloorikaasusuodatin varmistamassa, ettei yhtään klooria pääse tulemaan piipun päästä ulkoilmaan. Lisäksi piippuun tulisi asentaa lämmitys, että testausta voitaisiin suorittaa myös kylmemmillä keleillä, sekä lämpötilamittaus, mistä voidaan tarkkailla lipeän lämpötilaa. Kiinteä kloorikaasumittari piipussa olisi hyvä apuväline, kun arvioidaan kloorin imeytymistä lipeään.

Kiinteän kloorikaasumittarin voisi myös lisätä reaktorilta piippuun menevään linjaan, jolloin reaktorin huuhtonta olisi monitoroitu. Mittarin avulla voitaisiin helpommin säätää lipeään menevää klooripitoisuutta ja varmistua siitä, että reaktori on saatu huuhdottua varmasti tyhjäksi kloorista.

On huomion arvoista, että kolmen koeajon jälkeen reaktorista on jo nähtävissä, kuinka syövyttävää ainetta kloorikaasu on. Vaikka reaktiota ei ole saatu käyntiin ja lämpötilat säilyivät täten maltillisina, on korrosio reaktiossa voimakasta kaikkialla missä kloori on ollut, paitsi arinassa. Kuvassa 1 on esitetty reaktori sisäpuolelta ennen testien aloitusta.



KUVA 30. Reaktori ennen testejä.

Kuvassa 2 esitetty kloorin aiheuttamaa korroosiota eripuolilla reaktoria. Vasemmassa kuvassa on kuvattu reaktori sisältä ja kuvassa on nähtävissä, että korrosio on voimakkainta reaktorin yläosassa. Oikealla yläkulmassa on kuvattu korroosiota arinan alapuolelta. Oikealla alakulmassa on kuvattu korrosio reaktorin kannessa.



KUVA 31. Korroosio reaktorin eri osissa.

Kuvassa 3 on esitetty kloorin aiheuttamaa korroosiota reaktorin linjoista reaktorin sisäpuolelta sekä kloorilinjan typpihuuhtelu linjassa. Vasemmalla yläkulmassa on kuvattu natriumin syöttöyhde, vasemmalla alakulmassa on kuvattu piippuun menevä linja, oikealla yläkulmassa kloorilinja ja oikealla alakulmassa kloorilinjan typpihuuhtelu linja.



KUVA 32. Kloorin aiheuttamaa korroosiota eri puolilla reaktorin linjoja.

Jos mahdollisessa jatkohankkeessa jatketaan testausta näillä alkuaineilla, niin on syytä tehdä reaktoriympäristölle laajat korroosiotestaukset ennen testien aloittamista, koska korrosio on jo alkanut voimakkaasti ja mahdollinen kosteus tulee kiihdyttämään korroosiota, etenkin ulkotioissa olevissa osissa. On siis mahdollista, että sisäosa reaktorista linjoineen piippuun jouduttaisiin uusimaan ennen kuin on mahdollista aloittaa uusia vastaavia testejä.

Mikäli kyseinen reaktio saataisiin toimimaan reaktorissa ja alettaisiin miettimään reaktion skaalaamista isompaan kokoluokkaan, tulisi ottaa ainakin seuraavat asiat huomioon:

- Turvallisuusasiat
 - Mitä isompaan kokoluokkaan mennään, sitä enemmän turvallisuuteen liittyviä järjestelmiä tullaan tarvitsemaan. Tämä tietysti lisää kustannuksia.
 - Mahdolliset lipeäruiskutukset myös reaktoriin, hätätilanteita varten.
- Materiaalien kestävyys
 - Jos laitteistoa skaalattaisiin isompaan kokoluokkaan, tulisi suorittaa kattavat materiaalitestit, joiden avulla voitaisiin valita paras mahdollinen materiaali niihin osiin, joissa klooria jatkuvasti esiintyy.
 - Kloorin syövyttävyys on voimakasta ja skaalauksessa isompaan reaktoriin on harkittava materiaalien vaihtoväli tarkasti, ettei rikkoutumista pääse tapahtumaan missään reaktorin osissa.
 - Isommilla ainemäärillä yleinen käyttöturvallisuus.

Nykyisessä kokoluokassa reaktori itsessään on hyvin suunniteltu ja sitä on turvallista käyttää pienen mittakaavan testeissä vaikeillakin aineilla, kuten tässä tapauksessa kloorikaasulla ja natriumilla. Kehitettävää jäi vielä paljon, mutta tällä testausympäristöllä on päästy hyvään alkuun termokemiallisen energian varastoinnin tutkimisessa.

Kun tarvittavia muutoksia on tehty reaktoriin, voitaisiin reaktorilla testata myös muita eksotermisiä reaktiota kuten kalsiumoksidi ja vesi, magnesiumin ja hiilidioksidi tai magnesium ja typpi.

Kalsiumoksidin ja veden välinen reaktio on hyvin tunnettu ja reaktio on helppo saada toteutumaan. Jos reaktion lämmityksen saisi hoidettua niin, että kuivaaminen onnistuisi reaktorissa ilman, että sitä tarvitsee avata, pystyttäisiin reaktorissa toteuttamaan näillä aineilla sekä lataus että purkuvaiheet. Reaktoriin syötettäisiin kalsiumoksidi ja vesi, jolloin saadaan eksotermisen reaktion aikaan. Vesi voitaisiin tuoda höyrynä tai nestemäisenä reaktoriin. Reaktion päätyttyä aloitettaisiin latausvaihe lämmittämällä reaktoria niin, että purkuvaiheen lopputuotteena syntyneestä kalsiumhydroksidista saadaan vesi pois, jolloin jäljelle jää taas kalsiumoksidia. Purkuvaihe voitaisiin toteuttaa taas uudelleen. Tutkimuksen aiheena voisi olla myös, kuinka monta kiertoa on mahdollista saada aikaiseksi ja kuinka lämmöntuotanto muuttuu, kun kiertoja on toteutettu samoilla lähtöaineilla useaan otteeseen.

Magnesiumin ja hiilidioksidin tai typen välisessä reaktiossa voitaisiin tutkia purkuvaihetta. Näissä reaktiossa etuna olisi kaasujen hyvä saatavuus. Hiilidioksidi olisi kiinnostava vaihtoehto, koska sen kohdalla voitaisiin hyödyntää hiilidioksidin talteenottoa esim. jätteenpolttolaitoksesta.

Kloorin ja natriumin välisessä reaktiossa pyrittiin saamaan aikaan vain eksotermisen reaktion ja koelaitteisto ei lopputuotteena tulevan suolan hajottamiseen takaisin alkuaineiksi, olisi edes sovelias.