

Vedyn tuotanto pienen kokoluokan elektrolyysilaitteilla
Hydrogen production in small-scale electrolysis units

Lauri Lahtinen

TIIVISTELMÄ

LUT-yliopisto
LUT School of Energy Systems
Sähkötekniikka

Lauri Lahtinen

Vedyn tuotanto pienen kokoluokan elektrolyysilaitteilla

2019

Kandidaatintyö.

27 s.

Ohjaaja: Joonas Koponen, Antti Kosonen, Joonas Anttila

Tarkastaja: Joonas Koponen

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli selvittää vedyn tuotannon pienen kokoluokan elektrolyysiteknologiaa. Tutkimuksessa selvitettiin myös Ferroplan Oy:n konttivoimalaitokseen sopivaa elektrolyysiteknologiaa. Lisäksi tutkimuksessa selvitettiin vedyn ja hapen erilaisia varastointiratkaisuja sekä elektrolyysilaitteiston laitetoimittajia. Vedyn tuotannon elektrolyysiteknologiaa ja varastointikeinoja tutkittiin kirjallisuusselvityksen avulla. Markkinoilla olevista laitetoimittajista koottiin taulukko, josta käy ilmi laitteistojen tekniset tiedot.

Työssä tutkittiin kolmea pieneen kokoluokkaan soveltuvaa elektrolyysiteknologiaa, joiden ominaisuuksia vertailtiin keskenään. Työssä tutustuttiin elektrolyysiteknologioiden laitteistoihin, ominaisuuksiin ja toimintaprosesseihin. Kirjallisuusselvityksen perusteella alkali- ja polymeerielektrolyysi ovat nykyteknologialla soveltuvimmat ratkaisut pienen kokoluokan elektrolyysilaitteeksi. Veden alkali-elektrolyysi on toistaiseksi vielä halvin ja käytetyin teknologia. Polymeerielektrolyysin ominaisuudet ovat kuitenkin soveltuvammat pieneen kokoluokkaan. Tulevaisuudessa höyryelektrolyysi voi kasvattaa suosiotaan pienessä kokoluokassa, mutta teknologia on nykyään vielä kehitysvaiheessa.

Vedyn varastointikeinoista tutustuttiin kolmeen pääteknologiaan, joista selvitettiin toimintaprosessi ja käytännön sovelluskohteet. Vedyn varastoiminen kaasuna on nykyisin suosituin varastointikeino. Vedyn varastoiminen nestemäisessä olomuodossa on suosittua stationaarisissa ja suurikapasiteettisissa sovelluksissa. Vedyn varastoiminen metallihydridinä on lupaava varastointikeino stationaarisiiin sovelluksiin, mutta teknologia ei ole vielä yleistä kaupallisessa mittakaavassa. Veden elektrolyysi tuottaa myös happikaasua, joten hapen varastointikeinoja tutkittiin myös. Tutkimuksessa selvitettiin myös vedyn ja hapen varastoinnin turvallisuusvaatimuksia. Tutkimuksessa taulukoitiin 25 markkinoilta löytyvää laitetoimittajaa ja niiden tarjoamien laitteistojen tekniset tiedot ja kokoluokat.

ABSTRACT

LUT University
LUT School of Energy Systems
Electrical Engineering

Lauri Lahtinen

Hydrogen production in small-scale electrolysis units

2019

Bachelor's Thesis.

27 p.

Supervisor: Joonas Koponen, Antti Kosonen, Joonas Anttila

Examiner: Joonas Koponen

The objective of this thesis was to find out the small-scale electrolysis technology of hydrogen production. The study also investigated suitable electrolysis technology for the Ferroplan Oy mobile CHP-plant. In addition, various storage solutions for hydrogen and oxygen and equipment suppliers for electrolysis unit were investigated. Electrolysis technology and storage techniques for hydrogen production were investigated through a literature review. A list of equipment specifications was gathered from the equipment suppliers on the market.

The thesis examined three electrolysis technologies suitable for small-scale production, the properties of which were compared. In this thesis, equipment, properties and operating processes of electrolysis technologies were introduced. Based on the literature review, alkaline- and proton exchange membrane electrolysis are the most suitable solution for small-scale electrolysis devices with modern technology. So far, alkaline water electrolysis is the cheapest and most used technology. However, the properties of proton exchange membrane electrolysis are more suitable for small-scale production. In the future, steam electrolysis can increase its popularity in a small-scale production, but the technology is still in the development phase.

Hydrogen storage techniques were introduced to three main technologies, which explored the process of operation and practical applications. The storage of hydrogen as gas is now the most popular storage method. The storage of hydrogen in liquid form is popular in stationary and high capacity applications. Hydrogen storage as a metal hydride is a promising storage method for stationary applications, but technology is not yet common on a commercial scale. Water electrolysis also produces oxygen gas, so oxygen storage methods were also studied. The study also examined the safety requirements for the storage of hydrogen and oxygen. The study listed 25 suppliers of equipment found on the market and the technical specifications and sizes of the equipment they offer.

SISÄLLYSLUETTELO

1.	Johdanto.....	6
2.	Elektrolyysiteknologia.....	8
2.1	Veden alkali-elektrolyysi	9
2.1.1	Laitteisto	10
2.2	Veden polymeerielektrolyysi.....	12
2.2.1	Laitteisto	13
2.3	Veden höyryelektrolyysi.....	14
2.4	Elektrolyysiteknologioiden vertailua ja laitetoimittajat	15
3.	Vedyn ja hapen varastointi	17
3.1	Vedyn varastointi.....	17
3.1.1	Varastointi kaasuna.....	18
3.1.2	Varastointi nesteenä.....	19
3.1.3	Metallihydridit	19
3.2	Hapen varastointi	20
3.3	Turvallisuus	20
4.	Yhteenveto.....	22
	Lähteet	23

KÄYTETYT MERKINNÄT JA LYHENTEET

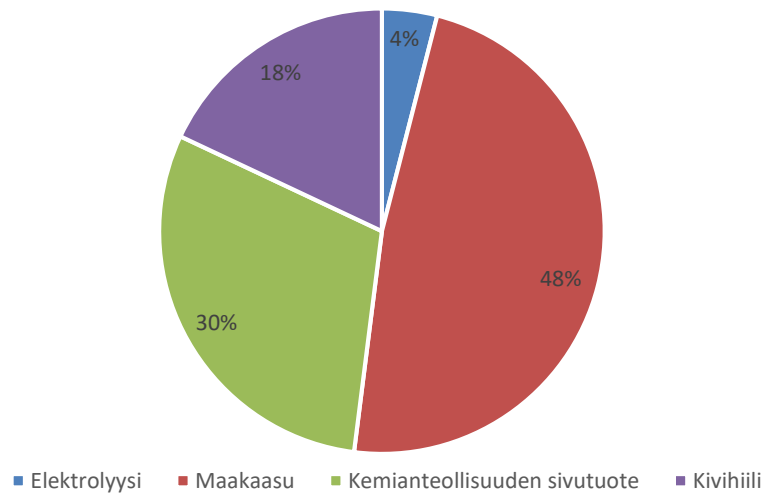
AEL	Alkalelektrolyysi, eng. Alkaline water electrolysis
AEM	Anioninvaihtomembraani, eng. Anion exchange membrane
CHP	Sähkön ja lämmön yhteistuotanto, eng. Combined heat and power
HTE	Höyryelektrolyysi, eng. High-temperature electrolysis
KOH	Kaliumhydroksidi
LH ₂	Nestemäinen vety
NaOH	Natriumhydroksidi
PEM	Polymeerielektrolyysi, eng. Proton exchange membrane
PFS	Perfluorattu sulfonihappokalvo, eng. Perfluorosulfonate polymer membrane
SOEC	Kiinteäoksidielektrolyysikello, eng. Solid oxide electrolyzer cell
SOFC	Kiinteäoksidipolttokeho, eng. Solid oxide fuel cell
wt%	Massaprosentti, eng. Percentage by mass

1. JOHDANTO

EU on asettanut itselleen tavoitteeksi vähentää kasviuonekaasujen määrää 80–95 % vuoden 1990 tasoista vuoteen 2050 mennessä. Tavoitteena on myös lisätä uusiutuvan energian osuudeksi 27 % energian loppukulutuksesta 2030 mennessä (European Commission, 2012). Tavoitteiden avulla pyritään hillitsemään ilmastonmuutosta ja lisäämään energiajärjestelmän kestävyyttä. Arvioiden mukaan ihminen on toiminnallaan aiheuttanut 0,8–1,2 °C nousun maapallon keskilämpötilaan esiteollisiin arvoihin verrattuna. Nykyisellä tahdilla 1,5 asteen nousu tullaan todennäköisesti saavuttamaan vuosina 2030–2052. Vuonna 2015 Pariisin ilmastopöytäkirjassa lähes kaikki maailman maat sitoutuivat rajoittamaan ilmaston lämpenemisen alle kahteen asteeseen ja pyrkimään rajoittamaan lämpenemisen 1,5 asteeseen (UNFCCC, 2015). Rajoittaaksemme ilmaston lämpenemisen 1,5 asteeseen, tulisi hiilidioksidin nettopäästöt vähentää nollaan vuoteen 2050 mennessä. Uusiutuvien energianlähteiden ja sitä kautta sähköntuotannon vaihtelun lisääntyminen tulee aiheuttamaan sähköverkkojärjestelmälle muutoksia, jolloin syntyy tarve leikata tuotantohuippuja ja tasoittaa kulutushuippuja varastoimalla sähköä. Vedyn tuotanto on yksi tulevaisuuden keinoista varastoida suuria määriä sähköä. (IPCC, 2018)

Vetyä ei käytetä primäärienergianlähteenä, vaan joustavana ja monipuolisena energian siirtäjänä, jonka valmistukseen tarvitaan energiaa (Tähtinen, 1988). Energiaa voidaan vedyn välityksellä siirtää, varastoida ja muuntaa haluttuun muotoon. Vedyn energiatiheys massayksikköä kohden ylemmällä lämpöarvolla (39,4kWh/kg) on lähes kolminkertainen bensiiniin verrattuna. Vedyn palamisen reaktiotuotteena syntyy ainoastaan vettä ja energiaa. Vety on universumin yleisin alkuaine, mutta sitä esiintyy maapallolla hyvin harvoin vapaassa muodossa johtuen sen keveydestä ja herkästä reaktiokyvystä muiden aineiden kanssa. Suurin osa maapallolla esiintyvistä vedystä on sitoutuneena joko hapteen tai hiileen. Yksi suurimmista haasteista vedyn käytössä on varastointi. Suuresta energiatiheydestä massayksikköä kohden huolimatta, vedyn energiatiheys tilavuusyksikköä kohden ylemmällä lämpöarvolla (3,54 kWh/Nm³) on hyvin pieni (Sasaki et al., 2016). Energiatiheyttä pyritäänkin kasvattamaan esimerkiksi paineistamalla vetykaasua, mikä kuitenkin vaatii energiaa ja pienentää prosessin hyötysuhdetta. (Press et al., 2009)

Suurin osa vedystä tuotetaan nykypäivänä fossiilisilla polttoaineilla. Merkittävimmät tuotantomenetelmät on esitetty kuvassa 1. Vedyn tuotanto on ollut halvinta maakaasun ja kivihiilen avulla, mutta päästöistä aiheutuvat kustannukset ovat kaventaneet eroa fossiilittomiin tuotantotapoihin. Kustannuksia vähentää laajamittainen ja keskitetty tuotanto. Keskitetty tuotanto vaatii kuitenkin kalliin jakeluinfrastruktuurin, ellei kulutus tapahdu lähellä tuotantoa. Suurin osa tuotetusta vedystä käytetään kemianteollisuudessa ammoniakkin tuotantoon (50 %), öljyn jalostukseen (37 %) sekä metanolin synteisiin (8 %) (Press et al., 2009). (IEA, 2007)

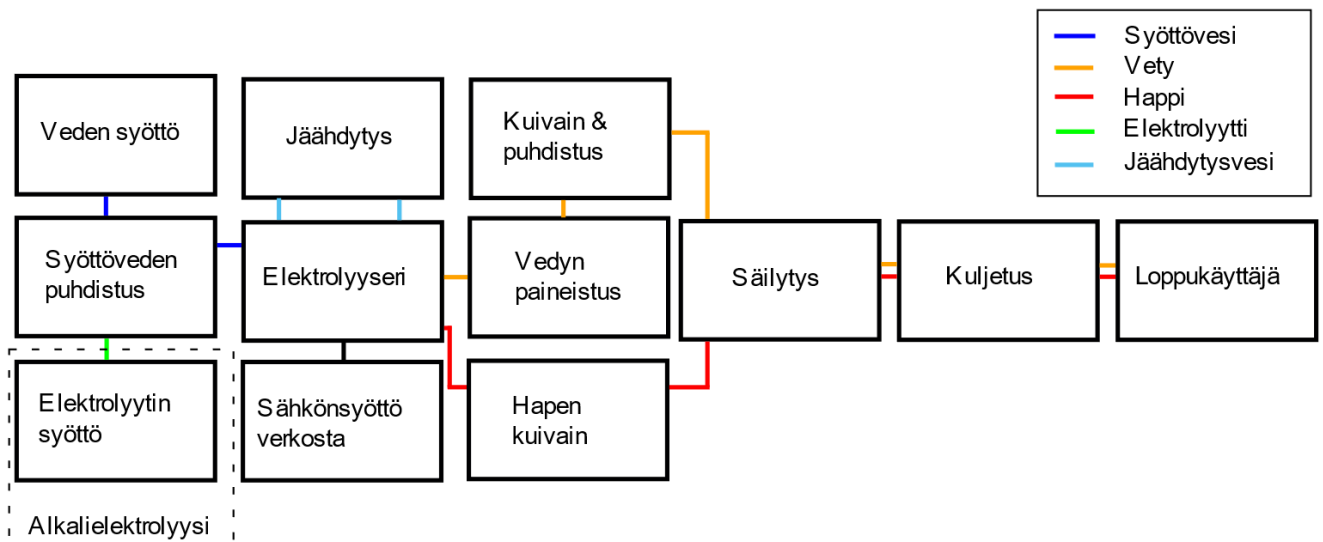


Kuva 1 Vedyn merkittävimmät tuotantomenetelmät. (IEA, 2007, muokattu)

Työn tavoitteena on selvittää Ferroplan Oy:n siirrettävään konttivoimalaitokseen sopivaa elektrolyysiteknologiaa sekä vedyn ja hapen erilaisia varastointiratkaisuja. Työssä on tavoitteena myös selvittää elektrolyysilaitteiston laitetuottajia. Työssä perehdytään pienen koluokan elektrolyysiteknologiaan ja selvitetään erilaisia ratkaisuja vedyn ja hapen varastointiin. Työssä tutustutaan myös elektrolyyttisen vedyn tuotannon nykyteknologiaan.

2. ELEKTROLYYSITEKNOLOGIA

Vetyä voidaan tuottaa elektrolyysin avulla hajottamalla vesimolekyylejä tasavirran avulla vedyksi ja hapeksi. Veden elektrolyysissä katodilla syntyy vetykaasua ja anodilla happikaasua. Vetyä on tuotettu elektrolyysin avulla jo vuosisatoja. Ensimmäinen kokeellinen veden elektrolyysi suoritettiin vuonna 1801 brittiläisten tutkijoiden William Nicholsonin ja Anthony Carlislen toimesta. Vuonna 1902 vetyä tuotettiin jo yli 400 elektrolyysilaitteistossa (Paidar, 2016). Elektrolyysitekniikat jaotellaan tyypillisesti niissä käytettävien elektrolyyttimateriaalien mukaan kolmeen eri ryhmään; alkali-, polymeeri- ja vesihöyryelektrolyysiin. Elektrolyysitekniikan yleistymisen haasteisiin kuuluu energiankulutuksen, hinnan ja ylläpidon vähentäminen, sekä kestävyuden, turvallisuuden ja luotettavuuden lisääminen (Zeng, 2010). Elektrolyysilaitteistoon kuuluu puhdistetun veden syöttö, elektrolyysin virtalähde, elektrolyyseri, kaasujen paineistus- ja puhdistuslaitteisto ja varastointisäiliöt. Laitteiston komponenttien on esitetty kuvassa 2.



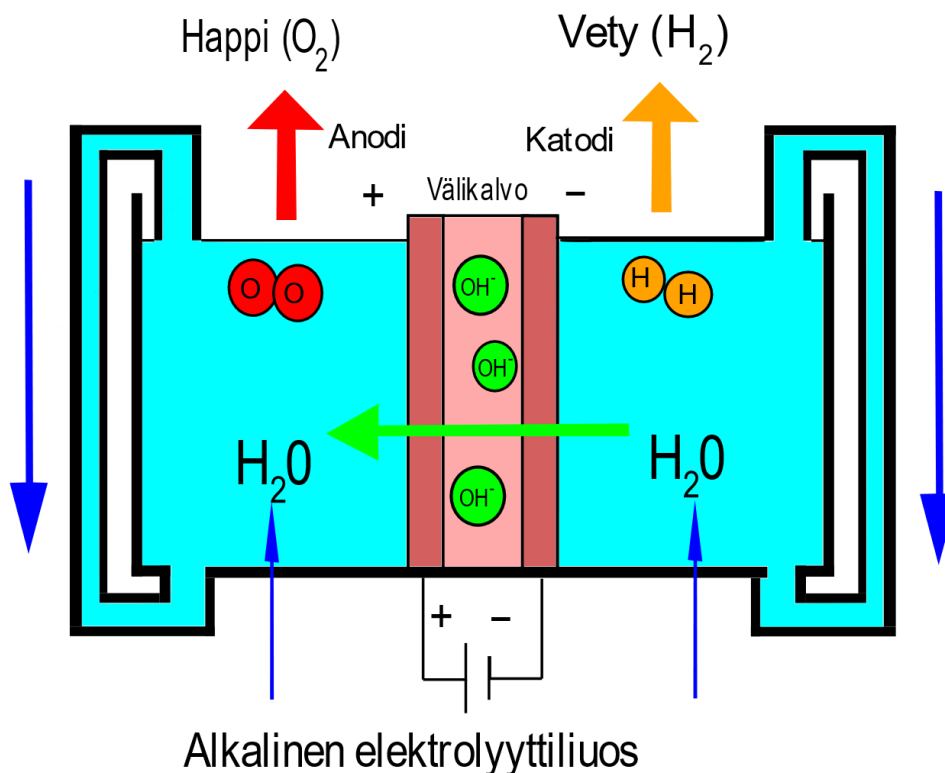
Kuva 2 Yksinkertaistettu elektrolyysisysteemin rakenne ja fluidien kulku. Alkalielektrolyysissä syöttövedeen täytyy lisäksi lisätä elektrolyyttiliuosta.

Elektrolyysitekniologia on suosituinta vedyn pientuotannossa. Noin 4 % maailmalla tuotetusta vedystä tuotetaan elektrolyysin avulla. Elektrolyysiprosessissa on mahdollista tuottaa jopa 99,999 % puhdasta vetyä. Suurien elektrolyysilaitteiden on myös kannattavaa sijaita lähellä kulutusta, jotta kalliit jakelu- ja varastointikustannukset voidaan minimoida. Tästä esimerkkinä Euroopan suurin elektrolyysimenetelmällä vetyä tuottava laitos, Woikoski Ab:n Kokkolan 9 MW vedyntuotantolaitos, joka toimittaa suurimman osan tuottamastaan vedystä viereiselle koboltitehtaalle (Koponen, 2015). Suurin elektrolyyttisesti valmistetun vedyn kustannustekijä on sähkön hinta. Sähkön hinnan lisäksi laitteiston hyötysuhde ja huipunkäyttöaika vaikuttavat paljon tuotetun vedyn hintaan (Proost, 2018). Onkin tärkeä tuottaa vetyä sähkön ylituotannon aikana, jolloin sähkön hinta on pienimmillään ja lisäksi varmistaa, että elektrolyysilaitteistoa käytetään mahdollisimman suurella huipunkäyttöajalla. Siksi

suurimmat elektrolyysilaitteet sijaitsevat tyypillisesti vesivoimaloiden yhteydessä, jotta vesivoimalla tuotettua sähköenergiaa voitaisiin varastoida ylituotannon aikaan. (Ursua, 2012)

2.1 Veden alkalielektrolyysi

Veden alkalielektrolyysi on yleisimmin käytetty ja tekniikaltaan yksinkertaisin vedyn kaupallinen elektrolyysituotantomuoto. Alkalielektrolyysissä käytettävät materiaalit ovat suhteellisen halpoja, yksinkertaisia ja kestäviä. Elektrolyysin toimintaperiaate on selostettu kuvassa 2.1. Teknologian vahvuuksiin kuuluu lisäksi järjestelmän suhteellisen pitkä käyttöikä, nykyisillään noin 15 vuotta. Tyypillinen virrantiheys on $0,25\text{--}0,45\text{ A/cm}^2$. Nykyään AEL on lisännyt suosiotaan vedyn pientuotannossa, $10\text{--}100\text{ m}^3/\text{h}$ alueella, johtuen sähkön kasvaneesta hinnasta. Markkinoilla olevan alkalielektrolyysilaitteiston hinta (pois lukien asennuskustannukset, yhteys kantaverkkoon, ulkoinen paineistus ja puhdistus sekä varastointi) vaihtelee välillä $1000\text{--}1200\text{ €/kW}$ (Bertuccioli et al., 2014). Nykyteknologialla alkalielektrolyysin hyötysuhde vaihtelee välillä $47\text{--}82\%$. (Ursua, 2012)



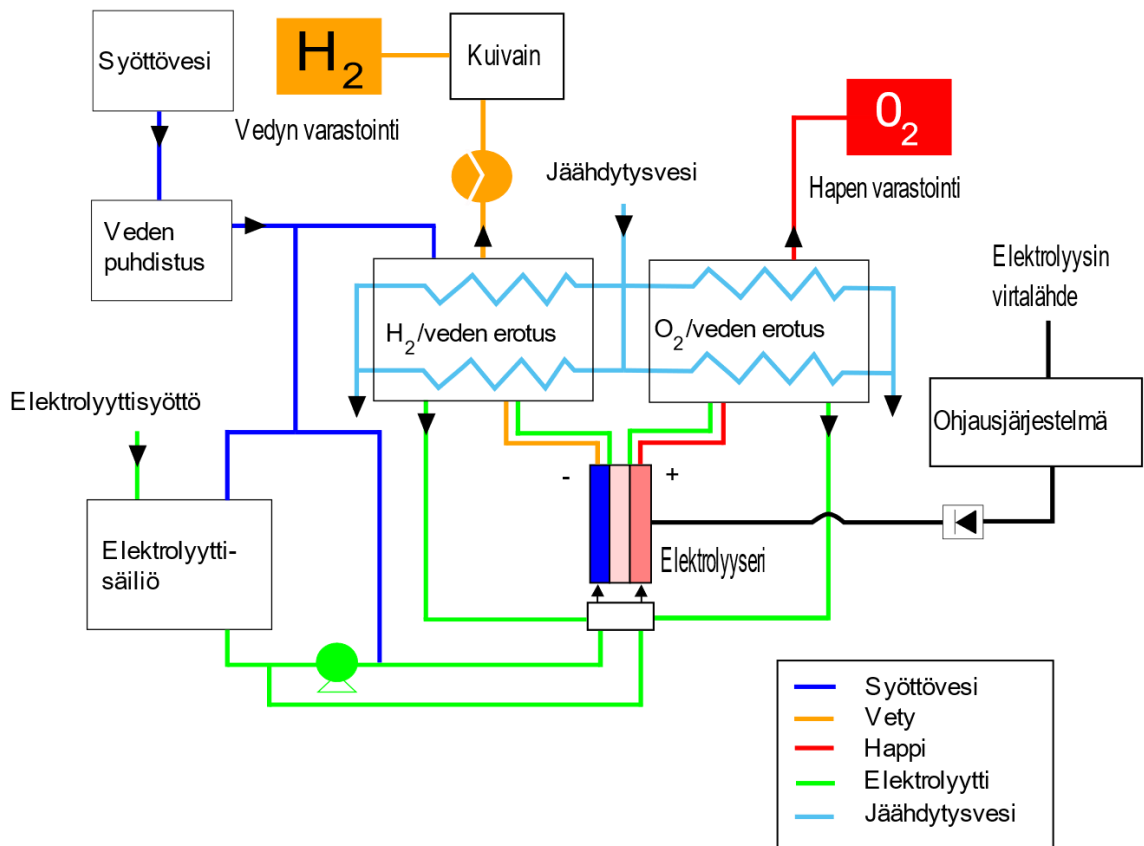
Kuva 2.1 Veden alkalielektrolyysin toimintaperiaate. Vesimolekyylit hajoavat vetykaasuksi ja hydroksidi-ioneiksi katodilla. Syntyneet hydroksidi-ionit kulkeutuvat välikalvon läpi anodille ja tuottavat happikaasua. Kuvassa sinisillä nuolilla kuvataan alkalisen elektrolyyttiliuoksen kulkusuuntaa elektrolyyserissä (Ursua, 2012, muokattu)

Alkalielektrolyysissä elektrolyytinä käytetään alkalisuoloja sisältävää elektrolyyttivesiliuosta. Anodin ja katodin materiaaleina käytetään tyypillisesti nikkelipäällystettyä rautaa tai muuta nikkelipohjaista materiaalia. Elektrolyytti sisältää usein $25\text{--}30\%$ joko NaOH- tai

KOH-liuosta, jotta ioninen johtavuus saadaan maksimoitua. KOH on yleisesti käytetympi materiaali paremman johtavuutensa ansiosta. NaOH:in käytössä ongelmaksi muodostuu myös ilman hiilidioksidin liukeneminen nesteeseen, jossa muodostunut karbonaatti pienentää liuoksen johtavuuskykyä. Nykyistä teknologiaa pyritään kehittämään pääosin muuttamalla kennojen rakennetta ja elektrolyyttimateriaaleja. Kennojen rakennetta pyritään muuttamaan pienentämällä anodin ja katodin välimatkaa, jotta välimatkasta aiheutuva liuosvastus vähenisi. Prosessin hyötysuhdetta voidaan myös parantaa kasvattamalla prosessin toimintalämpötilaa tai painetta. Toimintalämpötilaa kasvattamalla vähennetään veden hajottamisen teoreettista kynnysjännitettä elektrolyysierissä (Carmo et al., 2013). Prosessilämpötilan kasvattamiseen vaaditaan elektrolyyttimateriaaleja, jotka kestävät paremmin korkeita lämpötiloja. (Sasaki et al., 2016)

2.1.1 Laitteisto

AEL:n yksinkertaistettu laitteisto on esitetty kuvassa 2.1.1. Laitteistoon syötetään syöttövettä ja KOH-elektrolyyttiä. Syöttövesi puhdistetaan epäpuhtauksista puhdistimessa. Puhdistetun veden johtavuuden tulee olla alle $5 \mu\text{S}/\text{cm}$, jotta elektrodit pysyvät suojattuna ja prosessi toimii turvallisesti (Ursua, 2012). Puhdistuksen jälkeen vesi sekoitetaan elektrolyyttiin. Vesi kulkeutuu sekä elektrolyyttisäiliöön että vetypuolen erottimeen, jossa se muodostaa oikean konsentraation KOH-liuoksen kanssa. Systeemiin syötetään tyypillisesti 25–30 % KOH-liuosta, jota kuljetetaan systeemissä joko pumppujen tai esimerkiksi lämpötilagradientista johtuvan luonnollisen kiertokulun avulla. Liuoksen liikkeen avulla saadaan tasattua liuoksen konsentraatioita ja parannetaan lämmönsiirtoa elektrolyyttistä. Seuraavaksi KOH-liuos kulkeutuu elektrolyysiin, jossa tapahtuu kuvan 2.1 mukainen reaktio. Elektrolyysin katodipuoli tuottaa vettä ja anodipuoli kuluttaa sitä, joten elektrolyysille tulevat elektrolyyttiliuosvirrat tulee sekoittaa niiden konsentraatioiden tasaamiseksi. Elektrolyyttiliuos kulkeutuu sekä anodi-, että katodipuolen erottimiin, josta liuos kulkeutuu takaisin sekoitettavaksi.

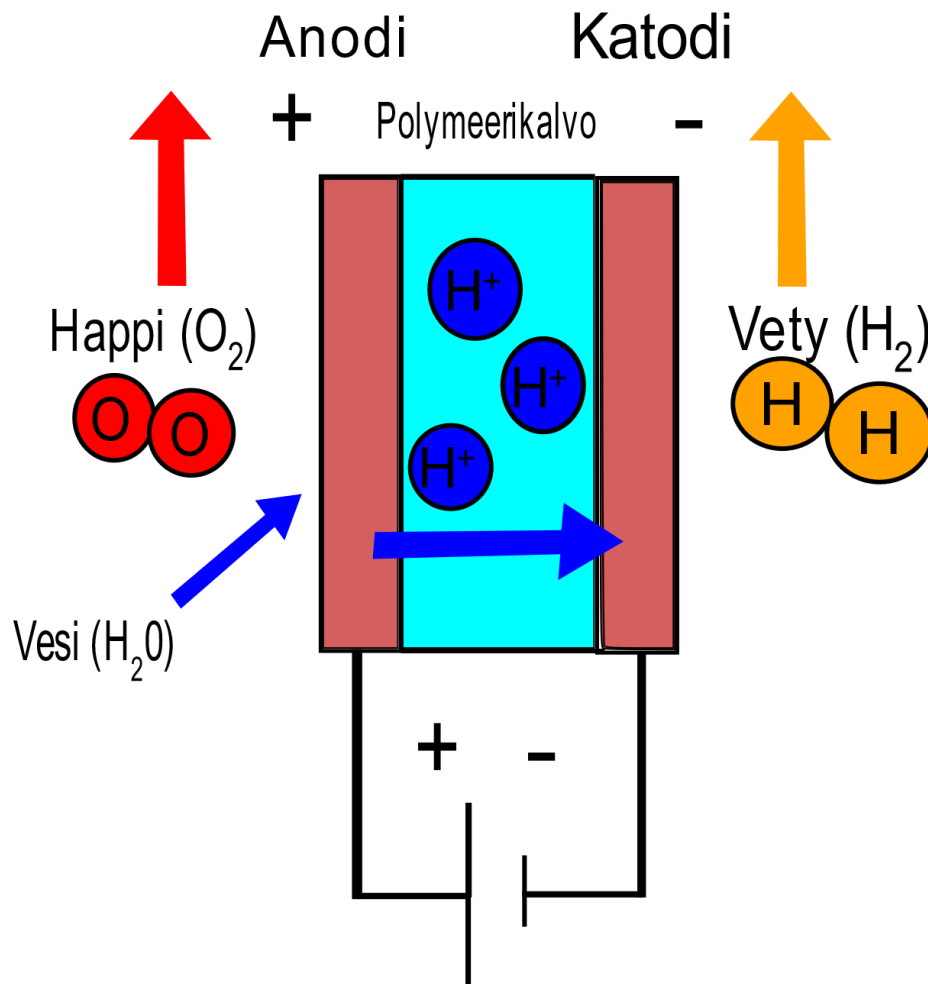


Kuva 2.1.1 Yksinkertaistettu alkali-elektrolyysilaitteisto. Kuvassa esitetty laitteiston tärkeimmät komponentit sekä fluidien kulku. Kierrossa puhdistettuun syöttöveeseen sekoitetaan KOH-elektrolyyttiä, joka kuljetetaan elektrolyysiin. Elektrolyysin katodipuolella muodostuu vetykaasua ja anodipuolella happikaasua. Elektrolyysin läpi kulkenut elektrolyyttiliuos ohjataan takaisin elektrolyysiin, kun liuoksen konsentraatio on tasattu syöttöveden avulla. (Buttler, 2018, muokattu)

Vety- ja happikaasu kulkeutuvat kuplimalla erottimiinsa, joista kaasut voidaan kerätä varastointia varten. Osa kaasuista kulkeutuu elektrolyyttiliuoksen mukana, minkä takia liuoksen kulkua tulee kontrolloida, jotta mahdollisesti syttyvältä kaasuseoksesta vältytään. Elektrolyysin tyypillinen käyttölämpötila on 65–100 °C, joten tuotettua kaasua ja elektrolyyttiseosta jäähdytetään. AEL-laitteiston minimikuormitus on rajoitettu välille 10–40 % vedyn nimellistuotannosta, jotta vältytään kaasujen syttyvältä konsentraatiolta. Elektrolyysiä käytetään tyypillisesti joko normaali ilmanpaineessa tai paineistetaan prosessi maksimissaan 25–30 bar paineeseen. AEL-laitteita ollaan valmistettu jopa 448 bar painetasossa, mutta korkeita painetasoja ei tyypillisesti käytetä niiden suurista investointikustannuksista tai vaarallisten kaasuseosten muodostumisesta johtuen. Anodi- ja katodipuolta ei voi paineistaa erikseen differentiaalipaineella, joten paineistetusta hapesta voi tulla turvallisuusriski, jos sitä käsitellään paineistetun vetykaasun yhteydessä. (Buttler, 2018)

2.2 Veden polymeerielektrolyysi

Polymeerielektrolyysissä elektrolyytinä toimii kiinteä polymeerikalvo, joka toimii myös välikalvona nesteelle. Membraanina käytetään tyypillisesti perfluorattua sulfonihappokalvoa (Carmo et al., 2013). Yleisin käytetty PFS on kaupallinen Nafion-membraani. Tyypillinen elektrolyysijännite on 1,65–1,8 V ($1\text{--}2\text{ A/cm}^2$) (Sasaki et al., 2016). Polymeerielektrolyysin toimintaperiaate on selitetty kuvassa 2.2. Ensimmäiset PEM-laitteet kehitti General Electric vuonna 1966 tukeakseen Yhdysvaltojen avaruusohjelmaa. Prosessissa saavutetaan paras hyötysuhde alhaisilla jännitteillä. Markkinoilla olevan polymeerielektrolyysilaitteiston hinta (pois lukien asennuskustannukset, yhteys kantaverkkoon, ulkoinen paineistus ja puhdistus sekä varastointi) vaihtelee välillä 1860–2320 €/kW. Veden polymeerielektrolyysi voidaan jaotella käytetyn elektrolyytin perusteella tyypilliseen acidic-PEM-teknologiaan, sekä uudempaan alkali-PEM-teknologiaan, jossa käytetään anioninvaihtomembraania. AEM-teknologialla pyritään yhdistämään sekä alkali- että PEM-teknologioiden hyviä puolia. AEM-teknologia on kuitenkin vielä kehitysasteella, joten sitä ei käydä tarkemmin läpi tässä työssä. (Bertuccioli et al., 2014) (Ito, 2018)

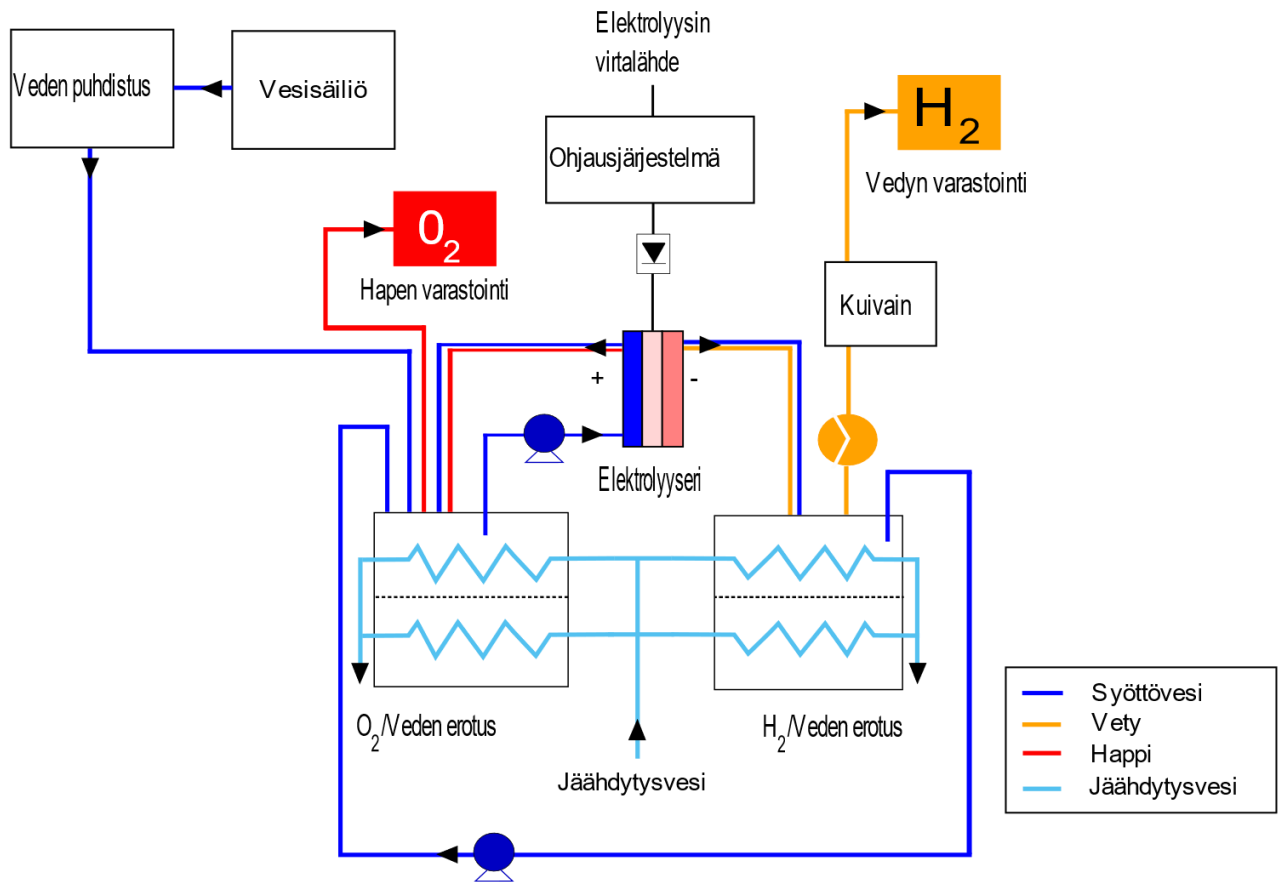


Kuva 2.2 Polymeerielektrolyysin toimintaperiaate. Vesi hapettuu anodilla happikaasuksi, elektroneiksi ja protoniksi. Protonit kulkevat polymeerikalvon läpi katodille, jossa muodostuu vetykaasua. (Ursua, 2012, muokattu)

Polymeerielektrolyysin vahvuuksiin lukeutuu hyvä hyötysuhde sekä suuri tehotiheys, joka on seurausta nestemäisen elektrolyytin tarpeettomuudesta. Kiinteä polymeerikalvo mahdollistaa alkalielektrolyyttiä ohuemman elektrolyytin, joka taas parantaa polymeerikalvon johdavuutta, vähentäen kalvosta aiheutuvia häviöitä. Prosessissa tuotetaan myös alkalielektrolyysiä puhtaampaa vetykaasua. Polymeerielektrolyysitekniologia mahdollistaa myös vetykaasun tuotannon suuressa paineessa, laboratorio-olosuhteissa jopa 350 bar. Korkea paine on mahdollista saavuttaa polymeerikalvon hyvän mekaanisen kestävyuden ja kaasun matalan permeabiliteetin ansiosta (Schalenbach et al., 2013). Yleisin painetaso kaupallisissa sovelluksissa on kuitenkin alle 30 bar. Korkea paine-ero aiheuttaa rakenteellista rasitusta systeemiin. Yli 100 bar systeemi vaatii paksumman polymeerikalvon ja kaasurekombinaattorin, jolla varmistetaan kaasujen turvalliset pitoisuudet. Elektrolyysin anodipuoli on kuitenkin mahdollista pitää paineettomana, joten paineistetusta hapesta ei tule turvallisuusriski. Alkalielektrolyysi vaatii kompressointilaitteiston vedyn paineistamiseksi happikaasua korkeampaan paineeseen, mikä taas kuluttaa energiaa. Polymeerielektrolyysin huonoja puolia ovat korkea hinta ja anodissa ja katodissa käytettyjen platinoidien rajoitettu saatavuus maailmanlaajuisilla markkinoilla. (Carmo et al., 2013)

2.2.1 Laitteisto

Polymeerielektrolyysin yksinkertaistettu laitteisto on esitetty kuvassa 2.2.1. Systeemiin tuodaan vettä, joka puhdistuksen jälkeen syötetään happipuolen erottimeen. Puhdistetun veden johtavuuden tulee olla alle $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Ursua, 2012). Seuraavaksi vesi pumpataan elektrolyseriin. Suurin osa vedestä kulkeutuu elektrolyserin anodipuolen läpi happikaasun mukana. Lopulta vesi ja happikaasu kulkeutuvat takaisin erottimeen, josta happikaasu voidaan ottaa talteen ja varastoida. Vetykaasu kulkeutuu elektrolyserin katodipuolelta vetypuolen erottimeen. Vedyn lisäksi erottimeen kulkeutuu pieni määrä vettä. Vetypuolen erottimen vesimäärä pidetään vakiona pumppaamalla ylimääräinen vesi takaisin happipuolelle. Polymeerielektrolyysissä on mahdollista paineistaa pelkkä katodipuoli, jolloin happikaasua voidaan tuottaa normaalissa ilmanpaineessa. Differentiaalipaineen avulla vetyä voidaan tuottaa alkalielektrolyysiä suuremmassa paineessa turvallisesti. Polymeerielektrolyysin kestävät rakenteet mahdollistavat katodipuolen paineistuksen. Vety voidaan kuitenkin paineistaa kompressorin avulla suurempiin varastointipaineisiin. Seuraavaksi vety kuivataan, jonka jälkeen vety on valmis varastoitavaksi. Polymeerielektrolyysin etuihin kuuluu se, että laitteistoa voidaan ajaa lähes koko nimellisellä tuotantoalueella nopealla vasteajalla. Tämän ansiosta PEM-laitteistoa suositaan erityisesti vedyn pientuotannossa, jolloin tuotantomäärien vaihtelut voivat olla suuria. Tuotantoalueen laajuuteen vaikuttaa kuitenkin rajoittavasti laitteiston painetaso. Differentiaalipaineen kasvaessa kaasujen sekoittuminen lisääntyy. Kaasujen sekoittuminen on suurinta laitteiston anodipuolella osakuormituksella (Schalenbach, 2015). Prosessin nopeutta säädetäänkin rajoittamalla DC-virran muutosnopeutta ohjelmistolla. Prosessilämpötilat ovat tyypillisesti alle $80 \text{ }^\circ\text{C}$ tavallista Nafion-membraania käytettäessä, sillä Nafion alkaa menettämään ioninjohtokykyään tätä korkeammilla lämpötiloilla (Carmo et al., 2013). Elektrolyysilaitteistoon on myös usein saatavilla lisälaitteistoa, esimerkiksi puhdistin, jonka avulla voidaan saavuttaa 99,9999 % vedyn puhtaus. (Ursua, 2012) (Clarke, 2009)



Kuva 2.2.1 Yksinkertaistettu polymeerielektrolyysiyksikön laitteisto. Kuvassa on esitetty elektrolyysilaitteiston tärkeimmät komponentit. (Clarke, 2009, muokattu)

2.3 Veden höryelektrolyysi

Veden höryelektrolyysissä elektrolyytinä käytetään keraamisia materiaaleja, jotka myös toimivat kalvona erottamaan vedyn ja hapen toisistaan. Höryelektrolyysissä käytetään kiinteäoksidielektrolyysikennoa, mikä on käytännössä käänteisesti toimiva kiinteäoksidipoltto-kenno. Elektrolyysissä käytetään 700–1000 °C asteista vesihöyryä, joka johdetaan elektrolyytin katodipinnalle. Katodipinnalla vesi hajoaa ja muodostuneet happi-ionit kulkeutuvat elektrolyytin läpi muodostaen happikaasua. Vetykaasu diffundoituu katodipinnalla, josta se voidaan kerätä talteen. Korkean käyttölämpötilansa ansiosta vesihöryelektrolyysin kenno-jännite saadaan alhaiseksi ja elektrodien ylijännitteet vähenevät, joten prosessin tehohäviöt pienentyvät. Korkea käyttölämpötila mahdollistaa myös elektrolyysin sähköenergian tarpeen osittaisen kompensoinnin lämpöenergialla, joka muuten hukattaisiin prosessissa osittain hukkalämpönä. Höryelektrolyysin tuotantokustannuksia onkin mahdollista pienentää edullisen energianlähteen avulla. Höryelektrolyysiä on tutkittu 1970-luvulta lähtien, tutkimuk-

sien määrä on kuitenkin kasvanut eksponentiaalisesti viime vuosikymmenen aikana. Tutkimuksilla pyritään etsimään reaktioon paremmin sopivia elektrolyyttimateriaaleja. (Tähtinen, 1988)

2.4 Elektrolyysiteknologioiden vertailua ja laitettoimittajat

AEL on elektrolyysiteknologioista selvästi yleisin ja tekniikaltaan tunnetuin. AEL:n investointi- ja ylläpitokustannukset ovat vertailuteknologioista halvimmat. Polymeerielektrolyysin hyviin puoliin lukeutuu tuotannon joustavuus koko nimellistuotannon alueella, nopea käynnistysaika, korkeasta virtatiheydestä johtuva hyvä hyötysuhde ja korkean käyttöpaineen mahdollisuus. PEM:n huonoihin puoliin kuuluu korroosiota aiheuttavat olosuhteet välikalvossa, minkä takia elektrolyyserin rakenteissa täytyy käyttää harvinaisia ja kalliita materiaaleja. Materiaalikustannuksia voi olla tulevaisuudessa mahdollista vähentää AEM-tekniikan avulla, joka on kuitenkin vielä kehitysasteella. Laitteiston tuotannon joustavuutta rajoittaa kuitenkin laitteiston paine-ero. Alkalielektrolyysissä käytettävä nikkeli pysyy stabiilina elektrolyyserin olosuhteissa, jolloin kalliimpia materiaaleja ei tarvita. AEL:ssä käytettävän KOH-elektrolyytin pitoisuuksia täytyy kuitenkin valvoa jatkuvasti. Höyryelektrolyysiteknologia on vielä pilottivaiheessa, mutta sillä on mahdollista saavuttaa tulevaisuudessa muita teknologioita parempi tehokkuus. Elektrolyysiteknologioiden hyvät ja huonot puolet ovat eriteltyinä taulukossa 2.4. Alkalielektrolyysi kehitettiin alun perin kiinteisiin sovelluksiin, joissa tärkeää on suuri tuotantokapasiteetti. Markkinoiden suurimmat elektrolyysiyksiköt ovatkin pääosin alkalielektrolyysiteknologiaa. Polymeerielektrolyysin kehitys on taas suuntautunut enemmän joustavaan tuotantoon, minkä takia PEM-teknologia sopii erityisen hyvin pienen kokoluokan elektrolyysilaitteeksi. (Buttler, 2018) (Ayers et al., 2010)

Taulukko 2.4 Elektrolyysiteknologioiden hyvät ja huonot puolet eriteltyinä. (Carmo, 2013)

AEL	PEM	HTE
Tunnetuin teknologia	Korkea virtatiheys	Hyvä tehokkuus
Suhteellisen halpa kustannus	Korkea jännitetehtävyys	Korkea käyttöpain
Järjestelmän pitkä käyttöikä	Mahdollista käyttää pienelläkin kuormituksella	Teknologia koeasteella
Kustannustehokkuus	Systemin nopea vasteaika	Rakenteellinen kestävyys
Alhainen virtatiheys	Tiivis rakenne	Suuri lämpöenergian tarve
Kaasujen sekoittuminen systeemissä	Kaasun korkea puhtaus	
Alhainen käyttöpain	Korkea käyttöpain	
Nestemäisen elektrolyytin aiheuttama korrosio	Komponenttien korkea hinta	
	Polymeerikalvon aiheuttama korrosio	

Työssä käytiin läpi 25 markkinoilta löytyvää veden elektrolyysilaittevalmistajaa. Elektrolyysitekniologioiden laitetoimittajat ovat listattuna liitteeseen 1. Taulukon tekniset tiedot on esitetty laitetoimittajien sivuilta. Taulukossa on esitetty laitetoimittajan maa, elektrolyysitekniologia, saatavilla oleva laitteisto ja elektrolyysin tekniset tiedot.

3. VEDYN JA HAPEN VARASTOINTI

3.1 Vedyn varastointi

Vedyn varastointi on haasteellista, johtuen vedyn pienestä tiheydestä ($0,0899 \text{ kg/m}^3$ NTP-olosuhteissa) sekä sen kyvystä diffundoitua useimpiin kaasujen varastoinnissa käytettäviin materiaaleihin. Normaalilämpötilassa, ja -paineessa 1 kg vetyä vaatisi 11 m^3 varastointitilavuuden. Eri varastointikeinoilla pyritäänkin kasvattamaan vedyn tiheyttä. Vetyä varastoidaan karkeasti kolmella eri tavalla: paineistettuna kaasuna, nesteenä ja sitomalla se kemiallisen reaktion avulla toiseen materiaaliin. Mekaaniset menetelmät, eli paineistettu kaasu ja LH_2 ovat käytetyimmät ja tunnetuimmat varastointimenetelmät. Varastointikeinoja vertaillessa tärkeimmät kriteerit ovat korkea gravimetrinen ja volumetrinen kapasiteetti, turvallisuus, kustannukset sekä varastointiprosessin helppo purku. Suurin osa mahdollisista kemiallisen varastoinnin materiaaleista voidaankin sulkea pois niiden myrkyllisyyden, tai varastoinnin käänteisreaktion liian korkean vaaditun energiamäärän takia. Gravimetrisellä kapasiteetilla tarkoitetaan tässä yhteydessä varastoidun vedyn massaa suhteessa varastoinnin kokonaismassaan. Gravimetrisen kapasiteetin yksikkönä käytetään massaprosenttia. Volumetrisellä kapasiteetilla kuvataan kaasun määrää annetussa tilavuudessa ($\text{kg H}_2/\text{l}$). U.S Department of Energy on vuoden 2020 tavoitteessaan asettanut ajoneuvokäytön gravimetrisen kapasiteetin tavoitteeksi 4,5 wt% ja volumetrisen $0,03 \text{ kg H}_2/\text{l}$ (DOA, 2017). Varastointikriteerit riippuvat varastoinnin käyttötarkoituksesta, esimerkiksi ajoneuvokäyttöön tarkoitettulla sovelluksella tärkein kriteeri on gravimetrinen kapasiteetti, jotta ajoneuvoon saadaan mahdollisimman kevyt varastointiratkaisu suurella kantamalla. Paikoillaan olevassa varastointiratkaisussa volumetrinen kapasiteetti on taas tärkein, koska systeemin massa ei vaikuta hyötysuhteeseen yhtä paljon kuin ajoneuvoissa. Varastointikriteereistä on kerrottu tarkemmin kappaleessa 3.1.1.

Vetykaasun paineistaminen on useimmin käytetty ja tekniikaltaan yksinkertaisin ratkaisu vedyn varastointiin. Vetyä voidaan varastoida myös nesteenä jäädyttämällä kaasu $-253 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilaan. Nestemäisellä vedyllä voidaan saavuttaa korkea volumetrinen kapasiteetti, minkä ansiosta varastointiin vaadittava tilavuus pienentyy. LH_2 käyttö onkin suosituinta pitkän matkan kuljetussovelluksissa, esimerkiksi avaruusaluksissa. Molemmissa varastointikeinoissa on kuitenkin haittapuolensa; paineistetussa kaasussa on huono volumetrinen kapasiteetti ja LH_2 haihtuu nesteestä kaasuksi helposti ympäristön lämmönsiirrosta johtuen, josta kerrotaan tarkemmin kappaleessa 3.1.2. Vedyn kryokompressointi on kehitetty vähentämään varastointiteknologioiden haittapuolia. Vetyä voidaan varastoida kryokompressoinnilla joko jäädyttämällä vetykaasua, paineistamalla LH_2 , tai systeemissä, jossa on vetyä molemmissa faaseissa. Kryokompressoidulla LH_2 prototyypillä on saavutettu pisin vetyauton kantama, 1050 km (Aceves et al., 2010). Vetyä voidaan varastoida myös sitomalla se kemiallisen reaktion avulla toiseen materiaaliin. Teknologioita sitomiseen on useita, mutta tässä työssä käydään tarkemmin läpi vain metallihydridit, koska se on varastointikeinoista tutkituin. Vetyä voidaan varastoida kemiallisesti myös vetyrikkaisiin kemikaaleihin, esimerkiksi ammoniakkiin tai synteettiseen metaaniin (Niaz, 2015). Metallihydrideillä on mekaanisia varastointikeinoja suurempi gravimetrinen ja volumetrinen kapasiteetti. Metallihydrideitä voidaan myös varastoida suhteellisen matalassa paineessa ja lämpötilassa. Haittapuoliin kuuluu varastointisysteemin suuri kokonaismassa sekä uudelleenlataamisen vaikeus ajoneuvossa, minkä takia metallihydridien ominaisuudet sopivat paremmin stationaarisiiin varastointisovelluksiin kuin kuljetussovelluksiin. (Züttel, 2004) (Durbin, 2013)

3.1.1 Varastointi kaasuna

Vetyä voidaan säilyttää paineistettuna kaasuna korkeapainesylintereissä, säiliöissä tai mahdollisesti maanalaisissa luolastoissa. Varastointi kaasuna on suosituinta ajoneuvokäytössä, sillä kaasumainen vety voidaan tankata nopeasti ajoneuvoon. Lisäksi hyvän gravimetrinen kapasiteettinsa ansiosta varastointimetodi ei tuo ajoneuvoon liikaa lisäpainoa. Tyypilliset tankkaus- ja varastointipaineet polttokennoajoneuvoissa ovat 350 ja 700 bar (Hua et al., 2011). Suuremmilla paineilla saavutetaan parempi volumetrinen kapasiteetti, mutta gravimetrinen kapasiteetti heikentyy, koska varastointisäiliö vaatii paksumat seinustat. Säiliötyyppiä valitessa tulee ottaa huomioon varastoinnin lopullinen käyttösovellus, jonka perusteella täytyy tehdä kompromissi kustannuksien ja suorituskyvyn välillä. Vetysäiliöt jaetaan niiden käyttökohteen mukaan kolmeen eri ryhmään. Kiinteää varastointia käytetään yleensä vedyn tankkauspisteissä, joissa varastoidaan suuri kapasiteetti mahdollisimman vähäisillä kustannuksilla. Kustannuksia voi vähentää esimerkiksi sijoittamalla tankkauspiste lähelle vedyn tuotantoa. Toiseen ryhmään kuuluu ajoneuvokäyttö, jolloin tärkeintä on hyvä gravimetrinen kapasiteetti. Kolmanteen ryhmään kuuluu vedyn siirtäminen tuottajalta käyttäjälle, esimerkiksi säiliöautolla, jolloin tärkeintä on saada kuljetuskustannukset pieniksi. Paineistettua vetykaasua käytetään yleisesti vedyn siirtämiseen 200 km säteelle tuotantolaitokselta, kun taas nestemäistä vetyä käytetään yli 1500 km säteelle. (Zhang et al, 2016) (Léon et al., 2008)

Vetykaasun paineistaminen vie energiaa arviolta 15 % varastoidun vedyn alemmasta lämpöarvosta. Vedyn paineistuksessa käytetään tyypillisesti syrjäytyskompressoreita. Mäntäkompressori on suosittu ratkaisu luotettavuutensa, vähäisen tehonkulutuksensa ja laajan painealueensa ansiosta. Mäntäkompressorissa sylinteri täytetään kaasulla, joka puristetaan männällä hydraulisen paineen avulla. Kompressorina voidaan käyttää myös kalvo-, metallihydridi-, tai sähkökemiallista kompressoria. Kaasun paineistaminen on kannattavinta tehdä useassa vaiheessa, jolloin puristamisesta lämmennyt kaasua voidaan viilentää ja saada paineistusprosessia enemmän isotermiseksi. (Zhang et al., 2016)

Vetykaasun varastointi asettaa säiliömateriaalille edellytyksiä, koska kaasu aiheuttaa useimpiin metalleihin haurastumista tunkeutuessaan rakenteisiin. Varastointisäiliön tulee olla mahdollisimman kevyt, tarpeeksi vahva kestäämään suuria varastointipaineita ja vastustaa vedyn tunkeutumista materiaaliin. Ensimmäisten vetysäiliöiden materiaalina käytettiin alumiinia, joka kuitenkin todettiin liian heikoksi materiaaliksi suuremmille varastointipaineille. Nykyisin vetysäiliöt jaotellaan niissä käytetyn materiaalin perusteella neljään tyyppiin. Tyypin I säiliöt koostuvat metallista, tyypillisesti teräksestä tai alumiinista ja ovat suosituimmat teollisuuskäytössä 200–300 bar paineissa. Tyypin II säiliöt koostuvat metallista ja komposiitilla päällystetystä lieriöosasta, mikä on tyypillisesti lasi-, hiili-, tai aramidikuitua sulautettuna epoksihartsiin. Tyypin III säiliöt koostuvat kokonaan komposiittikerroksesta ja metallisesta sisäsäiliöstä. Tyypin III säiliöitä käytetään eniten lääketieteellisissä-, kaupallisissa-, ja ilmailusovelluksissa. Tyypin IV säiliöiden koostumus on muuten sama kuin tyypin III säiliöillä, mutta sisältävät lisäksi polymeerivuorauksen. Komposiittisäiliöt ovat suosituimpia ajoneuvokäytössä keveytensä, sekä hyvän kestävyytensä ansiosta. Komposiitin käytöllä saavutetaan arviolta 30–40 % vähennys säiliön massassa verrattuna tyypin I säiliöihin. Tyypin

I säiliöt ovat halvimmat kustannuksiltaan, kun taas tyyppin 4 säiliöt ovat ominaisuuksiltaan vahvimmat ja kevyimmät. (Barthelemy, 2017) (Léon et al., 2008)

3.1.2 Varastointi nesteenä

Vety esiintyy nestemäisessä olomuodossa pienellä välillä kolmoispisteen ja kriittisen pisteen välissä lämpötilassa -253 C . Nestefaasissa vedyn tiheydeksi saadaan $70,8\text{ kg/m}^3$, minkä ansiosta volumetrinen kapasiteetti saadaan suureksi. Nestemäistä vetyä käytetään eniten vedyn siirtämisessä tuottajalta käyttäjälle suurilla säiliöautoilla. Nestemäisen vedyn varastoinnin suurimmat haasteet ovat paljon energiaa vaativa vedyn jäähdyttäminen, sekä lämpöeristyksen parantaminen kiehumisen vähentämiseksi. Vedyn nesteyttäminen vie paljon energiaa, jopa yli 35% varastoidun vedyn alemmasta lämpöarvosta, mikä on kolme kertaa enemmän energiaa kuin mitä vaaditaan vetykaasun paineistukseen 700 bar paineeseen (Durbin, 2013). Lämmönsiirrosta aiheutuvasta vedyn kiehumisesta johtuen, nestemäistä vetyä haihtuu arviolta 2–3 % päivässä pienikokoisissa säiliöissä. 50 m^3 kokoisessa säiliössä kiehumista tapahtuu arviolta 0,2 % päivässä. Lämmönsiirtoa ei voida estää, mutta se voidaan minimoida säiliön rakenteella. Kiehumisen määrä riippuu säiliön koosta, muodosta ja lämpöeristyksestä. Kiehumisen on suoraan verrannollinen säiliön pinta-alan ja tilavuuden suhteeseen, joten suuri pallomainen säiliö olisi optimaalinen ratkaisu. Pallomainen säiliö jakaa myös mekaanisen rasituksen tasaisesti. Suurien pallomaisten säiliöiden valmistaminen on kuitenkin kallista. LH_2 varastoidaan yleensä kaksinkertaisella seinällä varustettuun säiliöön, jossa seinien välille imetään tyhjiö. Nestemäistä vetyä voidaan kuitenkin varastoida vain systeemissä, jossa painetasoa voidaan kontrolloida poistamalla säiliöön muodostuva vetykaasu, koska muuten systeemin paine kasvaisi liian suureksi huoneenlämmössä. Säiliössä täytyy siis olla venttiileitä, joiden avulla paine saadaan pysymään vakiona. (Zhang, 2016) (Züttel, 2004)

3.1.3 Metallihydrit

Vety reagoi helposti useimpien metallien ja metalliseosten kanssa. Vetyä onkin mahdollista varastoida kemiallisesti metalleihin absorptioprosessin avulla. Eksotermisessä reaktiossa vetykaasun vetymolekyylit liukenevat faasimuutoksen ansiosta metalliin muodostaen kiinteän metallihydridin. Vety voidaan purkaa metallihydridistä käänteisellä reaktiolla, tuomalla prosessiin sama lämpöenergia kuin hydridin muodostumiseen vaadittiin. Metallihydrideillä voidaan saavuttaa korkea volumetrinen kapasiteetti ja matalan varastointipaineen ansiosta varastoiminen on turvallista. LaNi_3 -yhdisteellä ollaan saavutettu $0,115\text{ kg H}_2/\text{l}$ volumetrinen kapasiteetti. Nykyisillä metallihydrideillä gravimetrinen kapasiteetti rajoittuu kuitenkin tyyppillisesti 3 wt%. On mahdollista saavuttaa suurempi gravimetrinen kapasiteetti 5–7 wt%, mutta tähän vaaditaan kuitenkin suuri lämpötila, yli 2500 °C . Tyypillinen purkulämpötila metallihydrideille on $120\text{--}200\text{ °C}$. Gravimetrista kapasiteettia pyritään kasvattamaan etsimällä entistä kevyempiä hydridimateriaaleja. Metallihydridien absorptiokykyä voidaan vertailla vedyn ja metallin suhteen perusteella (H/M). Suurimmalle osalle metallisista hydrideistä absorptiosuhde on 2. Suuren vetytiheyden ansiosta metallihydridejä voidaan käyttää vedyn kiinteään varastointiin suurelle kapasiteetille. Varastointikustannuksia voidaan vähentää, mikäli saatavilla on edullinen lämmönlähde. Hydritit eivät ole suosittu varastointikeino ajoneuvokäyttöön, johtuen vetyvaraston suuresta massasta, sekä siitä että metallihydridejä on vaikea ladata uudestaan. (Tonteri, 1990) (Niaz, 2015)

3.2 Hapen varastointi

Veden elektrolyysissä syntyy reaktiotuotteena happikaasua. Happi on väritöntä ja hajutonta kaasua, jonka tiheys ilmakehän paineessa on $1,429 \text{ kg/m}^3$. Alkalelektrolyysissä reaktiotuotteena saadaan happikaasua samassa paineessa kuin tuotettua vetykaasua. Polymeerielektrolyysissä on taas mahdollista tuottaa happikaasua ilmakehän paineessa. Happea varastoidaan yleisesti kaasupulloissa, joko nestemäisessä tai kaasumaisessa muodossa. Kuljetus tapahtuu joko kaasupulloissa tai säiliöautossa. Happi saadaan nestemäiseksi jäädyttämällä happea nesteytymispisteeseensä -183 °C asteeseen, jolloin hapen tiheyttä saadaan kasvatettua. Nestemäisen hapen tiheys on 1140 kg/m^3 . Happea käytetään suurimmaksi osaksi teräs- ja kemianteollisuudessa, sekä lääketieteellisessä käytössä. (AGA, 2018) (TUKES, 2003)

3.3 Turvallisuus

Turvallisen vedynkäsittelyn takaamiseksi tulee tunnistaa vedyn erilaiset turvallisuusvaatimukset. Vedyn turvallisuuden maineeseen on vaikuttanut negatiivisesti tunnetut onnettomuudet, esimerkiksi Hindenburgin onnettomuus vuonna 1937. Vedyn käsittelyyn tuo haasteita kaasun vuotamisen helppous, vedyn keveys, palavan ja räjähtävän seoksen muodostuminen ilman kanssa sekä vedyn kyky haurastuttaa useampia metalleja. Vety palaa vaaleana liekkiä, jota on vaikea havaita, mutta kosketus siihen voi aiheuttaa pahoja palovammoja. Vedyn reagoidessa ilman kanssa liekin lämpötila on 2207 °C . Vedyn varastoinnissa vaarat liittyvät suurimmalta osin vedyn vuotamiseen, joka voidaan kuitenkin estää nykyaikaisilla vetysäiliöillä. Vetykaasulla on kuitenkin aina vuotoriski, eikä vetyä voida havaita ihmisen aisteilla. Vedyn kuljetus vaatii siksi vuotosensoreita, joilla vedyn vuoto voidaan havaita ajoissa. Vuotosensoreita pyritään kehittämään yhä nopeammiksi, tarkemmiksi ja selektiivisemmiksi useiden teollisten sovellusten käyttöön. Vuotosensoriteknologioita on useita, joista osa on vakiintunut kaupalliseen käyttöön. Osa teknologioista on taas vielä tutkimusvaiheessa, mutta voivat mahdollistaa tulevaisuudessa paremman suorituskyvyn ja pienemmän kustannuksen. (Najjar, 2013) (Hübert, 2011)

Paineistettu vetykaasu luokitellaan Tukesin vaaraluokassa fysikaalisesti vaaralliseksi kemikaaliksi. Paineistetun vetykaasun säilytyksen ilmoitusraja on 100 kg, jolloin toiminnasta on tehtävä ilmoitus kunnan pelastusviranomaiselle. Jos vetyä säilytetään alle 100 kg, kohteen toiminta ei edellytä ilmoitusta. Luparaja toiminnalle on 2000 kg vetykaasua, jolloin toiminnalle on haettava lupaa Tukesilta. Hapen säilytyksen ilmoitusraja on 5000 kg, sekä luparaja 60000 kg paineistettua happikaasua. Mikäli varastoidaan useampaa kaasua, täytyy laskea suhdelukujen summa s (685/2015)

$$s = \frac{q_1}{Q_1} + \frac{q_2}{Q_2} + \dots + \frac{q_n}{Q_n} \quad (3.3)$$

jossa q tarkoittaa laitoksessa olevan vaarallisen kemikaalin määrää ja Q kyseisen aineen taulukoitua vähimmäismäärää. Varastointimäärä lasketaan varastointisäiliöiden kokonaiskapasiteetin perusteella. Suhdeluvun ollessa yhtä suuri tai suurempi kuin 1, todetaan varastoinnin olevan laajamittaista ja toiminnalle on haettava lupaa. Prosessilaitteissa olevien kemikaalien määrä tulee ottaa myös huomioon. SFS 3278-standardin mukaan vedyn ja hapen varastointi tulee sijoittaa erilleen, sillä samassa varastossa ei saa säilyttää kaasuja, jotka voivat vaarallisella tavalla reagoida keskenään. Vety reagoi helposti paineistetun hapen kanssa. Varaston ilmanvaihto tulee järjestää rakennuksen muihin tiloihin nähden erillisellä ilmanvaihdolla. (SFS 3278, 1985)

4. YHTEENVETO

Vedyn tuotannon pienen kokoluokan elektrolyysiteknologioihin kuuluu veden alkali-, polymeeri- sekä höyryelektrolyysi. Höyryelektrolyysi on teknologioista eniten kehitysasteella, kun taas alkali- ja polymeeri- elektrolyysi selvästi tunnetuin kolmesta. Ferroplan Oy:n siirrettävään kontti-voimalaitokseen soveltuva elektrolyysiteknologia olisi kirjallisuusselvityksen perusteella joko alkali- tai polymeeri- elektrolyysiyksikkö. Elektrolyysilaitteiston avulla lämpölaitoksen ylimääräinen tuotettu sähkö voitaisiin varastoida vedyksi. Polymeeri- elektrolyysissä on hyvä hyötysuhde, dynaaminen ohjaus ja mahdollisuus tuottaa korkeapaineista vetyä differentiaalipaineella. Polymeeri- elektrolyysi ei kuitenkaan ole yhtä yleinen kuin alkali- elektrolyysi, mikä osittain vaikuttaa polymeeri- elektrolyysin kalliimpaan hintaan. Alkali- elektrolyysi on tunnetumpi ja varmempi teknologia sekä polymeeri- elektrolyysiä halvempi ratkaisu. Puh- taasti teknisestä näkökulmasta polymeeri- elektrolyysi olisi soveltuvampi siirrettävään kontti- lämpölaitokseen, mutta taloudellisesta näkökulmasta alkali- elektrolyysi on myös vaihto- ehto.

Vetyä varastoidaan tyypillisesti joko nestemäisessä tai kaasumaisessa muodossa, tai sito- malla se kemiallisesti toiseen aineeseen. Varastoinnissa tärkeintä on kasvattaa vedyn tiheyttä turvallisesti. Vedyn varastointi paineistettuna kaasuna on yleisin varastointikeino, varsinkin kun käsitellään pieniä vetymääriä. Vetykaasu paineistetaan tyypillisesti mäntäkompressorin avulla korkeaan painetasoon. Vedyn nesteyttämistä käytetään pääosin suurten vetymäärien varastointiin. Nesteyttäminen tapahtuu viilentämällä vetykaasua. Vetyä voidaan myös va- rastoida kryokompressoinnilla, jolloin säilytys tapahtuu kahdessa faasissa ja alhaisessa läm- pötilassa. Vetyä voidaan varastoida myös kemiallisesti metalleihin. Metallihydrideillä voi- daan saavuttaa korkea volumetrinen kapasiteetti. Varastointikeinon massa on kuitenkin suuri, jolloin se sopii parhaiten stationäärisiin varastointiratkaisuihin suurelle kapasiteetille. Happea voidaan varastoida kaasumaisessa tai nestemäisessä muodossa. Yleisin varastointi- keino on varastoida paineistettua happikaasua kaasupulloissa. Ferroplan Oy:n kontti-voima- laitokseen sopiva varastointikeino olisi paineistaa vetykaasua mäntäkompressorilla. Kontti- voimalaitoksessa vetyä käytettäisiin omakäyttöön sähkönkäytön joustoon, jolloin vetyä ei tarvitse varastoida suuria määriä pitkiksi ajoiksi. Paineistettu kaasu voitaisiin säilöä teolli- suuskäyttöön tarkoitettuihin tyyppin I-II säiliöihin.

LÄHTEET

Salvador M. Aceves et al. 2010. High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 35, Issue 3, pp. 1219–1226. [viitattu 3.1.2019]. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909018394>

AGA. 2018. Käyttöturvallisuustiedote: Happi. [viitattu 2.2.2019]. Saatavissa http://www.aga.fi/fi/images/Happi_1.2_tcm634-448406.pdf

K. E. Ayers. et al. 2010. Research Advances Towards Low Cost, High Efficiency PEM Electrolysis. *ECS Transactions*. Volume 33. [viitattu 1.2.2019]. Saatavissa <http://ecst.ecsdl.org/content/33/1/3.abstract>

H. Barthelemy, M. Weber, F. Barbier. 2017. Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 42, Issue 11, pp. 7254–7262. [viitattu 20.1.2019]. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916305559>

Luca Bertuccioli et al. 2014. Study on development of water electrolysis in the EU. *Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking*. [viitattu 17.11.2018]. Saatavissa <https://www.fch.europa.eu/node/783>

Andrew Bocarsly. et al. 2011. *Fuel Cells and Hydrogen Storage*. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Alexander Buttler, Hartmund Spliethoff. 2018. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 82, Part 3, pp. 2440–2454. [viitattu 6.1.2019]. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211731242X>

Marcelo Carmo, David L. Fritz, Jürgen Mergel, Detlef Stolten. 2013. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 38, Issue 12, s. 4901–4934. [viitattu 20.11.2018]. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913002607>

R.E. Clarke, S. Giddey, S.P.S. Badwal. 2009. Stand-alone PEM water electrolysis system for fail safe operation with a renewable energy source. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 35, s. 928–935. [viitattu 1.12.2018]. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909018709>

DOA. 2017. Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles. [viitattu 3.1.2019]. Saatavissa <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/downloads/target-explanation-document-onboard-hydrogen-storage-light-duty-fuel-cell>

D.J. Durbin, C. Malardier-Jugroot. 2013. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 38, Issue 34, pp. 14595–14617. [viitattu 3.1.2019]. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913018053>

European Commission. Energy Roadmap 2050. [viitattu 31.10.2018]. Saatavissa https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/2012_energy_roadmap_2050_en_0.pdf

T.Q. Hua. et al. 2011. Technical assessment of compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 36, Issue 4, pp. 3037–3049. [viitattu 19.1.2019]. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910023050>

T. Hübner. et al. 2011. Hydrogen sensors – A review. *Sensors And Actuators B-Chemical*. Volume 157, pp. 329–352. [viitattu 19.1.2019]. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400511003674>

IEA. 2007. Hydrogen Production & Distribution. International Energy Agency. viitattu 16.11.2018]. Saatavissa <https://webstore.iea.org/iea-energy-technology-essentials-hydrogen-production-distribution>

IPCC. SR15. [viitattu 31.10.2018]. Saatavissa http://report.ipcc.ch/sr15/pdf/sr15_ts.pdf

Hiroshi Ito. et al. 2018. Investigations on electrode configurations for anion exchange membrane electrolysis. *Journal of Applied Electrochemistry*. Volume 48, pp 305–316. [viitattu 13.4.2019]. Saatavissa <https://link.springer.com/article/10.1007/s10800-018-1159-5>

Joonas Koponen. 2015. Review of water electrolysis technologies and design of renewable hydrogen production systems. Lappeenranta University of Technology. [viitattu 18.11.2018]. Saatavissa <http://lutpub.lut.fi/handle/10024/104326>

Gandia, Louis M. et al. 2013. *Renewable Hydrogen Technologies*. Amsterdam: Elsevier B.V

Aline Léon. et al. 2008. *Hydrogen Technology: Mobile and Portable Applications*. [viitattu 13.2.2019]. Saatavissa <https://www.springer.com/us/book/9783540790273>

Stefania Marini et al. 2012. Advanced alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*. Volume 82, pp. 384–391. [viitattu 29.10.2018]. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861200713X>

Yousef S.H. Najjar. 2013. Hydrogen safety: The road toward green technology. *International journal of hydrogen energy*. Volume 38, pp. 10716–10728. [viitattu 12.2.2019]. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991301358X>

Saba Niaz, Taniya Manzoor, Altaf Hussain Pandith. 2015. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 50, pp. 457–469. [viitattu 21.12.2019]. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115004694>

M. Paidar, V. Fateev, K. Bouzek. 2016. Membrane electrolysis- History, current status and perspective. *Electrochimica Acta*. Volume 209, s. 737–756. [viitattu 29.10.2018]. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468616313007>

Roman Press J. et al. 2009. Introduction to Hydrogen Technology. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Joris Proost. 2018. State-of-the art CAPEX data for water electrolyzers, and their impact on renewable hydrogen price settings. International Journal of Hydrogen Energy. [viitattu 20.11.2018]. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918324157>

Kazunari Sasaki et al. 2016. Hydrogen Energy Engineering: A Japanese Perspective. Tokyo: Springer Japan 2016

Maximilian Schalenbach, Detlef Stolten. 2015. High-pressure water electrolysis: Electrochemical mitigation of product gas crossover. Electrochimica Acta. Volume 156, pp. 321–327. [viitattu 9.3.2019]. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468615000122>

Maximilian Schalenbach. et al. 2013. Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover. International Journal Of Hydrogen Energy. Volume 38. pp. 14921–14933. [viitattu 2.2.2019]. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913022040>

Hannele Tonteri, Olli Krogerus, Seppo Tähtinen. 1990. Metallihydriiden käyttö vedyn varastoinnissa. VTT Tutkimuksia 677. Espoo. Valtion teknillinen tutkimuskeskus VTT

TUKES. 2003. Hapen turvallinen käsittely ja varastointi. Turvatekniikan keskus. Hesinki [viitattu 2.2.2019]. Saatavissa <https://tukes.fi/documents/5470659/6410029/Hapen+turvallinen+k%C3%A4sittely+ja+varastointi/6112a5b2-42b3-4a75-8017-1052e10d86bd?version=1.2>

Seppo Tähtinen. 1988. Vetyteknologia. VTT Tiedotteita 897. Espoo. Valtion teknillinen tutkimuskeskus VTT

SFS 3278. 1985. Kuljetettavat kaasusäiliöt. Vedyn, metaanin ja eteenin varastointi ja käyttö. Suomen standardisoimisliitto

UNFCCC. Paris Agreement. [viitattu 31.10.2018]. Saatavissa https://unfccc.int/sites/default/files/english_paris_agreement.pdf

A. Ursua, L. Gandia, P. Sanchis. 2012. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status And Future Trends. [viitattu 1.11.2018]. Saatavissa <https://ieeexplore.ieee.org/document/5898382>

Valtioneuvoston asetus vaarallisten kemikaalien käsittelyn ja varastoinnin valvonnasta (685/2015) [viitattu 12.2.2019]. Saatavissa <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2015/20150685>

Kai Zeng, Dongke Zhang. 2010. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. Progress in Energy and Combustion Science. Volume 36, Issue 3, s. 307–326. [viitattu 29.10.2018]. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128509000598>

Fan Zhang. et al. 2016. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. International Journal of Hydrogen Energy. Volume 41, Issue 33, pp. 14535–14552. [viitattu 19.1.2019]. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916318171>

Andreas Züttel. 2004. Hydrogen storage methods. The Science of Nature. Volume 91, pp. 157–172. [viitattu 3.1.2019]. Saatavissa https://www.researchgate.net/publication/8618603_Hydrogen_storage_methods

LIITTEET

Liite 1 Pääelektrolyysilaitetoimittajat listattuna.

Laitetoimittaja	Maa	Alkali	PEM	Laitteisto ^d	H ₂ tuotanto (Nm ³ /h)	Syöttöteho (kW) ^a	Veden kulutus (l/h)	H ₂ puhtaus (%)	H ₂ painetaso (bar)
Angstrom Advanced ¹	USA	x	x	perus	1–5000	4–20000	1–5000 ^b	>99,995	5–50
Areva ²	Ranska		x	perus	10–120	44–528	10–120 ^b	99,999	35
Claind ³	Italia		x	perus	-	-	-	99,9999	2–8 ±3%
ELB Elektrolysetechnik GmbH ⁴	Saksa	x		lisä	200–1400	930–6020	170–1190	99,8–99,9	30
Ener Blue ⁵	Sveitsi	x		lisä	5–375	21,5–1612,5	5–375 ^b	99,5–99,9999	6–60
ErreDue ⁶	Italia	x		perus	0,66–170,6	3,6–912	0,6–144	99,5–99,9995	2,5–30
HZI Etogas ⁷	Saksa	x		perus	-	-	-	-	-
Giner ⁸	USA		x	lisä	30–200	150–1000	30–200 ^b	99,9995	40
Green Hydrogen ⁹	Tanska	x	x	perus	1–60	5,5–200	1–60 ^b	99,995	35–50
Hydrogenics ¹⁰	Kanada	x	x	lisä	10–30	5,2–5,4	20–45	99,9–99,999	10–30
H-Tec Systems ¹¹	Saksa		x	perus	3–66	11–350	3–66 ^b	99,999	1–30
Idroenergy ¹²	Italia	x		perus	0,4–80	3–448	0,38–64	≥99,5	1,8–12
ITM Power ¹³	Englanti		x	perus	21–18500	100–100000	21–18500 ^b	99,5–99,999	20–50
Industrie Haute ¹⁴	Sveitsi	x		perus	110–760	511,5–3268	110–760 ^b	99,8–99,9	32
McPhy ¹⁵	Ranska	x		lisä	0,4–400	3–2000	0,4–400 ^b	-	1–30
Nel hydrogen ¹⁶	Norja	x	x	perus	50–485	220–1843	45–436,5	99,9 ± 0,1	1–200
Proton OnSite ¹⁷	Norja		x	perus	0,53–400	3,87–2320	0,47–26,9	99,9995–99,9998	13,8–30
Sagim ¹⁸	Ranska	x		perus	0,25–5	1,25–25	0,25–5	99,9	7–8
Siemens ¹⁹	Saksa		x	lisä	225–22252	1013–100134 ^c	337,5–20000	-	35
Suzhou JingLi ²⁰	Kiina	x		lisä	5–1000	25–4800	5–1000	99,9–99,9999	15–32
Swiss Hydrogen ²¹	Sveitsi		x	perus	1	6	~1	99,98	30
Teledyne Energy Systems ²²	USA	x		perus	2,8–80	12,6–360 ^c	2,55–72	99,9998	6,9–10,1
Tianjin Mainland ²³	Kiina	x		perus	0,1–1000	39,2–4400	0,1–1000 ^b	99,9–99,999	30–50
Treadwell Corporation ²⁴	USA		x	perus	1,2–10,2	5,4–45,9 ^c	1,2–10,2 ^b	-	-
Verde LLC ²⁵	USA	x		perus	2–1000	9–4500	2–1000 ^b	≥99,999%	1–30

^a Jos syöttötehoa ei olla annettu laitetoimittajan sivuilla, on se laskettu annetun H₂ tuotannon (Nm³/h) ja energian ominaiskulutuksen (kWh/Nm³ of H₂) avulla

^b Jos veden kulutusta ei olla annettu, on se arvioitu käyttämällä keskimääräistä arvoa (1l/Nm³)

^c Jos energiankulutusta ei olla annettu laitetoimittajan sivuilla, on se arvioitu käyttämällä keskimääräistä arvoa (4,5 kWh/Nm³)

^d Sarakkeessa esitetty kuuluuko laitetoimittajan tuotteeseen vain peruslaitteisto, vai lisäksi lisälaitteistoa (esim. puhdistin, kompressori)

¹ <http://www.angstrom-advanced.com/index.asp?page=hydrogen2o>

² <http://www.arevah2gen.com/en/products-services/hydrogen-generators>

³ <https://www.claind.it/en/prodotti/gas-generators-for-analytical-applications/hy-gen/>

⁴ http://elektrolyse.de/wordpress/?page_id=38

⁵ <http://www.ener-blue.com/hydrogen-generators#toggle-id-7>

⁶ http://www.erreduogas.it/gas_generators/Products/MERCURY_Hydrogen_and_Oxygen_generators-2037.html

⁷ http://www.hz-inova.com/cms/en/home?page_id=4896

⁸ <https://www.ginerelex.com/electrolyzer-systems>

⁹ <http://greenhydrogen.dk/technology/hyprovid/>

¹⁰ <http://www.hydrogenics.com/hydrogen-products-solutions/industrial-hydrogen-generators-by-electrolysis/power-plant-solutions/>

¹¹ <https://www.h-tec-systems.com/en/products/>

¹² <https://idroenergy.it/generatori-di-idrogeno/?lang=en>

¹³ <http://www.itm-power.com/product/hgas>

¹⁴ <http://www.iht.ch/technologie/electrolysis/industry/technical-information-benefits-electrolysers.html>

¹⁵ <https://mcphy.com/en/our-products-and-solutions/electrolyzers/>

¹⁶ <https://nelhydrogen.com/products/>

¹⁷ <https://www.protononsite.com/products>

¹⁸ <http://sagim-gip.com/en/products/>

¹⁹ <https://www.siemens.com/global/en/home/products/energy/renewable-energy/hydrogen-solutions.html#Portfolio>

²⁰ <http://www.jingli-hydrogenplant.com/hydrogen-generator/>

²¹ <https://www.swisshydrogen.ch/products/>

²² <http://www.teledyne.com/our-products>

²³ <http://www.cnthe.com/en/product-35-43-0.html>

²⁴ <http://www.treadwellcorp.com/>

²⁵ <http://www.verdellc.com/JProduct.asp>