LAPPEENRANNAN-LAHDEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
School of Energy Systems
Energiatekniikka
BH10A0202 Energiatekniikan kandidaatintyö

LÄMPÖVARASTOMATERIAALIT

Lappeenrannassa 31.8.2021
Toni Viinanen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto
School of Energy Systems
Energiatekniikka

Toni Viinanen
Lämpövarastomateriaalit
Kandidaatintyö 2021

Tarkastaja: Nuorempi tutkija Eero Inkeri
Ohjaaja: Nuorempi tutkija Eero Inkeri

29 sivua, 3 kuvaa ja 7 taulukkoa

Hakusanat: lämpö, lämpövarasto, lämpövarastomateriaali, faasimuutosmateriaali

Maailman primäärienergian kulutus kasvaa jatkuvasti. Uusiutuvan energianlähteiden lisääntyvä käyttö luo energiajärjestelmiin tuotannon kausittaista vaihtelua. Kysynnän ja tarjonnan välisten erojen tasaamiseen tarvitaan energian varastointia.

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on selvittää lukijalle tärkeimmät lämmönvarastointitavat ja esitellä niihin parhaiten soveltuvia materiaaleja. Työssä vertaillaan materiaaleja termodynamiikan, kustannusten ja ympäristövaikutusten näkökulmista sekä esitellään sovelluksia, joissa materiaaleja voidaan hyödyntää nyt ja tulevaisuudessa. Lämpövarastoja käsitellään myös yleisellä tasolla, mutta työn painopiste on varastoaineiden ominaisuuksissa.

Työssä tehtävät johtopäätökset perustuvat lämpövarastomateriaaleista ja -sovelluksista tehtyihin tutkimuksiin sekä alan muuhun kirjallisuuteen. Työssä ilmenee lämpövarastojen potentiaali monenlaisissa prosesseissa. Energian varastoiminen tuntuvana lämpönä on käytetyin ja tällä hetkellä myös halvin menetelmä. Termokemiallisten varastojen energiatiheys ja hyötysuhde ovat muita menetelmiä parempia, mutta kemiallinen epästabiilius ja reaktorien monimutkainen rakenne hankaloittavat tekniikan soveltamista.

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ

SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLILUETTELO

1 JOHDANTO 5

2 VARASTOINTIMENETELMÄT JA YLEISIMMÄT MATERIAALIT 8
2.1 Tuntuva lämpöenergia 8
2.1.1 Nesteet 9
2.1.2 Kiinteät aineet 10
2.2 Latentti lämpöenergia 11
2.2.1 Orgaaniset aineet 13
2.2.2 Epäorgaaniset aineet 14
2.3 Termokemiallinen lämpöenergia 15

3 MATERIAALIEN VERTAILU 17
3.1 Termodynaamiset ominaisuudet 17
3.2 Kustannukset 19
3.3 Ympäristövaikutukset 20

4 MATERIAALIT KÄYTÄNNÖN SOVELLUKSISSA 22
4.1 Maanalaiset lämpövarastot 22
4.2 Latentti kasvihuonelämpövarasto 25
4.3 Kotitalouksien termokemiallinen lämpövarasto 26

5 YHTEENVETO 27

LÄHTEET 28

SYMBOLILUETTELO

Roomalaiset

c_p	ominaislämpökapasiteetti	J/kgK
H_r	reaktioentalpia	J/mol
m	massa	kg
n	ainemäärä	mol
P	teho	kWh
Q	lämpöenergia	J
T	lämpötila	K, °C
V	tilavuus	m^3

Kreikkalaiset

η	hyötysuhde	
λ	lämmönjohtavuus	W/mK
ρ	tiheys	kg/m^3

Alaindeksit

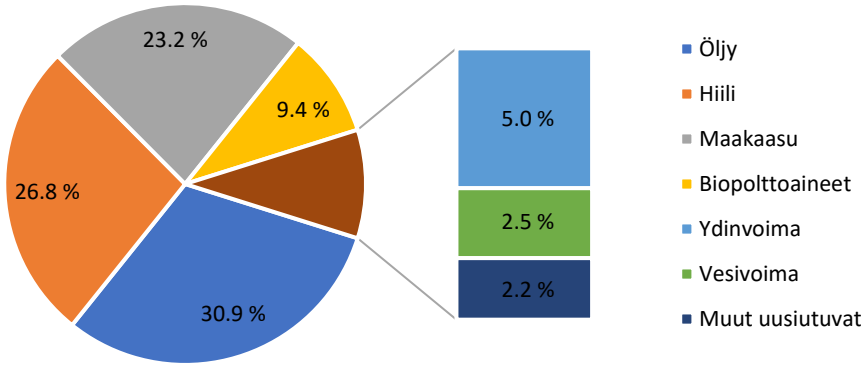
c	kemiallinen

Lyhenteet

CHP	Combined Heat and Power
TES	Thermal Energy Storage

1 JOHDANTO

Lämpövarastoja hyödynnetään lähes aina jonkun energiantuotantomuodon yhteydessä. Energiankulutuksen jatkuvan kasvun myötä myös lämpövarastojen tarve lisääntyy. Fossiilisten polttoaineiden rooli globaalissa lämmöntuotannossa on edelleen merkittävä ja niillä tuotetaan suurin osa (n. 80 %) maailman energiasta (IEA 2020.) Lämpövarastojen käytöllä uusiutumattoman energiantuotannon yhteydessä on siis suuri potentiaali globaalien ilmastopäästöjen vähentämisessä. Eri energianlähteiden osuus maapallon energiantuotannosta on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Eri tuotantomuotojen osuus maailman energiantuotannosta 2019. (IEA 2020.)

Fossiilisia polttoaineita, kuten öljyä ja hiiltä, poltetaan maailmalla edelleen energiaksi kookkaissa kattilalaitoksissa. Palamisessa syntyy tuntuvaa lämpöenergiaa, jonka varastointi perustuu yleensä varastomateriaalina toimivan veden lämmitykseen. Lämpöenergiaa tuotetaan ja varastoidaan sekä perinteisissä lämpövoimaloissa että sähkön ja lämmön yhteistuotantona Combined Heat and Power (CHP) -laitoksissa. (Gvozdenac et al. 2017.)

Päästörajojen koventuessa uusiutumattomien energianlähteiden käyttö on kuitenkin kallistumassa. Tämä johtaa väistämättä uusiutuvia energialähteitä hyödyntävien sovellusten yleistymiseen. Suomessa uusiutumattomien energianlähteiden suuren mittakaavan teollisuuskäytöstä on jo monilta osin luovuttu.

Voimalaitosten tuottaman lämpöenergian hyödyntämiseen käytetään Suomessa kaukolämpöverkostoa, jossa lämpövarastoilla on tulevaisuudessa suuri merkitys kuormantasaajina. Matalamman kulutuksen aikoina, kuten lämpiminä kesäpäivinä lämpövarastoihin voidaan varastoida polttolaitosten ylimääräistä lämpöenergiaa. Kun kulutus on esim. kovilla pakkasilla huipussaan, voidaan varastoista siirtää lämpöä kaukolämpökiertoon, jolloin järjestelmä toimii vaihtelevasta kysynnästä huolimatta. Energian varastointi myös pienentää kaukolämmön päästökerrointa, sillä lämpövarastoja voidaan täyttää ilmastoystävällisemmällä energialla, esim. aurinkolämmöllä. Tällöin fossiilisten polttoaineiden käyttötarve huippukulutuksen aikana pienenee.

Fossiilisten polttoaineiden käyttöä yritetään rajoittaa kansainvälisillä sopimuksilla (UNFCCC 2015.) Pyrittäessä ilmastonmuutoksen hidastamiseen uusiutuvan energiantuotannon rooli tulee lähitulevaisuudessa kasvamaan merkittävästi. Uusiutuvaa energiaa tuotetaan mm. tuuli- ja aurinkovoimalla sekä biopolttoaineilla. Sähköntuotannossa hiilineutraalien energianlähteiden osuus on jo viime aikoina lisääntynyt, mutta fossiiliset polttoaineet hallitsevat edelleen lämmöntuotantoa. Energian varastointisovelluksille on kysyntää erityisesti tuuli- ja aurinkovoimaloiden yhteydessä, sillä niille on ominaista tuotannon laaja vaihtelu. (Hasnain 1998.)

Tuulivoiman oletetaan olevan avainasemassa tulevaisuuden ilmastoystävällisemmässä energiajärjestelmässä. Tuulivoimalla tuotettu energia on sähköä, joten tuulienergiaa ei itsessään voi siirtää lämpövarastoon. Tuulisähköä voidaan kuitenkin hyödyntää esimerkiksi lämpöenergian varastoinnissa käytettävien pumppujen energianlähteenä. Myös tuulisähkön muuttaminen lämmöksi lämpöpumppujen avulla on mahdollinen vaihtoehto. Pienessä mittakaavassa lämpöpumppuja hyödynnetään nykyään laajasti esim. omakotitalojen yhteydessä, mutta teollisen kokoluokan käytännön sovellukset ovat vielä melko harvassa. (Hedegaard et al. 2012.)

Aurinkoenergiaa on saatavilla vain päivisin, joten toimiva järjestelmä vaatii tehokkaan lämpövaraston, jotta energia voidaan käyttää yöaikaan. Aurinkolämpöä varastoidaan eniten tuntuvana lämpöenergiana. Nestepohjaisissa järjestelmissä vesi on edelleen yleisin

varastomateriaali, kun taas ilmapohjaisissa sovelluksissa käytetään paljon kivimateriaaleja. Viime vuosikymmeninä aurinkoenergiaa on kasvavassa määrin varastoitu myös latenttina lämpönä. Latentin lämpövaraston etuna on suurempi energiatiheys ja pienemmät lämpötilavaihtelut kuin tuntuvassa lämpövarastossa. Aurinkolämpöä on mahdollista varastoida myös tuntuvan ja latentin lämpöenergian yhdistelmänä. (Farid et al. 2004.)

Maailman suurimmat lämpöenergian kausivarastot on yleensä kytketty aurinkolämpöjärjestelmiin. Tästä esimerkkinä on vesitilavuudeltaan 200 000 m^3:n Vojensin lämpövarasto. Vantaan Energia suunnittelee maailman suurinta lämmön kausivarastoa. Laitoksen kapasiteetti on 90 GWh, joka vastaa keskikokoista suomalaista kaupunkia. Investointikustannuksiltaan lämpövarastot ovat melko edullisia (n. 1 €/kWh) verrattuna esim. akkuvarastoihin (jopa 100 €/kWh). (Vantaan Energia 2021.)

Tämän harjoitustyön tarkoituksena on selvittää eri lämmönvarastointitapojen positiivisia ja negatiivisia ominaisuuksia sekä määrittää eri menetelmiin parhaiten soveltuvia varastomateriaaleja. Materiaalien vertailussa otetaan huomioon aineiden fysikaaliset ominaisuudet, kustannukset sekä mahdolliset ympäristövaikutukset. Lisäksi työssä on tarkoitus esitellä varastointimenetelmille käytännön sovelluskohteita, joissa hyödynnetään sopivia materiaaleja.

2 VARASTOINTIMENETELMÄT JA YLEISIMMÄT MATERIAALIT

Lämpövarastojen toiminta perustuu monenlaisten varastomateriaalien käyttöön. Lämpöä voidaan varastoida joko materiaalin lämpötilan- tai faasimuutoksella tai kemiallisten reaktioiden avulla. Eri lämmönvarastointimenetelmiin soveltuvat termodynaamisilta ominaisuuksiltaan erilaiset materiaalit. (Dincer & Ezan, 2018.)

2.1 Tuntuva lämpöenergia

Tuntuvan lämpöenergian varastointi perustuu yleensä varastomateriaalin lämmitykseen. Lämmitysprosessi lisää käytetyn aineen tuntuvaa entalpiaa. Tuntuvan lämpöenergian varastoinnissa varastomateriaalin olomuoto ei muutu. Jos varastomateriaalin oletetaan olevan kokoon puristumatonta, voidaan lämpövarastoon varastoituva tai sieltä poistuva energiamäärä Q laskea yhtälöstä

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

jossa m on varastomateriaalin massa [kg], c_p sen ominaislämpökapasiteetti [J/kgK] ja ΔT prosessin aiheuttama lämpötilan muutos [K]. Siirtyvä energiamäärä on siis suoraan verrannollinen varastoaineen lämpötilanmuutokseen, joten lämpötilaerojen kasvaessa myös varastoituva energiamäärä lisääntyy. Täytyy kuitenkin huomioida, että lämpövaraston ja ympäristön välisen lämpötilaeron suureneminen kasvattaa lämpöhäviöitä. Hyvä eristys onkin tärkeä osa lämpövaraston tehokasta toimintaa. (Dincer & Ezan, 2018.)

Kun aineen olomuoto ei muutu, lämpövarasto voidaan pitää rakenteeltaan ja toiminnaltaan yksinkertaisena. Tuntuvan lämpöenergian varastointiin käytetyt materiaalit jaotellaan nesteisiin ja kiinteisiin aineisiin. Yleisesti käytettyjä aineita ovat mm. vesi ja monet kivimateriaalit. Dincer & Ezan (2018) mukaan tuntuvan lämpöenergian varastomateriaaleille tärkeitä ominaisuuksia ovat mm.

- hyvä lämmönjohtokyky
- korkea energiatiheys
- pitkäikäisyys

- myrkyttömyys ja
- alhainen hinta.

Taulukkoon 1 on koottu yleisimpien varastomateriaalien tiheyksiä ja ominaislämpökapasiteetteja. Taulukosta nähdään, että veden lämpökapasiteetti on verrattain korkea.

Taulukko 1. Tuntuvan lämpöenergian varastomateriaalien ominaisuuksia annetulla lämpötila-alueella. (Sharma et al. 2009.)

Aine	Tyyppi	Lämpötila-alue [°C]	Tiheys [kg/m^3]	Ominaislämpökapasiteetti [J/kgK]
Kallio	Kiinteä	20	2 560	879
Tiili	Kiinteä	20	1 600	840
Betoni	Kiinteä	20	1 900–2 300	880
Vesi (paineistamaton)	Neste	0–100	1 000	4190
Caloriea HT43	Öljy	12–260	867	2 200
Moottoriöljy	Öljy	<160	888	1 880
Etanoli	Orgaaninen neste	<78	790	2 400
Propanoli	Orgaaninen neste	<97	800	2 500
Butanoli	Orgaaninen neste	<118	809	2 400
Isopentanoli	Orgaaninen neste	<148	831	2 200
Oktaani	Orgaaninen neste	<126	704	2 400

2.1.1 Nesteet

Vettä käytetään sen monipuolisten ominaisuuksien vuoksi monissa tuntuvan lämpöenergian varastointisovelluksissa. Hasnain (1998) listaa veden tärkeimpiä vahvuuksia ja heikkouksia lämpövarastomateriaalina. Vesi soveltuu lämpövarastomateriaaliksi mm. seuraavien ominaisuuksien ansiosta:

- suuri ominaislämpökapasiteetti
- veteen on helppo siirtää lämpöenergiaa (useita eri tekniikoita)
- hyvä saatavuus
- kustannustehokkuus ja
- helppo siirrettävyys.

Veden heikkouksia lämmön varastoinnissa ovat:

- alhainen höyrystymislämpötila (100 °C)
- matala sulamispiste
- alhainen lämmönjohtavuus ja
- höyryn aiheuttama korroosio.

Vettä voidaan käyttää varastomateriaalina myös höyrystymispistettä kuumemmissa lämpötiloissa, mutta tällöin lämpövaraston yhteyteen tarvitaan kalliita paineenhallintajärjestelmiä. Matala sulamispiste hankaloittaa veden käyttöä lämpövarastona esimerkiksi kylmillä maantieteellisillä alueilla. Lämpövaraston kustannustehokkuus on heikko, kun ympäristön siirtyvät lämpöhäviöt ovat suuren lämpötilaeron vuoksi merkittäviä. (Hasnain 1998.)

Tuntuvan lämpöenergian varastointiin käytetään puhtaan veden lisäksi myös suolavettä sekä öljypohjaisia nesteitä. Yksi yleisimmin käytetyistä suolaliuoksista on natriumkloridi NaCl. Suolavesivarastoja käytetäänkin mm. auringon lämpöenergian varastointiin pienessä mittakaavassa esim. maatalouden tarpeisiin. Öljy- ja alkoholipohjaisia nesteitä käytetään suurten lämpötilojen sovelluksissa niiden korkeamman kiehumispisteen ansiosta. Veteen verrattuna niillä on kuitenkin pienempi ominaislämpökapasiteetti ja tiheys, jolloin vaaditaan energiamäärään suhteutettuna suurempi lämpövarasto. (Hasnain 1998.)

2.1.2 Kiinteät aineet

Kiinteistä aineista lämpövarastosovelluksissa hyödynnetään mm. kiveä, hiekkaa, maa-ainesta ja metalleja. Niitä voidaan hyödyntää laajalla lämpötila-alueella, koska niiden olomuoto pysyy samana sekä matalissa että korkeissa lämpötiloissa. Joissain sovelluksissa kiinteiden varastomateriaalien lämpötila saattaa kohota jopa 800 °C:een (Dincer & Ezan 2018). Lämpö voidaan varastoida kiinteisiin aineisiin, jos sovelluksessa ei ole mahdollista käyttää nestemäisiä aineita esim. veden höyrynpaineen vuoksi. (Tiskatine et al. 2017.)

Lämmönvarastointi kiinteisiin aineisiin on monimutkaisempaa kuin nesteisiin, sillä nesteiden sekoittuvuus helpottaa varastointia. Kivimateriaalit ovat kilpailukykyinen vaihtoehto tuntuvan lämpöenergian varastointiin. Kiviaineksesta koostuvassa lämpövarastossa

lämmönsiirto varastoon toteutetaan nesteen tai kaasun (esim. kuuma ilma) avulla. Kivet toimivat lämpövarastossa sekä lämmönsiirtopintana että varastointiaineena. (Tiskatine et al. 2017.)

Tiskatine et al. (2017) mukaan kiviaineksen etuja lämmönvarastoinnissa ovat

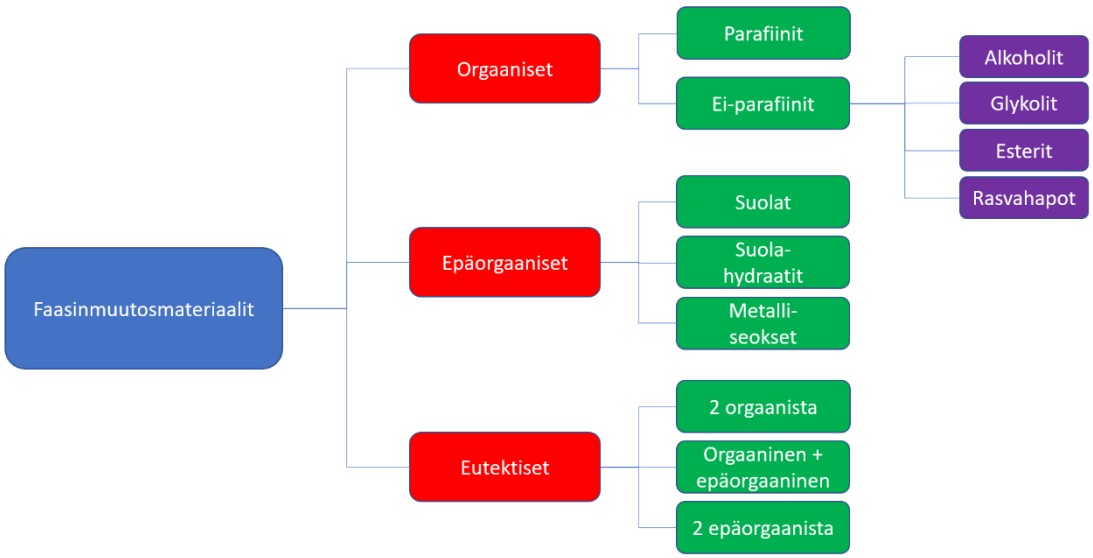
- hyvä saatavuus
- edullisuus
- terminen ja kemiallinen vakaus
- käytettävyys laajalla lämpötila-alueella
- myrkyttömyys ja heikko syttyvyys
- hyvä lämpökapasiteetti ja lämmönjohtavuus
- pieni lämpölaajenemiskerroin sekä
- hyvä mekaaninen kestävyys.

Myös metallien käyttö varastointimateriaalina on mahdollista, mutta melko harvinaista. Metallien korkea lämmönjohtavuus mahdollistaa nopean lämmönsiirron. Metallit pysyvät suurissakin lämpötiloissa kiinteässä olomuodossa, joten niiden varastointikapasiteetti suhteessa massaan on huomattavasti vettä suurempi. Materiaaleina metallit ovat kuitenkin melko kalliita ja painavia.

2.2 Latentti lämpöenergia

Latentin lämpöenergian varastointi perustuu varastointiaineen lähes vakiolämpötilassa tapahtuvaan faasimuutokseen, jossa sitoutuu tai varastoituu lämpöenergiaa. Latentin lämpöenergian varastoinnissa hyödynnetään yleensä kiinteä-neste-faasimuutosta. Neste-kaasufaasimuutoksen käyttö on harvinaisempaa, koska se vaatii paljon energiaa ja tekniset ratkaisut ovat monimutkaisempia. Kaasufaasin hallinnassa on huomioitava kaasun vaatima tila ja sen paine, jolloin vaaditaan suuria tilavuuksia ja paineenhallintajärjestelmiä. Latentin lämpöenergian varastoilla on yleensä suurempi energiatiheys kuin tuntuvalla lämpöenergialla, joten niiden käyttö on tietyissä sovelluksissa järkevää. Myös latentin ja tuntuvan lämpöenergian yhteiskäyttö on mahdollista, jolloin voidaan päästä alhaisempiin materiaalikustannuksiin. Latentin lämpöenergian varastointimateriaalit eli faasimuutosmateriaalit voidaan jakaa

kolmeen kategoriaan: orgaanisiin, epäorgaanisiin ja eutektisiin materiaaleihin. Faasimuutos-materiaalien jaottelu on esitetty kuvassa 2. Eutektiset materiaalit ovat yhdistelmiä kahdesta tai useammasta mahdollisimman alhaisen sulamispisteen yhdisteestä (Sharma et al. 2009).



Kuva 2. Yleisimmät faasimuutosmateriaalit.

Dincer & Ezan (2018) mukaan faasimuutosmateriaalien valintaan vaikuttavia tekijöitä ovat mm.

- tiheys
- ominaislämpökapasiteetti
- lämmönjohtavuus
- kemiallinen vakaus
- korroosioaste
- myrkyllisyys
- kustannustehokkuus ja
- käyttöikä.

2.2.1 Orgaaniset aineet

Orgaanisille materiaaleille on ominaista, ettei niiden latentti sulamislämpö heikkene faasimuutoksiin perustuvassa syklisessä käytössä. Niiden ominaislämpö ei esim. sulaessa muutu, sillä molekyylisidokset eivät katkea eikä uusia yhdisteitä synny. Ne siis käyttäytyvät faasimuutostilanteissa homogeenisten molekyyliseosten, kuten veden tavoin. Orgaaniset aineet soveltuvat hyvin latentin lämmön varastointiin, sillä niiden nukleaatiossa eli olomuodonmuutoksen ensimmäisessä vaiheessa tapahtuu hyvin vähän alijäähtymistä. (Sharma et al. 2009.)

Orgaaniset materiaalit jaotellaan parafiinisiin ja ei-parafiinisiin komponentteihin. Parafiinilla tarkoitetaan seosta, joka koostuu 12–38 hiiliatomia sisältävistä lineaarisista hiilivedyistä. Sharma et al. (2009) esittävät parafiinien etuja ja heikkouksia latentin lämmön varastoinnissa. Parafiinien käyttö lämpövarastoissa on kannattavaa mm. seuraavien ominaisuuksien ansiosta:

- turvallisuus
- ennustettavuus
- matala korroosioaste ja
- kemiallinen vakaus (<500 °C).

Parafiinien heikkoja ominaisuuksia ovat vastaavasti

- alhainen lämmönjohtavuus
- sopimattomuus esim. muovisiin säiliöihin
- syttyvyys ja
- kalleus.

Suuri osa faasimuutosmateriaaleista kuuluu ns. ei-parafiinisiin materiaaleihin. Ryhmään kuuluvat alkoholit, glykolit, esterit ja rasvahapot. Parafiinisista materiaaleista poiketen ei-parafiinisten materiaalien käyttöön vaikuttavat ominaisuudet eroavat suuresti toisistaan. Esimerkiksi myrkkypitoisuudessa on merkittäviä eroja eri aineiden välillä. Sharma et al. (2009) mukaan materiaaleja yhdistäviä piirteitä ovat

- korkea sulamislämpö
- alhainen syttymispiste

- heikko lämmönjohtavuus ja
- epästabiilius korkeissa lämpötiloissa.

2.2.2 Epäorgaaniset aineet

Epäorgaanisiin materiaaleihin kuuluvat mm. suolat ja suolahydraatit. Suolahydraatit ovat epäorgaanisia suoloja, joihin on kiteytynyt vettä. Kiinteä-neste-faasimuutos perustuu siis suolahydraatin vesikiteiden kuivumiseen ja kiteytymiseen. Sharma et al. (2009) mukaan suolahydraatit kuuluvat tärkeimpien faasimuutosmateriaalien joukkoon, koska niillä on monia lämmön varastointiin sopivia ominaisuuksia, kuten

- korkea ominaissulamislämpö
- korkea lämmönjohtavuus (suhteessa esim. parafiineihin) ja
- vähäinen tilavuuden muutos olomuodon muuttuessa.

Suolahydraattien haittapuolina ovat kuitenkin

- epäorgaanisten materiaalien korkea korroosioaste
- joidenkin yhdisteiden kalleus
- epätasainen sulaminen ja
- alijäähtyminen faasimuutoksessa.

Epäorgaanisiin lämpövarastomateriaaleihin kuuluvat myös erilaiset metalliseokset, mutta niitä hyödyntäviä käytännön sovelluksia on metallien suuren massan aiheuttamien teknisten haasteiden vuoksi melko vähän. Metalliseosten etu muihin faasimuutosmateriaaleihin verrattuna on erittäin korkea lämmönjohtavuus. Toisaalta korkeat sulamispisteet aiheuttavat haasteita faasimuutoksen toteuttamisessa. (Sharma et al. 2009.)

Yleisimpien faasimuutosmateriaalien ominaisuuksia esitellään taulukossa 2. Taulukosta voidaan havaita, että suolahydraatit ovat muihin aineisiin nähden edullisia. Ominaisuudet vaihtelevat kuitenkin aineryhmien sisällä suuresti, että jokaisen materiaalin ominaisuudet kannattaa selvittää erikseen. Esimerkiksi jotkin suolahydraatit saattavat olla melko kalliita.

Taulukko 2. Faasimuutosmateriaalien ominaisuuksia. (muk. Rathod & Banerjee 2013.)

	Parafiinit	Rasvahapot	Suolahydraatit	Metalliseokset	Eutektiset
Sulamispiste [°C]	-12–71	7,8–187	11–120	30–96	4–93
Sulamislämpö [kJ/kg]	190–260	130–250	100–200	25–90	100–230
Hinta	Kallis	2–3 kertaa parafiineja kalliimpi	Halpa	Kallis	Kallis

2.3 Termokemiallinen lämpöenergia

Termokemiallinen lämpövarasto on lupaava energian varastointitekniikka, jolla voidaan saavuttaa huomattavasti suurempi energiatiheys kuin tuntuvaa ja latentin lämpöenergiaa varastoivilla järjestelmillä. Lämpö on varastoituneena varastoaineen kemiallisissa sidoksissa. Termokemiallisen lämpövaraston varastotiheys voi olla jopa kymmenkertainen muihin menetelmiin verrattuna. Tämä mahdollistaa termokemiallisten lämpövarastojen rakentamisen muita varastoja selvästi kompaktimpaan kokoluokkaan, jolloin saattaa syntyä säästöjä esim. materiaalikustannuksissa. (Dincer & Ezan, 2018.)

Dincer & Ezan (2018) mukaan termokemiallisten aineiden muita merkittäviä etuja ovat

- korkea syklinen hyötysuhde (75–100 %)
- mahdollisuus pitkäaikaiseen varastointiin sekä
- vähäiset lämpöhäviöt, jotka johtuvat aineiden varastoinnista lähellä ympäristön lämpötilaa.

Termokemiallisen lämpöenergian varastointi perustuu palautuviin kemiallisiin reaktioihin. Reaktion aikana ympäristö ja reagoiva aine ovat lämpövuorovaikutuksessa keskenään. Lämpöenergian lataaminen ja purkaminen varastoon perustuu varastomateriaalin molekyylisidosten muodostumiseen ja hajoamiseen. Energiaa varastoitaessa on kyseessä endoterminen reaktio, jossa reagoivaan aineeseen sitoutuu lämpöä ympäristöstä. Varastoitu energia saadaan käyttöön eksotermisilla reaktioilla, joissa lämpöenergiaa vastaavasti vapautuu ympäristöön. Palautuvassa kiertokulussa eksotermisessa reaktiossa vapautuva lämpömäärä on sama kuin endotermisessa reaktiossa sitoutunut. (Dincer & Ezan, 2018.)

Termokemiallisten energiavarastojen materiaaleina käytetään mm. suolahydraatteja, kuten kalsiumkloridia $CaCl_2$ ja magnesiumsulfaattia $MgSO_4$ (Rammelberg et al. 2016.) Termokemiallista lämpövarastoa suunniteltaessa tulee valita sovelluskohtaisesti reaktioasteeseen ja -lämpötilaan sopiva materiaali. Termokemiallisten materiaalien ja reaktioiden tutkimustyö on jatkuvassa kasvussa, mutta käytännön sovelluksia on vielä melko vähän. (Dincer & Ezan, 2018.)

Kemiallisessa reaktiossa sitoutuva tai vapautuva lämpömäärä Q_c voidaan laskea yhtälöstä 2. (Dincer & Ezan, 2018.)

$$Q_c = n\Delta H_r \tag{2}$$

jossa n on reagoivan aineen ainemäärä [mol] ja ΔH_r käytetyn reaktion reaktioentalpia [J/mol].

Lämpövaraston kemiallisen reaktion toinen osapuoli on aina kaasufaasissa. Toisena reagenssina voi toimia joko kaasu, neste tai kiinteä aine. (Dincer & Ezan, 2018.) Alla esitetään esimerkkireaktio kaikista vaihtoehdoista.

Kaasu-kaasu:

$$2NH_3(g) \leftrightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$$

Neste-kaasu:

$$(CH_3)_2CHOH(l) \leftrightarrow (CH_3)_2CO(g) + H_2(g)$$

Kiinteä-kaasu:

$$PbCO_3(g) \leftrightarrow PBO(s) + CO_2(g)$$

3 MATERIAALIEN VERTAILU

Koska lämpöenergian varastointitapoja on useita, myös varastointiin käytettäviltä materiaaleilta vaaditaan erilaisia ominaisuuksia. Kaikille lämmönsiirtomateriaaleille yhteisiä hyviä piirteitä ovat mm.

- korkea energiatiheys
- pitkäikäisyys
- myrkyttömyys
- kemiallinen vakaus
- matala korroosioaste
- hyvä saatavuus ja
- alhainen hinta. (Dincer & Ezan, 2018.)

Taulukossa 3 vertaillaan eri lämmönvarastointimenetelmien ominaisuuksia. Suuret vaihteluvälit johtuvat käytettyjen materiaalien välisistä eroista. Taulukosta nähdään, että tuntuvassa lämpövarastossa on mahdollista saavuttaa suurin lämpöteho. Termokemiallisen lämpövaraston etuina ovat vastaavasti hyötysuhde ja energiatiheys. Tuntuva lämpöenergia on tuotettuun energiamäärään suhteutettuna halvinta.

Taulukko 3. Lämmönvarastointitapojen vertailu. (muk. Gallo et al. 2016)

	Lämpöteho [MW]	Energiatiheys [Wh/kg]	Hyötysuhde [%]	Varastointiaika	Kustannukset [$/kW]	[$/kWh]
Tuntuva	0,001–10	10–50	50–90	päivä–kuukausi	3 400–4 500	0,1–10
Latentti	0,001–1	50–150	75–90	tunti–päivä	6 000–15 000	10–50
Termokemiallinen	0,01–1	120–250	75–100	tunti–kuukausi	1 000–3 000	8–100

3.1 Termodynaamiset ominaisuudet

Lämpöenergian varastointikapasiteetin perusteella termokemiallinen varasto on paras vaihtoehto lämmön varastointiin. Tuntuvan lämpövaraston energiatiheys on vastaavasti selvästi matalin. Heikosta varastointikapasiteetista johtuen tuntuvan lämmön varastot ovatkin usein kooltaan huomattavasti muita varastotyyppejä suurempia. Latenteilla lämpövarastoilla on parempi energiatiheys, mutta ongelmaksi muodostuu usein materiaalien heikko lämmönjohtavuus. Termokemiallisen lämpövaraston soveltamista käytännössä rajoittavat mm.

- kemiallisiin reaktioihin tarvittavat monimutkaiset reaktorit
- lyhyt kestoikä ja
- huono kemiallinen vakaus. (Tian & Zhao 2013.)

Kiinteillä tuntuvan lämpöenergian varastomateriaaleilla on yleensä hyvä lämmönjohtavuus, joillakin metalliseoksilla (esim. valuteräs) jopa 40 W/mK. Käytännössä ainoana heikkoutena on jo aiemmin mainittu melko matala lämpökapasiteetti. Nestemäisistä materiaaleista öljyillä on poikkeuksellisen suuri höyrynpaine, joka aiheuttaa turvallisuusriskin ja vaatii ilmatiiviin järjestelmän. Nestemäisellä natriumilla on todella korkea lämmönjohtokyky (71 W/mK). Natrium on kuitenkin kemiallisesti todella epävakaa, minkä vuoksi tarvitaan kalliita turvajärjestelyjä. Sulia suoloja pidetään ihanteellisina varastomateriaaleina, sillä niillä on

- hyvä kemiallinen vakaus korkeissa lämpötiloissa
- matala höyrynpaine
- matala viskositeetti
- korkea lämmönjohtavuus
- syttymättömyys ja myrkyttömyys. (Tian & Zhao 2013.)

Latentin lämpövaraston varastointitiheys on selvästi suurempi kuin tuntuvalla lämmöllä. Tämä johtuu varastoaineiden faasimuutosentalpioista, jotka ovat yleensä jopa 100–200-kertaisia verrattuna lämpötilanvaihtelun aiheuttamaan entalpianmuutokseen. Latentissa lämpövarastossa ei myöskään tapahdu suuria lämpötilan heilahteluja, vaan prosessi voi toimia lähes isotermisesti. Latentin lämpövaraston käyttö on siis järkevää sovelluksissa, jonka täytyy toimia tietyllä, kapealla lämpötila-alueella. (Tian & Zhao 2013.)

Termokemiallisen lämpövaraston materiaaleina voidaan käyttää sekä orgaanisia että epäorgaanisia aineita. Käytettävän materiaalin täytyy pystyä palautuvaan kemialliseen reaktioon, jossa vapautuu tai sitoutuu paljon lämpöä. Toimiva termokemiallinen lämpövarasto vaatii

- loistavan kemiallisen palautuvuuden
- suuren kemiallisen entalpianmuutoksen ja
- yksinkertaiset reaktio-olosuhteet. (Tian & Zhao 2013.)

3.2 Kustannukset

Yksi suurimmista tuntuvan lämpövaraston eduista on sen kustannustehokkuus. Se on lämpöenergian varastointitavoista kehitetyin ja markkinoilla onkin tarjolla runsaasti edullisia materiaaleja. Sekä kiinteiden että nestemäisten materiaalien hinnat sijoittuvat välille 0,05–5,00 US$/kg. Taulukkoon 4 on listattu joidenkin tuntuvan lämpöenergian varastomateriaalien hintoja. Suurinta osaa taulukossa esitetyistä aineista käytetään tuntuvan lämmön varastointiin. (Tian & Zhao 2013.)

Taulukko 4. Lämpövarastomateriaalien hintoja suhteutettuna sekä massaan että varastoitavaan lämpömäärään. (muk. Tian & Zhao 2013.)

Varastomateriaali	Hinta	
	US$/kg	US$/kWh
Hiekkakivimineraalit	0,15	4,2
Vahvistettu betoni	0,05	1,0
Valurauta	1,00	32,0
Natriumkloridi	0,15	1,5
Valuteräs	5,00	60,0
Mineraaliöljy	0,30	4,2
Synteettinen öljy	3,00	43,0
Silikoniöljy	5,00	80,0
Nitriittisuolat	1,00	12,0
Nestemäinen natrium	2,00	21,0
Nitraattisuolat	0,50	3,7
Karbonaattisuolat	2,40	11,0

Hintaero on valtava verrattuna esim. latentin lämmön varastoinnissa käytettyihin materiaaleihin, jotka ovat varastomateriaaleista kalleimpia hintojen vaihdellessa yleensä välillä 4,28–334,00 US$/kg. Taulukosta 2 nähdään, että suolahydraatit ovat muihin faasimuutosmateriaaleihin verrattuna melko halpoja ja voivat siis olla kilohinnaltaan alle 10 dollaria. Vastaavasti esim. suuri osa metalleista ja metalliseoksista on kalliita. Termokemiallisten lämpövarastomateriaalien hinnat ovat tuntuvan ja latentin lämmön materiaalien välimaastossa (Tian & Zhao 2013.) Materiaalikustannusten lisäksi lämpövarastojärjestelmään voi varastotyypistä riippuen aiheutua kuluja myös mm.

- lämpövarastoalueen ja lämmönvaihtimen hankinnasta
- varaston rakentamisesta/valmistelusta (maan muokkaus ym.) ja
- käytönaikaisista kustannuksista (esim. sähkönkulutus).

3.3 Ympäristövaikutukset

Lämpövarastomateriaalien välillä on suuria eroja ympäristövaikutuksissa. Esimerkiksi veden käyttäminen varastoaineena on hyvin ekologista, sillä sitä on runsaasti saatavilla eikä sitä tarvitse valmistaa. Muista nestemäisistä materiaaleista esim. öljypohjaisten nesteiden ympäristövaikutukset ovat merkittävät, sillä öljyn jalostukseen kuluu paljon energiaa. Kiinteistä materiaaleista esim. betonin ja metalliseosten valmistusprosessit sekä kuluttavat runsaasti energiaa että aiheuttavat ilmastopäästöjä (Dincer & Ezan, 2018.)

Taulukossa 5 on esitettynä lämpövarastoissa käytettävien kiinteiden aineiden valmistuspäästöjä suhteutettuna sekä massaan että tilavuuteen. Kannattaa huomioida, että päästökerrointen yksiköt eroavat toisistaan. Tilavuuskohtaiset päästöt on ilmoitettu taulukon selventämiseksi kilogrammoina. Taulukon 5 materiaaleista suurinta osaa käytetään tuntuvan lämmön varastointiin, mutta esimerkiksi metalleihin voidaan varastoida myös latenttia lämpöä.

Taulukko 5. Kiinteiden lämpövarastomateriaalien valmistuksesta aiheutuvat päästöt. (muk. Ruuska 2013.)

Materiaali	Lisätieto	Valmistus-paikka	Tiheys [kg/m^3]	Valmistuspäästöt [g_{CO2e}/kg]	[kg_{CO2e}/m^3]
Betoni	Ilmastettu harkko	Eurooppa	433	442	191
Betoni	Vahvistettu, ilmastettu harkko	Eurooppa	433	511	221
Alumiini	Levy	Eurooppa	2 700	2 980	8046
Keraaminen tiili		Suomi	1 350–1 650	613	828–1 011
Ruostumaton teräs	Kylmävalssattu		7 750–8 050	3 778	29 280–30 413
Kupari	Levy	Eurooppa	8 960	973	8718
Kivimurske		Eurooppa	1 400	14	20
Sora		Eurooppa	1 700	3	5
Kevytbetoni	Harkko	Eurooppa	500–1 600	240	120–384
Kierrätysbetoni		Eurooppa	2 400	121	290
Hiekka		Eurooppa	1 500	2	3

Taulukosta 5 havaitaan, että metallien ja metalliseosten päästöt ovat suuremmat kuin muilla kiinteillä aineilla. Kivimateriaalien, kuten soran ja hiekan ilmastovaikutukset verrattuna esim. betoniin ja metalleihin ovat hyvin vähäiset. Tämä johtuu mm. siitä, ettei kiviaineksen valmistukseen tarvita monimutkaisia, paljon energiaa vaativia jalostusketjuja. Eri betonivaihtoehtojen tilavuuskohtaiset päästöt ovat keskenään samaa suuruusluokkaa. (Ruuska 2013.)

Ns. luonnollisten lämpövarastojen, kuten kallion tai maaperän hyödyntäminen on ympäristöystävällistä, kun lämmön varastointiin ei tarvita ylimääräisiä materiaaleja. Maanalaisista lämpövarastoita vähiten ympäristövaikutuksia syntyy tekniikoista, joissa hyödynnetään keinotekoisten vesisäiliöiden sijaan luonnollisia pohjavesivarantoja (esim. ATES).

Materiaalien valmistuksesta aiheutuvien ympäristövaikutusten lisäksi täytyy huomioida myös lämpövaraston toiminnan aikaiset seuraukset ympäristölle. Esimerkiksi kemiallisesti epävakaat varastomateriaalit voivat aiheuttaa turvallisuusriskin sekä ihmisille että ympäristölle. (Tian & Zhao 2013.)

4 MATERIAALIT KÄYTÄNNÖN SOVELLUKSISSA

Lämmönvarastointitekniikat ja lämpövarastomateriaalit eroavat suuresti toisistaan. Jotkin materiaalit soveltuvat tiettyihin sovelluksiin toisia paremmin. Tässä luvussa käydään läpi esimerkkejä eri varastotyyppejä hyödyntävistä käytännön lämpövarastosovelluksista. Maanalaisiin lämpövarastoihin varastoidaan yleensä tuntuvaa lämpöenergiaa, latenttia lämpöä hyödynnetään kasvihuoneiden yhteydessä ja termokemiallisen varastoinnin mahdollisuuksia tutkitaan kotitalouksien energian varastoinnissa.

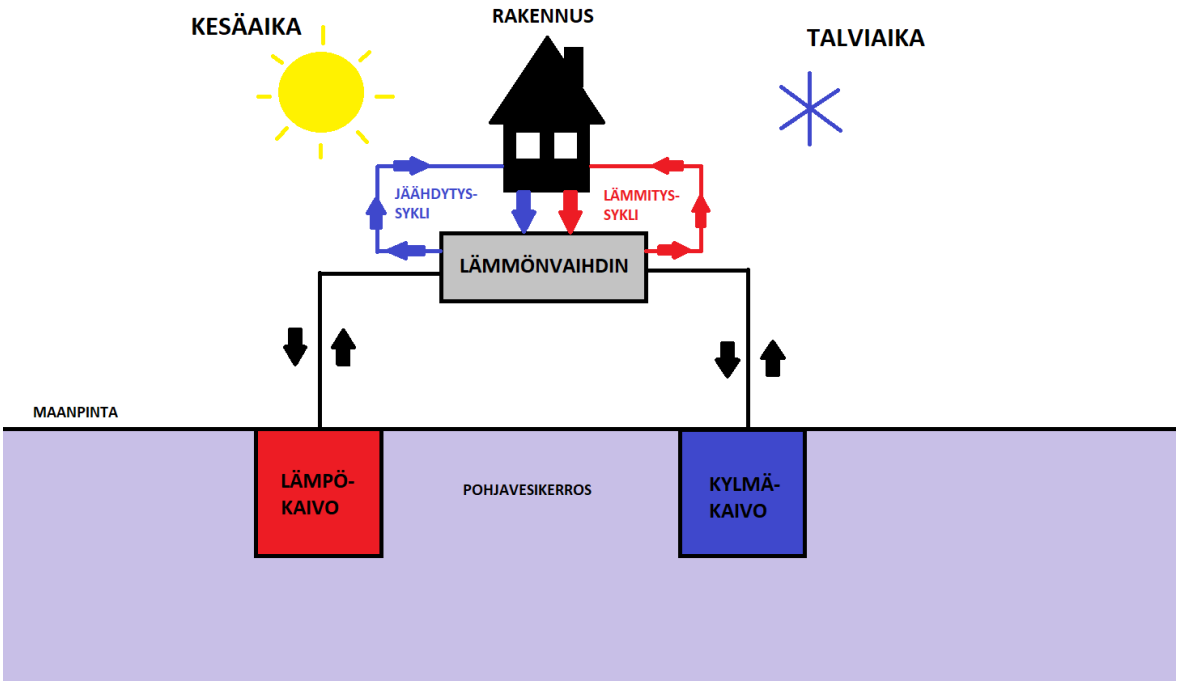
4.1 Maanalaiset lämpövarastot

Kausittaisella lämpöenergian varastoinnilla tarkoitetaan järjestelmää, jossa lämpiminä vuodenaikoina varastoidaan lämpöenergiaa ja vastaavasti kylminä vuodenaikoina sitä otetaan varastosta käyttöön. Pitkäkestoisesta varastointiajasta johtuen lämpövarastolta vaaditaan suurta tilavuutta, minkä vuoksi varasto sijoitetaan usein lähelle maanpintaa tai sen alle. Maanalaisten lämpövarastojen eli ns. UTES-järjestelmien (*Underground Thermal Energy Storage*) varastomateriaalina käytetään yleensä vettä. Esimerkkejä maanalaisista lämpövarastojärjestelmistä ovat:

- Pohjavesilämpövarasto (*Aquifer TES*)
- Porausreikälämpövarasto (*Borehole TES*)
- Luolalämpövarasto (*Cavern TES*)
- Onkalolämpövarasto (*Pit Storage*)
- Vesisäiliövarasto (*Water Tank*) (Novo et al. 2010.)

Alueelliset pohjavesivarannot sisältävät usein miljoonia kuutiometrejä makeaa vettä. Suuren vesimäärän ansiosta maaperässä on valtava lämpövarastokapasiteetti. Pohjavesilämpövarasto (ATES) käyttää maaperän kylläistä ja läpäisevää kerrosta lämpöenergianvarastona. Yksinkertaistettuna varasto koostuu vain kahdesta kaivosta sekä veden kierrätysjärjestelmästä, joka lataa tai purkaa varaston lämpöenergiaa tarpeen mukaan. (Dincer & Ezan 2018). Esimerkiksi kesällä aurinkokeräimellä hankittu lämpöenergia voidaan varastoida lämpökaivoon ja hyödyntää rakennuksen lämmitykseen kylminä vuodenaikoina. Samoin talvella rakennuksen kylmät paluuvedet voidaan varastoida järjestelmän kylmäkaivoon ja käyttää kesäaikana jäähdytykseen. Kuva 3 esittää yksinkertaisen ATES-lämpövaraston toimintaa.

Taulukossa 6 esitetään maanalaisen lämpövaraston mahdollisia energianlähteitä, käyttökohteita ja varastomateriaaleja.



Kuva 3. Esimerkki pohjavesilämpövaraston toiminnasta.

Taulukko 6. Maanalaisten lämpövarastojen lämmönlähteitä, käyttökohteita ja varastomateriaaleja. (muk. Dincer & Rosen 2011.)

ENERGIANLÄHTEET	KÄYTTÖKOHTEET	MATERIAALIT
Uusiutuvat	**Sisätilojen lämmitys**	**Nesteet**
Aurinkoenergia	Kaukolämpö	Vesi
Maalämpö	Suuret rakennukset	Suolaliuokset
Hukkalämpö	**Teollinen lämmitys**	Öljypohjaiset nesteet
Sähkön ja lämmön yhteistuotanto	Kausiluonteiset prosessit	**Kiinteät**
Teollisuuden hukkalämpö	Elintarvikkeiden kuivatus	Kallio
Jätteenpoltto	Monipuoliset lämmöntarpeet	Sora
Kuormantasaus	**Maatalous**	Hiekka
Kaukolämpöjärjestelmissä	Kasvihuoneiden lämmitys	Multa
	Viljan kuivatus	**Yhdistelmät**
	Vesiviljely	Sora–vesi
	Jään ja lumen sulatus	
	Tiet	
	Lentokentät	
	Urheilualueet	

Porausreikälämpövarastoissa (BTES) on syvälle maanpinnan alapuolelle asennettuja lämmönvaihtimia, joiden tehtävänä on varmistaa lämpöenergian siirtyminen maaperään ja sieltä pois. BTES-järjestelmissä maaperä toimii lämpövarastona, jolloin varastomateriaalina käytetään esim. savea, hiekkaa tai kalliota. Monissa sovelluksissa porausreikälämpövarastoihin varastoidaan aurinkoenergialla kesäaikaan tuotettua lämpöä, joka käytetään myöhemmin talojen ja toimistojen lämmitykseen. Maaperän lämmönvaihtimia hyödynnetään usein yhteiskäytössä maalämpöpumppujen kanssa. (Novo et al. 2010.)

Luolalämpövarastot (CTES) hyödyntävät pintamaan alapuolelle syntyneitä laajoja vesivarantoja lämmön varastointiin. Tekniikka on kuitenkin vasta suunnittelu- ja periaatetasolla. CTES-järjestelmä on teknisesti toteutettavissa, mutta käytännön sovelluksia rajoittavat korkeat investointikustannukset. (Novo et al. 2010.)

Vesisäiliö- ja onkalolämpövarastot ovat keinotekoisia pohjavesivarantoja. Ne ovat käytännössä maan alle rakennettuja vesisäiliöitä, joita käytetään lämpöenergian varastointiin. Lämpövarastot sijoitetaan usein lähelle maanpintaa kaivauskustannusten pienentämiseksi, joten säiliöt täytyy eristää sekä päältä että sivuilta. Toisaalta varastoalueen maanperän vesigeologiset olosuhteet eivät vaikuta lämmönvarastointiin yhtä suuresti kuin luonnollisia vesivarastoja hyödyntävissä sovelluksissa. (Novo et al. 2010.)

Maanalaisten lämpövarastojärjestelmien selkeänä etuna ovat varastomateriaaleista aiheutuvat matalat kustannukset. Luonnollisten vesivarojen ja maaperän hyödyntäminen lämpövarastona on kustannustehokasta. Aiheutuneista kuluista suuri osa syntyykin maan muokkaamisesta (rakennetut lämpövarastot) sekä energian siirrosta, jos käyttökohde on kaukana lämpövarastosta.

Sora–vesilämpövarasto ei vaadi kehysrakenteita ja on siten kustannustehokkaampi tapa varastoida lämpöenergiaa maan alle kuin pelkkään veteen perustuvat sovellukset. Toisaalta soran ja veden sekoituksella on pelkkää vettä matalampi lämpökapasiteetti, joten saman energiamäärän varastointi vaatii sora–vesivarastolta jopa kaksinkertaisen tilavuuden. Taulukossa 7 vertaillaan maanalaisia lämmönvarastointitapoja. (Novo et al. 2010.)

Taulukko 7. Maanalaisten lämmönvarastointitapojen vertailu. (Novo et al. 2010.)

Varastointitapa	Kuuma vesi	Sora–vesi	Kanava	Pohjavesivarasto
Varastomateriaali	Vesi	Sora–vesi	Maaperä (multa/kallio)	Maaperä (hiekka/sora–vesi)
Lämpökapasiteetti [kWh/m^3]	60–80	30–50	15–30	30–40
Suhteellinen varastotilavuus [m^3]	1	1,3–2	3–5	2–3
Syvyys maanpinnasta [m]	5–15	5–15	30–100	20–50

4.2 Latentti kasvihuonelämpövarasto

Latentin lämpöenergian varastoja voidaan hyödyntää kasvihuoneissa lämmitykseen sekä kypsytys- ja kuivatusprosesseihin. Aiheesta on tehty useita tutkimuksia. Yksi vaihtoehto on käyttää kahta erillistä varastoyksikköä, joista toinen on sijoitettuna rakennuksen sisä- ja toinen ulkopuolelle. Sisäinen yksikkö varastoi energiaa päiväsaikaan kasvihuoneen ulkoreunojen lämpimästä ilmasta. Järjestelmän toiminta perustuu puhaltimiin, jotka ohjaavat ilmavirran kulkemaan lämpövaraston läpi. Yöaikaan ilmavirtauksen suunta käännetään, jolloin varasto vapauttaa lämpöenergiaa lämmittäen viileämpää yöilmaa. (Sharma et al. 2009.)

Pienten testiprosessien lisäksi tekniikkaa on integroitu myös suuremman mittaluokan sovelluksiin. Esimerkiksi Ranskassa on kokeiltu latenttia lämpövarastoa hyödyntävää ruusunkasvatusta 500 m^2:n kasvihuoneessa. Tässä tapauksessa kierrätysilma johdettiin maanalaisten lämmönvaihtimien läpi. Faasimuutosmateriaalit voidaan sijoittaa myös kasvihuoneen sisäisiin telineisiin, jolloin lämpö varastoituu suoraan auringon säteilyenergiasta. Myös tässä tapauksessa ilmaa voidaan kierrättää keinotekoisesti lämmönsiirron tehostamiseksi. (Sharma et al. 2009.)

Lämpövarastosovelluksissa käytetään usein faasimuutosmateriaalina jotain parafiinia, kuten parafiinivahaa. Parafiineja suositaan matalan lämpötilan sovelluksissa mm. niiden kemiallisen vakauden vuoksi. Useissa tutkimuksissa on havaittu, että faasimuutosmateriaaleja hyödyntävillä järjestelmillä voidaan saavuttaa selvästi suurempi varastokapasiteetti ja energiatiheys kuin esim. kivi- tai vesipohjaisilla tuntuvan lämmön varastoilla. Joissakin sovelluksissa on havaittu jopa 30 %:n energiansäästö perinteiseen kasvihuonejärjestelmään verrattuna.

Tekniikoissa on kuitenkin vielä myös kehityskohteita, sillä tulosten perusteella jopa 50 % faasimuutosmateriaalien varastointipotentiaalista jää sovelluksissa hyödyntämättä. (Sharma et al. 2009.)

4.3 Kotitalouksien termokemiallinen lämpövarasto

Termokemiallisen lämpöenergian varastoinnin mahdollisuuksia tutkitaan jatkuvasti, mutta käytännössä tekniikkaa hyödynnetään tällä hetkellä hyvin vähän (Dincer & Ezan, 2018.) Termokemiallisilla varastoilla uskotaan olevan tulevaisuudessa suuri rooli etenkin pidempiaikaisen lämmönvarastoinnin sovelluksissa. Jotta tekniikka voidaan hyödyntää yksittäisten kotitalouksien energian varastoimiseen, kemiallisten reaktioiden olisi tärkeää tapahtua alhaisella lämpötila-alueella (< 120 °C). Termokemiallisen lämpövaraston lataaminen perustuu dehydraatioon eli veden poistamiseen varastomateriaalista. Energian purkaminen varastosta tapahtuu vastaavasti hydraatiolla eli veden lisäämisellä. (Rammelberg et al. 2016.)

Erityisesti suolahydraattien, kuten magnesium- ja kalsiumkloridien $MgCl_2$ ja $CaCl_2$ soveltuvuutta tähän käyttötarkoitukseen on tutkittu, sillä ne reagoivat suhteellisen matalissa lämpötiloissa. Jatkuvaan energian latautumiseen ja purkautumiseen perustuvan prosessin vakaus oli kuitenkin näillä materiaaleilla heikko. Vakautta pystyttiin kuitenkin parantamaan kontrolloimalla purkautumisaikaa. Tämä toteutettiin estämällä reagoivan aineen liiallinen hydraatio veden määrää säätelemällä. (Rammelberg et al. 2016.)

Edellä mainittujen suolahydraattien yhdistelmillä saavutettiin huomattavia parannuksia prosessin vakauteen sekä massa- ja entalpiatasapainoihin. Lisäksi havaittiin, että kaikilla testatuilla materiaaleilla reaktioiden palautuvuus parani, jos höyrynpaine pidettiin 21 millibaarissa. (Rammelberg et al. 2016.)

5 YHTEENVETO

Tämän kandidaatintyön tavoitteena oli selvittää tärkeimmät lämmönvarastointimenetelmät ja niihin parhaiten soveltuvat materiaalit sekä esitellä käytännön sovelluksia, joissa materiaaleja käytetään. Työssä käytiin läpi eri tekniikoiden ominaispiirteitä sekä niiden etuja ja heikkouksia lämpöenergian varastoinnissa. Lämpövarastomateriaalien vertailussa painotettiin aineiden termodynaamisia ja fysikaalisia ominaisuuksia, mutta myös kustannukset ja ympäristövaikutukset otettiin huomioon.

Varastotyypeistä tuntuvan lämpöenergian varastot ovat selvästi tutkituimpia ja sovelletuimpia. Pitkälle kehittyneiden tekniikoiden vuoksi tarjolla on paljon edullisia materiaaleja, joiden ansiosta varastointi tuntuvana lämpönä on muita menetelmiä halvempaa. Tuntuvien lämpövarastojen etuna on myös mahdollisuus saavuttaa suuri lämpöteho. Latenteilla lämpövarastoilla on parempi energiatiheys kuin tuntuvilla, mutta niiden heikkoutena on materiaalien alhainen lämmönjohtavuus. Latentin lämpövaraston käyttö on kannattavaa sovelluksissa, jotka eivät salli suuria lämpötilanmuutoksia. Varastointikapasiteetin, energiatiheyden ja hyötysuhteen perusteella termokemiallinen lämpövarasto on lämmönvarastointitavoista paras. Käytännön sovelluksia rajoittavat kuitenkin mm. monimutkaiset reaktorit ja heikko kemiallinen vakaus.

Tuntuvan lämpöenergian varastomateriaaleja ovat mm. vesi, öljypohjaiset nesteet, kivimateriaalit ja metallit. Latentin lämmön varastointiin käytetään mm. suolahydraatteja, parafiineja ja metalliseoksia. Suolahydraatit, kuten magnesiumkloridi $MgCl_2$ toimivat myös termokemiallisina varastomateriaaleina. Vesi on termodynaamisilta ominaisuuksiltaan yksi parhaista varastomateriaaleista matalissa lämpötiloissa. Metallien etuna on mm. korkealämmönjohtavuus, mutta niitä käytetään vain vähän varastomateriaaleina niiden kalleuden ja suuren tiheyden vuoksi. Vesi ja kivimateriaalit ovat halpoja, ekologisia ja helposti saatavilla olevia varastoaineita. Korkean jalostusasteen materiaalien, kuten metalliseosten ja öljyjen valmistuksesta aiheutuvat ilmastovaikutukset ovat vastaavasti merkittäviä.

LÄHTEET

Dincer, I. & Ezan, M. A. 2018. Heat Storage: A Unique Solution For Energy Systems. Cham: Springer International Publishing AG.

Dincer, I., & Rosen, M. 2011. Thermal energy storage: Systems and applications. 2. painos. Hoboken: Wiley.

Farid, M. M. et al. 2004. A review on phase change energy storage: Materials and applications. Energy Conversion and Management, Vol. 45, s. 1597–1615.

Gallo, A. B. et al. 2016. Energy storage in the energy transition context: A technology review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 65, s. 800–822.

Gvozdenac, D. et al. 2017. High efficiency cogeneration: CHP and non-CHP energy. Energy, Vol. 135, s. 269–278.

Hasnain S.M. 1998. Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques. Energy Conversion and Management, Vol. 39, No. 11, s. 1127–1138.

Hedegaard, K. et al. 2012 Wind power integration using individual heat pumps - Analysis of different heat storage options. Energy, Vol. 47, s. 284–293.

International Energy Agency. 2020. World Energy Balances: Overview. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 29.8.2021]. Saatavilla: https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview/world

Novo, A. V. et al. 2010. Review of seasonal heat storage in large basins: Water tanks and gravel-water pits. Applied Energy, Vol. 87, s. 390–397.

Rammelberg, H. U. et al. 2016. Thermochemical heat storage materials – Performance of mixed salt hydrates. Solar Energy, Vol. 136, s. 571–589.

Rathod, M. K. & Banerjee, J. 2013. Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 18, s. 246–258.

Ruuska, A. 2013. Carbon footprint for building products: ECO2 data for materials and products with the focus on wooden building products. Teknologian tutkimuskeskus VTT oy.

Sharma, A. et al. 2009. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 13, s. 318–345.

Tian, Y. & Zhao, C. Y. 2013. A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications. Applied Energy, Vol. 104, s. 538–553.

Tiskatine, R. et al. 2017. Suitability and characteristics of rocks for sensible heat storage in CSP plants. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 169, s. 245–257.

UNFCCC Conference of the Parties. 2015. Adoption of the Paris Agreement. Proposal by the President.

Vantaan Energia. 2021. Lämpövaraston rooli osana kehittyvää kaukolämpöjärjestelmää. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 29.8.2021]. Saatavilla: https://www.vantaanenergia.fi/lampovaraston-rooli-osana-kehittyvaa-kaukolampoa/