Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

School of Energy Systems

Energiatekniikan koulutusohjelma

BH10A0202 Energiatekniikan kandidaatintyö

Korkean lämpötilan termokemialliset energiavarastot

Työn tarkastaja: Markku Nikku

Työn ohjaaja: Markku Nikku

Lappeenranta 12.12.2020

Aaro Nironen

TIIVISTELMÄ

Opiskelijan nimi: Aaro Nironen

School of Energy Systems

Energiatekniikan koulutusohjelma

Opinnäytetyön ohjaaja: Markku Nikku

Korkean lämpötilan termokemialliset energiavarastot

Kandidaatintyö 2020

33 sivua, 4 taulukkoa ja 7 kuvaa.

Hakusanat: Termokemiallinen energiavarasto, TCES, lämpövarasto, energiavarasto

Termokemialliset energiavarastot ovat potentiaalinen energiavarastoteknologia, joka perustuu lämpöenergian varastoimiseen palautuvan endotermisen kemiallisen reaktion avulla. Tämän tutkimuksen pääasiallisena tavoitteena oli selvittää korkean lämpötilan (300-1000 °C) termokemiallisten energiavarastojen toimintaperiaatteet ja tarkastella niiden käyttökohteita kansainvälisten tutkimusten pohjalta. Lisäksi aihetta pohjustetaan lukijalle esittelemällä muita tärkeimpiä energian varastointimenetelmiä lämpövarastoihin painottuen. Termokemiallisiin energiavarastoihin sopivia materiaaleja ovat esimerkiksi jotkin karbonaatit, hydroksidit ja ammoniakki. Tulevaisuudessa on tärkeää etsiä ratkaisuja materiaalien huonojen ominaisuuksien, kuten heikon lämmönjohtavuuden tai reaktion heikon palautuvuuden, minimoimiseksi. Tällä hetkellä potentiaalisin ja tutkituin käyttökohde korkean lämpötilan termokemiallisille energiavarastoille on keskittävän aurinkovoiman tuottaman lämmön varastointi. Lupaavia käyttökohteita ovat myös muiden uusiutuvien energianlähteiden tuottaman energian varastointi, sekä korkean lämpötilan hukkalämpövirtojen hyötykäytön parantaminen. Termokemialliset energiavarastot tarjoavat muita lämpövarastoja tehokkaamman mahdollisuuden varastoida suuria määriä energiaa lukuisten hyvien ominaisuuksiensa, kuten suuren varastointitiheyden ja pitkän varastointiajan vuoksi. Kaupallista valmiutta varten on kuitenkin onnistuttava todistamaan esimerkiksi materiaalien kestävyys useiden reaktiokiertojen aikana sekä järjestelmien kustannustehokkuus.

SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä **2**

Sisällysluettelo **3**

Symboli- ja lyhenneluettelo **4**

1 Johdanto **5**

2 Energiavarastot **7**

2.1 Muut energiavarastot ... 8

2.2 Lämpöenergiavarastot ... 9

2.2.1 Tuntuvan lämmön varasto ... 10

2.2.2 Latenttilämmön varasto ... 11

2.2.3 Termokemiallisen lämpöenergian varasto ... 12

3 Korkean lämpötilan termokemiallisten lämpövarastojen toiminta **14**

3.1 Korkean lämpötilan termokemialliset materiaalit ... 14

3.1.1 Karbonaatit ... 15

3.1.2 Hydroksidit ... 17

3.1.3 Ammoniakki ... 19

3.2 Termokemialliset reaktorit ... 20

3.2.1 Kiintopeti-reaktori ... 21

3.2.2 Liikkuva peti -reaktori ... 23

3.2.3 Leijupeti-reaktori ... 24

4 Korkean lämpötilan termokemiallisten energiavarastojen käyttökohteet **26**

4.1 Keskittävä aurinkovoima ... 26

4.2 Aurinkokenno ... 28

4.3 Teollisuuden hukkalämpö ... 29

4.4 Uudet potentiaaliset käyttökohteet ... 31

5 Johtopäätökset **32**

Lähdeluettelo **34**

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Roomalaiset aakkoset

c_p	ominaislämpökapasiteetti	[kJ/kgK]
h_r	reaktioentalpia	[kJ/mol]
m	massa	[kg]
n	ainemäärä	[mol]
T	lämpötila	[K, °C]
Q	lämpöenergia	[J]

Kreikkalaiset aakkoset

Δ	muutos	[-]

Lyhenteet

CSP	Keskitetty aurinkovoima, (Concentrated Solar Power)
HTF	Lämmönsiirtoaine, (Heat Transfer Fluid)
LHS	Latenttilämmön varasto, (Latent Heat Storage)
PCM	Faasinmuutosmateriaali, (Phase Change Material)
PSH	Pumppuvoimalaitos, (Pumped Storage Hydropower)
SHS	Tuntuvan lämmön varasto, (Sensible Heat Storage)
TCES	Termokemiallinen energiavarasto, (Thermochemical Energy Storage)
TES	Lämpöenergiavarasto, (Thermal Energy Storage)

1 JOHDANTO

Ihmiskunta pyrkii vastaamaan ilmastonmuutoksen aiheuttamaan uhkaan muun muassa kansainvälisten sopimusten avulla. Esimerkiksi vuoden 2015 Pariisin sopimuksessa sovitaan pyrittävän toimiin, joilla maapallon keskilämpötilan nousu olisi mahdollista hillitä alle 1.5 ℃:n esiteolliseen aikaan verrattuna. Sopimusta noudattavat maat pyrkivät vähentämään kasvihuonekaasupäästöjä lisäämällä energiantuotannon tehokkuutta ja uusiutuvaa energiantuotantoa. (Suomen ympäristöministeriö 2020)

Uusiutuvalle energiantuotannolle, erityisesti tuuli- ja aurinkovoimalle, on tyypillistä sähköntuotannon vaihtelevuus ja epätasaisuus. Tällöin saatavilla oleva kapasiteetti ei usein kohtaa energian kysyntää, tai kysyntä vastaavasti tuotetun energian määrää. Tuuli- ja aurinkovoiman tuotannon kasvu kaipaa siis tuekseen halpaa ja kestävästi tuotettua energiavarastokapasiteettia tuotannon vaihteluvälien tasaamiseksi. Energiavarastojen hyödyntämisellä on mahdollisuus olla keskeisessä osassa päästötavoitteiden saavuttamisessa, sillä se tarjoaa ratkaisuja energiantuotannon kausivaihteluiden ja hukkaenergiantuotannon minimoimiseksi. (Aydin et al. 2014)

Energiavarastot ovat läsnä jokapäiväisessä elämässä akkujen ja lähes joka talosta löytyvän lämminvesivaraajan muodossa. Akut ovat vakiinnuttaneet asemansa päivittäisessä käytössä tarjoten pienen kapasiteetin sähköenergiavarastoja teknologiariippuvaisen yhteiskunnan käyttöön. Pumppuvoimaloita käytetään jo nykyisin sähköenergian varastointiin suurella kapasiteetilla, kunhan tarvittavat kriteerit rakennuspaikalle täyttyvät. Jo nykyisin aurinkoenergian yhteydessä käytössä olevien tuntuvan lämmön varastojen ohella termokemialliset energiavarastot ovat potentiaalinen energiavarastoteknologia erityisesti korkean lämpötilan sovelluksiin. Ne erottuvat muista energiavarastoista edukseen suuren varastointitiheyden ja pitkän varastointiaikansa vuoksi, mutta teknologiana ne ovat vielä kehitysvaiheessa. (Flegkas et al. 2017)

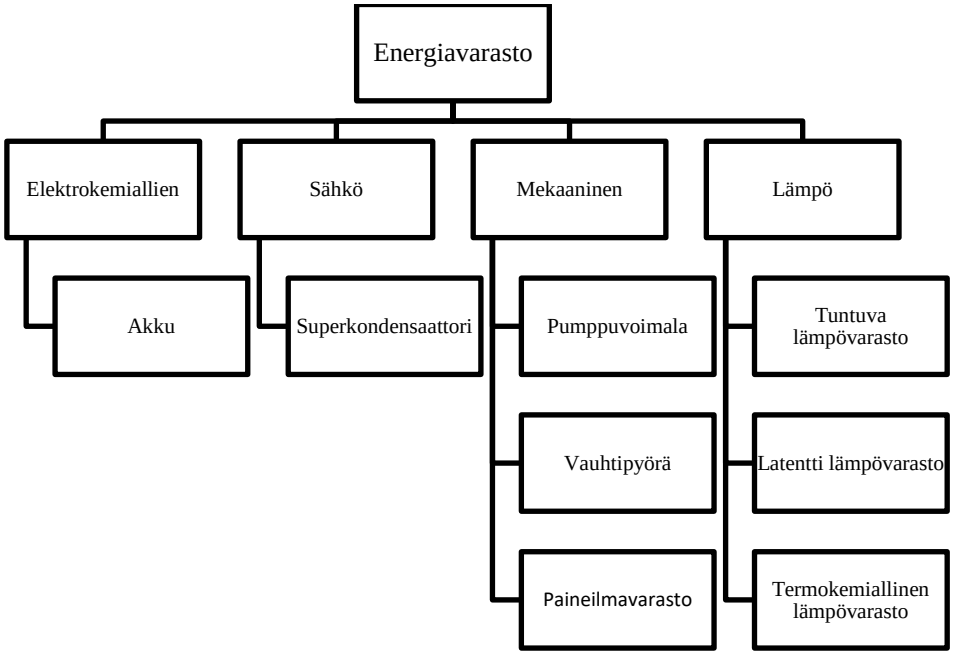
Tämän työn tavoitteena on selvittää korkean lämpötilan termokemiallisten materiaalien ja järjestelmien toimintaperiaatteet sekä potentiaalisimmat käyttökohteet. Kandidaatintyö toteutetaan kirjallisuustyönä, jossa pyritään keräämään tietoa yhteen suomeksi kansainvälisten tutkimusten pohjalta. Olemassa olevia energian varastointimenetelmiä esitellään ensin lämpövarastoihin painottuen ja eri lämpövarastotyyppien ominaispiirteitä

ja eroja käsitellään lyhyesti. Työn pääasiallinen painopiste on termokemiallisissa energiavarastoissa, joihin liittyviä tärkeimpiä teknologioita ja varastointimateriaaleja tarkastellaan kansainvälisten tutkimusten pohjalta. Lopuksi pohditaan korkean lämpötilan termokemiallisten lämpövarastojen yhteensopivuutta käytössä olevien uusiutuvien energiantuotantomuotojen, kuten aurinkovoimaloiden kanssa. Myös mahdollisuuksia energiavarastojen hyödyntämiseen hukkalämpövirtojen yhteydessä käsitellään lyhyesti.

2 ENERGIAVARASTOT

Energiavarastoilla pyritään luomaan joustavuutta energiantuotantoon varastoimalla energiaa, kun sitä on saatavilla, ja vapauttamalla sitä käyttöön, kun sitä ei ole. Kysynnän ja tuotannon väliin syntyviä eroja aiheuttavat muun muassa tuotantopaikan sijainti suhteessa kulutukseen, energian hintavaihtelu sekä tuotannon ja kysynnän ajalliset erot (Alva et al. 2018). Erityisesti aurinko- ja tuulivoiman tuotannon maailmanlaajuinen kasvu lisää energian varastoinnin tarvetta, sillä niiden tuottaman energian määrä on usein hyvin riippuvaista ajan suhteen. Uusiutuvien energialähteiden tuotannon kasvu johtaa väistämättä energiaverkon kuormituksen vaihteluihin, joita on energiavarastojen avulla mahdollista tasata.

Energiavarastoiden jaottelu voidaan tehdä monella eri tavalla, ja yhdenlainen jako voidaan nähdä kuvasta 1. Sähkön varastoiminen suoraan sähkönä on kuitenkin haastavaa, harvinaista ja usein epäkäytännöllistä. Varastointi toteutetaan siksi yleensä epäsuorasti esimerkiksi potentiaalienergiana (pumppuvoimala), kineettisenä energiana (vauhtipyörä) tai kemiallisena energiana (akku).



Kuva 1. Energiavarastoja lajiteltunta varastointitavoittain.

2.1 Muut energiavarastot

Sähköenergian varastoiminen akkuihin on yleisin päivittäisessä käytössä oleva energian varastointimenetelmä. Sähkökemiallinen kenno koostuu positiivisesta ja negatiivisesta elektrodista, sekä niitä erottavasta elektrolyytistä. Akku voidaan määritellä useasta kennosta koostuvaksi laitteeksi, jolla voidaan varastoida sähköenergiaa kemialliseen muotoon. Akkujen kokoskaala on erittäin laaja niin varastokapasiteetiltaan, kuin fyysiseltä kooltaankin. Esimerkiksi kelloissa käytetyistä, noin 0.1 Wattitunnin (Wh), akuista päästään jopa 10 MWh:n kokoluokan kuormantasaus-akkuihin (Dell ja Rand 2001 s. 2-8). Akkujen valmistamiseen kuluu huonosti saatavilla olevia materiaaleja kuten nikkeliä, kadmiumia ja litiumia, mikä tekee perinteisistä akuista ekologisesti ja ekonomisesti kestämättömän vaihtoehdon suuren skaalan energiavarastomenetelmäksi. Myös energiantuotannon epätasaisuus vaatii varastointijärjestelmältä energian varastointi- ja vapautuskiertojen kestävyyttä, jota akuissa ei ole. (Fernández et al. 2019)

Pumppuvoimalaitos (Pumped Storage Hydropower, PSH) on sähköenergian varastoimiseen tarkoitettu jo käytössä oleva järjestelmä. PSH-järjestelmässä energiaa varastoidaan matalan kulutuksen aikana pumppaamalla vettä alempana olevasta varastosta ylempään varastoon. Kun kysyntä taas kasvaa, voidaan vesi vapauttaa virtaamaan, jolloin se pyörittää turbiinia tuottaen sähköä. PSH:n hyötysuhde sähköverkon näkökulmasta on noin 65-80 % ja sen varastointikapasiteetti riippuu lähinnä vesivarastojen tilavuudesta sekä korkeuserosta. Suurin este pumppuvoimalaitosten laajemmassa käyttöönotossa on suuren varastointikapasiteetin ja säiliöiden tarvitseman korkeuseron vaatima suuri tila (Ibrahim et al. 2008). PSH-laitokset ovat tällä hetkellä kapasiteetiltaan merkittävin sähköenergian varastointimenetelmä. Vuonna 2017 asennettua kapasiteettia oli 153 GW (IEA 2018).

Paineilmavarasto on järjestelmä, jossa energia varastoidaan paineistamalla ilmaa korkeampaan paineeseen. Paineilmavaraston tärkeimmät komponentit ovat suuri paineenkestävä säiliö, kompressori ja turbiini. Ilman säilyttämiseen tulee olla suuri paineenkestävä säilytystila, jossa ei aiheudu painehäviöitä, kompressoria käytetään ilman puristamiseen korkeaan paineeseen ylimääräisen energian avulla ja turbiinia tarvitaan vapauttamaan energia käyttöön, kun sitä taas tarvitaan. Voidaan siis todeta järjestelmän

vastaavan toimintaperiaatteeltaan hyvin paljon pumppuvoimalaitoksia. Paineilmavarastot ovat PSH-laitosten ohella ainut erittäin suuren kokoluokan energiavarastomenetelmä, mutta järjestelmiä on maailmanlaajuisesti otettu käyttöön vain muutama. Vaikka ilman voisi teoriassa varastoida suureen maanpäälliseen tankkiin, on se kustannussyistä varastoitava jonkinlaiseen valmiiseen luolaan. Tämä rajoittaa huomattavasti järjestelmien rakentamista. (Breeze 2014, s. 202-205)

Vauhtipyörät ovat toimintaperiaatteeltaan yksinkertaisia kineettisen energian varastoja, joissa energia varastoidaan pyörittämällä suurta pyörää sähkömoottorilla. Energian varastointikapasiteettiin vaikuttaa pyörän koko ja se kuinka suuren pyörimisnopeuden se voi saavuttaa. Perinteisesti vauhtipyörät on valmistettu metalleista kuten raudasta ja teräksestä, mutta nykyiset korkeisiin nopeuksiin pystyvät sovellukset vaativat kevyempiä komposiittimateriaaleja. Vauhtipyörien elinkaari on pitkä (miljoonia varastointikiertoja tai yli 20 vuotta) ja niistä aiheutuvat ympäristövaikutukset ovat verraten pieniä koko elinkaaren ajalta (Wicki S. & Hansen E. 2017). Niiden kapasiteetti voi vaihdella 1 kWh:sta 100 kWh:iin ja hyötysuhteeltaan ne ovat 70-90 %:n välimaastossa. Energiaa voidaan vapauttaa paljon erittäin lyhyellä varoitusajalla, mutta vain lyhyen aikaa. Ne soveltuvat pääasiassa vain lyhytaikaiseen energian varastointiin, ja ovatkin lähinnä ympäristön kannalta kestävämpi vaihtoehto akuille. (Breeze 2014, s. 215)

2.2 Lämpöenergiavarastot

Lämpöenergiavarastot (Thermal Energy Storage, TES) on laaja kategoria, joka voidaan jakaa kolmeen selkeään alakategoriaan: tuntuvan lämmön varastoihin (Sensible Heat Storage, SHS), latenttilämmön varastoihin (Latent Heat Storage, LHS) ja termokemiallisiin energiavarastoihin (Thermochemical Energy Storage, TCES). Eri varastotyyppien ja -teknologioiden välillä on huomattavasti eroja esimerkiksi energiatiheyden, energian siirrettävyyden, materiaalien ja teknologian hinnan sekä monimutkaisuuden suhteen (Flegkas et al. 2017). SHS-teknologiat ovat käyttömahdollisuuksiltaan laajimmin tutkittuja, ja ne on jo otettu kaupalliseen käyttöön. LHS ja TCES-teknologiat omaavat lukuisia etuja tuntuvan lämpötilan varastointimenetelmiin verrattuna, mutta menetelmiin kohdistuvaa tutkimusta on tehty huomattavasti vähemmän aikaa. (Khare et al. 2013)

2.2.1 Tuntuvan lämmön varasto

Lämmitettäessä ainetta sen rakennehiukkasten lämpöliike kasvaa ja aineeseen varastoituu lämpöä. Tuntuvan lämmön varastoimisella tarkoitetaan yksinkertaistettuna säilytystilassa olevan aineen lämmittämistä, jotta siihen varastoituva lämpöenergia voidaan käyttää hyödyksi myöhemmin. Varastointiaineeseen varastoituvaa lämpöä voidaan kuvata yhtälöllä

$$Q = mc_p \Delta T \tag{1}$$

missä Q on lämpöenergia, m on aineen massa, c_p on aineen ominaislämpökapasiteetti ja ΔT on lämpötilan muutos.

Kolmesta pääasiallisesta lämpövarastotyypistä SHS-järjestelmät ovat huomattavasti laajimmin tutkittu ja kaupalliseen käyttöön kykyisellään valmis teknologia. Tyypillisimpiä käytettyjä ja tutkittuja varastointimateriaaleja ovat vesi, erilaiset suolat, öljy, kivi ja kallio. Eri aineiden termodynaamisia ominaisuuksia ja soveltuvuutta SHS-sovelluksiin on tutkittu jo vuosisadan ajan. Ominaisuuksia, joita varastointimateriaalilta kaivataan, ovat esimerkiksi korkea lämpökapasiteetti, hyvä lämmönjohtavuus sekä saatavuus, matala hinta, kemiallinen stabiilius ja ympäristöystävällisyys. (Tiskatine et al. 2017)

SHS-sovelluksissa materiaalin sulamispiste/höyrystymispiste määrittelee pitkälti missä lämpötilassa varastomateriaali sopii käytettäväksi. Esimerkiksi vesi ei toimi kovinkaan hyvin korkean lämpötilan sovelluksissa sen höyrystyessä ilmakehän paineessa jo noin 100 °C:n lämpötilassa ja tällöin korkeamman lämpötilan sovellukset vaatisivat paineenhallintajärjestelmää ja kestävämpiä materiaaleja. Betonin ja keraamisten materiaalien on todettu soveltuvan hyvin lämpövarastomateriaaliksi hyvien lämpöominaisuuksiensa ja halvan hintansa vuoksi. Suolojen lämpövarastopotentiaalia on tutkittu kaikkein eniten, ja ne ovat laajimmin käytössä oleva ainetyyppi SHS-ratkaisuissa. Ne ovat halpa, myrkytön ja paloturvallinen vaihtoehto lämpöenergian varastointiin. Haitallisena ominaisuutena voidaan pitää suhteellisen korkeaa jähmettymislämpötilaa (>140°C), jonka vuoksi varasto vaatii hyvää eristystä ja mahdollista tarkkaa lämmönseurantaa, jotta suolaseos pysyy sulana. Suolat eivät myöskään sovellu

varastointiaineeksi kovinkaan korkean lämpötilan varastoihin, muuttuessaan epästabiiliksi jo noin 550 °C lämpötilassa. (Khare et al. 2013)

2.2.2 **Latenttilämmön varasto**

Aineen olomuodonmuutoksen yhteydessä se joko sitoo lämpöä tai vapauttaa sitä ympäristöönsä. Lämpöenergian varastoimista aineeseen sen faasimuutoksen vaatiman energian avulla kutsutaan latenttilämpövarastoksi ja tällöin käytettävää varastointimateriaalia kutsutaan faasinmuutosmateriaaliksi (Phase Change Material, PCM). LHS-ratkaisujen suurimpana etuna voidaan pitää jopa 5–14 kertaista varastointitiheyttä SHS-varastoihin verrattuna (Sharma et al. 2009). Hyödyllistä on myös, että faasinmuutos tapahtuu vakiolämpötilassa tai lähellä sitä, jolloin prosessin lämpötilaerot pysyvät pieninä suhteessa varastoituun energiaan (Amirifad et al. 2018). Materiaaliin varastoituvan energian määrä voidaan ilmoittaa yhtälöllä

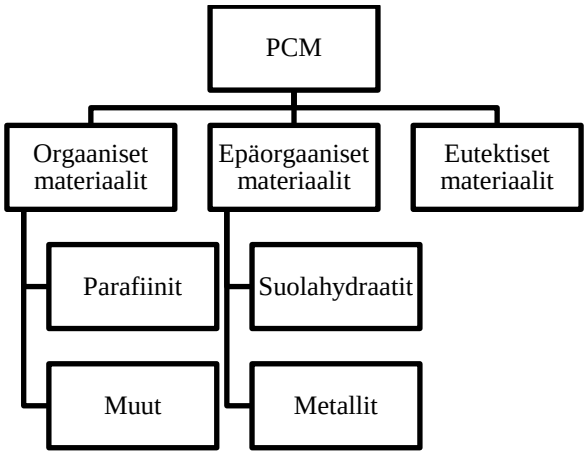
$$Q = mL \tag{2}$$

jossa Q on lämpöenergia, m on massa, ja L on latenttilämpö.

Neste-kiinteä ja kaasu-neste faasinmuutoksista molemmat ovat pintapuolisesti tarkasteltuna potentiaalisia energiavarastosovelluksiin. Kaasu-neste faasimuutoksen latenttilämpö on usein kiinteä-neste muutoksia suurempi, mutta sen hyödyntäminen energiavarastokäytössä on haastavampaa, johtuen suuresta tilavuuden muutoksesta faasinmuutoksen yhteydessä. Sharma et al. (2009) mukaan tämä vaatisi haastavia ja epäkäytännöllisiä järjestelyjä laitteiston osalta. Näin ollen LHS-sovelluksissa keskitytään pääasiallisesti neste-kiinteä faasimuutokseen siihen perustuvien järjestelmien ollessa huomattavasti kustannustehokkaampia ja tekniikaltaan helpompia toteuttaa (Fleischer A. 2015. s. 3).

LHS-sovelluksissa materiaalin käyttökelpoisuutta tulee tarkastella ennalta valitun käyttötarkoituksen suhteen. Vertailussa tärkeitä ominaisuuksia ovat ainakin aineen sulamislämpötila, latenttilämpö, stabiilius, tiheys ja tiheyden muutos faasimuutoksen aikana. Korkea latentti ominaislämpö faasinmuutoksessa ja suuri tiheys tarkoittavat suurta energiatiheyttä, joka on tavoiteltu ominaisuus lämpövarastolta. Systeemin

stabiiliuden kannalta merkittävää on aineen kemiallinen kestävyys useiden käyttökiertojen aikana sekä aineen reagoimisherkkyys säiliön pinnan välillä (Zalba et al. 2003). Kuvassa 2 on luokiteltu potentiaalisia faasinmuutosmateriaaleja kolmeen eri kategoriaan.



Kuva 2. Kuvassa on tyypillinen PCM-jaottelu. (Sharma et al. 2009)

Parafiinit ovat pitkistä hiiliketjuista koostuvia hiilivetyjä. Ominaisuuksiltaan parafiinit ovat muun muassa turvallisia, ei-syövyttäviä ja kemiallisesti reagoimattomia. Parafiinien sulamispiste ja latentti ominaislämpö kasvavat hiiliketjun pidentyessä. Suolahydraatit ovat tärkein ja tutkituin PCM-ryhmä. Lämpövarastokäytön kannalta tärkeitä suolahydraattien ominaisuuksia ovat korkea latentti ominaislämpö, verrattain suuri lämmönjohtavuus ja pieni tiheyden muutos. Metallit eivät ole nykyisin juurikaan houkutteleva vaihtoehto suuren painonsa vuoksi, mutta nekin omaavat hyödyllisiä ominaisuuksia, kuten suuren lämmönjohtavuuden ja latentin ominaislämmön suhteessa tilavuuteensa. Muita tutkittuja PCM:iä ovat esimerkiksi jotkin alkoholit ja rasvahapot. (Sharma et al 2009)

2.2.3 **Termokemiallisen lämpöenergian varasto**

Termokemialliset lämpövarastot (TCES) voidaan jakaa sorption ja kemiallisten reaktioiden avulla toimiviin järjestelmiin. Kemiallinen energiavarasto perustuu mahdollisuuteen varastoida jonkin endotermisen reaktion lopputuotteeseen reaktion toteutumiseen kuluva energia. Tämän energian palauttaminen käytettäväksi on mahdollista toteuttamalla eksoterminen reaktio toiseen suuntaan, jolloin energia vapautuu

käytettäväksi. Varastoinnin toiminnan kannalta on erityisen tärkeää, että aineiden välinen reaktio olisi mahdollisimman hyvin palautuva. Lämmön varastoinnissa käytetty reaktio on yleisessä muodossaan yhtälön 3 kaltainen

$$A + \Delta h_r \Leftrightarrow B + C \tag{3}$$

missä A on lähtöaine, $\Delta h_r \; on$ reaktioentalpia ja $B + C$ ovat reaktiotuotteet. Varastoinnin aikana pyritään hajottamaan lähtöaine A lämpöenergian avulla reaktiotuotteiksi B ja C. Energian vapautuminen saadaan aikaan saattamalla reaktiotuotteet suotuisaan lämpötilaan ja paineeseen, jotta käänteinen reaktio saadaan aikaan. Termokemiallisen reaktion varastoima lämpöenergia voidaan ilmoittaa yhtälöllä

$$Q = n\Delta h_r \tag{4}$$

missä Q on lämpöenergia, n on ainemäärä ja Δh_r on reaktioentalpia. (Pardo et al. 2014)

Suoraan kemialliseen reaktioon perustuvien lämpövarastojen lisäksi lämpöenergian varastointi on mahdollista myös absorptioon ja adsorptioon perustuvilla teknologiolla. Sorptioon perustuvissa reaktioissa varastoidun energian määrä on kemiallisia reaktioita pienempi, mutta toisaalta ne tarvitsevat vähemmän lämpöenergiaa aktivoituakseen. Näin ollen niillä on paremmat hyödyntämismahdollisuudet matalan lämpötilan sovelluksiin. (Aydin et al. 2015)

3 KORKEAN LÄMPÖTILAN TERMOKEMIALLISTEN LÄMPÖVARASTOJEN TOIMINTA

Termokemialliset energiavarastot ovat erittäin lupaava energiavarastokategoria, joihin kohdistuva tutkimus on vielä alkutekijöissään. Tällä hetkellä TCES-järjestelmien kaupallisen käyttöönoton esteenä on kuitenkin vielä paljon ongelmia, kuten esimerkiksi järjestelmien monimutkaisuus, suuret pääomakustannukset ja matalat todelliset lämpötilatasot järjestelmässä. Tutkimus keskittyy pitkälti vielä eri sovelluksiin sopivien materiaalien ja reaktioiden määrittämiseen sekä testaamiseen laboratoriokoon järjestelmissä. TCES-järjestelmien tutkimus on kuitenkin lisääntynyt runsaasti viime vuosikymmenten aikana ja ne osoittavat suurta potentiaalia. (Chen et al. 2018)

Mahdolliset hyödyt suhteessa LHS- ja SHS-järjestelmiin ovat merkittäviä, erityisesti varastointitiheyden ja -ajan osalta (Flegkas et al. 2017). Kun pitkän aikavälin energiahäviöitä ei ole ja varastointiaine säilyy käytännössä ikuisesti tyypillisissä ympäristön olosuhteissa, on varastointimateriaalia ainakin teoriassa mahdollista siirrellä pitkiä matkoja. Tämä voidaan laskea huomattavaksi eduksi muihin energiavarastomenetelmiin verrattuna, kunhan varastoidun energian siirrettävyyttä osataan hyödyntää.

3.1 Korkean lämpötilan termokemialliset materiaalit

Ennen kuin TCES on kaupallisesti uskottava vaihtoehto muihin lämpövarastoihin verrattuna, on tutkimustulosten pystyttävä todistamaan materiaalien ja järjestelmien toimivuus muun muassa materiaalin pitkän aikavälin stabiliteetin ja reaktiokiertojen kestävyyden osalta (Ströhle et al. 2016).

Kuten tuntuvan ja latentin lämmön varastointiin perustuvissa sovelluksissa, termokemiallisen energiavaraston materiaalien valinta on merkittävin yksittäinen suunnitteluparametri. Kun sopiva varastointimateriaali ja -reaktio on saatu määritellyksi, voidaan sen ympärille pyrkiä suunnittelemaan kokonaista TCES-järjestelmää. Suunnittelussa tärkeimmät huomioitavat ominaisuudet ovat Abedin:in ja Rosen:in (2011) mukaan:

- Hinta
- Reaktion palautuvuus
- Saatavuus
- Turvallisuus ja myrkyllisyys
- Syövyttävyys
- Energian varastointitiheys
- Reaktiolämpötila
- Reaktionopeus
- Mahdollisuus käytännön toteutukseen (lämmönsiirrolliset ja virtaustekniset ominaisuudet)

Potentiaalisia termokemiallisia materiaaleja on paljon, ja ne vaihtelevat ominaisuuksiltaan huomattavasti. Reaktiolämpötila määrittelee hyvin pitkälti kunkin materiaalin soveltuvuuden eri käyttökohteisiin. Tämä tutkimus keskittyy materiaaleihin, joiden reaktiolämpötila on noin 300 °C tai korkeampi. Tätä määritelmää tarkoitetaan puhuttaessa korkean lämpötilan TCES-järjestelmistä tämän työn kontekstissa.

3.1.1 **Karbonaatit**

Tuotettu lämpöenergia voidaan varastoida metallikarbonaatteihin perustuvaan termokemialliseen lämpövarastoon reaktiolla, jossa metallikarbonaatti (MCO_3) hajotetaan hiilidioksidiksi (CO_2) ja metallioksidiksi (MO). Yleismallinen yhtälö energian varastointiin sopivalle reaktiolle on

$$MCO_3(s) + \Delta h_r \Leftrightarrow MO(s) + CO_2(g) \quad (5)$$

missä Δh_r on reaktioentalpia. Lämmön varastointi tapahtuu hehkutusreaktorissa, jossa lähtöaine erotetaan lämpöenergian avulla metallioksidiksi ja hiilidioksidiksi. Reaktiolämpötila karbonaateilla on yleensä korkea, noin 600-700 °C. Kun lämpöenergia halutaan takaisin käyttöön, saatetaan edellisen reaktion tuotteet reagoimaan toistensa kanssa. Tapahtuakseen lämmön vapautus, eli karbonointi-reaktio, vaatii korkean lämpötilan (noin 900 °C) sekä korkean hiilidioksidin osapaineen. Prosessin molemmat vaiheet voidaan toteuttaa joko yhdessä tai kahdessa erillisessä reaktorissa. Prosessin olosuhteet ovat otolliset joillekin sähköntuotantoon soveltuville järjestelmille, kuten

superkriittisille hiilidioksidipohjaiselle Brayton-kierrolle tai superkriittiselle vesipohjaiselle Rankine-kierrolle. (Prasad et al. 2019)

Karbonaattien käyttöä TCES-järjestelmissä puoltavat niiden korkeat reaktiolämpötilat, suuri tiheys, syövyttämättömyys ja matala käyttöpaine (Prasad et al. 2019). Käyttömahdollisuuksiltaan paljon tutkittuja ja potentiaalisiksi havaittuja vaihtoehtoja ovat esimerkiksi lyijykarbonaatti ($PbCO_3$) sekä kalsiumkarbonaatti ($CaCO_3$) (Pardo et al. 2016). Edellä mainittujen materiaalien tärkeimmät ominaisuudet energiavarastokäytössä on nähtävillä taulukosta 1. Strontiumkarbonaatti ($SrCO_3$) on vähemmän tutkittu mutta ominaisuuksiltaan eritäin otollinen vaihtoehto edellä mainituille aineille (Ammendola et al. 2020).

$CaCO_3$ on erittäin lupaava varastointiainevaihtoehto energiavarastokäyttöön suotuisten ominaisuuksiensa kuten korkean energian varastoimistiheyden, reaktion hyvän palautuvuuden ja matalan hintansa vuoksi. Aineena se on entuudestaan tunnettu teollisuuden käytöstä ja luonnossa lähes rajattomasti saatavilla kalkkikivenä. $CaCO_3$:n karbonointi tapahtuu erittäin korkeassa (yli 900 °C) lämpötilassa. Tämä on merkittävästi korkeampi kuin kaupallisten sulasuolavarastojen maksimilämpötila, noin 550 °C. Korkeampi lämpötila on hyödyksi, kun varastoidusta energiasta tuotetaan sähköä, sillä tulolämpötilaa nostaessa sähkön tuotantoon käytetyn turbiiniprosessin hyötysuhde voi kasvaa. (Chacartequi et al. 2016)

Potentiaaliseksi ongelmakohdaksi muodostuu $CaCO_3$:n karbonoinnissa tarvittavan hiilidioksidin varastointi. Kaew et al. (1997) mukaan sopivia vaihtoehtoja ovat esimerkiksi varastoiminen johonkin muuhun karbonaattiin sitoutuneena (esimerkiksi $PbCO_3$), hiilidioksidin varastoiminen kaasuna kompressorin avulla tai hiilidioksidin adsorbtio johonkin sopivaan aineeseen kuten zeoliittiin.

Taulukko 1. Kalsium- ja lyijykarbonaatin merkittävimmät ominaisuudet energiavarastokäytössä. (Pardo et al. 2014)

Reaktio	Positiiviset ominaisuudet	Negatiiviset ominaisuudet
$CaCO_{3(s)} + \Delta h_r \Leftrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$	- Ei tarvitse katalyyttiä - Hyvä erottuvuus kaasun ja kiinteän aineen välillä - Saatavuus erittäin hyvä/hyvin alhainen hinta - Energiatiheys (teoreettinen 692 kWh/m^3) - Ei sivutuotteita	- Tarvitsee keinon varastoida hiilidioksidia - Huono reaktiviisuus - Tilavuuden muutos
$PbCO_{3(s)} + \Delta h_r \Leftrightarrow PbO_{(s)} + CO_{2(g)}$	- Ei tarvitse katalyyttiä - Energiatiheys (teoreettinen 300 kWh/m^3) - Hyvä erottuvuus - Ei sivutuotteita	- Huono palautuvuus reaktiossa - Vähän testikokemusta edes tutkimustasolla - Tarvitsee keinon varastoida hiilidioksidia - Myrkyllisyys

3.1.2 **Hydroksidit**

Metallioksidien hydraatio on karbonaattireaktioiden ohella potentiaaliseksi havaittu tapa korkean lämpötilan termokemiallisen lämpövaraston toteuttamiseksi. Palautuva reaktio voidaan toteuttaa usein lähes ilmakehän paineessa ja se on yleiseltä reaktioyhtälöltään

$$M(OH)_2 + \Delta h_r \Leftrightarrow MO(s) + H_2O(g) \quad (6)$$

missä Δh_r on reaktioentalpia. Yhtälön 6 reaktio perustuu metallihydroksidin lämmittämiseen varastoitavalla lämmöllä, jolloin endoterminen hajoamisreaktio käynnistyy ja lämpöenergia varastoituu reaktiossa muodostuvaan metallioksidiin. Lämpö voidaan vapauttaa syöttämällä höyryä reagoimaan varastointiaineen kanssa, jolloin

eksotermisessä reaktiossa vapautuva energia saadaan takaisin käyttöön (Prasad et al. 2019).

TCES-järjestelmissä hyödyntämiskelpoisia hydroksideja ovat muun muassa magnesiumhydroksidi ($Mg(OH)_2$) ja kalsiumhydroksidi ($Ca(OH)_2$). $Mg(OH)_2$:n hydraation reaktioyhtälö on

$$Mg(OH)_2(s) + \Delta h_r \Leftrightarrow MgO(s) + H_2O(g) \quad (7)$$

jossa reaktioentalpia Δh_r on 81 kJ/mol. Reaktion reaktiolämpötila on 300-400 °C, joten se ei sovellu kovinkaan korkean lämpötilan sovelluksiin. Se on kuitenkin riittävä esimerkiksi sähköntuotantoon höyryturbiinilla. Magnesiumhydroksidi on hinnaltaan halpa, myrkytön ja helposti saatavilla oleva yhdiste. Pulverimaisen materiaalin sintraantuminen kiinteämpään muotoon voi kuitenkin aiheuttaa ongelmia reaktion palautuvuuden kannalta. Yan et al. (2020) huomasivat kuitenkin tutkimuksessaan magnesiumoksidin (MgO), eli prosessin lopputuotteen, pysyvän sintraantumattomana ainakin 15 reaktiokierron ajan. Tällöin hiukkasten kasaantumista estävän lisäaineen käyttö olisi tarpeetonta ja puhtaan $Mg(OH)_2$:n todettiin sopivan erityisen hyvin suuren kokoluokan termokemiallisiin lämpövarastoihin. (Yan et al. 2020)

Kalsiumhydroksidin hydraation reaktioyhtälö on

$$Ca(OH)_2(s) + \Delta h_r \Leftrightarrow CaO(s) + H_2O(g) \quad (8)$$

jossa reaktioentalpia Δh_r on 104 kj/mol. $Ca(OH)_2$:n käyttöä energiavarastoissa on tutkittu yli neljän vuosikymmenen ajan ja se onkin osoittautunut erittäin lupaavaksi varastointimateriaaliksi korkean teoreettisen varastointitiheyden, reaktion hyvän palautuvuuden (yli 100 reaktiokiertoa) ja sopivan toimintalämpötilan sekä paineen vuoksi (400-600 °C, 1 bar). Taulukossa 2 on nähtävillä $Ca(OH)_2$:n ja $Mg(OH)_2$:n merkittävimmät ominaisuudet TCES-järjestelmiin liittyen. (Pardo et al. 2014)

Taulukko 2. Tärkeimpien hydroksidien merkittävimmät ominaisuudet energiavarastokäytössä. (Pardo et al. 2014 ja Prasad et al. 2019)

Reaktio	Positiiviset ominaisuudet	Negatiiviset ominaisuudet
$Mg(OH)_2 + \Delta h_r \Leftrightarrow MgO_{(s)} + H_2O_{(g)}$	- Ei tarvitse katalyyttiä - Suhteellisen korkea energiatiheys - Matala toimintapaine (noin 1bar) - Hyvin palautuva - Myrkytön - Hyvä saatavuus - Alhainen hinta - Yli 10 vuoden testauskokemus	- Tilavuuden muutos - Matala lämmönjohtavuus - Ei käyttökokemusta teollisuudesta - Reaktioaste laskee lämpötilan noustessa ja kokonaan inertti korkean lämpötilan höyryssä
$Ca(OH)_2 + \Delta h_r \Leftrightarrow CaO_{(s)} + H_2O_{(g)}$	- Ei tarvitse katalyyttiä - Korkea energiatiheys - Ei sivutuotteita - Reaktio palautuva ainakin 100 kierrosta - Myrkytön - Halpa hinta - Hyvä saatavuus	- Tilavuuden muutos (95%) - Sintraantuu helposti - Matala lämmönjohtavuus

3.1.3 **Ammoniakki**

TCES-materiaaliksi soveltuu myös teollisuuden käytöstä tuttu ammoniakki. Ammoniakin synteesi/hajoamisreaktio

$$NH_3(g) + \Delta h_r \Leftrightarrow \frac{1}{2}N_2(g) + H_2(g) \quad (8)$$

jossa ammoniakki (NH_3) hajoaa typeksi (N_2) ja vedyksi (H_2). Reaktion reaktioentalpia Δh_r on 66.7 kJ/mol. Endotermisen hajoamisreaktion aikana lämmönlähteen kuten auringon säteilyn energia varastoituu lopputuotteisiin, ja se voidaan vapauttaa käyttöön eksotermisella ammoniakkisynteesillä, kun ylikriittiset typpi ja vety reagoivat keskenään muodostaen ammoniakkia. Hajoamisreaktio käynnistyy noin 700-800 °C lämpötilassa ja

noin 10-30 MPa paineessa (Prasad et al. 2019). Energian vapautus tapahtuu korkeassa lämpötilassa (noin 650 °C) tapahtuvan ammoniakkisynteesin aikana, joten järjestelmä soveltuu korkean lämpötilan sovelluksiin, kuten esimerkiksi sähkön tuotantoon superkriittisen höyryprosessin avulla. (Chen et al. 2017)

Prosessien välillä typpi- ja vetykaasu sekä ammoniakki täytyy kuitenkin varastoida. Ammoniakki pysyy varastointilämpötilassa ja suhteellisen alhaisessa paineessa nestemäisenä, kun taas hajoamisreaktion lopputuotteet kaasuseoksena. Tällöin ne voidaan varastoida samaan säiliöön, jossa neste pysyy tankin pohjalla ja kaasuseos sen yläosassa (Chen et al 2017). Ammoniakkisynteesi, eli Haber-Bosch -prosessi on jo yli 100 vuotta vanha menetelmä ja se on vielä laajalti kemianteollisuuden käytössä. Tarvittavat reaktorit ja komponentit voidaan siis tilata pitkälti valmiina kokonaisuutena, mikä vähentää kustannuksia huomattavasti. Tämä onkin keskeinen kannustin kohdistaa tutkimusta NH_3-lämpöenergiavaraston kehittämiseen. Ammoniakkisynteesiin pohjautuvan TCES-järjestelmän heikkoudet ja vahvuudet on nähtävillä taulukossa 3.

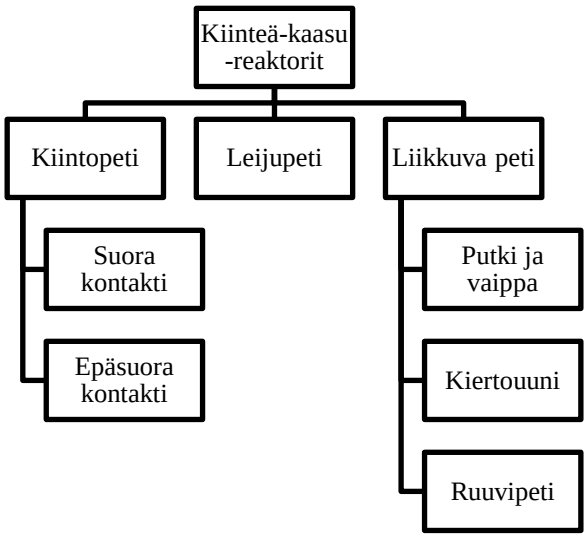
Taulukko 3. Ammoniakkisynteesin merkittävimmät ominaisuudet energiavarastokäytössä. (Chen et al. 2017 ja Pardo et al. 2013)

Reaktio	Positiiviset ominaisuudet	Negatiiviset ominaisuudet
$NH_{3\,(l)} + \Delta h_r \Leftrightarrow \frac{1}{2} N_{2\,(g)} + H_{2\,(g)}$	- Yksivaiheinen reaktio - Ei merkittäviä sivureaktioita - Alku- ja lopputuotteita runsaasti saatavilla - Ammoniakkisynteesistä paljon kokemusta teollisuudesta - Alku ja lopputuote voidaan säilyttää samassa säiliössä	- Hajoamisreaktio vaatii katalyytin tapahtuakseen - Tarve varastoida typpi ja vety kaasuina - 80-200 bar paine - Reaktio ei toteudu täydellisesti kumpaankaan suuntaan

3.2 Termokemialliset reaktorit

Termokemiallisen energiavaraston toiminnassa voidaan erotella kolme niin sanottua päävaihetta: energian varastoiminen, säilytys ja vapautus käyttöön. Järjestelmää, jossa varastointi ja/tai vapautus käyttöön tapahtuu, kutsutaan reaktoriksi. Lämpöenergia

alkuperäisestä energialähteestä on mahdollista siirtää joko suoraan tai epäsuorasti reagoivaan aineeseen. Epäsuorasti toimivassa reaktorissa lämpö siirretään lämmönsiirtoaineen (Heat Transfer Fluid, HTF) avulla, kun taas suoraan lämmitettävässä reaktorissa lämmönlähde, kuten auringon lämpösäteily, johdetaan/heijastetaan suoraan reagoivaan aineeseen. Tyypillisimmät reaktorityypit ovat nähtävillä kuvassa 3. (Prasad et al. 2019)



Kuva 3. TCES-reaktorityyppejä. (Prasad et al. 2019)

3.2.1 **Kiintopeti-reaktori**

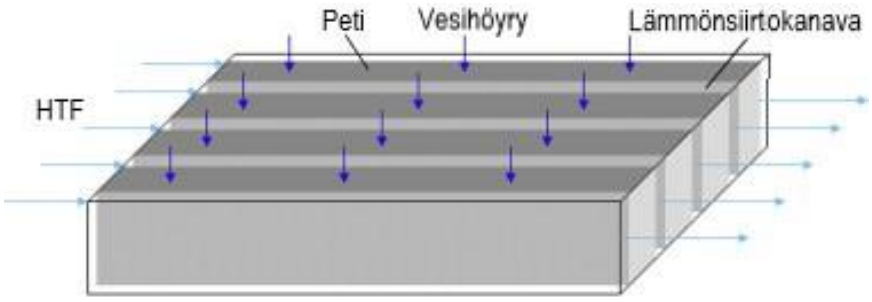
Kaikkein laajimmin käytössä oleva kemiallinen reaktorimalli on kiintopeti-reaktori, joka soveltuu TCES-järjestelmän toteuttamiseen. Pääasiassa se soveltuu kiinteä-kaasu reaktioita varten. Epäsuorasti toimivassa järjestelmässä kiinteä reaktiomateriaali ja lopputuote, kuten $CaCO_3$/CaO, on tiiviisti paikallaan olevassa säiliössä. Materiaalin välissä kulkee lämmönsiirtoainetta putkissa tai kanavissa, jolloin se ei ole suorassa kosketuksessa varastointimateriaalin kanssa. Reaktorin lisäksi toimivaan TCES-järjestelmään tarvitaan säiliö reaktiossa vapautuvaa kaasua, kuten hiilidioksidia, varten. Jos kaasu on järkevästi muunnettavissa nestemäiseksi, kannattaa se reaktioiden välissä jäähdyttää ja varastoida nestemäisenä. Mikäli se ei ole järkevässä paineessa tai lämpötilassa mahdollista, voidaan se varastoida kompressorin avulla kaasutankkiin.

Säiliön tulee tässä tapauksessa olla paineenkestävä ja kompressorin vaatima energiankulutus huomioida suunnittelussa. (Pan et al. 2017)

Lämmön varastoinnin aikana lämpötila pedin sisällä kasvaa, kunnes se on tarpeeksi korkea varastointiaineessa tapahtuvaa kemiallista reaktiota varten. Reaktion jälkeen petilämpötila tasoittuu. Kun lämpö vapautetaan, on reaktionopeus aluksi korkea. Vain pieni osa lämmöstä siirtyy tällöin lämmönsiirtoaineen välityksellä, jonka vuoksi peti lämpenee. Lämpötilan kasvaessa endoterminen reaktio hidastuu ja lämpötila pysyy pitkään tasaisena lämmönsiirron parantuessa. Koska tässä vaiheessa suurin osa lämpöenergiasta vapautuu aineesta, tulee lämmönsiirto optimoida tätä lämpötilaa varten. Tasaisen vaiheen jälkeen lämpötila laskee ja reaktio hidastuu suurimman osan aineesta jo reagoitua takaisin lähtöaineeksi. (Pan et al. 2017)

Chen et. al. (2018) mukaan kiintopeti-reaktorin toteuttaminen on halpaa sen yksinkertaisuuden vuoksi. Mejia et al. (2020) mukaan kiintopeti-reaktorin pääasialliset negatiiviset ominaisuudet ovat niiden kykenemättömyys jatkuvaan toimintaan ja huonojen lämmönsiirto-ominaisuuksien vuoksi tarvittavien lämmönsiirtimien suuri koko. Reagoiva aine ja reaktion lopputuotteet ovat samassa säiliössä, joten jatkuvaa toimintaa varten energiavarastojärjestelmässä tulisi olla useita reaktoreita (Pan et al. 2017).

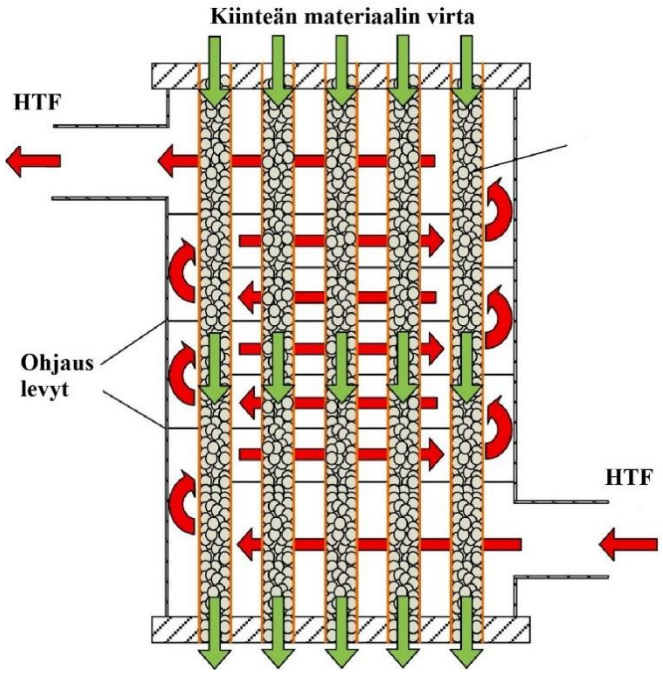
Schmidt et al (2013) tutkivat lämmön varastointia yksinkertaisella 10kg:n $Ca(OH)_2$ kiintopeti -reaktorilla. Lämmön varastointi ja vapautus tapahtuivat 450 °C ja 550°C lämpötilassa. Materiaalilla saavutettiin 77 %:n konversio 10 varastointikierron jälkeen. Maksimiteholla reaktorissa saatiin ylläpidettyä yli 450 °C:n ulostulolämpötilaa puolen tunnin ajan. Tutkimukset osoittivat reaktorin toimivuuden säädettävällä tehon ja lämpötilan ulostulolla. Tasaisen ulostulolämpötilan ylläpito onnistui, kunhan reaktiomateriaalin saanti oli riittävä. Konsepti todettiin erityisen käyttökelpoiseksi varastointiin tapauksissa, joissa lämpövirta lämmönlähteestä on vaihteleva (esimerkiksi aurinkoenergia/hukkalämpö). Testireaktorin virtausten yksinkertaistettu kaavakuva on nähtävissä kuvassa 4.



Kuva 4. Yksinkertaisen kiintopeti-pilottireaktorin virtausten luonnos. (Schmidt et al. (2013) mukaillen)

3.2.2 **Liikkuva peti -reaktori**

Edellisessä kappaleessa käsitellystä kiintopeti -reaktorista poiketen liikkuva peti -reaktorissa reaktioaine liikkuu lämmönsiirtimen läpi reagoidessaan. Tällöin päästään eroon kiintopedin suurimmasta ongelmasta, eli reaktioprosessin jatkumattomuudesta. Epäsuorasti lämmitetty peti, jossa lämmönsiirtoaine ei ole fyysisesti kosketuksissa varastointimateriaalin kanssa, on tyypillinen valinta. Silloin etuna on, että lämmönsiirrin voidaan optimoida eri puolin lämmönsiirtomateriaalin sekä reaktioaineen virtausta varten. Reaktioaineen, lämmönsiirtomateriaalin ja reaktiokaasun virtausnopeutta voidaan säätää erikseen, jolloin saavutetaan mahdollisimman säätökykyinen prosessi. Ongelmia aiheuttaa reaktiomateriaalin heikko lämmönjohtavuus, joten etäisyys materiaalihiukkasten ja lämmönsiirtopinnan välillä on pidettävä erittäin lyhyenä. Myös käytössä oleva lämmönsiirrintekniikka on valittava ja optimoitava tarkasti. Kuvasta 5 nähdään yksinkertainen malli liikkuvan pedin termokemiallisesta reaktorista. (Mejia et al. 2020)



Kuva 5. Luonnostelma liikkuvan pedin termokemiallisesta reaktorista. (Mejia et al. 2020)

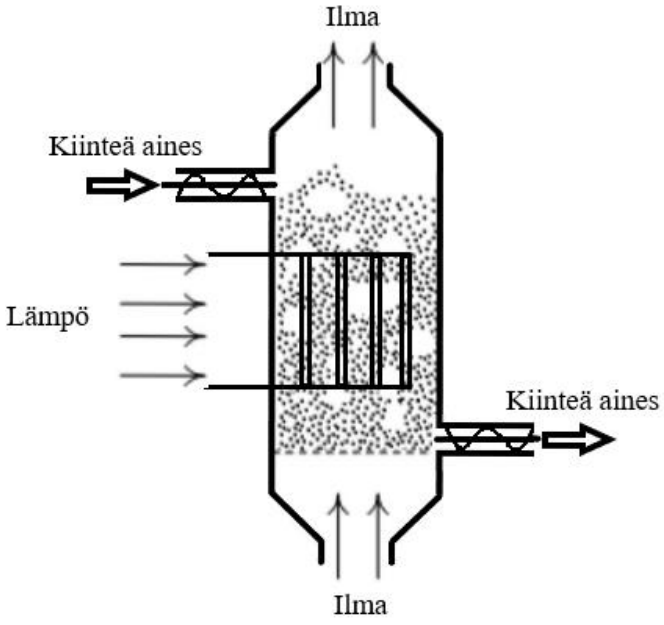
3.2.3 **Leijupeti-reaktori**

Kahdessa edellisessä kappaleessa käsiteltyjen petimallien lisäksi voidaan reaktori toteuttaa myös leijupetinä. Teknologia on tuttu monista teollisuusprosesseista, kuten energiantuotannossa käytössä olevista leijukerroskattiloista, ja se on patentoitu ensimmäisen kerran hiilen kaasutusta varten jo 1920-luvulla. Leijupedissa pieniä hiukkasia leijutetaan reaktorin pohjasta tulevalla ilmavirralla, jotta voidaan saavuttaa korkea massan- ja lämmönsiirto. Suurilla leijutusilman nopeuksilla aines reaktorissa käyttäytyy lähes nestemäisesti. Näin voidaan parantaa lämmönsiirtokerrointa ja maksimoida lämmönsiirron tehokkuus. Tämä on suuri etu muihin epäsuorasti lämmitettäviin TCES-konsepteihin nähden, sillä heikko lämmönjohtavuus on ongelma, joka liittyy useimpiin termokemiallisiin materiaaleihin. (Bardy et al. 2020)

Kuvasta 6 nähdään hahmotelma varastointiin käytetyn leijupedin rakenteesta. Petimateriaali ja reagoiva aine siirretään petiin, jossa sitä leijutetaan ilmalla. Petiin johdetaan lämmönsiirtimellä lämpöä, jolla saadaan varastointiaine reagoimaan. Lämmön

vapauttaminen käyttöön toteutetaan vastaavalla reaktorilla, missä eksoterminen reaktio tapahtuu.

Leijupeti-teknologia on osoittanut lupaavaksi energiavarastokäytössä. Rougé et al. (2017) tutkivat $Ca(OH_2)$:n soveltuvuutta TCES käyttöön 20 kW:n pilottijärjestelmällä. Testaukseen käytetyn leijupeti-reaktorin todettiin toimivan 400-540 °C:n lämpötiloissa, korkeilla petinopeuksilla ja eri vesihöyryn pitoisuuksilla. Testattu järjestelmä on teholtaan vielä suhteellisen pieni, mutta tutkimuksessa saadut käytännön tulokset antavat pohjan tulevaisuuden testeihin suuremmaksi skaalattua järjestelmää varten.



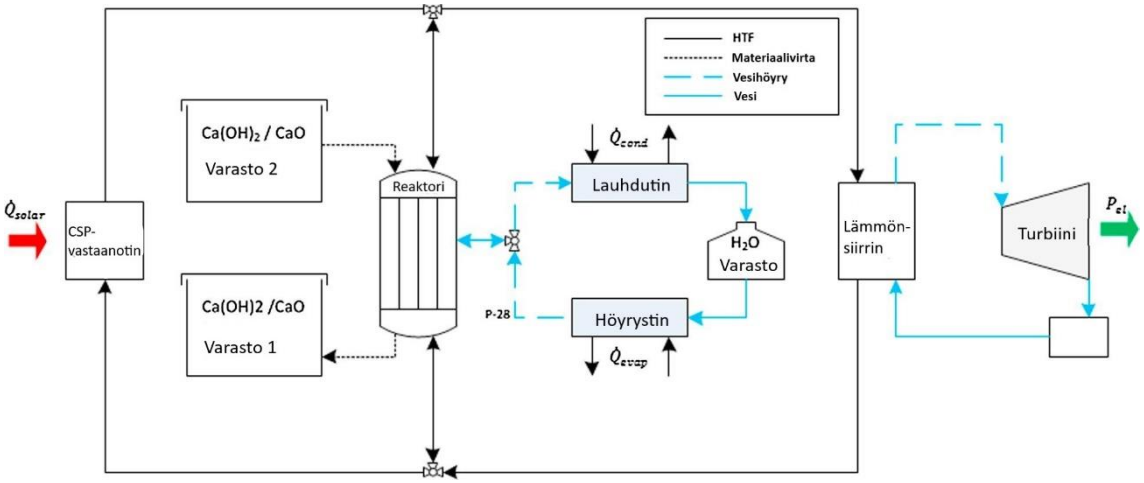
Kuva 6. Lämpöä varastoivan Leijupeti-reaktorin yksinkertaistettu malli Zondag et al. (2009) ja Bardy et al. (2020) mukaillen.

4 KORKEAN LÄMPÖTILAN TERMOKEMIALLISTEN ENERGIAVARASTOJEN KÄYTTÖKOHTEET

Tässä harjoitustyössä käsitellyt termokemialliset materiaalit soveltuvat lähinnä vain korkean lämpötilan (noin 300-1000 °C) sovelluksiin, kuten aurinkovoimaloiden tuottaman energian varastoimiseen tai korkean lämpötilan hukkalämpövirtojen hyötykäyttöön. Matalammissa lämpötiloissa toimivat TCES-materiaalit, kuten suolahydraatit, soveltuvat muun muassa kiinteistöjen lämmitykseen (Al-Abbasi et al. 2017).

4.1 Keskittävä aurinkovoima

Keskittävän aurinkovoiman (CSP, Concentrated Solar Power) toimintaperiaatteena on keskittää auringon säteilyä lämmönsiirtoaineeseen, joka voi olla esimerkiksi öljy, vesi tai suola. Lämpö siirretään tällä tavoin kiertoprosessiin (esimerkiksi Brayton tai Rankine), jossa tuotetaan sähköenergiaa turbiinin avulla. Voidaan siis ajatella, että auringon energialla korvataan perinteisen turbiiniprosessin voimanlähde eli esimerkiksi fossiilisia polttoaineita käyttävä voimalaitoskattila. Kuvassa 7 on kaavakuva TCES-järjestelmällä varustetusta CSP-prosessista. Neljä tärkeintä CSP-teknologiaa ovat parabolinen kouru, aurinkotorni, lineaarinen Fresnel-heijastin ja parabolinen peili. Voimalaitosten kapasiteetti vaihtelee yleensä noin 10 -200 MW_e:n välillä, mutta myöskin pienempiä noin 10 kW_e:n hajauttettuja laitoksia on olemassa. (Coelho et al. 2010)



Kuva 7. Kaavakuva CSP-järjestelmästä, jossa on käytössä kalsiumhydroksidiin perustuva TCES. (Schmidt et al. 2017 mukaillen)

Uutta CSP-kapasiteettia otettiin käyttöön vuonna 2019 noin 600 MW ja energiantuotanto kasvoi 34 %. CSP:n avulla tuotetun sähkön määrä on marginaalinen verrattuna perinteisten aurinkopaneelien vuosittaiseen sähköntuotantoon, joka oli vuonna 2019 noin 720 TWh, mutta jos vuosittainen kasvu jatkuu tulevaisuudessa tasaisena tai jopa kiihtyvänä, on kyse merkittävästä teknologiasta. Kasvua on ennustettu tapahtuvan erityisesti kasvavissa talouksissa, kuten Kiinassa, Marokossa ja Etelä-Afrikassa (IEA. 2020).

Perinteisiin, valosähköisen ilmiön avulla sähköä tuottaviin aurinkopaneelivoimaloihin, verrattuna CSP on teoriassa epäkäytännöllinen konsepti sähköntuotantoon, sen tuottaessa sähköä vasta epäsuorasti höyryprosessin avulla. Suuren skaalan aurinkopaneelivoimalan yhteyteen on kuitenkin vaikeampi toteuttaa energiavarastojärjestelmää, sähkön ollessa vaikeaa varastoida sellaisenaan. CSP-prosessissa energia voidaan varastoida lämpönä, mikä tarjoaa suuressa skaalassa kustannustehokkaampia varastointimahdollisuuksia, erityisesti TCES-järjestelmän avulla.

Jotta sähköntuotanto kiertoprosessilla pysyy tasaisena ja ylipäätänsä käynnissä silloinkin, kun auringon säteilyä ei ole tai se on vähäistä, tulee CSP-järjestelmän yhteydessä olla paljon varastointikapasiteettia. Tällä hetkellä ne ovat pääasiassa tuntuvan lämmön varastoja, jossa aurinkovoimalan tuottama lämpöteho varastoidaan tyypillisesti sulaan

suolaan. Nykyisillä metodeilla varastointilämpötila on käytännössä rajoitettu maksimissaan 550 ℃ lämpötilaan, mikä voi vaikuttaa negatiivisesti sähköntuotantoon käytettyyn kiertoprosessiin. Lämpötilakatto rajoittaa myös itse CSP-järjestelmän mahdollisuuksia niiden yltäessä nykyisillä teknologioilla jo yli 1000 ℃:n lämpötiloihin (Tregambi et al. 2020). Korkeampiin toimintalämpötiloihin kykenevät termokemialliset materiaalit kuten karbonaatit $CaCO_3$, $SrCO_3$ tai $PbCO_3$ parantaisivat siis ainakin teoriassa koko järjestelmän tehokkuutta nykyisiin varastointimetodeihin verrattuna.

Pardo et al. (2014) mukaan termokemiallisen energiavaraston volumetrinen energiatiheys on tuntuvan lämmön varastoihin verrattuna noin 10 kertainen. Näin ollen myös matalampien lämpötilojen TCES-järjestelmien kehittyminen kaupalliseen valmiuteen voi siis parantaa huomattavasti CSP-voimaloiden rakentamisen kustannustehokkuutta pienentämällä tarvittavaa varastointitilavuutta, kunhan niiden toteuttamiseen tarvittavat järjestelmät ovat tarpeeksi halpoja.

4.2 Aurinkokenno

Sähkön tuotanto aurinkokennoilla suoraan auringon säteilyn niin kutsutun valosähköisen ilmiön avulla on epäilemättä yleisin aurinkoenergian hyödyntämismuoto. Yleisin käytetty materiaali on pii, johon perustuvat aurinkopaneelit kattoivat vuonna 2015 noin 93 % kokonaistuotannosta. (Kaushika et al. 2018). Aurinkosähkön tuotanto jatkaa kasvuaan tasaisesti, vuonna 2019 energiantuotanto kasvoi 22 %, eli noin 131 TWh. Tämä kattaa noin 2.7 % globaalista sähköntuotannosta, joten kyseessä on maailmanlaajuisesti erittäin merkittävä ja nopeasti kasvava teknologia, jonka hyödyntäminen on keskeisessä osassa ilmastonmuutoksen torjunnassa (IEA 2020). IEA:n (Internatiational Energy Agency) mukaan sähköntuotanto aurinkokennoilla tulee yli nelinkertaistumaan nykyisestä vuoteen 2030 mennessä.

Aurinkokennoilla on huomattavasti positiivisia ominaisuuksia, kuten teknologian skaalautuvuus kilowateista megawatteihin, asennuksen helppous, hintojen lasku massatuotannon seurauksena ja ilmainen energianlähde. Pääasiallinen haaste aurinkoenergian tuotannossa on sen epätasaisuus auringon säteilyn vaihdellessa sekä kausittaisesti, että lyhyellä aikavälillä. Tuotannon epätasaisuus voi muun muassa

aiheuttaa ongelmia sähköverkossa jännitteen ja taajuuden heittelehtiessä (Fernández et al. 2019).

Nykyisin pääasiassa akkuja käytettään aurinkokennojen tuotannon tasoittamiseen, mutta ne soveltuvat loppupeleissä laajamittaiseen suuren kapasiteetin varastointiin huonosti materiaalien ollessa vaikeasti saatavilla ja hankinnan haittavaikutusten ollessa mittavia. Ne myös kestävät huonosti jatkuvaa jännitteen varastointia ja purkua. Näistä syistä aurinkokennojen yhteyteen nykyään harvoin rakennetaan energiavarastoja, eikä akuista uskota olevan ratkaisuksi tilanteissa, jossa kapasiteettia tarvitaan paljon. Pumppuvoimalaitokset ovat teoriassa hyvä ja halpa tapa varastoida suuria määriä sähköenergiaa, mutta niiden rakentaminen on rajoitettu alueille, joissa on riittäviä korkeuseroja. Kaikkiin potentiaalisin varastointimenetelmiin liittyy haittavaikutuksia ja ongelmia, mikä tekee korkean lämpötilan termokemiallisista energiavarastoista ainakin alustavasti kiinnostavan vaihtoehdon myös suoran sähköenergian varastointiin.

Termokemialliset energiavarastot kestävät varastointikiertoja ja niissä käytetyt reaktiomateriaalit ovat usein ympäristössä yltäkylläisesti saatavilla, joten ne omaavat ainakin teoriassa huomattavasti potentiaalia aurinkoenergian ja tuulivoiman kaltaisen sähköntuotannon vaihtelujen tasaamiseen. Sähköä suoraan tuottavan voimalaitoksen tuotannon varastoiminen lämpöenergialla toimivilla järjestelmällä on kuitenkin lähtökohtaisesti haastavaa hyötysuhteen ollessa huono. Fernández et al. (2019) tutkivat ja simuloivat $CaCO_3$ pohjaista TCES-järjestelmää aurinkokennon yhteydessä. Energiavaraston hyötysuhteeksi simulaatiossa jäi vain noin 40 %, joka oli akkujen vastaavaa 60-70 %:n hyötysuhdetta huomattavasti alempi. Teknologia todettiin silti houkuttelevaksi, koska materiaaleja on hyvin saatavilla ja järjestelmien toteuttaminen arvioitiin akkuja halvemmaksi. (Fernández et al. 2019)

4.3 Teollisuuden hukkalämpö

Useat teollisuuden prosessit kuluttavat paljon lämpöenergiaa, josta osa päätyy väistämättä käyttämättömänä lämpövirtana ulos prosessista. Erityisesti energiantuotannon ja paljon energiaa kuluttavan teollisuuden hukkalämmön hyödyntämistä on tutkittu paljon. Pitkälle kehitettyjen ja laajalti käytössä olevien menetelmien osalta lähes kaikki korkean

lämpötilan lämpövirrat on hyödynnetty prosessissa esimerkiksi esilämmitykseen (McBrien et al. 2016). Energiantuotanto teollisuuden jo entuudestaan käyttämättömillä tai heikosti hyödynnetyillä hukkaenergiavirroilla tarjoaa kuitenkin mahdollisuuden parantaa kyseessä olevan prosessin hyötysuhdetta ja vähentää sen aiheuttamia kokonaispäästöjä. (Jiménez-Arreola et al. 2018)

Hukkalämpöä syntyy lähes kaikilla teollisuuden sektoreilla, kulutushyödyketeollisuudesta kuljetukseen. Sähköntuotanto hukkalämmöstä on kuitenkin järkevää lähinnä sellaisten prosessien ohessa, joiden yhteydessä on paljon korkean lämpötilan virtoja. Tässä tapauksessa jo 150 °C on riittävään taloudellisen kannattavuuden kannalta. Tämän kaltaisia, hyvin energiaintensiivisiä prosesseja, ovat esimerkiksi metallien, sementin ja lasin tuotanto (Jiménez-Arreola et al. 2018). Tyypillisiä sähkön tuotantoon käytettyjen hukkalämpövirtojen ominaisuuksia on kerätty taulukkoon 4.

Taulukko 4. Hyödyntämiskelpoisia hukkalämpövirtoja ja niiden ominaisuuksia. (Jimenéz-Arreola et al. 2018)

Prosessi	**Hukkalämmön lämpötila (°C)**	**Vaihtelevuus (suure – vaihteluväli)**
Koksin kuivasammutus (CDQ)	650-1000	Lämpötila – minuutteja/tunteja
Sähkömasuuni	1370-1650	Massavirta/lämpötila – Minuutteja
Teräsharkkojen uudelleenlämmitys uuni	700-1200 tai 300-600 (jos esilämmitin)	Lämpötila – minuutteja
Sementtiklinkkerin jäähdytys	200-400	Lämpötila – minuutteja/tunteja
Polttomoottorien pakokaasu	400-900	Massavirta/lämpötila – minuutteja/sekunteja

Kuten taulukosta 4 voidaan huomata, hukkalämpövirrat voivat olla lämpötilaltaan hyvinkin korkeita, mutta myös luonteeltaan epätasaisia. Sähköntuotantoon käytettävät kiertoprosessit vaativat optimaalisesti toimiakseen tasaisen lämpövirran, jolloin epätasaisuuksien poistaminen on erittäin tärkeää tämänkaltaisten järjestelmien kehityksen

kannalta. Nardin et al. (2014) tutkivat simuloimalla PCM-pohjaisen energiavaraston käyttöä sähkömasuunin hukkalämmön hyötykäytön parantamiseen. Tutkimuksessa todettiin järjestelmän tasaavan pakokaasuista saatavaa hukkalämpövirtaa huomattavasti, mikä mahdollistaisi Rankine-kiertoon perustuvan sähköntuoton. Turbiinin hyötysuhteen todettiin myös paranevan vajaalla kuormalla tapahtuvan ajon vähentymisen seurauksena. Vaikkakin termokemiallisen energiavaraston toteuttaminen olisi tutkitun kaltaista PCM-järjestelmää monimutkaisempaa ja kalliimpaa, on korkean lämpötilan TCES-järjestelmässä ainakin teoreettista potentiaalia vastaavien hyötyjen saavuttamiseksi hukkalämpöön perustuvassa sähköntuotannossa.

4.4 Uudet potentiaaliset käyttökohteet

Hukkalämpövirtoihin perustuvan sähköntuotannon optimoinnin lisäksi TCES-järjestelmillä voitaisiin niiden yleistyessä varastoida energiaa jo entuudestaan hyödyntämättömistä hukkalämpövirroista. Potentiaalisten käyttökohteiden löytäminen termokemiallisille energiavarastoille lisää tutkimusmotivaatiota ja vauhdittaa teknologioiden kehittymistä kaupalliselle tasolle. Eri prosessien korkeatasoiset hukkalämpövirrat ovat todennäköisesti hyödynnetty, jos se on teknisesti järkevillä ratkaisuilla mahdollista, esimerkiksi voimalaitosprosesseissa veden, höyryn ja palamisilman esilämmitykseen. Hyödyntämättömiä hukkalämpövirtoja tai vastaavia uusia termokemiallisten energiavarastojen käyttökohteita on aina kuitenkin mahdollista löytää.

Teoriassa korkean lämpötilan TCES-järjestelmällä voitaisiin hyödyntää esimerkiksi uuden prosessihöyrylaitoksen käyttöönoton ja testauksen aikana mahdollisesti hukkaan menevä höyryvirta. Myös jo tuotantokäytössä olevien prosessihöyrykattiloiden tuottama höyry voi mennä hukkaan, esimerkiksi höyryä tarvitsevan prosessin käyttökatkon vuoksi. Höyrykattilan alas- ja ylösajo voi olla lyhyellä aikavälillä todella epäkäytännöllistä. Kun höyryä tarvitseva teollisuusprosessi keskeytyy, saatetaan käyttökatkon aikana tuotettu höyry työntää ulos poistoventtiilistä. Jos TCES-järjestelmät kehittyvät tarpeeksi kustannustehokkaiksi, voisi olla kannattavaa rakentaa höyryn energian talteenottoon optimoitu energiavarastojärjestelmä kattilalaitoksen yhteyteen. Tällöin voitaisiin minimoida tilanteet, joissa höyryä päätyy hukkaan.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli selvittää kansainvälisten tutkimusten pohjalta korkean lämpötilan termokemiallisten energiavarastojen toimintaperiaatteet ja potentiaali energiantuotannon yhteydessä. Lämpövarastot ovat jo nykyisin toimivaksi todettu tapa varastoida energiaa esimerkiksi CSP-voimalaitosten yhteydessä. TCES-järjestelmät ovat teoreettisilta ominaisuuksiltaan lämpövarastoista kiinnostavimpia korkean varastointitiheyden, hyvin vähäisten pitkän aikavälin energiahäviöiden ja korkeiden toimintalämpötilojen vuoksi. Kaupallisesti TCES-järjestelmät eivät ole vielä valmiita, mutta ne kehittyvät koko ajan akateemisen tutkimuksen lisääntyessä, kun sopivia materiaaleja, järjestelmäteknisiä ratkaisuja ja käyttökohteita kartoitetaan.

TCES-järjestelmän toteutuksen kannalta tärkein asia on ominaisuuksiltaan sopivan materiaalin valinta. Kansainvälisten tutkimusten perusteella energiavarastokäytössä kiinnostaviksi voidaan todeta esimerkiksi hydroksidit, karbonaatit ja ammoniakki. Hydroksideista esimerkiksi $Ca(OH)_2$ ja $Mg(OH)_2$ on todettu ominaisuuksiltaan houkuttaviksi TCES-käyttöön. Reaktiot on todistettu alustavasti riittävän palautuviksi testijärjestelmillä tehtyjen kokeiden aikana ja etuina ovat niiden korkea energiatiheys ja myrkyttömyys. Karbonaateista erityisesti $CaCO_3$:sta on saatavilla huomattavasti tutkimustietoa, jonka perusteella se vaikuttaa erityisen kiinnostavalta korkean lämpötilan sovelluksiin. Sillä on korkea reaktiolämpötila, erittäin hyvä saatavuus ja korkea energiatiheys. Myös ammoniakkisynteesiin pohjautuvat TCES-järjestelmät vaikuttavat lupaavilta reaktion ollessa jo entuudestaan kemianteollisuuden käytössä.

Kaikki työssä tarkastellut kemialliset reaktorityypit; kiintopeti, liikuva peti ja leijupeti, vaikuttavat tutkimusten perusteella soveltuvan TCES-järjestelmien toteuttamiseen. Kiintopeti-reaktori todettiin käyttökelpoiseksi sen ollessa helpoin rakentaa, mutta ongelmia aiheuttaa reaktion keskeytyminen reaktiomateriaalin loputtua. Liikkuvan pedin reaktorilla tämä voidaan estää uuden reaktiomateriaalin tullessa sisään reaktion lopputuotteiden poistuessa. Voimalaitoskattiloista tuttu leijupeti-tekniikka on myös käyttökelpoinen TCES-järjestelmissä sen mahdollistaessa optimaaliset olosuhteet lämmönsiirrolle, mikä on suuri etu, sillä huono lämmönjohtavuus on useiden TCES-materiaalien ongelma.

Suurin osa käyttökohteisiin liittyvästä TCES-tutkimuksesta kohdistuu CSP-voimalan yhteyteen rakennettaviin energiavarastoihin. CSP on jo kaupallisessa käytössä oleva, asennetulta kapasiteetiltaan nopeasti kasvava sähköntuotantomenetelmä, joka vaatii luonnostaan energiavarastokapasiteettia toimiakseen optimaalisesti. TCES-järjestelmät ovat mahdollinen korvaaja nykyisin CSP:n ohessa käytössä oleville suurikokoisille tuntuvan lämmön varastoille. Ne mahdollistavat korkeamman toimintalämpötilan ja kustannustehokkuuden parannuksia. Ainakin teoreettista potentiaalia on havaittu muissakin sovelluksissa, kuten hukkalämmön hyötykäytössä ja aurinkopaneelien energiantuotannon tasaamisessa.

LÄHDELUETTELO

Abedin Ali H. ja Rosen Marc A. (2011). A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems. *The Open Renewable Energy Journal,* pp. 42-46.

Al-Abbasi O. *et al.* (2017). Modeling and assessment of a thermochemical energy storage using salt hydrates. *International journal of energy research.* 41, issue 14. pp. 2149-2161. doi: 10.1002/er.3776

Amirifard M. *et al.* (2018). Integration of a solar pond with a latent heat storage system. *Renewable Energy,* 125 pp. 682-693. doi: 10.1016/j.renene.2018.03.009

Ammendola Paola *et al.* (2020). Insights into utilization of strontium carbonate for thermochemical energy storage. *Renewable Energy.* 157 pp. 769-781. doi: 10.1016/j.renene.2020.05.048

Aydin Devrim, Casey Sean P. Saffa Riffat. (2014) The latest advancements on thermochemical heat storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 41 pp. 356-367. doi: 10.1016/j.rser.2014.08.05

Bardy D. A. *et al.* (2020) Experimental investigation and model validation of a $CaO/Ca(OH)_2$ fluidized bed reactor for thermochemical energy storage applications. *Chemical Engineering journal.* 313. pp. 1194-1205. doi: 10.1016/j.cej.2016.11.010

Breeze, Paul. (2014). Power Generation Technologies (2nd Edition). Elsevier. ISBN: 0080983367

Chacartegui R. *et al.* (2016). Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO2 power cycle. *Applied Energy,* 173 pp. 589-605. doi: 10.1016/j.apenergy.2016.04.053

Chen C. *et al*. (2017). Design and optimization of an ammonia synthesis system for ammonia-based solar thermochemical energy storage. *Solar Energy,* 159. pp. 992-1002. doi: 10.1016/j.solener.2017.11.064

Chen X. *et al.* (2018). State of the art on the high-temperature thermochemical energy storage systems. *Energy Conversion and Management,* 177. pp. 792-815. doi: 10.1016/j.enconman.2018.10.011

Coelho B. *et al.* (2010). Concentrated solar power for renewable electricity and hydrogen production from water—a review. *Energy & Environmental Science.* 3, issue 10. p. 1398. doi: 10.1039/b922607a

Dell R. ja Rand D. A. J. (2001) Understanding batteries. Cambridge: Royal Society of Chemistry. S. 223. ISBN 0-85404-605-4

Dunn, R *et al.* (2012). A Review of Ammonia-Based Thermochemical Energy Storage for Concentrating Solar Power, *in Proceedings of the IEEE,* vol. 100, no. 2, pp. 391-400. doi: 10.1109/JPROC.2011.2166529.

Flegkas S. *et al.* (2017). Fluidized bed reactors for solid-gas thermochemical energy storage concepts - Modelling and process limitations. *Energy*, 143 issue 15. pp. 615-623. doi: 10.1016/j.energy.2017.11.065

Fleischer Amy S. (2015). Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials: Fundamentals and Applications. Villanova, Pennsylvania, USA: SpringerBriefs in Thermal Engineering and Applied Science. ISBN 978-3-319-20922-7

Guruprasad, A. *et al*. (2018). An overview of thermal energy storage systems. *Energy,* 144, pp. 341-378. doi: 10.1016/j.energy.2017.12.037

Ibrahim H. *et al.* (2008). Energy storage systems — Characteristics and comparisons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* Vol. 12, issue 5. pp. 1221-1250. doi: 10.1016/j.rser.2007.01.023

IEA (2020). Concentrating Solar Power (CSP), IEA, Paris. [Verkkojulkaisu] [viitattu 3.11.2020]. Saatavilla: https://www.iea.org/reports/concentrating-solar-power-csp

IEA (2020). Solar PV, IEA, Paris. [Verkkojulkaisu] [viitattu 10.11.2020]. Saatavilla: https://www.iea.org/reports/solar-pv

IEA (2019). Will pumped storage hydropower expand more quickly than stationary battery storage? IEA, Paris. [Verkkojulkaisu] [viitattu 10.11.2020] Saatavilla: https://www.iea.org/articles/will-pumped-storage-hydropower-expand-more-quickly-than-stationary-battery-storage

Jiménez-Arreola, M *et al.* (2018). Thermal power fluctuations in waste heat to power systems: An overview on the challenges and current solutions. *Applied Thermal Engineering.* 134. pp. 576-584. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2018.02.033

Kaushika N.D. *et al*. (2018) Introduction to Solar Photovoltaic Power. In: Solar Photovoltaics. Springer, Cham. doi: 10.1007/978-3-319-72404-1_1

Khare, S. *et al.* (2013). Selection of materials for high temperature sensible energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 115 pp. 114-122. doi: 10.1016/j.solmat.2013.03.009

McBrien, M. *et al.* (2016). Potential for energy savings by heat recovery in integrated steel supply chain. *Applied thermal engineering.* 103 pp. 592-606. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.04.099

Mejia A. C. *et al.* (2020). Experimental analysis of encapsulated CaO/Ca(OH)2 granules as thermochemical storage in a novel moving bed reactor. *Applied Thermal Engineering.* 169. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2020.114961

Nardin G. *et al*. (2014). PCM-based energy recovery from electric arc furnaces. *Applied Energy.* 136 pp. 947-955. doi: 10.1016/j.apenergy.2014.07.052

Pan Z.H. ja Zhao C.Y. (2017). Gas–solid thermochemical heat storage reactors for high-temperature applications. *Energy.* 130, pp. 155-173. doi: 10.1016/j.energy.2017.04.102

Pardo, P *et al.* (2014) $Ca(OH)_2$ /CaO reversible reaction in a fluidized bed reactor for thermochemical heat storage. *Solar Energy.* 107, pp. 605-616. doi: 10.1016/j.solener.2014.06.010

Pardo, P *et al.* (2014) A review on high temperature thermochemical heat energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, 32, pp. 591-610. doi: 10.1016/j.rser.2013.12.014.

Prasad J. Sunku *et al.* (2019). A critical review of high-temperature reversible thermochemical energy storage systems. *Applied Energy*, 23. doi: 10.1016/j.apenergy.2019.113733

Schmidt M. *et al.* (2013). Experimental results of a 10 kW high temperature thermochemical storage reactor based on calcium hydroxide. *Applied Thermal Engineering*, 62, issue 2. pp. 553-559 doi: 10.1016/j.applthermaleng.2013.09.020

Schmidt M. *et al.* (2017). Power generation based on the Ca(OH)2/ CaO thermochemical storage system – Experimental investigation of discharge operation modes in lab scale and corresponding conceptual process design. *Applied Energy*, 203. pp. 594-607. doi: 10.1016/j.apenergy.2017.06.063

Sharma, A *et al.* (2009). Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, issue 2. pp. 318-345. doi: 10.1016/j.rser.2007.10.005

Ströhle S. *et al.* (2016). The effect of the gas–solid contacting pattern in a high-temperature thermochemical energy storage on the performance of a concentrated solar power plant. *Energy & Environmental Science.* 9, issue 4. pp. 1375-1389.

Tiskantine, R. *et al*. (2018). Suitability and characteristics of rocks for sensible heat storage in CSP plants. *Solar Energy Materials and Solar Cells,* 169 pp. 245-257. doi: 10.1016/j.solmat.2017.05.033

Tregambi, C *et al.* (2020). Directly irradiated fluidized bed reactor for thermochemical energy storage and solar fuels production. *Powder Technology,* 366. pp. 460-469. doi: 10.1016/j.powtec.2020.02.045

Wicki S. & Hansen E. G. (2017). Clean energy storage technology in the making: An innovation systems perspective on flywheel energy storage. *Journal of Cleaner Production,* 162. pp. 1118-1134. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.05.132

Yan, J *et al.* (2020). Experimental study of MgO/$Mg(OH)_2$ thermochemical heat storage with direct heat transfer mode. *Applied Energy,* 275. doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115356

Ympäristöministeriö (2020), Pariisin ilmastosopimus. [www-sivu]. [viitattu 27.8.2020]. Saatavilla: https://www.ym.fi/fi-FI/Ymparisto/Ilmasto_ja_ilma/Ilmastonmuutoksen_hillitseminen/Kansainvaliset_ilmastoneuvottelut/Pariisin_ilmastosopimus

Zalba, B. *et al.* (2003). Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering,* 23, issue 3. pp 251-283. doi: 10.1016/S1359-4311(02)00192-8

Zondag H. A. *et al.* (2009). Engineering assessment of reactor designs for thermochemical storage of solar heat. Effstock 2009.