



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

VETYKAASUN VARASTOINNIN ONGELMAT

Matias Nikupeteri

PROSESSITEKNIIKAN TUTKINTO-OHJELMA

Diplomityö

Huhtikuu 2024

TIIVISTELMÄ

Vetykaasun varastoinnin ongelmat

Matias Nikupeteri

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Diplomityö 2024, **61 s. + liite**

Työn ohjaaja yliopistolla: Yliopistotutkija Istvan Selek

Diplomityössä tutkittiin vetykaasun varastointiin liittyviä ongelmia. Ongelmien selvitys tapahtui kirjallisuuskatsauksen avulla. Vedyn varastointiin korkeassa paineessa liittyvät materiaalikohtaiset ongelmat sekä ilmiökohtaiset ongelmat, jotka liittyvät mm. lämpötilaan ja paineeseen. Varastointisysteemi muodostuu useasta eri komponentista. Jotta vedyn varastoiminen olisi turvallista, on varastosysteemiä pystyttävä operoimaan asetettujen rajoitusten sisällä vaihtelevissa olosuhteissa. Varastointiprosessin ymmärtämiseksi luotiin malli, joka sisälsi tämän diplomityön kannalta tärkeät komponentit. Luodun mallin avulla tutkittiin varastosysteemin tilamuuttujien dynaamista käyttäytymistä simulaatioiden avulla. Simulaatioiden pohjalta tehtiin johtopäätöksiä ja suosituksia turvallisemman varastointiprosessin saavuttamiseksi sekä myös varastoprosessin ymmärryksen lisäämiseksi.

Simulaatiotulosten perusteella tunnistettiin varastointiprosessin operoinnin kannalta merkityksellisiä asioita sekä voitiin tehdä johtopäätöksiä sekä parantaa tietämystä prosessista. Vedyn varastointi vaatii perinpohjaista suunnittelua. Entropian hallinta varastosysteemissä on ensiarvoisen tärkeää ja entropiaerot voivat sysätä varastosäiliön pois operointialueelta. Jotta vetysäiliötä voidaan operoida turvarajojen sisällä on varastosysteemiin integroitava lämmönvaihdin. Lämmönvaihtimen avulla voidaan hallita varastosäiliön entropiaa ja samalla lämpötilaa. Myös ennen säiliötä olevaan venttiiliin liittyvä Joule-Thomsonin ilmiö ja siinä vetykaasun generoima entropia on otettava huomioon, kun paine-ero venttiiliin sisään- ja ulostulossa kasvaa.

Asiasanat: Vetykaasu, Korkea paine, Varastoinnin ongelmat, Mallinnus

ABSTRACT

Problems of the high-pressure hydrogen gas storage

Matias Nikupeteri

University of Oulu, Degree Programme of Process Engineering

Master's thesis 2024, 61 pp. + Appendix

Supervisor at the university: Senior researcher Istvan Selek

Storing hydrogen gas in high pressure presents many problems. These problems include material related issues and hydrogen handling related issues. The overall storage system contains many different components, which have to be taken into account. The safe and reliable operation of the hydrogen storage system means that the safety limits must not be violated. In this thesis the problems of the high pressure hydrogen storage were investigated by literature review based on the available material related to the subject. After the literature review model of the storage system was built to gain further understanding of the vessel charging process. Then simulations were carried out with the model to observe different dynamical behaviour related to the state variables. Based on the simulation results conclusions and recommendations were made to improve safety of the storage system and also to add further knowledge about the subject.

With the simulations important things related to the vessel loading was identified and more knowledge about the process was added. The safe and reliable operation of the storage tank includes controlling the entropy of the storage system. With heat exchanger it is possible to control the temperature of the hydrogen gas and by controlling the temperature you control the entropy also. The importance of the entropy generation in Joule- Thomson phenomena was also discussed.

Keywords: Hydrogen gas, High pressure, Problems of storage, Modeling

ALKUSANAT

Tein diplomityönä Oulun yliopistolle syyskuun 2023 ja huhtikuun 2024 välisenä aikana. Työn aiheena oli vedyn varastoinnin ongelmat ja työssä pääsin perehtymään vedyn käytön mukanaan tuomiin haasteisiin sekä soveltamaan aikaisempaa oppimaani. Työn sisällön rajaaminen loi aluksi haasteita. Työ alkoi niin sanotusti puhtaalta pöydältä, sillä aikaisempaa kokemusta minulta ei vedyn varastointiin liittyen löytynyt. Aihe oli myös tuore työyksikölle, jossa työskentelin. Työn tavoitteena oli luoda pohjaa muuhun aiheeseen liittyvään tutkimukseen. Koen, että työn tavoitteet saavutettiin ja lisäksi sain tulevaa työuraani ajatellen mainiota kokemusta tutkimustyöstä. Diplomityön tekeminen paransi muun muassa tiedonhakutaitojani, fysikaalisten ilmiöiden ymmärtämistä sekä ohjelmointitaitojani. Työllä on potentiaalia tarjota hyödyllistä tietoa ja ymmärrystä vedyn varastointiin liittyvin haasteisiin korkeassa paineessa.

Haluan kiittää ohjaajaani Istvan Selekia työni ohjaamisesta, avusta, mielipiteistä sekä suunnan näyttämisestä. Lisäksi haluan kiittää työkaveriani Joni Vasaraa hänen tarjoamastaan avusta sekä mielipiteistä. Haluan myös kiittää Enso Ikosta hänen näkemyksistään, kannustuksesta ja mielenkiinnosta.

Oulu, 22.04.2024

Matias Nikupeteri

Matias Nikupeteri

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

ALKUSANAT

SISÄLLYSLUETTELO

MERKINNÄT JA LYHENTEET

1	JOHDANTO	6
2	Vedyn varastointi	8
2.1	Paineistetut vetysäiliöt	8
2.2	Varastointisysteemi	9
2.3	Täyttö- ja tyhjennysprosessi	11
2.4	Säiliön instrumentointi, mittalaitteet ja sensorit	12
3	Ongelmat varastointiin liittyen	13
3.1	Materiaalikohtaiset ongelmat	13
3.2	Vedyn käsittelyyn liittyvät ongelmat	14
4	Vetykaasun lämpötilan muutoksen tutkiminen termodynamiikan avulla . .	17
4.1	Kuristuminen (Joule-Thomsonin ilmiö)	17
4.2	Kompressio	21
4.3	Vetykaasun kineettinen energia	23
4.4	Lämmönsiirto varastosäiliössä	25
5	Lämmönvaihdin osana vedyn varastointia	26
6	Vedyn varastoinnin mallinnus	27
6.1	Varastosäiliön mallinnus	27
6.2	Varastosäiliön simulointi	31
6.3	Päätelmät simuloinnin tuloksista	39
6.4	Lämmönvaihtimen mallinnus	40

6.5	Venttilin mallinnus	42
6.6	Yhteenveto mallinnuksesta ja simuloinnista	44
7	Tulosten tarkastelu	51
8	Johtopäätökset ja suositukset	55
9	Yhteenveto	57

LÄHDELUETTELO

LIITE

MERKINNÄT JA LYHENTEET

a	venttiilin poikki-pinta-ala [m ²]
h	ominaisentalpia $\left[\frac{\text{J}}{\text{kg}}\right]$
k	lämmönsiirtokerroin $\left[\frac{\text{W}}{\text{K}}\right]$
m	massa [kg]
\dot{m}	massavirtaus $\left[\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right]$
P	paine [bar]
Q	lämpömäärä [J]
\dot{Q}	lämpövirta [W]
s	ominaisentropia $\left[\frac{\text{J}}{\text{kgK}}\right]$
T	lämpötila [K]
c	venttiilin asento [%]
u	ominaissisäenergia $\left[\frac{\text{J}}{\text{kg}}\right]$
V	tilavuus [m ³]
v	vetykaasun virtausnopeus $\left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$
ν	ominaistilavuus $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right]$
ρ	fluidin tiheys $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$

1 JOHDANTO

Tällä hetkellä valtaosaan maapallon kasvavasta energiantarpeesta vastataan fossiilisten polttoaineiden kuten maakaasun avulla. Vaikka fossiilisten polttoaineiden käyttö onkin tutkittua ja pitkälle jalostettua, niiden käyttö jättää jälkeensä valtavan hiilijalanjäljen. Maakaasu sijoittuu kolmanneksi, kun tarkastellaan fossiilisista polttoaineista peräisin olevia hiilidioksidipäästöjä (Abdul Qyyum et al. 2020). Maakaasu muodostuu suurimmalta osaltaan metaanista ja palaessaan se muodostaa hiilidioksidia, hiilimonoksidia sekä typen oksideja. Myös reagoimatonta metaania vapautuu sivutuotteena. Näistä kaikki kuuluvat kasvihuonekaasuihin. Palamisreaktion seurauksena ympäristöön vapautuvat päästöt voivat aiheuttaa pysyvää vahinkoa sekä ympäristölle, että elimistölle.

Siirtymä fossiilisista polttoaineista uusiutuviin vihreisiin energiamuotoihin on aihe, joka on herättänyt suuresti kiinnostusta nykypäivänä. Maakaasun käytön tilalle on kaavailtu vaihtoehtoisia energiamuotoja. Yksi tällainen energiamuoto on vety. Perinteinen vedyn valmistusmenetelmä on maakaasun reformointi. Näin tuotetusta vedystä käytetään yleensä nimitystä harmaa vety. Maakaasun reformointi ei ole kuitenkaan kestävä kehityksen kannalta ihanteellinen vaihtoehto, sillä sivutuotteena syntyy kasvihuonekaasuja. Vety on mahdollista valmistaa käyttäen hyväksi uusiutuvia luonnonvaroja erilaisten elektrolyyserien avulla. Näin valmistetusta vedystä käytetään termiä vihreä vety. Nykyään on myös puhuttu termistä vetytalous. Vetytalous on laaja käsite ja yleensäkin sen voidaan katsoa kattavan koko vedyn elinkaaren aina valmistuksesta varastointiin sekä sen käyttöön polttoaineena. Vety on ominaisuuksiltaan hankala alkuaine. Se on molekyylikooltaan pieni ja kaasumaisessa olomuodossa sen tiheys on matala. Myös vedyn kanssa vuorovaikutuksessa olevat materiaalit ovat alttiita haurastumiselle (Armaroli ja Balzani 2011). Nämä yllä mainitut ominaisuudet aiheuttavat ongelmia erityisesti vedyn varastoinnissa sekä kuljetuksessa.

Jotta vety voisi syrjäyttää vallalla olevat polttoaineet, on sen käyttöönoton oltava edullista ja riskitöntä. Ongelmista johtuen nykyisenkään teknologian avulla ei olla vielä saavutettu tilannetta, jolloin vety olisi voitu ottaa laajamittaiseen käyttöön energianlähteenä.

Tässä diplomityössä keskitytään erityisesti vedyn varastointiin. Tarkemmin rajattuna vedyn varastointiin korkeassa paineessa sen ollessa kaasumaisessa olomuodossa. Työ koostuu kirjallisuuskatsauksesta, jossa perehdytään vedyn varastointiin liittyviin haasteisiin ja ongelmiin. Tämän jälkeen kirjallisuuskatsauksen pohjalta muotoutunutta ongelmaa pyritään avaamaan sekä luomaan ehdotuksia turvallisen varastointiprosessin takaamiseksi.

2 VEDYN VARASTOINTI

2.1 Paineistetut vetysäiliöt

Vedyn varastointia varten on olemassa useita eri teknologioita. Vety voidaan varastoida sen ollessa kaasumaisessa tai nestemäisessä olomuodossa. Näiden lisäksi vety voidaan varastoida absorptio/adsorptio mekanismia hyödyntäen sillä ehdolla, että reaktio on reversiibeli (Hassan et al. 2021). Mikään edellä mainituista menetelmistä ei kuitenkaan tarjoa selvää ratkaisua vedyn varastointiin liittyviin haasteisiin. Kuten aiemmassa kappaleessa todettiin, vety on molekyylikooltaan pieni ja sen tiheys on normaaliolosuhteissa erittäin matala. Vedyllä on myöskin erittäin alhainen kiehumispiste. Vety on varastoitava korkeassa paineessa sen ollessa kaasumaisessa olomuodossa. Näin saadaan kasvatettua vetykaasun tiheyttä säiliössä ja voidaan varastoida määrällisesti enemmän vetyä. Kuitenkaan painestamisen jälkeenkään ei saavuteta ihanteellista tiheyttä. Tämän seurauksena suuren luokan vetyvarasto vaatii suuren säiliön. Tämä lisää investointikustannuksia yhdessä säiliön paineistukseen liittyvien kulujen kanssa. Toinen vedyn varastoinnin haasteista liittyy läheisesti sen pieneen atomikokoon. Tästä ilmiöstä käytetään nimitystä vetyhaurastuminen. Pienen koon ansiosta vety-atomi tai vetymolekyyli pääsee tunkeutumaan metallihilaan, mikä aiheuttaa metallirakenteiden haurastumista (Okonkwo et al. 2023). Vetyhaurastumisella voi olla katastrofaalisia seurauksia. Tämän vuoksi on kiinnitettävä erityistä huomiota varastointisäiliön materiaalin valintaan. Vetyhaurastuminen ja korkea paine luovat haastavat olosuhteet, jotka vaativat erityistä harkintaa turvallisuuden, materiaalin ja käytettyjen komponenttien suhteen. Pienen molekyylikokonsa vuoksi vetysäiliöt ovat myös alttiita erilaisille vuodoille.

Vetysäiliöitä on olemassa monenkokoisia ja -muotoisia. Niiden rakenteet eroavat toisistaan käyttötarkoituksesta riippuen. Kolme yleisintä materiaalia ovat metalli, polymeeri tai hiilikuitu. Yksinkertaisimmillaan säiliö on valmistettu kokonaan metallista ilman erillistä vuorausta tai päällystystä. Tätä kutsutaan *tyypin I* säiliöksi. Nämä pelkästä metallista valmistettavat säiliöt ovat massaltaan painavimpia ja niitä käytetäänkin yleensä teollisuudessa, missä säiliöitä ei tarvitse liikutella. *Tyypin II* säiliö sisältää metallisen vuorauksen, joka on päällystetty yleensä komposiitista valmistetulla vahvistusrenkaalla. Päällystysten tarkoitus on vahvistaa säiliön fyysisiä omi-

naisuuksia. Edellä mainitut säiliöt ovat myös alttiita vetyhaurastumiselle johtuen niissä käytetystä metallivuorauksesta. Raskaasta rakenteesta huolimattakkaan niillä ei ole mahdollista saavuttaa riittävän korkeita paineita, jotta vedyn varastointi olisi kannattavaa pienemmällä mittakaavalla. *Tyyppin III* säiliö on aikaisempiin verrattuna kevytrakenteisempi. Siinä säiliön alumiinisen vuorauksen paksuus on alennettu pisteeseen, jossa se toimii lähinnä tunkeutumisesteenä vedylle. Paineen aiheuttama kuormitus kohdistuu suurimalta osin vuorauksen ympärillä olevaan komposiittista valmistettuun vahvistusrenkaaseen. Tämä vahvistusrenkas on yleensä hiilikuitua. *Tyyppin III* säiliöt ovat todettu luotettaviksi 450 baarin paineessa. *Tyyppin IV* säiliöt ovat kaikista kevyimpiä, jonka takia ne soveltuvatkin parhaiten käytettäväksi liikkuvissa sekä ilmailuteknologiaan liittyvissä käyttökohteissa. Näissä säiliöissä on muovinen vuoraus, joka on ympäröity hiilikuidusta valmistetulla vahvistusrenkaalla. Tässäkin tapauksessa vahvistusrenkas toimii kuormituksen vastaanottavana komponenttina. *Tyyppin IV* säiliöllä voidaan saavuttaa korkea 700 baarin paine. Kuten jo aikaisemmin todettiin, että *tyypin I & II* säiliöt soveltuvat parhaiten käytettäväksi paikallaan olevissa käyttökohteissa edullisemmän ja nopeamman valmistusprosessinsa takia. (Langmi et al. 2022; Hyfindr 2023)

On myös syytä huomioida, että ennen vetysäiliön ja varastointiyksikön käyttöönottoa, sille tehdään lukuisia toimintakykyä testaavia testejä (Department of Energy 2023). Vedyn varastointi on myös toteutettava tiukan painelaitedirektiivin sekä -lain mukaan. Suomessa vety luetaan vaaralliseksi aineeksi, joten sen varastoinnin on noudatettava myös vaarallisten kemikaalien käsittelyn periaatteita. Spesifiä vedyn turvalliseen käyttöön liittyvää kaikenkattavaa lainsäädäntöä ei tällä hetkellä ole vielä laadittu, mikä vaikeuttaa tarkastelua itsessäänkin.

2.2 Varastointisysteemi

Säiliötyypistä riippumatta vety varastoidaan pitkälti käyttäen samoja menetelmiä. Vedyn varastointiyksikkö pitää sisällään kompressioprosessin, putkiston vedyn kuljetusta varten sekä itse paineistetun varastosäiliön (HydrogenTools 2023). On kuitenkin hyvin yleistä, että pelkästään kompressorin koteloinnin läpi tapahtuvalla lämmönvaihdolla ei saavuteta riittävää vetykaasun viilennystä. Tämän vuoksi varastoprosessissa on yleensä myös sisäänrakennettu lämmönvaihtojärjestelmä. Kompressioprosessin avulla vety saatetaan lopulliseen varastointipaineeseensa. Korkean pai-

neen vetykaasun kompressio on yleensä optimaalisinta suorittaa useassa eri osassa ja välijäähdytystä käyttäen. Tämän takia varastointiyksikkö yleensäkin koostuu useasta erillisestä kompressorista. Joka kompressiovaiheen jälkeen vetykaasu kulkee erillisen lämmönvaihtimen kautta. Lämmönvaihdin toimii välijäähdyttimenä viilentämään kompression seurauksena lämmennyttä vetykaasua. Näin saadaan hallittua lämpötilan nousua vedyn kompressiossa sekä samalla minimoitua kompressiotyö. (Cengel ja Boules 2005)

Vetysäiliö voi sijaita ulkona tai sisätiloissa. Erityisesti sisätiloissa varastoitaessa on oltava erityisen tarkkana turvallisuusnäkökohtien toteutumisessa. Koska vety on kevyempää kuin ilma, on mahdollista, että vuototilanteissa se kerääntyy kattotasoon ja muodostaa räjähtäviä taskuja. Tätä varten ilmanvaihto on suunniteltava siten, että vety saadaan ohjattua pois vuototilanteissa. Tulenkestävän materiaalin käyttö on myös suositeltavaa ympäristössä. Vetysäiliö voi olla myös staattinen tai mobiili. Staattiselle tarkoitetaan paikoillaan olevaa, yleensä raskaansarjan terässäiliötä. Mobiililla taas kevyempää, kuljetukseen soveltuvaa säiliömallia. Kuljetus tapahtuu esimerkiksi säiliöautolla tai junalla. (HydrogenTools 2023)

Vedyn varastointissa voidaan hyödyntää kolmea eri säiliöratkaisua. On mahdollista, että varastointiin käytetään vain yhtä vetysäiliötä. Tällöin vetykaasun ulostulo on yleensä suoraan liitettynä varastosäiliöön. Toinen mahdollinen ratkaisu on käyttää niin sanottua puskurisäiliötä. Puskurisäiliön päällimmäisenä tehtävänä on minimoida heilahtelut prosessissa sekä tarjota nopea stabiili tyhjennysprosessi (Genovese et al. 2018). Heilahteluihin kuuluvat erityisesti vetykaasun paineen muutokset ulostulovirtauksessa. Tällöin varastointisysteemissä on normaalin varastosäiliön lisäksi yksi tai useampi säiliö. Kaikki varastosäiliöt ovat liitettynä toisiinsa ja niitä operoidaan myös samassa paineessa (Sadi ja Deymi-Dashtebayaz 2019). Varastointi voidaan toteuttaa myös käyttämällä kaskadi-periaatetta. Tällöin käytetään yleensä kolmea operointipaineeltaan eroavaa säiliötä. Paineluokat jaotellaan yleensä matalaan, keskisuuren ja suuren (Park ja Joe 2023). Säiliöiden tyhjennysprosessi aloitetaan matalasta päästä, asetetun tavoitearvon saavutettuaan vaihdetaan toimintamoodi keskisuurelle ja lopuksi vastaavasti suurelle (Park ja Joe 2023). Näin varmistetaan jatkuva tyhjennysprosessi. Säiliöiden täyttö tapahtuu käänteisessä järjestyksessä. Kaskadijärjestelmän käyttö perustuu energian kulutuksen pienentämiseen sekä korkeaan käyttöasteeseen (Park ja Joe 2023). Usean eri säiliön käyttö kasvattaa kuitenkin operointiin liittyviä riskejä kuten vuotojen esiintymistiheyksiä.

2.3 Täyttö- ja tyhjennysprosessi

Vedyn varastoprosessia rytmittävät säiliön täyttö- ja tyhjennysprosessit. Näitä prosesseja ei voi operoida päällekkäin ja tilaa niiden välillä kutsutaan staattiseksi vaiheeksi. Tällöin säiliön massatase on muuttumaton. Säiliön operoinnista puhuttaessa käytetään termiä *sykli*. Tällä yleensä kuvataan säiliön täyttö- ja tyhjennysvaiheiden vuorottelua. Vetysäiliöt ovat suunniteltu kestämään tuhansia syklejä. Keskimääräinen säiliön käyttöikä arvioidaan olevan noin 10 vuotta tällä hetkellä (Agostini et al. 2018). Painelaitedirektiivin (Euroopan unioni 2014) mukaan säiliö on suunniteltava ja varustettava lisälaitteilla tavalla, jolla saavutetaan säiliön turvallinen täyttö ja tyhjennys. Direktiivissä mainitaan myös erityisiä riskejä, joita täytön ja tyhjennyksen aikana voi ilmetä. Nämä liittyvät painelaitteen ylitäyttöön, epästabiilisuuteen sekä hallitsemattomaan sisällön päästöön tyhjennyksessä. Keskitytään tässä tapauksessa varastosysteemiin, joka sisältää vain yhden vetysäiliön.

Ennen säiliön täyttämistä on varmistettava, että varastoyksikössä ei ole happea tai muuta hapettimena toimivaa ainetta (HydrogenTools 2023). Tämän takia systeemi puhdistetaan inertillä kaasulla ennen täyttöprosessia. Vetykaasun tapauksessa inerttinä kaasuna käytetään yleensä typpeä. Puhdistaminen tehdään myös ennen huoltotoimenpiteitä, koska systeemiin jäänyt vetykaasu aiheuttaisi vakavan palovaaran. Täyttötilanteessa vety varastoidaan paikalle tuodusta ulkoisesta säiliöstä lopulliseen paineeseen varastosäiliönsä. Säiliön täyttäminen perustuu paine-eroon säiliön ja varastoitavan vedyn välillä. Vetykaasu virtaa korkeammasta paineesta matalampaan. Säiliön tyhjennys tapahtuu samalla periaatteella. Varastoitu vetykaasu voidaan käyttää sellaisenaan tai sen painetta voidaan alentaa riippuen käyttötarvoksesta. On epätodennäköistä, että tyhjennysprosessin aikana koko säiliö tyhjennettäisiin kerralla. Säiliön säännöllisellä täytöllä varmistetaan, että vety ei pääse loppumaan säiliöstä.

Lataustila (eng. *state of charge*) on keskeinen parametri, jota käytetään arvioimaan varastosäiliön suorituskykyä täyttö- ja tyhjennystilanteissa. Se on suhdeluku kahden tekijän välillä. Ensimmäinen tekijä muodostuu vedyn tiheydestä säiliössä vallitsevissa olosuhteissa. Toinen tekijä muodostuu vedyn tiheydestä lämpötilassa 15 °C säiliön nimelliskäyttöpaineessa. Eli käytännössä sillä mitataan käytössä olevan vetykaasun määrää vallitsevissa olosuhteissa. Yleisesti lataustilan tavoitearvo asetetaan välille 90% – 100%. Yksi painestetun vetysäiliön käyttöä puoltava etu on sen nopea täyttö

ja tyhjennys. Varastointiyksikön on kyettävä täyttämään varastointisäiliö nopeasti korkeaan lataustilaan rikkomatta lämpötilalle ja paineelle asetettuja rajoja. Nopeat täyttö- ja tyhjennystilanteet aiheuttavat myös ongelmia prosessin hallinnassa kuten myöhemmin todetaan. (Wang et al. 2019)

Toinen parametri mitä käytetään yleisesti liittyen vetysäiliön täyttö- ja tyhjennystilanteissa on nimeltään APRR (*average pressure ramp rate*). Sen avulla kuvataan haluttua paineen nousua säiliössä ja se ilmoitetaan yleensä yksikössä bar/s. Nimensä mukaisesti se tarkoittaa, että paineen nousu aikaa vasten on vakio. Yleensä sitä käytetään, kun puhutaan kulkuneuvojen tankkauksesta. APRR suunnitellaan siten, että lämpötila säiliössä ei ylitä asetettua lämpötilarajaa eikä massavirtauksen maksimiarvoa. (Omdahl 2014)

2.4 Säiliön instrumentointi, mittalaitteet ja sensorit

Varastointisysteemin pääkomponentteihin kuuluvat säiliön ja lämmönvaihtimien lisäksi erilaiset venttiilit sekä kompressorit ja pumput. Vedyn varastoinnin turvaamiseksi on systeemistä löydyttävä myös monenlaisia mitta-, säätö- sekä varolaitteita. Nämä pitävät myös sisällään paineen rajoitinlaitteet sekä vuotokaasumittarit, että hälytyslaitteiston. Lisäksi olennaisiin komponentteihin kuuluvat valvontalaitteet ja sensorit, joilla seurataan varastointiprosessin sisäisiä toimintoja ja olosuhteita kuten painetta ja lämpötilaa. Näistä edellä mainituista asioista näkeekin helposti, että itse varastosäiliö on vain yksi osa, vaikkakin melko oleellinen sellainen, vedyn varastointiin liittyvää integroitua systeemiä. (Rivkin, Burgess ja Buttner 2015; Euroopan unioni 2014)

3 ONGELMAT VARASTOINTIIN LIITTYEN

Vedyn varastointi on erityisen haastavaa kuten jo aiemmin tässä työssä on esitelty. Haasteita tarkasteltaessa helpottaa, kun jakaa ne kahteen eri kategoriaan. Nämä kaksi kategoriaa ovat materiaalin ominaisuuksiin liittyvät ongelmat sekä itse vedyn käsittelyyn liittyvät ongelmat.

3.1 Materiaalikohtaiset ongelmat

Tarkastellaan ensin materiaalikohtaisia ongelmia. Ensimmäinen haaste liittyy tässäkin työssä jo aikaisemmin mainittuun vetyhaurastumiseen. Vetyhaurastumisen seurauksena erityisesti metallista valmistetun materiaalin mekaaniset ominaisuudet kuten taipuisuus ja vetolujuus heikkenevät. Tämä aiheuttaa metallin haurastumista. Materiaali voi altistua vetyhaurastumiselle ulkoisesti sekä sisäisesti (Popov, Lee ja Djukic 2018). Sisäisestä altistumisesta puhuttaessa tarkoitetaan, että materiaaliin on päässyt jo sen valmistusvaiheessa sitoutumaan vetyä. Ulkoisella altistumisella taas tarkoitetaan, että vety on peräisin ympäristöstä. Tarkastellaan tässä tapauksessa pelkästään ulkoista altistumista. Erityislujat teräkset ovat erityisen alttiita ilmiölle. Nanningla et al. tutki haurastumista kolmen eri kemiallisen koostumuksen omaavan teräslajin välillä korkeassa paineessa. Johtopäätös oli, että haurastumisen vaikutus kasvaa paineen ja teräksen lujuuden nousun myötä. Varastosäiliön materiaalin lisäksi myös kaikki prosessin sisällä olevat mittalaitteet ja muut komponentit ovat alttiita ilmiölle. (Nanninga et al. 2012)

Haastavat varasto-olosuhteet aiheuttavat ongelmia myös muidenkin kuin teräksisten materiaalien käytössä. Kappaleessa 2.1 esitellyssä *tyypin IV* säiliössä käytetty muovinen vuoraus absorboi vetykaasua korkeassa paineessa. Mikäli paine alenee suuresti lyhyen ajan kuluessa, vuoraukseen imeytynyt kaasu ei pääse diffusoitumaan ajoissa pois (Yersak et al. 2017). Tämän seurauksena muoviseen vuoraukseen syntyy kuplia, jotka voivat vaikuttaa merkittävästi vuorauksen kykyyn toimia vedyn tunkeutumisestään. Äkillinen paineen aleneminen voi liittyä säiliön tyhjennysprosessiin taikka vikaantumistilanteisiin, joissa vaaditaan nopeaa paineen pudostusta. Muovi- vuorauksista puhuttaessa on otettava huomioon myös niiden lämpötilan sietokyky. Ne ovat paljon alttiimpia korkeille lämpötiloille kuin vastaavat metalliset vuorauk-

set. Erityisesti hiilikuidusta valmistetut säiliöt ovat osoittaneet toimintavarmuutta haastavissakin olosuhteissa. Kuitenkin näiden rakenteeltaan monimutkaisten komposiittisäiliöiden vaurioitumismekanismien kokonaisvaltainen ymmärtäminen vaatii vielä aikaa ja tutkimusta.

3.2 Vedyn käsittelyyn liittyvät ongelmat

Aiemmassa kappaleessa mainitut asiat liittyvät enimmäkseen vedyn varastoprosessissa käytettävien materiaalien valintaan, mikä ei ole tämän työn pääpainopisteenä. Eriyksen kiinnostuksen kohteena ovat vedyn käsittelyyn liittyvät ilmiöt ja niiden vaikutukset, jotka ovat tarkastelussa seuraavaksi. Toinen haaste liittyen vedyn pieneen atomikokoon ovat vuodot. Ne eivät ole suoraan sidoksissa käytettyyn materiaaliin, sillä kevyen sekä pienen kokonsa ansiosta vedyllä on taipumusta karata varsinkin saumoista ja erilaisista liitoskohdista (Moradi ja Groth 2019). Korkeassa paineessa vuotojen riski kasvaa moninkertaisesti. Vuotojen havaitseminen paljaalla silmällä on hankalaa sillä vetykaasu on hajutonta ja väritöntä. Tätä varten itse säiliössä sekä varastoprosessin muissa vaiheissa on suoritettava jatkuva-aikaista vuotojen monitorointia. Puhdas vetykaasu ei ole itsessään vielä palavaa. Se muuttuu helposti syttyväksi 4%-75% pitoisuuksina ilmassa, jolloin se pääsee kosketuksiin hapen kanssa (HydrogenTools 2023). Tällöin pienikin lämmönlähde voi laukausta tuhoisan ketjureaktion. Puhdas vetykaasu ei siis ole syttyvää varastosäiliössä, kun se varastoidaan oikeita menetelmiä käyttäen.

On myös mahdollista, että vetykaasu kontaminoituu syystä tai toisesta. Vaatimukset vedyn puhtausasteelle ovat korkeat, kun sitä käytetään polttoaineena. Kontaminaatio voi estää kokonaan vetykaasun käytön polttoaineena sekä aiheuttaa vaaratilanteita varastoinnissa. Kontaminaation aiheuttava aine voi olla esimerkiksi happi tai vesi. Huoli kontaminaatiosta kasvaa erityisesti kun puhutaan vedyn kuljettamisesta käyttäen pitkiä putkistoja. Jos nykyisin käytetty maakaasuputkisto valjastettaisiin uusiokäyttöön vetykaasun kuljetuksessa kontaminaation riski olisi korkea, johtuen putkilinjan ruostuneista ja syöpyneistä komponenteista. Vetykaasun puhdistukseen pitäisi käyttää arvokkaita resursseja. (Moradi ja Groth 2019)

Kun tarkastellaan varastosäiliötä ja sen operointia, on kahdelle suurelle asetettu tiukat rajoitukset. Nämä suuret ovat paine ja lämpötila. Nopeat täyttö- ja tyh-

jennysprosessit aiheuttavat suuria lämpötilan ja paineen muutoksia säiliön sisällä. Tämän takia lämpötilaa ja painetta on monitoroitava jatkuvasti sekä varmistettava, että ne eivät ylitä asetettuja turvallisuusrajoja. Jatkuva turvallisuusrajojen ylitys aiheuttaa ylimääräistä kuormitusta säiliölle mikä lyhentää samalla sen käyttöikää ja voi johtaa pahimmassa tapauksessa odottamattomiin henkilö- ja materiauvaurioihin. Lämpötilalle säiliön sisällä on asetettu rajat välille $-40\text{ °C} - 85\text{ °C}$ kansainvälisten stantardien mukaisesti (SAE International 2020). Varastoprosessia tulisi operoida näiden rajojen sisällä. Asetettujen rajoitusten vuoksi myös useat säiliössä käytetyt komponentit ovat suunniteltu kestämään vaihtelut näiden ääripäiden välillä. Rajojen ylitys voisi tarkoittaa mittalaitteen vikaantumista tai mittaustuloksen luotettavuuden menetystä. Korkeassa lämpötilassa myös vedyn tilavuus kasvaa, mikä tarkoittaa säiliön varastokapasiteetin pientymistä (Zhang et al. 2005). Lämpötilan nouseminen systeemissä vaikuttaa myös kompression energiatehokkuuteen, sillä kompressiotyö kasvaa suhteessa kaasun ominaistilavuuteen. Lämpötilan nousu suurentaa vetykaasun ominaistilavuutta. (Cengel ja Boules 2005).

Lämpötilan vaihteluun säiliön sisällä vaikuttavat monet ilmiöt. Tarkastellaan ensiksi tilannetta, jossa varastosäiliö on staattisessa tilassa. Tällöin säiliössä ei tapahdu täyttöö eikä tyhjennystä. Lämmönsiirto tapahtuu pelkästään ympäristön ja säiliön seinän välillä. Ongelmat lämpötilan nousussa tulevat esille, kun tarkastellaan säiliön täyttöprosessia. Tällöin lämpötilan nousuun vaikuttavat monet eri tekijät. Vetykaasun kompressiossa kompressorin tekemä mekaaninen työ johtaa kompressoitun vedyn lämpötilan nousuun (Zhang et al. 2005). Vetykaasulla on myös säiliön täyttövaiheessa kineettistä energiaa, joka varastoitaessa konvertoituu säiliön kokonaisenergiaksi. Vastaavasti tämäkin ilmenee lämpötilan nousuna. Säiliön tyhjennysprosessissa taas lämpötila laskee. Lämpötilan lasku johtuu säiliön paineen pienenemisestä, kun massaa lähtee pois systeemistä. Laskuun vaikuttaa voimakkaasti paineenalennuksen nopeus ja varastosäiliön koko (Melideo et al. 2017). Normaalioperointiolosuhteissa ei kovin äkillistä paineenalennusta pääse syntymään, joten lämpötilaa pysyy selvästi rajojen sisäpuolella.

Käsitlemättä on vielä ilmiö, josta käytetään nimitystä kuristuminen (eng. *throttling*). Ilmiöstä käytetään myös termiä *Joulen ja Thomsonin ilmiö*. Siinä fluidi kulkee virtausta rajoittavan laitteen, tässä tapauksessa venttiilin läpi, joka aiheuttaa merkittävän paineen alenemisen (Cengel ja Boules 2005). Fluidin äkillinen paineen alenema aiheuttaa muutoksen loppulämpötilassa. Lämpötilan muutoksen suuruutta kuvaamaan käytetään *Joule-Thomsonin kerrointa*. (Cengel ja Boules 2005) Vetykaa-

sun varastoinnissa tämä ilmiö on relevantti, kun kaasu ohjataan paineenalennusventtiilistä varastosäiliöön. Jotta voidaan ymmärtää mitä vetykaasulle tapahtuu näissä olosuhteissa on tarkasteltava edellä mainittua kerrointa. Joule-Thomsonin kerroin on vedylle varasto-olosuhteissa negatiivinen. Tämä tarkoittaa, että vedyn lämpötila nousee sen kulkeutuessa paineenalennusventtiilin läpi. Nämä edellä mainitut, varsinkin lämpötilan nousuun vaikuttavat tekijät, luovat haasteensa säiliön sisäisen lämpökäyttäytymisen ennustamisessa sekä myös säiliön operoinnissa.

Suurin paineeseen liittyvä ongelma liittyy sen aiheuttamaan materiaalin kuormitukseen. Säiliön on kestettävä rajut paineen muutokset sekä jatkuva operointi korkeassa paineessa. Korkeassa paineessa myös vetykaasun käyttäytyminen eroaa huomattavasti ideaalikaasuun käyttäytymisestä. Tämä luo ongelmia vedyn termodynaamisen käyttäytymisen tarkastelussa (Cengel ja Boules 2005). Lisäksi kompression vaatima työn tarve kasvaa tavoitepainetta kasvatettaessa. Paineen vaihtelut ovat kuitenkin yksiselitteisempiä kuin lämpötilan muutokset. Ne ovat myös helpommin hallittavissa normaaliolosuhteissa. Johtopäätöksenä voidaan todeta, että lämpötila ja paine ovat suureita, joita on monitoroitava jatkuvasti turvallisen varastoprosessin takaamiseksi. Kuitenkin kirjallisuuskatsauksen pohjalta tehtyyn johtopäätökseen vedoten, kun tarkastellaan varastoprosessia kokonaisuutena eikä olla niin kiinnostuneita materiaupuolesta, erityisesti lämpötilan hallinnan piirissä löytyy paljon tutkittavaa tämän työn kannalta.

4 VETYKAASUN LÄMPÖTILAN MUUTOKSEN TUTKIMINEN TERMODYNAMIIKAN AVULLA

Tässä työssä vedyn termodynaamisten ominaisuuksien tarkasteluun käytetään CoolProp-kirjastoa. CoolProp on ilmainen tietokanta, johon on koottu eri aineiden termofysikaalisia ominaisuuksia. Näiden koottujen termofysikaalisten ominaisuuksien pohjalta vedyn termodynaamisen käyttäytymisen tutkiminen onnistuu luontevasti ja intuitiivisesti ilman erilaisten taulukkojen käyttöä. CoolPropin avulla myös vetykaasun tarkastelu reaalikaasuna hoituu kätevästi sen sisään rakennettujen tilanyhtälöiden avulla. CoolProp-kirjastoa on mahdollista käyttää useassa eri ohjelmointiympäristössä. Ohjelmointiympäristönä toimii tässä tapauksessa MATLAB. (Bell et al. 2014)

4.1 Kuristuminen (Joule-Thomsonin ilmiö)

Kuten kappaleessa 3.2 todettiin, vetykaasun lämpötila nousee kuristumisen seurauksena. Kirjallisuutta ilmiön tutkimisesta löytyy kyllä, mutta on hankala muodostaa yleispätevää kuvaa Joule-Thomsonin ilmiön merkittävydestä säiliön lämpötilan nousussa. Jotta voidaan tarkastella ilmiön vaikutusta lämpötilan nousuun, on ensin ymmärrettävä mitä kuristumisen aikana tapahtuu. Kompressioprosessin jälkeen paineistettu vetykaasu ohjataan varastosäiliöön. Ennen varastointia vety kulkee kuitenkin paineenalennus- tai paineensäätöventtiilin läpi. Tällöin venttiilin läpi virtaavan vetykaasun paine alennetaan lopulliseen varastointipaineeseensa. Joule-Thomsonin ilmiöllä tarkoitetaan kuristumisen seurauksena tapahtuvaa fluidin lämpötilan muutosta. Koska ollaan kiinnostuneita juurikin vetykaasun termodynaamisesta käyttäytymisestä, käytetään jatkossa asiaa kuvaamaan Joule-Thomsonin ilmiötä.

Joule-Thomsonin ilmiön tarkastelua helpottaa, kun tehdään muutama yksinkertaistus. Paineensäätöventtiilin läpi kulkevan virtauksen voidaan olettaa olevan adiabaattista, koska lämmönsiirto pinta-ala on pieni eikä aikaa merkittäväälle lämmönsiirrolle ole. Venttiiliin ei myöskään kohdisteta työtä sekä kineettisen ja potentiaalienergian muutos on merkityksetöntä kokonaisuuden kannalta. (Cengel ja Boules 2005)

Tällöin energian säilymlaki noudattaa muotoa:

$$u_1 + p_1\nu_1 = u_2 + p_2\nu_2, \quad (1)$$

missä käytetty muuttuja u tarkoittaa vetykaasun ominaissisäenergiaa [J/kg], p on paine [bar] ja vastaavasti ν on ominaistilavuus [m³/kg]. Yhtälön vasemmalla puolella kuvataan tilaa ennen venttiiliä ja oikealla tilaa venttiilin jälkeen.

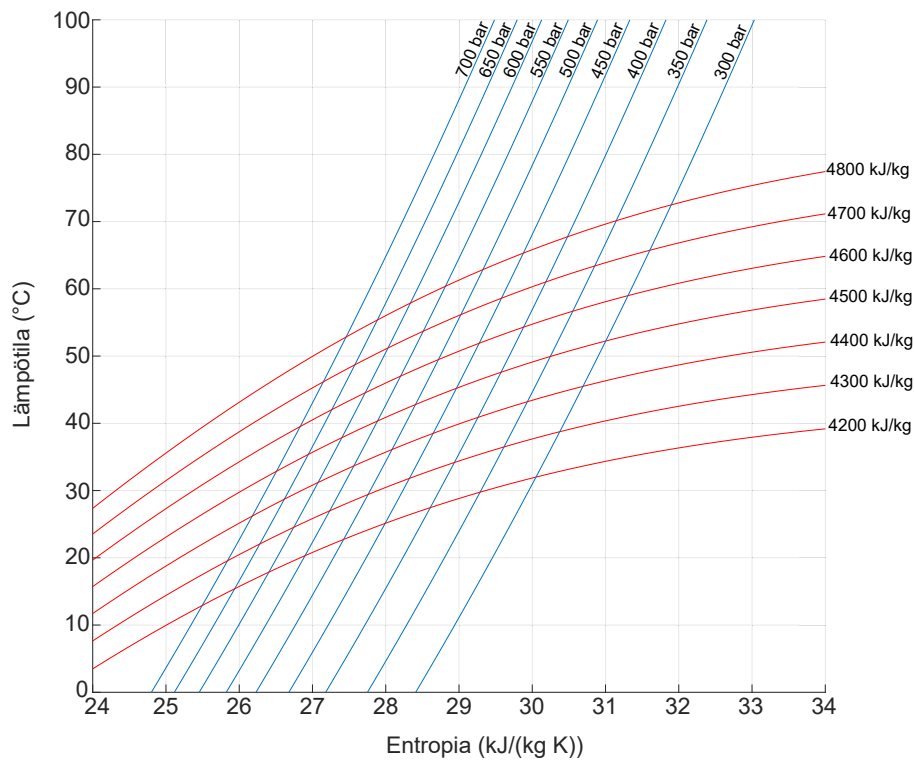
Yhtälö 1 voidaan esittää myös muodossa:

$$h_1 = h_2, \quad (2)$$

missä h on ominaisentalpia [J/kg].

Entalpiaa käytetään kuvaamaan energiaa termodynaamisissa systeemeissä. Edellä esitetyistä kaavoista huomataan, että Joule-Thomsonin ilmiötä kuvatessa entalpia pysyy samana ennen ja jälkeen paineensäätöventtiilin. Prosessi on siis isentalpinen. Tämän lisäksi tiedetään, että Joule-Thomsonin kerroin saa pelkästään negatiivisia arvoja varastolämpötiloissa. Kerroin kuvaa lämpötilan muutoksen suhdetta paineen muutokseen verrattuna entalpian ollessa vakio. Kyseessä on siis joukko kokeellisesti määritettyjä arvoja. Vetykaasun tapauksessa kerroin saa negatiivisia arvoja lämpötila ollessa korkeampi kuin -68°C. (Cengel ja Boules 2005)

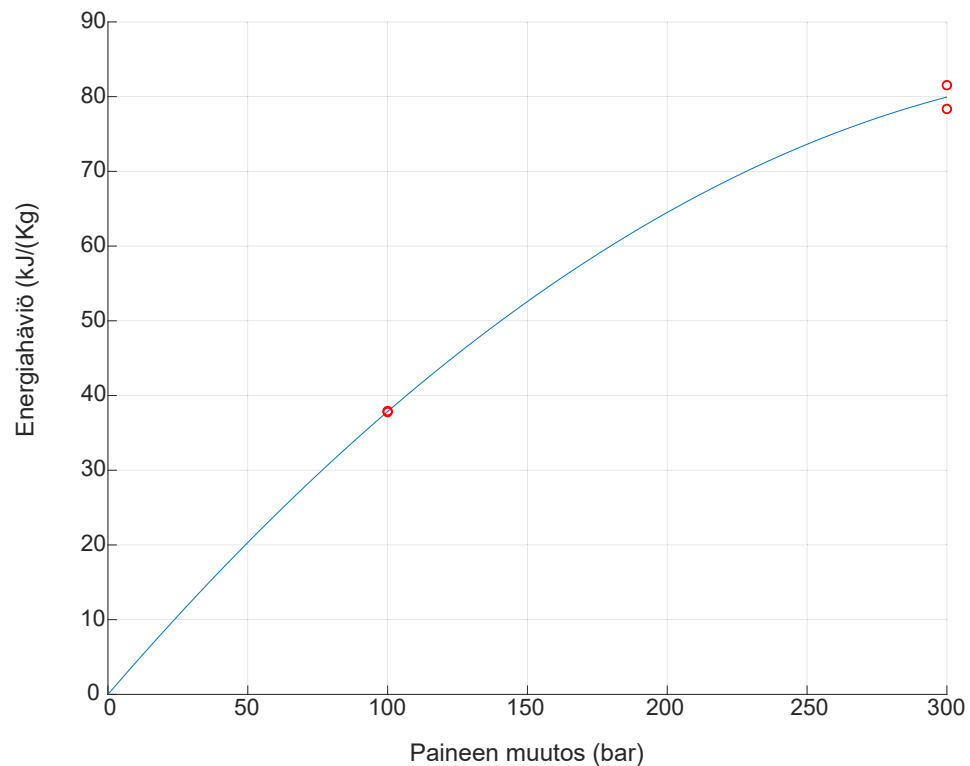
Kun tiedetään, että kuristumisprosessi on isentalpinen, voidaan Joule-Thomsonin ilmiön merkittävyyttä tutkia varasto-olosuhteissa mallintamisen avulla. Mallintaminen tapahtuu (T-s)-kuvaajan avulla. Kuvaajassa x-akselilla esiintyy entropia ja y-akselilla lämpötila. Entropiaa voidaan käyttää kuvaamaan systeemiin tuotua tai vastaavasti siitä poistettua lämpöä. Lämmöllä tarkoitetaan energiamuotoa, jonka siirto tapahtuu kahden systeemin välillä lämpötilaeron läsnäollessa. Jotta välttyään sekaannuksilta selvennetään vielä, että tässä työssä entropiasta puhuttaessa tarkoitetaan ominaisentropiaa minkä voi yksiköstäkin huomata. Kuvaajaan on piirretty vakiopaine- ja vakioentalpiakäyrät. Siirtymät painekäyrien välille seuraavat entalpiakäyrien määrittämää polkua.



Kuva 1: Vakiopaine- ja vakioentalpiakäyrät (T-s)- kuvaajassa.

Kuvaajassa 1 punaiset käyrät ovat vakio entalpiakäyriä, vastaavasti siniset ovat vakiopaineikäyriä. Kuvaajasta näkee hyvin, että lämpötilan muutokseen suuruus määräytyy pitkälti paineensäätöventtiilin sisään- ja ulostulon paine-eron mukaan. Lämpötilan muutos on huomattava tilanteessa, jossa 700 baarin paine kuristetaan 300 baariin. Mutta käytännön tilanteissa näin radikaalia paineenalennusta ei pääse syntymään. Edellä mainittu skenaario aiheuttaisi turhia kuluja, koska suurin osa kompression tekemästä työstä olisi turhaa. Tämänkin takia paineenalennus on oikeassa tilanteessa hillittyä. Kun tarkastellaan tilannetta, jossa paineen pudostus on 100 baaria, lämpötilan nousu on erittäin pientä. Paineenalennus 400 baarista 300 baariin huoneenlämpötilassa aiheuttaa alle 3°C lämpötilan nousun kuvaajan perusteella. Tämä on suhteellisen lähellä oikeita varasto-olosuhteita, kun käytetään 300 baarin varastopainetta.

Li, Chen et al. 2023 tutki vetykaasun lämpötilan nousua Joule-Thomsonin ilmiössä suorittamalla kokeita paineenalennusventtiilillä mitaten samalla alku- ja loppulämpötilaa. Kaasun massavirtaus pidettiin vakiona. Kokeet pitivät sisällään neljä testiä, joissa kahdessa paine alennettiin 500 baarista 200 baarin, lopuissa 200 baarista 100 baariin. Li, Chen et al. 2023 suorittaman kokeen tuloksia käytettiin validoimaan mallinnuksen antamat tulokset. Mallinnuksen antamat tulokset poikkesivat alle 6°C mitatuista arvoista. Empiiriset arvot olivat kaikki alle mallin antamien arvojen. Tämä selittyy sillä, että oikeaan kuristumisprosessiin liittyy entalpiahäviö. Kokeessa tapahtuneita entalpiahäviöitä voidaan tarkastella helposti kuvaajan avulla.



Kuva 2: Entalpiahäviöt paineen muutoksissa Li, Chen et al. 2023 mittauksien perusteella.

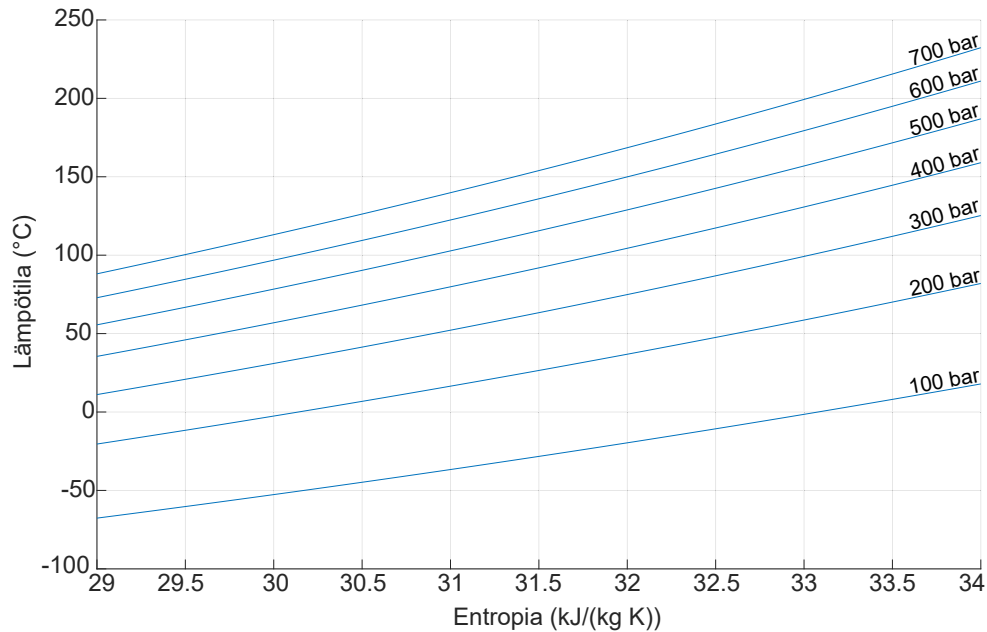
Kuvaajasta 2 nähdään paineenmuutoksien epälineaarinen suhde entalpiahäviöihin. Entalpiahäviöt ovat kuitenkin vain prosentin luokkaan kokonaisentalpiaan verrattuna, joten ne voidaan olettaa merkityksettömäksi kokonaisuuden kannalta. Entalpiahäviöiden voidaan ajatella noudattavan samanlaista käytöstä myös muilla virtausnopeuksilla. Näiden seurauksena voidaan tehdä johtopäätös, että kuristumisprosessia voidaan mallintaa riittävällä tarkkuudella isentalpisena prosessina.

Kaiken kaikkiaan lämpötilan nousu Joule- Thomsonin ilmiön seurauksena on vähäistä, kun tarkastellaan oikean varastosäiliön operointia. Riippuen operointiolosuhteista ilmiön vaikutuksen voidaan olettaa olevan jopa merkityksetön. Muutaman asteen nousu ei aiheuta merkittäviä toimenpiteitä varastosäiliön operoinnissa. On kuitenkin tärkeää tiedostaa ilmiön olemassaolo ja sen vaikutus, joskin minimaalinen.

4.2 Kompressio

Vetykaasu on kompressoitava korkeaan paineeseen, jotta sen varastointi kaasumaisena olisi kannattavaa. Keskitytään tässä pelkästään mekaanisella työllä tehtävään vetykaasun kompressioon. Mekaaninen kompressio perustuu vetykaasulla täytetyn rajatun tilan tilavuuden pienentämiseen käyttäen mäntää eli mekaanista työtä. Kompressiotyön voidaan olettaa olevan adiabaattista eli lämpöä siirtyy systeemiin pelkästään tehdyn työn kautta. Tämä tarkoittaa sitä, että työtä tehdään systeemiin, jonka seurauksena myös energia kasvaa siinä. Systemin sisäenergian kasvaminen ilmenee muun muassa lämpötilan nousuna. Mäntäkompressoreita käytetään yleisesti vedyn varastoinnissa. Ne sopivat hyvin olosuhteisiin, joissa kaasu on kompressoitava korkeaan paineeseen. Niiden avulla saavutetaan myös riittävä kaasun virtausnopeus. Mäntäkompressoreita löytyy myös öljyttömiä, mikä vähentää kontamitaatioiden riskiä kompressiossa. (Cengel ja Boules 2005; Sdanghi et al. 2019)

Kompression vaikutusta lämpötilan nousuun voidaan tarkastella vakiopainekäyrien avulla. Vakiopainekäyrät ovat sijoitettu (T, s) - kuvaajaan.



Kuva 3: Vakiopainekäyrät (T-s)- kuvaajassa.

Ajatellaan hetki tarkastelun helpottamiseksi, että vetykaasun kompressio on isentropinen prosessi. Tämä tarkoittaa, että kompressio tapahtuu adiabaattisesti ja on reversiibeli. Tällöin liikkuminen vakiopainekäyrien välillä tapahtuu pystysuunnassa, entropian ollessa vakio. Tarkastellaan tilannetta, jossa vetykaasu kompressoidaan nolla-asteesta 100 baarista 200 baarin isentropisesti. Kuvaajasta 3 näkee, että lämpötilan nousu on huomattavaa. Vastaavasti tavoitepaineen noustessa, kompressoidun vedyn lämpötila kasvaa ja ylittää helposti operointirajat. On kuitenkin hyvä ottaa huomioon, että kyseessä on puhtaasti teoriaan perustuva mallinnusmenetelmä, eikä se ota huomioon mm. lämmönvaihtoa kompressorin koteloinnin läpi. Oikea kompressioprosessi ei myöskään ole isentropinen vaan entropia pyrkii kasvamaan. Siitä voi kuitenkin tehdä seuravaat johtopäätökset: vetykaasu vaatii viilentämistä kompressioprosessin jälkeen, jotta pysytään operointirajojen sisällä sekä myös, että kompressio korkeaan paineeseen on useasti järkevämpää suorittaa monessa osassa. Tällöin kompressiosuhde pysyy hallinnassa ja kompressiotyö jakautuu tasaisesti. Vetykaasun kompression jälkeisellä viilentämisellä saavutetaan useita hyötyjä. Se mahdollistaa lämpötilan pitämisen tavoitearvojen sisällä sekä viilentäminen vähentää myös kompression vaatimaa työn määrää mikäli systeemi sisältää useita kompressiovaihteita.

Edellä mainituista asioista on helppo huomata, että kompressioprosessilla on suurin vaikutus lämpötilan nousuun varastosysteemissä. Toisin kuin Joule-Thomsonin ilmiö, vedyn kompressio vaatii toimenpiteitä turvallisen ja tehokkaan varastoinnin takaamiseksi. Tätä varten systeemiin on integroitava sisäinen lämmönvaihtojärjestelmä, joka pitää lämpötilan hallinnassa.

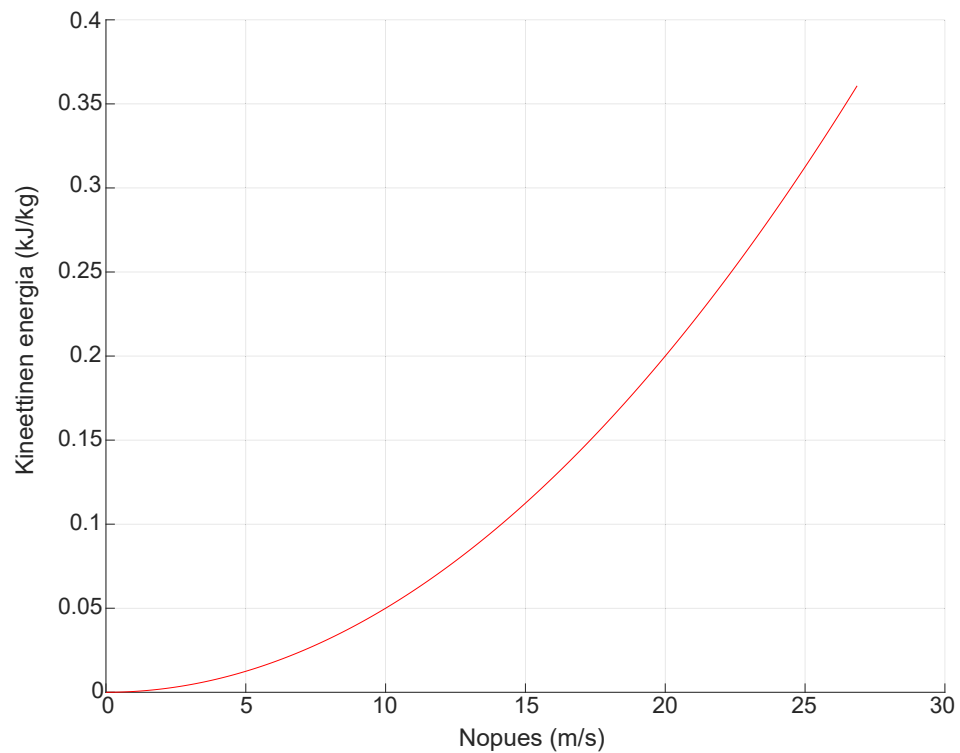
4.3 Vetykaasun kineettinen energia

Vedyn varastoinnissa vetymolekyylit liikkuvat putkistossa. Molekyyleillä on liikettä johtuen kineettistä energiaa (Cengel ja Boules 2005). Kineettistä energiaa käytetään kuvaamaan energiaa, joka syntyy tarkasteltavan systeemin liikkeen seurauksena (Cengel ja Boules 2005). Liikettä tarkastellaan aina jonkin määritetyn kiintopisteen suhteen. Vedyn varastoinnissa kiintopisteenä toimii putkisto, jonka läpi vetykaasu virtaa. Kun puhutaan fluidin virtauksesta käytetään yleensä käsitettä *massavirtaus*. Massavirtauksella tarkoitetaan poikkipinta-alan läpi virtaavan massan määrää aikayksikössä. Massayksikön lisäksi myös *virtausnopeutta* voidaan käyttää kuvaamaan fluidin virtausta. Tällöin fluidin kineettinen energia noudattaa yhtälöä:

$$ke = \frac{v^2}{2}, \quad (3)$$

missä ke on vetykaasun kineettinen energia [J/kg] ja v on vetykaasun virtausnopeus [m/s²].

Kineettinen energia ilmaistaan yleensä samassa yksikössä kuin entalpia (J/kg), jolloin kineettisen energian vaikutuksen merkitystä voidaan myös helposti arvioida (Cengel ja Boules 2005). Matalilla virtausnopeuksilla fluidin kineettinen energia saa matalia arvoja, joilla ei ole kokonaisentalpiaan verrattuna juurikaan vaikutusta (Cengel ja Boules 2005). Vetykaasun kineettistä energiaa voidaan havainnollistaa helposti kuvaajan avulla.



Kuva 4: Vetykaasun kineettinen energia suhteessa virtausnopeuteen.

Kuvaajasta 4 nähdään, että vetykaasun virtausnopeuden kasvattaminen vaikuttaa eksponentiaalisesti sen sisältämän kineettisen energian määrään. Kuitenkin kineettinen energia on määrällisesti hyvin pientä suurillakin virtausnopeuksilla. Vedyn varastoinnissa virtausnopeus on suhteellisen alhainen asetettujen rajoitusten vuoksi. Tällöin puhutaan tapauksista, jolloin vetykaasun kineettinen energia on alle 1 kJ/kg. Tämä määrä on vain murto-osa varastosysteemin kokonaisentalpiasta, joten kineettisen energian vaikutuksen voidaan olettaa olevan tämän työn kannalta merkityksetön varastosäiliön lämpötilan nousussa.

4.4 Lämmönsiirto varastosäiliössä

Lämmönsiirrolla tarkoitetaan kahden systeemin välillä tapahtuvaa energian vuorovaikutusta, jonka ajavana voimana toimii lämpötilaero (Cengel ja Boules 2005). Lämmönsiirto voi tapahtua johtumalla, säteilyllä tai konvektiolla eli kuljetuksella (Cengel ja Boules 2005). Päämekanismina varastosäiliön täyttötilanteessa toimii lämmönsiirto konvektiolla sekä johtumalla. Konvektiolla tarkoitetaan vuorovaikutusta, joka tapahtuu liikkeessä olevien vetymolekyylien ja varastosäiliön seinien sekä seinän ja ympäristön välillä. Lämmönsiirtoa johtumalla tapahtuu varastosäiliön rakenteiden sisällä. Varastosäiliön täytön voidaan olettaa olevan joko adiabaattista tai ei-adiabaattista. Adiabaattista oletusta käytettäessä säiliön täytön katsotaan tapahtuvan nopeasti, jonka aikana efektiivistä lämmönsiirtoa ei ehdi tapahtua. Vastaavasti ei-adiabaattinen ottaa huomioon lämmönsiirron säiliön täyttötilanteessa. Oikean täyttötilanteen voidaan olettaa olevan ei-adiabaattinen, koska lämmönsiirtoa tapahtuu jossain määrin väistämättä. Li, Myoung et al. 2020 tutki paineistetun vetysäiliön loppulämpötilaa täyttövaiheissa adiabaattisella ja ei-adiabaattisella oletuksella. Tutkimus suoritettiin käyttäen kokeellisia ja teoreettisia menetelmiä. Johtopäätöksenä oli, että ei-adiabaattisen täytön loppulämpötila oli 5 % matalampi kuin vastaavan adiabaattisen prosessin. Lopputuloksen tulkinnan kannalta on myös hyvä huomioida, että Li, Myoung et al. 2020 käytti laskelmissaan alhaista säiliön täyttövirtausta. Tällöin adiabaattisen prosessin voidaan katsoa olevan sopiva tapa kuvata säiliön täyttöä. (Margaritari 2023; Li, Myoung et al. 2020)

Lämmönsiirtokerroin on vakiotermi, jota käytetään kuvaamaan lämpövuon ja lämpötilaeron suhdetta (Cengel ja Boules 2005). Kerroin on ilmiö- ja materiaalikohmainen ja tästä johtuu, että sitä on hankala approksimoida tarkasti. Kuitenkin sen on oltava mahdollisimman lähellä oikeaa prosessia, jotta voidaan tehdä todenmukaisia johtopäätöksiä. Vedyn varastoinnin tapauksessa reaalitylanteessa tapahtuvaa lämmönsiirtoa voidaan approksimoida riittävällä tarkkuudella, kun tietämystä prosessista sekä vallitsevista olosuhteista on tarpeeksi. Lämmönsiirto säiliön sisällä on siis vedyn varastoinnin kannalta oleellista ottaa huomioon säiliön operoinnissa kun tarkastellaan reaali maailman ilmiöitä, sillä sen vaikutusta ei voida sulkea helposti kokonaan pois.

5 LÄMMÖNVAIHDIN OSANA VEDYN VARAS- TOINTIA

Kuten kappaleessa 4.2 todettiin vetykaasun lämpötila nousee huomattavasti kompressiossa. Tätä lämpötilan nousua varten vetykaasu on jäähdytettävä ennen kuin se ohjataan varastosäiliöön. Vetykaasun jäähdyttäminen tapahtuu lämmönvaihtimen avulla. Lämmönvaihtimessa lämmönvaihto tapahtuu kahden virtaavan fluidin välillä niiden sekoittumatta (Cengel ja Boules 2005). Lämmönvaihtimia löytyy useita erilaisia sekä erikokoisia käyttötarkoituksesta riippuen. Vaihtimessa tapahtuvan lämmönvaihdon tarkoituksena on joko jäähdyttää tai lämmittää fluidia. Käyttötarkoitus vaikuttaa käytettävän lämmönsiirtofluidin valintaan. Vesi on yleisesti käytetty fluidi lämmönvaihtimissa. Veden käyttö perustuu pitkälti sen edullisuuteen sekä matalaan viskositeettiin ja korkeaan lämpökapasiteettiin (Regloplas 2023). Myös vetykaasun tapauksessa vettä voidaan käyttää lämmönvaihtimessa, sillä opereointiolosuhteet eivät alita eivätkä ylitä lämpötilarajoja.

Yksi yleisemmistä tällä hetkellä käytetyistä malleista on putki/vaippalämmönvaihdin. Putkilämmönvaihdin soveltuu käytettäväksi useisiin erilaisiin prosessiolosuhteisiin, joihin lukeutuu käyttö korkeassa paineessa sekä lämpötilassa. Ominaisuuksiltaan putkilämmönvaihdin sopii siis hyvin käytettäväksi vedyn jäähdytyksessä. Vaihdin koostuu putki- ja vaippapuolesta. Konfiguraatioita putkilämmönvaihtimelle löytyy monia. Vaippapuolella virtaavaa fluidia ohjataan välilevyjen avulla vaihtimen läpi ja sen virtaus tapahtuu kohtisuoraan putkipuoleen nähden. Sen virtaus on myös vastakkainen edelliseen läpikulkuun verrattuna. Läpikululla tarkoitetaan vaippapuolen fluidin virtaamista putkipuolen läpi. Putkipuolella virtaava fluidi käy vaihtimen vaippaosan yhdesti tai useamman kerran läpi. Vaippa- ja putkipuolen fluidien valintaan vaikuttavat virtaavien aineiden ominaisuudet sekä soveltuvuudet eri puolille. Peukalosääntönä voi käyttää, että hankalampi fluidi valitaan putkipuolelle. Vetykaasun korkea paine sekä sen haurastuttava vaikutus johtavat sen valintaan putkipuolelle. (Saari 2010)

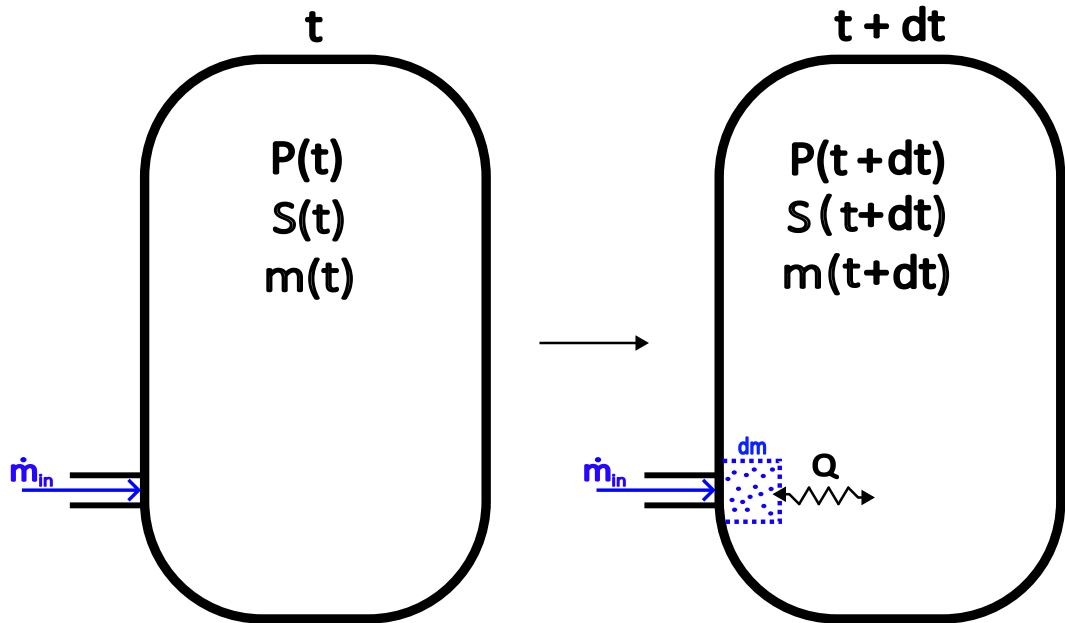
6 VEDYN VARASTOINNIN MALLINNUS

Kirjallisuuskatsauksen pohjalta tämän työn pääongelmaksi valikoitui varastosysteemin lämpötilakäyttäytymisen ymmärtäminen sekä myös lämpötilan hallinta säiliön täyttövaiheessa. Tätä varten varastosysteemiä on pystyttävä mallintamaan riittävän luotettavasti. Mallintamista voidaan helposti myös tarkastella toisena ongelmana, joka liittyy läheisesti vedyn varastointiin. Mallintaminen voidaan jakaa eri vaiheisiin, jotka sisältävät osia kokonaisesta varastosysteemistä.

6.1 Varastosäiliön mallinnus

Ensimmäinen mallintamisen vaihe on itse varastosäiliön mallinnus, jolloin otetaan huomioon pelkästään varastosäiliö ja siihen saapuva massavirtaus. Tässä säiliöön saapuvan massavirtauksen katsotaan olevan jo kulkeutunut kompression, lämmönvaihtimen sekä paineensäätöventtiilin läpi. Nämä aikaisemmat prosessivaiheet määrittelevät säiliöön saapuvan vetykaasun termodynaamiset ominaisuudet. Varastosäiliön tilan kuvaamiseksi käytetään kahta lämpöopin suuretta, *painetta* sekä kappalessa 4.1 esiteltyä *entropiaa*. Näiden kahden suureen avulla myös muut lämpöopin suureet ovat johdettavissa.

Säiliön täyttöä tarkastellaan seuraavan havainnollistavan kuvan avulla.



Kuva 5: Säiliön tila ajan hetkellä t ja tila äärimmäisen lyhyen ajanjakson jälkeen.

Ajatellaan, että säiliön täyttötilanne etenee kuten ylläolevassa kuvassa on esitetty. Muutos varastoitavan vetykaasun massassa on sama kuin vetykaasun sisääntulovirtaus, koska massaa ei pääse poistumaan säiliöstä täytön aikana. Kun tarkastellaan äärimmäisen lyhyttä ajanjaksoa, voidaan säiliöön kulkeutuvan vetykaasun sekä säiliössä valmiiksi olevan vetykaasun vuorovaikutusta tarkastella. Äärimmäisen lyhyessä ajassa sekoittumista ei ehdi tapahtua ja vuorovaikutusta muodostuneen kahden tilan välillä, m ja dm , kuvataan termillä Q , joka kuvastaa lämmönsiirtoa näiden kahden tilan välillä. Termillä dm tarkoitetaan sisääntulevan vetykaasun tilaa ja vastaavasti termillä m sisääntulosta riippumatonta säiliön tilaa. Tehdään myös oletus, että säiliö on eristetty ympäristöstä eli säiliön täyttöä tarkastellaan adiabaattisena prosessina. Tällöin lämmönsiirtoa säiliön ja ympäristön välillä ei pääse tapahtumaan.

Näiden edellä mainittujen tietojen sekä oletuksien perusteella säiliölle voidaan muodostaa massa- sekä energiataseet. Taseiden muodostaminen perustuu aineen ja energian häviämättömyyden lakiin. Energiatasetta muodostettaessa ajatellaan myös, että paineen muutos on välitön säiliössä, jolloin lämmönsiirtoa voidaan tarkastella vakipainekäyrän avulla.

Massatase täyttötilanteessa voidaan esittää muodossa:

$$\dot{m}(t) = \dot{m}_{in}(t), \quad (4)$$

missä m tarkoittaa varastoidun vetykaasun massan muutosta ja \dot{m}_{in} säiliöön tulevan vetykaasun massavirtausta.

$$m(t) = V\rho(P(t), s(t)). \quad (5)$$

Säiliössä olevan vetykaasun massa voidaan ilmaista tilavuuden V ja tiheyden ρ avulla kuten yhtälössä 5 on esitetty. Tiheys esitetään paineen ja ominaisentropian funktiona.

Derivoidaan yhtälö 5 tilavuuden ollessa vakio ja sijoitetaan se yhtälöön 4:

$$V \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \dot{P} + \frac{\partial \rho}{\partial s} \dot{s} \right) = \dot{m}_{in}(t) \quad (6a)$$

$$V \frac{\partial \rho}{\partial P} \dot{P} + V \frac{\partial \rho}{\partial s} \dot{s} = \dot{m}_{in}(t). \quad (6b)$$

Tällöin vetykaasun massavirtaus lausutaan paineen ja ominaisentropian osittaisderivaattojen avulla.

Vastaavasti voidaan muodostaa energiatase lämmönsiirrolle, joka tapahtuu välillä dm ja m :

$$Q_{gain} = q_{gain} \cdot dm, \quad (7a)$$

missä Q_{gain} kuvaa säiliöön tulevan massan dm vastaanottamaa lämpöä.

$$Q_{loss} = q_{loss} \cdot m, \quad (7b)$$

missä Q_{loss} kuvaa säiliöön varastoidun massan m luovuttamaa lämpöä.

Tehdystä oletuksesta, että täyttö on adiabaattinen prosessi, seuraa:

$$Q_{gain} = Q_{loss}. \quad (8)$$

Yhtälö 8 voidaan esittää myös muodossa, jossa q_{gain} ja q_{loss} esitetään systeemin entalpian muutosten avulla. Entalpia esitetään paineen sekä ominaisentropian funktiona. Tällöin yhtälö noudattaa muotoa:

$$(h(s^*, P) - h(s_{in}, P)) \cdot dm = (h(s^*, P) - h(s, P)) \cdot m(t), \quad (9)$$

missä s^* on säiliön ominaisentropia tasapainotilassa, s_{in} ominaisentropia massassa dm ja s ominaisentropia massassa m .

Yhtälö 9 voidaan esittää myös muodossa:

$$(h(s^*, P) - h(s_{in}, P)) \cdot \dot{m}_{in} \Delta t = -\Delta h \cdot m(t), \quad (10)$$

missä dm on lausuttu massavirtauksen ja ajan muutoksen tulona. Säiliön tasapainotilan ja aikaisemman tilan entalpian välistä muutosta kuvataan termillä Δh .

Kun tarkastellaan äärimmäisen lyhyttä ajanjaksoa, jolloin $\Delta t \rightarrow 0$, huomataan, että tuntematon tekijä s^* voidaan ilmaista muuttujalla s . Tällöin $s_{in} \ll s$ ja tasapainotila saavutetaan lähellä säiliön alkuperäistä entropiaa. Tästä seuraa:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} (h(s^*, P) - h(s_{in}, P)) \cdot \dot{m}_{in} \Delta t = -\Delta h \cdot m(t) \quad (11a)$$

$$(h(s, P) - h(s_{in}, P)) \cdot \dot{m}_{in} dt = -dh \cdot m(t), \quad (11b)$$

missä $dh = \frac{dh}{ds} ds$.

Sijoitetaan $\frac{dh}{ds} ds$ yhtälöön 11b ja järjestellään termit uudelleen:

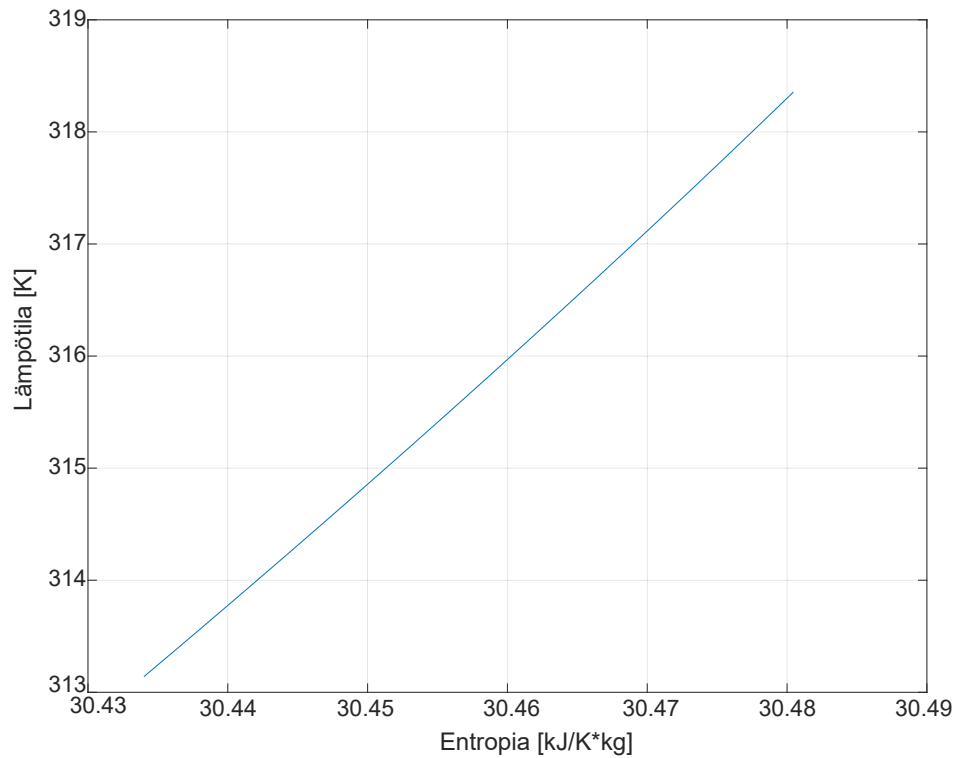
$$m(t) \frac{dh}{ds} \frac{ds}{dt} = (h(s_{in}, P) - h(s, P)) \cdot \dot{m}_{in} \quad (12a)$$

$$V \cdot \rho \cdot \frac{dh}{ds} \cdot \dot{s} = (h(s_{in}, P) - h(s, P)) \cdot \dot{m}_{in}. \quad (12b)$$

Edellä johdettiin kaksi yhtälöä massa- ja energiataseen pohjalta. Yhtälöstä 12b ratkaistaan ominaisentropian tiladerivaatta \dot{s} ja sijoitetaan se yhtälöön 6b. Tällöin saadaan ratkaistua myös paineen tiladerivaatta \dot{P} . Tiladerivaattojen laskenta voidaan suorittaa MATLABissa, jonka jälkeen voidaan simuloida varastosäiliön dynaamista käyttäytymistä.

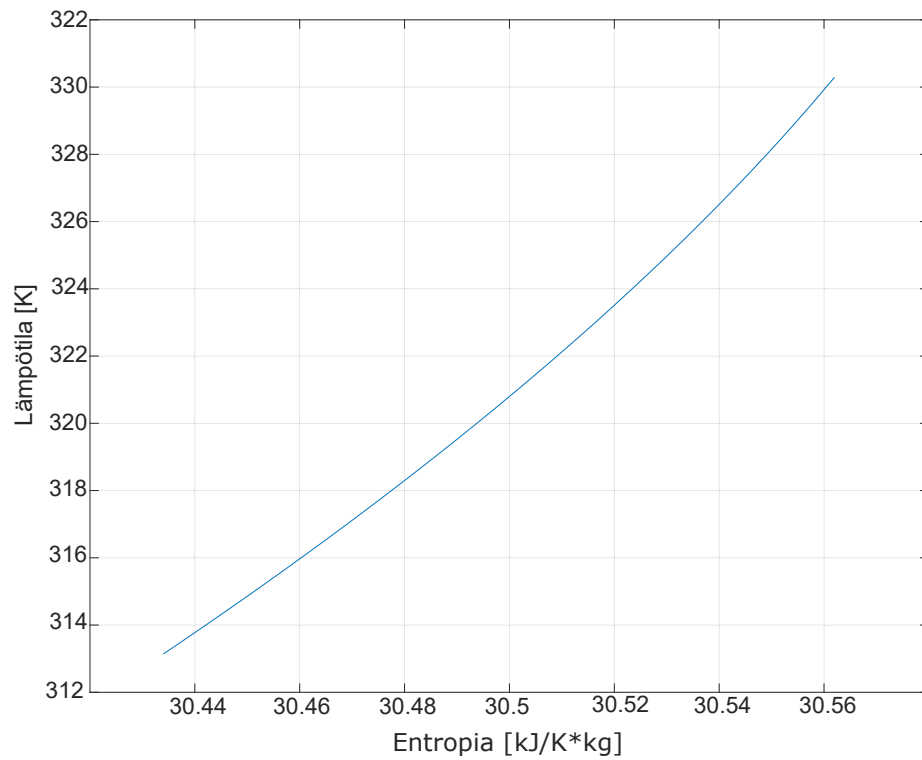
6.2 Varastosäiliön simulointi

MATLABissa sisääntulona annetaan säiliöön tulevan vetykaasun massavirtaus sekä entropia. Säiliölle määritetään alkutila eli paine ja entropia. Varastosäiliön tilavuus pysyy koko ajan muuttumattomana. Tarkastellaan ensiksi simulaation avulla tilannetta, jossa massavirtaus on pieni suhteessa säiliön tilavuuteen. Massavirtaus katkaistaan kymmenen sekunnin kuluttua, jotta voidaan tarkastella tasapainotilaa. Edellä toteutetuissa simulaatioissa vetykaasun laajeneminen varastosäiliöön on isentalpinen prosessi. Tämän avulla kuvataan olosuhteita, jotka liittyvät kuristusventtiiliin.



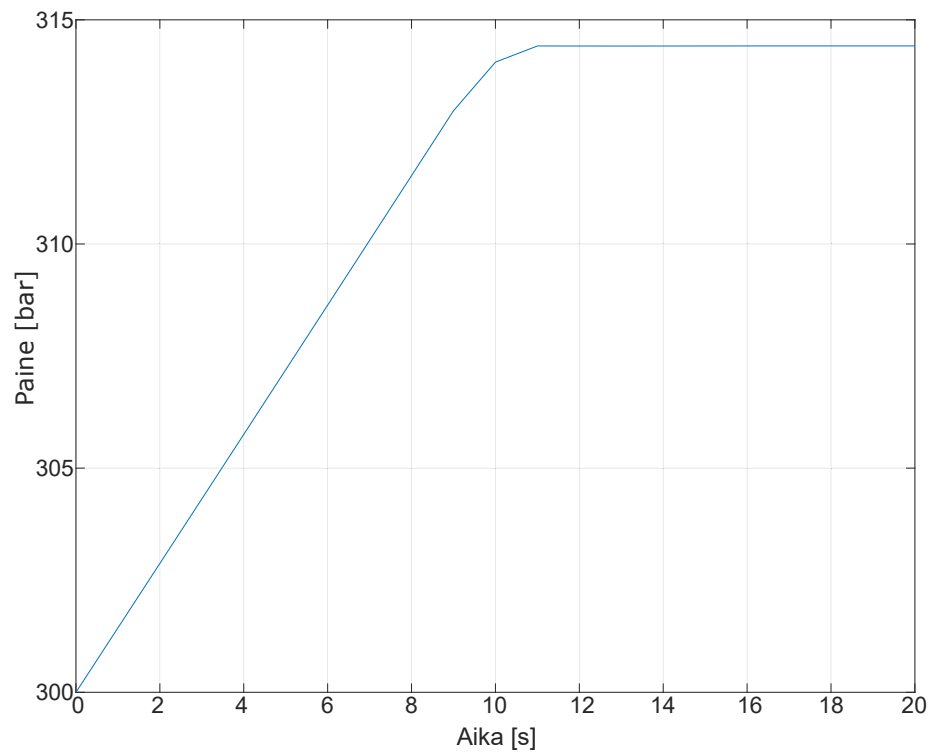
Kuva 6: (T-s)-kuvaaja säiliön täytöstä, kun massavirtaus on suhteessa pieni.

Kuvaaja 6 muodostaa suoran. Kuvaajan perusteella nähdään, että näissä olosuhteissa varastosäiliön tilan evoluutio on silmämääräisesti hyvin lineaarista. Täytön aikana varastosäiliön lämpötila ja entropia kasvavat siihen asti, kunnes vetykaasun massavirtaus katkeaa.



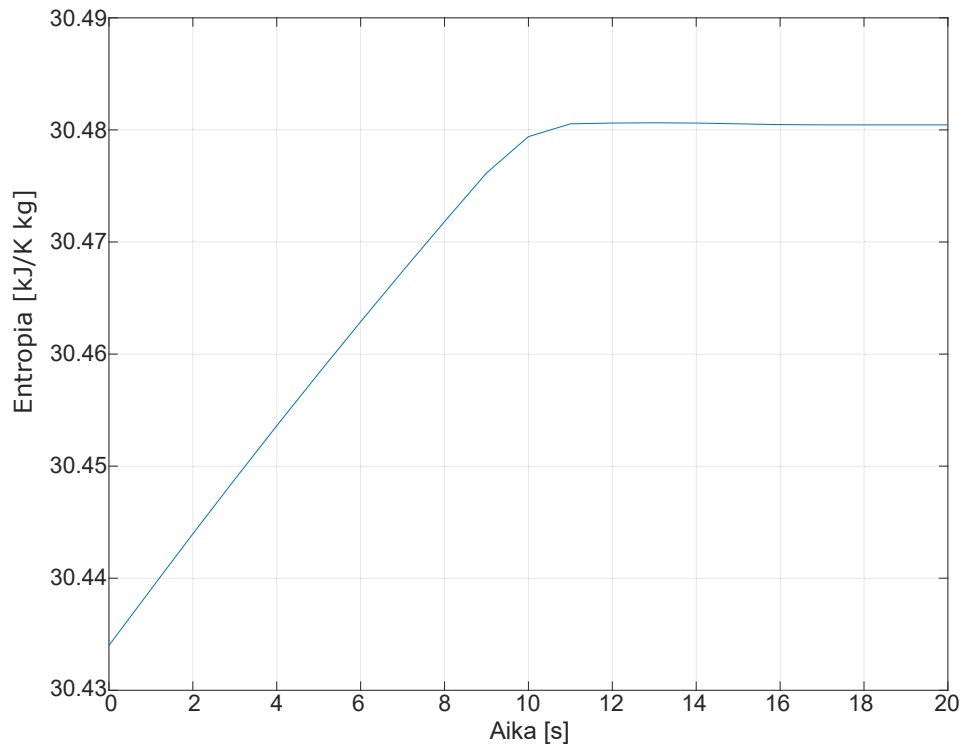
Kuva 7: (T-s)-kuvaaja säiliön täytöstä, kun massavirtaus on suhteessa iso.

Tarkastellaan seuraavaksi tilannetta, jossa säiliön tilavuus on huomattavasti pienempi ja massavirtaus suurempi. Kuvaajasta 7 nähdään, että nopeissa täyttötilanteissa tulee esille lämpötilan ja entropian epälineaarinen käytös. Tämä epälineaarinen käytös ei kuitenkaan ole mitenkään radikaalia.



Kuva 8: (P-t)-kuvaaja säiliön täytöstä.

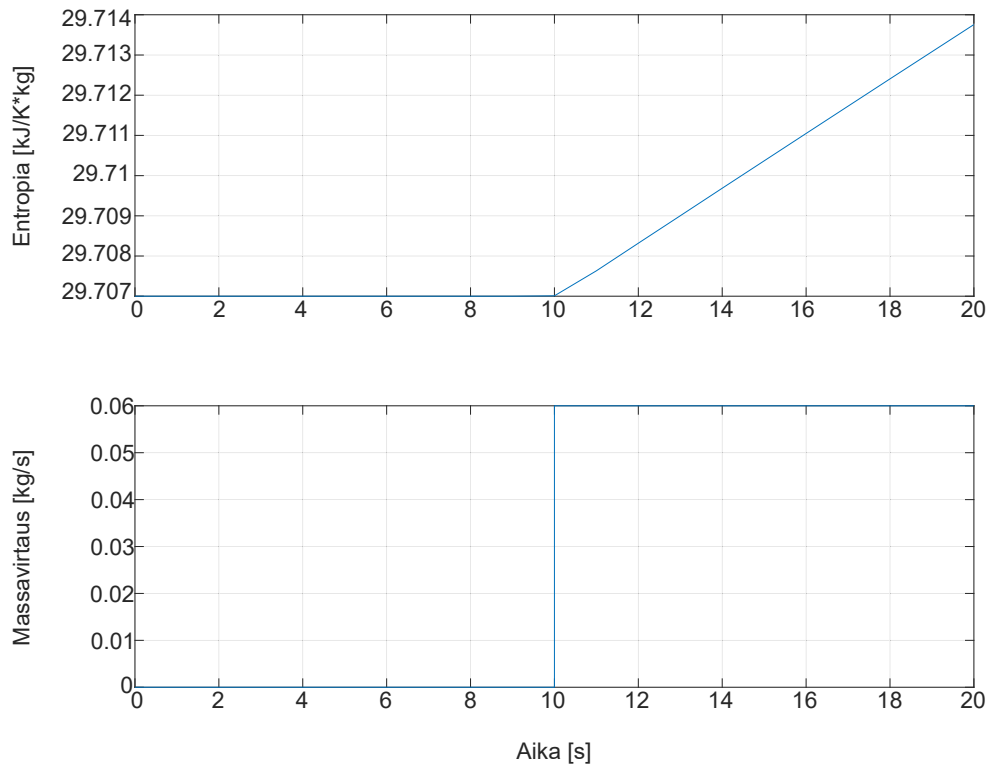
Tarkastellaan seuraavaksi varastosäiliötä tilamuuttujien paineen ja entropian avulla. Kuvaajasta 8 nähdään, että paine kasvaa lineaarisesti ajan funktiona kunnes massavirtauksen loputtua paine saavuttaa tasapainotilan arvon.



Kuva 9: (S-t)-kuvaaja säiliön täytöstä.

Toistetaan tarkastelu entropian avulla. Kuvaajan 9 perusteella entropian dynaaminen käyttäytyminen on hyvin samankaltaista kuin paineen tapauksessa. Näiden suoritettujen simulaatioiden perusteella varastosäiliön dynaaminen käyttäytyminen on hyvin suoraviivaista, kun tarkastellaan entropian ja paineen muutoksia.

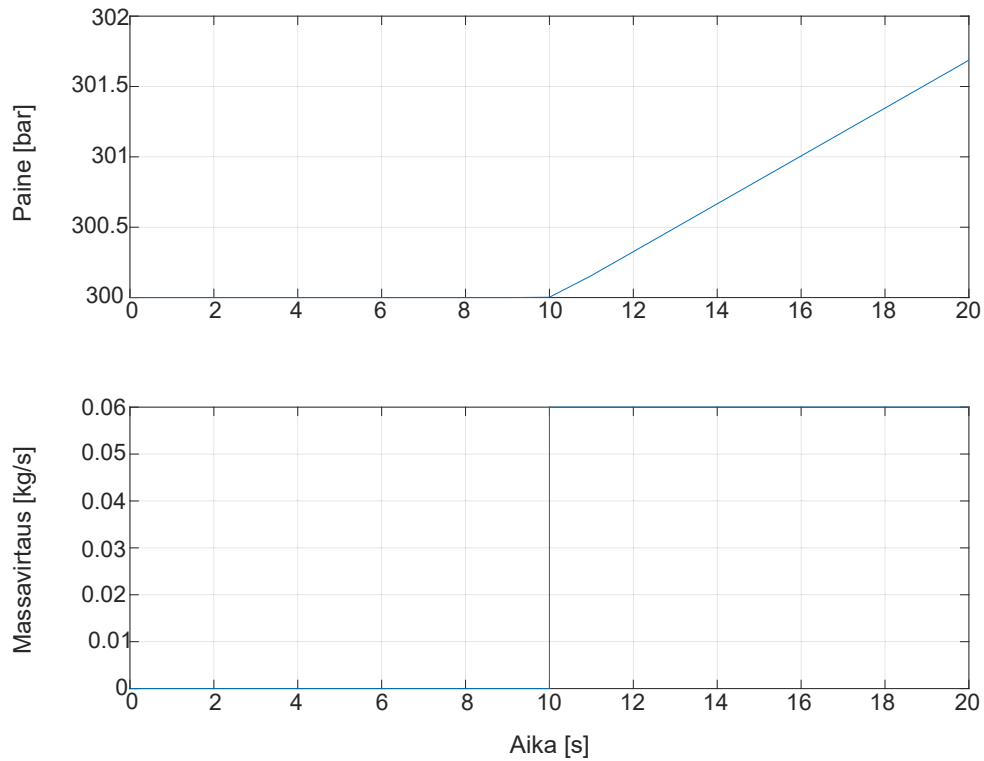
Suoritetaan vielä simulaatio, jossa tarkastellaan systeemin askelvastetta. Askel tapahtuu hetkellä $t=10$ ja vetykaasun massavirtaus nousee nolasta arvoon 0.06 kg/s . Tarkastellaan ensimmäiseksi entropian askelvastetta.



Kuva 10: Entropian askelvaste.

Kuvasta 10 nähdään, että entropian askelvaste muodostaa rampin. Entropian käyttäytyminen noudattaa selvästi integroivaa ensimmäisen kertaluvun dynaamista järjestelmää.

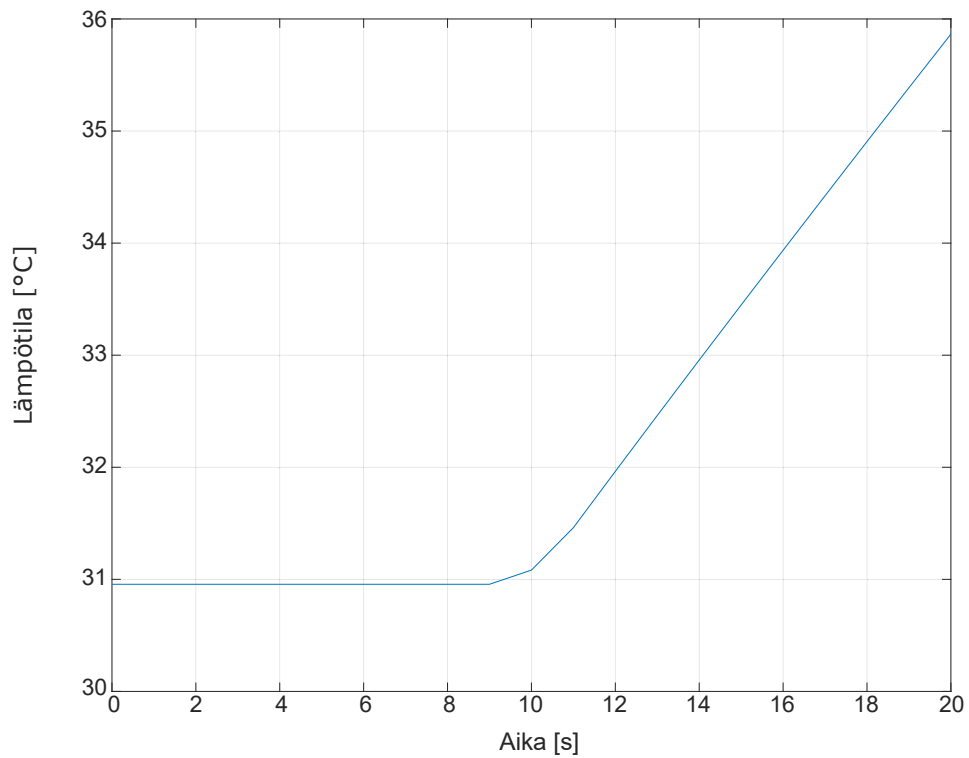
Tarkastellaan seuraavaksi paineen askelvastetta.



Kuva 11: Paineen askelvaste.

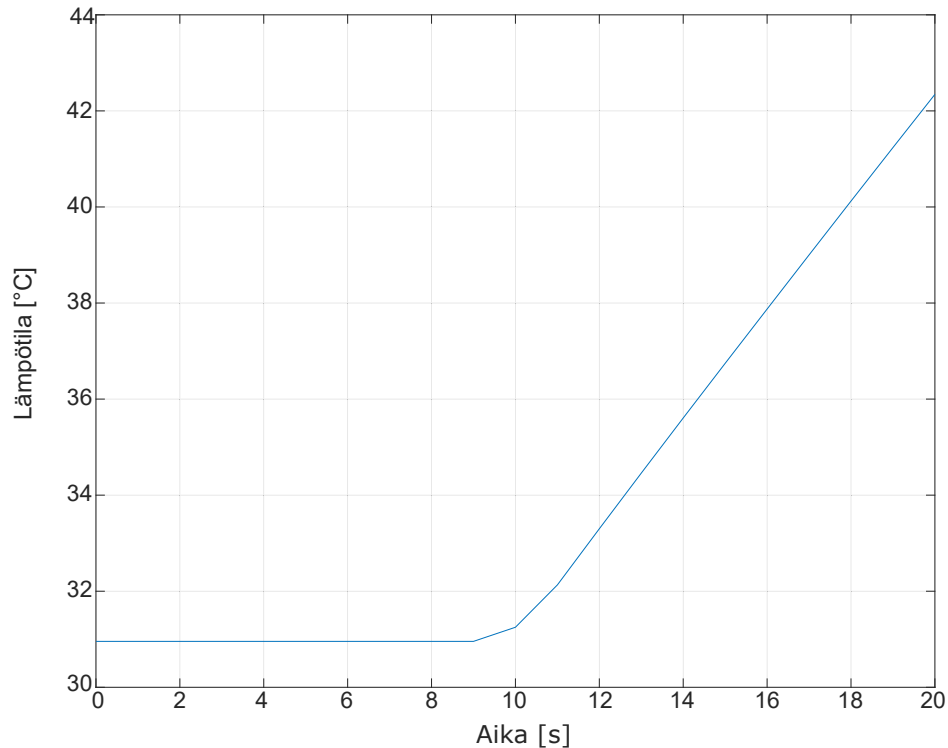
Simulaatioiden (Kuva 11) perusteella paineen askelvasteesta voidaan tehdä samat päätelmät kuin entropian tapauksessa. Massavirtauksen alettua paineen kasvu on vakio. Suoritettujen simulaatioiden perusteella molemmat paine ja entropia noudattavat samankaltaista dynaamista käyttäytymistä. Paineen ja entropian määrittelyä varastosäiliötä voidaan kuvata näin ollen ensimmäisen kertaluvun integroivina systeemeinä, kun tarkastellaan puhtaasti näiden tilamuuttujien dynaamista käyttäytymistä.

Varastosysteemin entropian merkitystä voidaan korostaa vielä simuloimalla lämpötilan evoluutiota ajan funktiona.



Kuva 12: Lämpötilan askelvaste, kun $S_{in} = S$.

Ensimmäisessä simulaatiossa (Kuva 12) sisääntulevan vetykaasun entropia on sama kuin säiliössä olevan vetykaasun entropia. Säiliössä tapahtuu lämpötilan nousu, joka liittyy säiliön täyttöprosessiin. Varastosäiliön lämpötilan nousu riippuu vahvasti säiliön sisällä vallitsevista olosuhteista sekä myös luonnollisesti säiliöön sisääntulevan vetykaasun ominaisuuksista.



Kuva 13: Lämpötilan askelvaste, kun $S_{in} \gg S$.

Kuvaajasta 13 nähdään, että sisääntulevan vetykaasun entropian kasvu vaikuttaa selvästi varastosäiliön loppulämpötilaan. Loppulämpötila on noin kuusi astetta korkeampi, kun sisääntulevan vetykaasun entropia on huomattavasti suurempi kuin itse varastosäiliön entropia. Ilmiön voimakkuus riippuu vahvasti säiliön dimensioista eli koosta sekä massavirtauksesta suhteessa kokoon. On myös hyvä pitää mielessä, että säiliön koosta riippumatta sen täyttö on pystyttävä suorittamaan mahdollisimman nopeasti. Vastaavasti säiliöön sisääntulevan vedyn entropian lasku hidastaa lämpötilan nousua säiliössä. Tästä voidaan tehdä johtopäätös, että säiliön sisääntulon sekä itse säiliön entropiaerot on minimoitava, jotta vältetään lämpötilan muutoksien voimistumisesta.

6.3 Päätelmät simuloinnin tuloksista

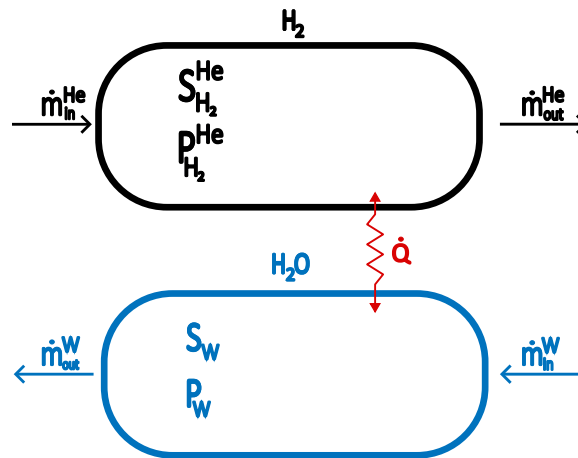
Suoritettujen simulaatioiden pohjalta voidaan tehdä useita johtopäätöksiä. Yksi näistä on, että varastosäiliön dynaaminen käyttäytyminen täyttötilanteessa on suh-

teellisen suoraviivaista, kun tarkastellaan painetta ja entropiaa. Näiden kahden tilamuuttujan välinen dynaaminen käytös ei myöskään eroa merkittävästi toisistaan. Tärkein johtopäätös, joka tähän astisten simulaatiotulosten pohjalta voidaan tehdä liittyy entropian hallintaan. Simulaatiotulokset osoittivat, että entropiaerot säiliön sisääntulossa ja säiliössä voivat vaikuttaa säiliön lämpötilakäyttäytymiseen voimakkaasti. Jotta varastosäiliötä voitaisiin operoida lämpötilarajoitusten sisällä jatkuvaisesta on sisääntulevan sekä varastoidun vetykaasun entropiaero minimoitava. Ideaalisessa skenaariossa varastosäiliöön syötettävä vetykaasu on entropia-arvoltaan matalampaa. Näin ollen simulaatiotulosten perusteella entropia on suure, jota on kontrolloitava varastosysteemissä. Entropiaa ei voida kuitenkaan kontrolloida suoraan, vaan se tapahtuu välillisesti lämpötilan ja paineen avulla. Tämän johtopäätöksen tukemana on hyvä palauttaa mieleen lämmönvaihtimet, jotka ovat pääosassa tässä muodostuneessa ongelmassa. Entropian kontrollointi tapahtuu siis lämmönvaihtimen avulla, jolla säädetään vetykaasun lämpötilaa. Systemissä paineeseen kohdistuvat muutokset tapahtuvat kompressiossa sekä paineenalennusventtiilissä. Oikeassa tilanteessa myös putkistoissa tapahtuu painehäviöitä, mutta tarkastellaan tässä vain pääilmiöitä. Paineenalennusventtiilin aiheuttaman lämpötilan muutoksen todettiin kappaleessa 4.1 tehdyn simulaation perusteella olevan merkityksetön. Kompressiokaan ei ole itsessään kiinnostuksen kohteena tässä työssä, vaan lähinnä sen vaikutus vetykaasun ominaisuuksiin. Näistä johtuu, että lämpötilan hallinta on pääpainopisteenä.

6.4 Lämmönvaihtimen mallinnus

Vedyn varastoinnissa on vielä kaksi komponenttia, jotka ovat tämän työn kannalta olennaisia. Ne ovat lämmönvaihtimen ja venttiili. Jotta voidaan puhua vetykaasun lämpötilan hallinnasta on näitä kahta komponenttia myös mallinnettava. Lämmönvaihtimen mallintaminen tapahtuu samalla periaatteella kuin kappaleessa 6.1, eikä sitä käydä läpi vaihe vaiheelta.

Lämmönvaihdinta tarkastellaan seuraavan havainnollistavan kuvan avulla.



Kuva 14: Lämmönvaihtimen mallintamista havainnollistava kuva.

Kuten kuvasta näkyy, lämmönvaihdinta tarkastellaan kahden kontrollitilavuuden avulla. Toisen kontrollitilavuuden muodostaa vetykaasu ja toisen vesi. Lämmönvaihto vetykaasun ja veden välillä tapahtuu näiden kahden kontrollitilan välillä. Kuten kappaleessa 6.1, massa- ja energiataseiden pohjalta voidaan muodostaa yhtälöt lämmönvaihtimen tilan derivaatoille. Taseiden muodostaminen tapahtuu samalla periaatteella kuin aiemmin on esitetty.

Yhtälöt vetykaasulle noudattavat seuraavaa muotoa:

$$V_{He} \cdot \frac{\partial \rho_{H_2}}{\partial P_{H_2}} \dot{P}_{H_2} + V_{H_2} \cdot \frac{\partial \rho_{H_2}}{\partial S_{H_2}} \dot{S}_{H_2} = \dot{m}_{in}^{H_2}(t) - \dot{m}_{out}^{H_2}(t) \quad (13)$$

$$V_{He} \cdot \rho_{H_2} \cdot \frac{dh_{H_2}}{dS_{H_2}} \cdot \dot{S}_{H_2} = (h(s_{in}^{H_2}, P_{H_2}) - h(s_{H_2}, P_{H_2})) \cdot \dot{m}_{in}^{H_2}(t) - \dot{Q}. \quad (14)$$

Viitteellä He tarkoitetaan lämmönvaihdinta ja viitteellä H_2 vetykaasuun liittyviä ominaisuuksia. Yhtälöissä on kappaleessa 6.1 esitettyjen termien lisäksi kaksi uutta termiä. Termi \dot{m}_{out} kuvaa vetykaasun massavirtausta ulos lämmönvaihtimesta ja \dot{Q} kuvaa vetykaasun ja veden välillä tapahtuvaa lämmönvaihtoa. Lämmönvaihtoa kuvataan Newtonin jäähtymislain avulla. Yksinkertaistetaan vielä sen verran, että oletetaan sisääntuleva ja ulosmenevä vetykaasun massavirtaus yhtä suureksi.

Newtonin jäähtymislaki noudattaa muotoa

$$\dot{Q} = K \cdot (T_{H2}(P_{H2}, s_{H2}) - T_w(P_w, s_w)), \quad (15)$$

missä \dot{Q} on lämpövirta [W],
 K on lämmönsiirtokerroin [W/K],
 T_{H2} on vetykaasun lämpötila lämmönvaihtimessa [K] ja
 T_w on veden lämpötila lämmönvaihtimessa [K].

Vastaavasti vedellä voidaan muodostaa samat yhtälöt:

$$\dot{m}_{in}^w(t) - \dot{m}_{out}^w(t) = 0 \quad (16)$$

$$V_{He} \cdot \rho_w \cdot \frac{dh_w}{ds_w} \cdot \dot{s}_w = (h(s_{in}, P_w) - h(s_w, P_w)) \cdot \dot{m}_{in}^w(t) + \dot{Q}. \quad (17)$$

Yhtälö 16 noudattaa ylläesitettyä muotoa, koska vesi on kokoonpuristumatonta. Yhtälössä 17 termin \dot{Q} merkki on myös käänteinen, sillä vesi vastaanottaa lämpöä.

Muodostettu lämmönvaihdin- malli on tässä tapauksessa hyvin yksinkertainen. Tämän työn kannalta se on kuitenkin toimiva ratkaisu, sillä lämmönvaihtimen perinpohjainen suunnittelu ei toisi tähän työhön lisäarvoa.

6.5 Venttiilin mallinnus

Varastosäiliön sekä lämmönvaihtimen lisäksi tarvitaan vielä malli venttiilille. Yhtälöiden muodostamisessa voidaan olettaa, että venttiili on pieni laite. Näin ollen sen tilavuus lähestyy nollaa. Oletetaan myöskin, että entalpiat sisään- ja ulosmenossa ovat yhtä suuret. Eli puhutaan isentalpisesta ilmiöstä, joka todettiin kappaleessa 4.1 validiksi menetelmäksi. Myöskään venttiilin sisääntulon ja ulosmenon välillä ei ole korkeuseroja. Tällöin massatase noudattaa muotoa:

$$\dot{m}_{in}(t) - \dot{m}_{out}(t) = 0, \quad (18)$$

missä \dot{m}_{in} on vetykaasun massavirtaus venttiiliin [kg/s] ja
 \dot{m}_{out} on vetykaasun massavirtaus pois venttiilistä [kg/s].

Venttilin kokonaisenergiaa voidaan tarkastella Bernoullin- yhtälön avulla. Tällöin kokonaisenergia muodostuu kineettisestä termistä sekä painetermistä:

$$\frac{V_{out}^2}{2} - \frac{V_{in}^2}{2} + \int_{P_{H_2}^{He}}^{P_{H_2}^T} \nu(P) dP = 0, \quad (19)$$

missä V_{out} tarkoittaa vetykaasun virtausnopeutta venttiilin ulostulossa [m/s²], vastaavasti V_{in} on virtausnopeus venttiilin sisääntulossa ja integraali on vetykaasun laajenemisen ominaistyö adiabaattisella oletuksella [J/kg].

Yhtälö 18 voidaan esittää myös muodossa:

$$\rho_{in} \cdot A \cdot V_{in} = \rho_{out} \cdot A \cdot V_{out}, \quad (20)$$

missä ρ on vetykaasun tiheys [kg/m³] ja
 A on venttiilin pinta-ala [m²].

Ratkaistaan yhtälöstä 20 muuttuja V_{in} ja sijoitetaan yhtälöön 19:

$$\frac{1}{2} V_{out}^2 \cdot \left(1 - \left(\frac{\rho_{out}}{\rho_{in}} \right)^2 \right) + \int_{P_{H_2}^{He}}^{P_{H_2}^T} \nu(P) dP = 0. \quad (21)$$

Merkitaan integraalia termillä w ja ratkaistaan yhtälöstä V_{out} :

$$V_{out} = \sqrt{\frac{2}{\left(1 - \left(\frac{\rho_{out}}{\rho_{in}}\right)^2\right)}} \cdot w \quad (22)$$

Tehdään yhtälöstä vielä helppolukuisempi ja merkataan jäljelle jäänyttä osaa termillä K_1 . Tällöin $V_{out} = K_1 \cdot \sqrt{w}$.

Tämän lisäksi tiedetään, että ulosmenovirtaus noudattaa yhtälöä:

$$\dot{m}_{out} = A \cdot \rho_{out} \cdot V_{out}. \quad (23)$$

Sijoitetaan yhtälö 22 ulosmenovirtauksen yhtälöön:

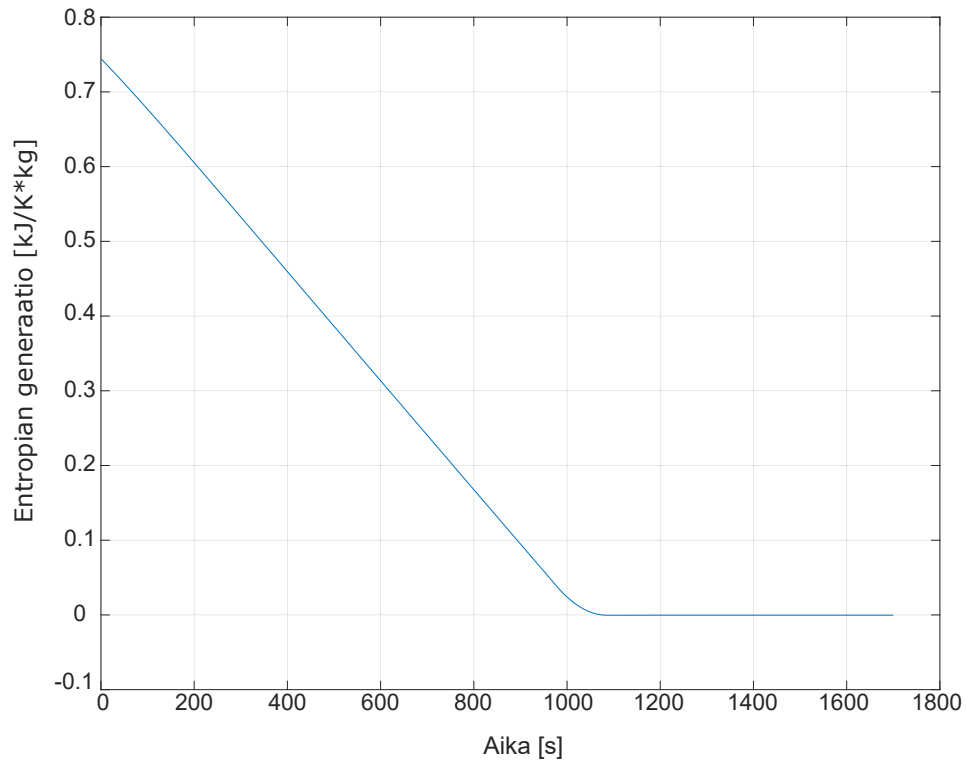
$$\dot{m}_{out} = (A \cdot \rho_{out} \cdot K_1 \cdot \sqrt{w}) \cdot c, \quad (24)$$

missä c on venttiilin asento [%].

6.6 Yhteenveto mallinnuksesta ja simuloinnista

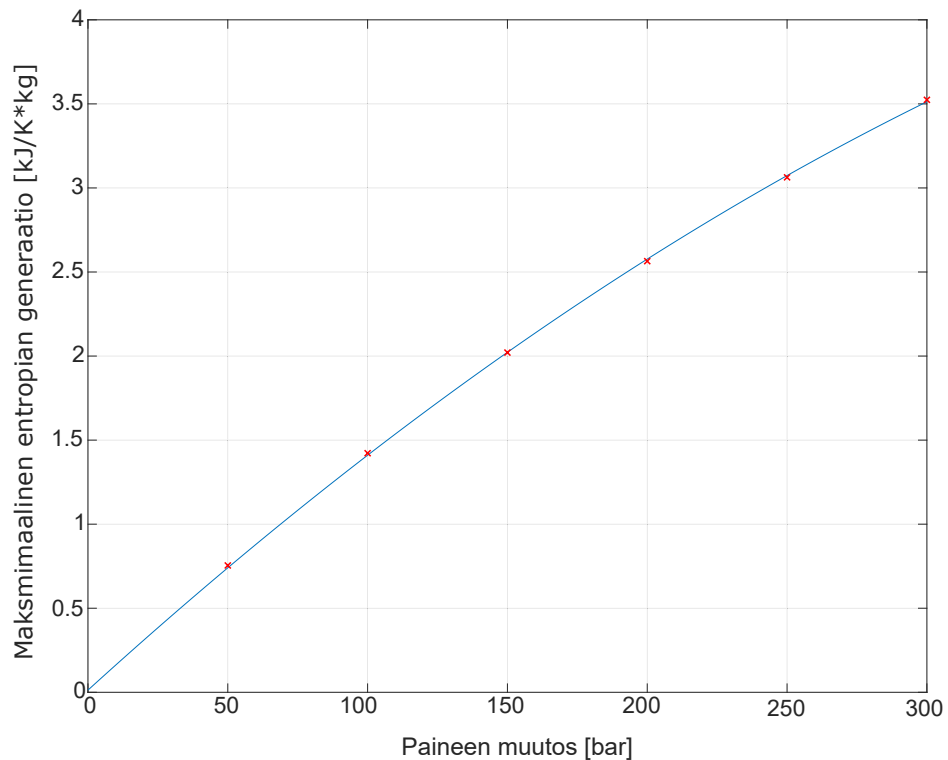
Lämmönvaihdin ja venttiili yhdistetään osaksi varastosäiliön mallia, jolloin näiden vaikutusta voidaan tutkia simuloinnin avulla. Luotu varastointiyksikkö löytyy kokonaisuudessaan työn lopusta (LIITE). Yksikkö koostuu kolmesta edellä mainitusta pääkomponentista, jotka on tämän työn aikana muodostettu. Näiden uusien simulaatiotulosten pohjalta on oleellista nostaa vielä esille yksi ilmiö, joka liittyy läheisesti venttiiliin. Tämä ilmiö on kappaleessa 4.1 esitetty kuristuminen. Kappaleessa todettiin, että lämpötilan nousua Joule-Thomsonin ilmiössä voidaan pitää merkityksettömänä varastosäiliön operoinnin kannalta. Lämpötilan muutos on toki pientä, mutta tilanne muuttuu, kun tarkastellaan entropiaa. Kappaleessa 6.2 suoritettujen simulaatiotulosten pohjalta todettiin, että entropiaa on hallittava sekä entropiaerot on minimoitava. Joule-Thomsonin ilmiössä entropian kasvu liittyy vetykaasun laajenemiseen, kun kaasu kulkee venttiilin läpi. Entropian kasvu on merkittävää, kun

tarkastellaan varastosäiliön operointia. Entropian kasvua voidaan havainnollistaa seuraavan kuvan avulla.



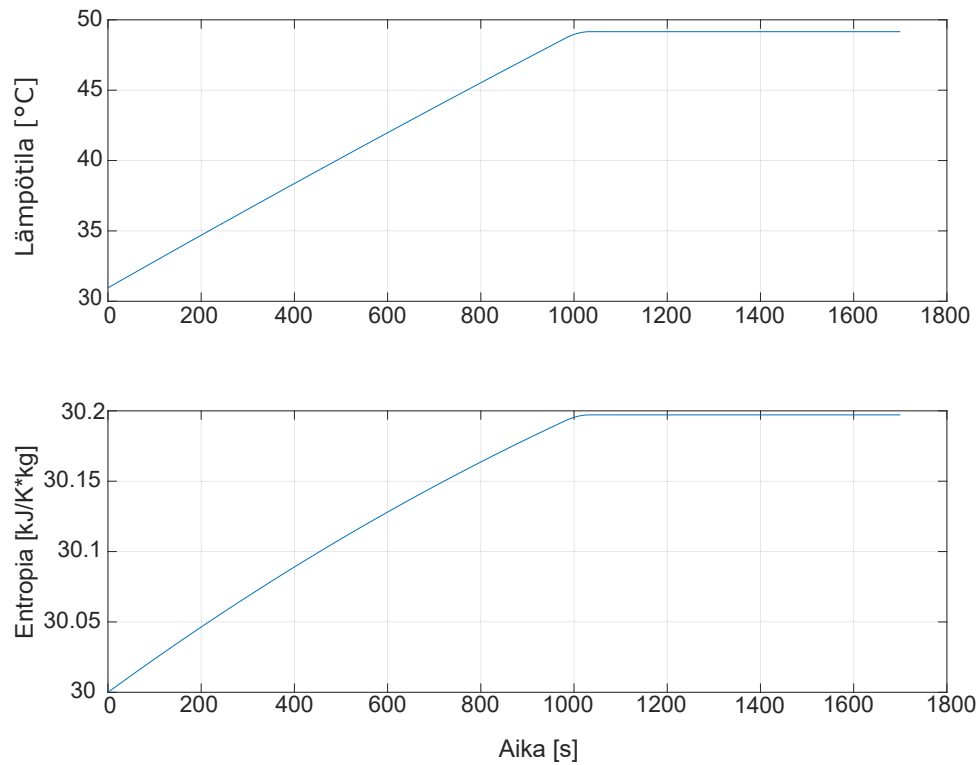
Kuva 15: Entropian kasvaminen Joule-Thomsonin ilmiössä.

Kuvaajasta 15 nähdään, että entropian kasvu on korkeimmillaan alussa, jolloin paine-ero on suurin. Tällöin se saa arvon $0.75 \frac{\text{kJ}}{\text{K}\cdot\text{kg}}$. Entropian kasvu liittyy suoraan paine-eroon venttiilin alussa ja lopussa. Paine-eron pienentyessä myös entropian kasvu pienenee. Kun paine-ero on nolla tämä tarkoittaa, että venttiilin läpi ei kulje massavirtausta, joten entropian muutos on luonnollisestikin nolla. Tässä tapauksessa on simuloitu tilannetta, jossa lämmönvaihtimeen syötetään vetykaasua 350 baarin paineessa ja varastointisäiliön paine on alussa 300 baaria. Paine-ero ei siis ole alussa järin suuri, mutta entropian kasvu on tässäkin tapauksessa merkittävä. Näin ollen simulaatiotulosten perusteella myös entropian kasvu Joule-Thomsonin ilmiössä on otettava huomioon. Kuitenkin paine-eron ollessa entropian kasvun määrittävä tekijä Joule-Thomsonin ilmiössä vetykaasun tapauksessa, entropian kasvua ei voida hallita helposti. Tästä johtuu, että lämmönvaihtimen avulla vetykaasun entropia pidetään halutulla tasolla, kun otetaan huomioon entropian kasvu Joule-Thomsonin ilmiössä.



Kuva 16: Maksimaalinen entropian kasvu paine-eroilla.

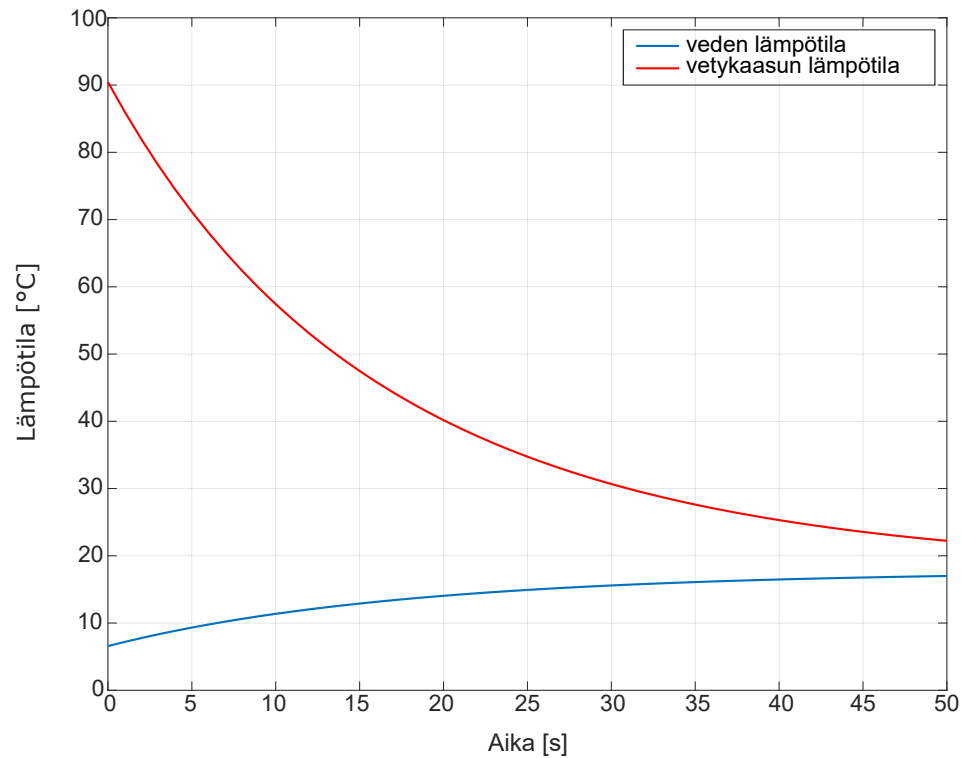
Edellä esitetyllä kuvaajalla 16 havainnollistetaan vielä entropian maksimaalista kasvua vallitsevissa paine-eroissa. Paine, jonka suhteen ero on laskettu on tässä tapauksessa 300 baaria. Paine-eron kasvaessa myös entropian maksimaalinen arvo kasvaa. Suhde on epälineaarinen. Tästä voidaan vetää vielä johtopäätös, että paine, jota syötetään venttiiliin on oltava järkevässä suhteessa lopulliseen varastopaineeseen. Muussa tapauksessa entropian kasvulla voi olla haitallisia vaikutuksia varastosäiliön operoinnin kannalta. On myös hyvä todeta, että kun nostetaan varastosysteemin kokonaisoperointipainetta venttiilin paine-eron aiheuttama entropian generaatio pienenee. Tarkastellaan seuraavaksi lämmönvaihtimen vaikutusta varastosäiliön operoinnissa.



Kuva 17: Lämpötila ja entropia säiliössä ilman lämmönvaihdinta.

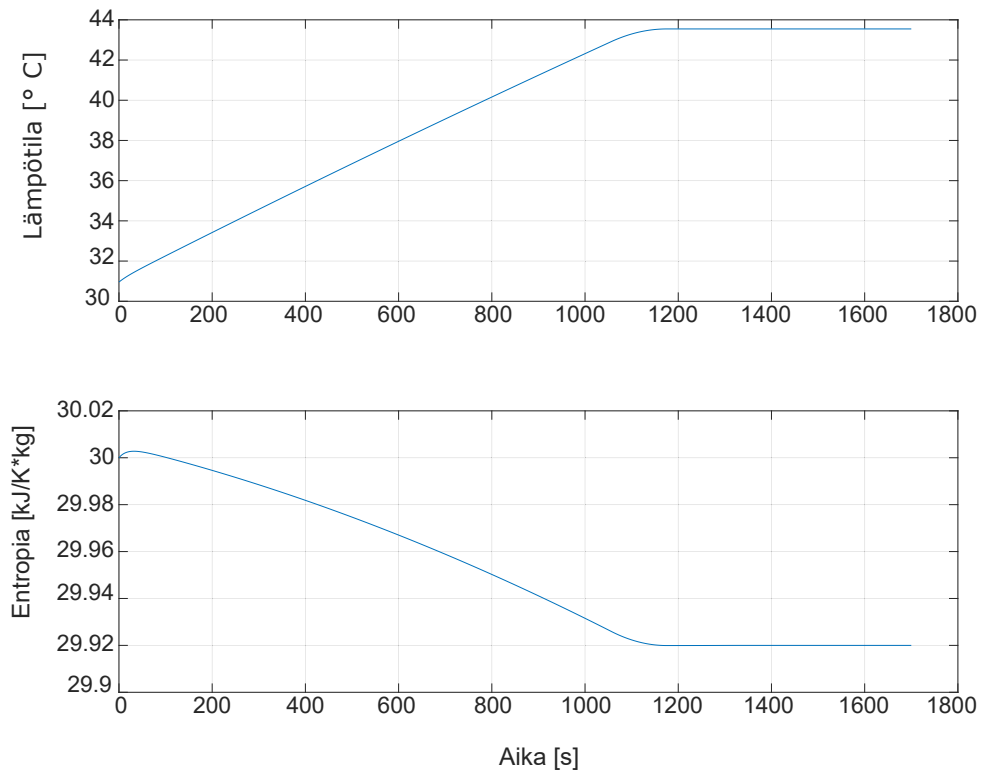
Simuloidaan vertailukohteena tilannetta, jossa vetykaasu ei kulje lämmönvaihtimen kautta. Kuvasta 17 nähdään, että varastosäiliön entropia ja lämpötila kasvavat ja saavuttavat lopulta loppullisen arvonsa. Varastosäiliön lämpötila asettuu lopulta lukemaan 49 °C.

Tarkastellaan seuraavaksi lämmönvaihtimen toimintaperiaatetta sekä vaikutusta varastosäiliön lämpötilan evoluutiosta.



Kuva 18: Vetykaasun ja veden käyttäytyminen lämmönvaihtimessa.

Kuvassa 18 punainen käyrä kuvaa vetykaasun lämpötilaa ja sininen veden lämpötilaa. Ennen lämmönvaihdinta vetykaasu on kompressoitu korkeaan paineeseen, jota kuvastaa sen korkea alkulämpötila. Lämmönvaihtimessa vetykaasun ja veden välillä tapahtuu lämmönsiirtoa. Vetykaasu luovuttaa lämpöä viileämmälle vedelle. Virtojen lämpötilat saavuttavat tasapainotilan arvon jonkin ajan kuluttua, olettaen että olosuhteissa ei tapahdu muutoksia. Vetykaasun lämpötilaa alennetaan tässä tapauksessa reilusti, mikä vastaavasti pienentää sen entropiaa suhteessa tapahtuneeseen lämpötilan laskuun. Lämmönvaihtimen sisällä tapahtuva dynaaminen käyttäytyminen on suoraan mallinnusmenetelmään sekä käytettyihin parametreihin liitettävissä. Tämän työn kannalta riittää, että analysoidaan vain sen vaikutusta. On hyvä myös huomioida, että mallintaessa lämmönvaihtoa ei oletettu tapahtuvan vakioaineessa. Tästä seuraa, että lämmönvaihtimessa olevan vetykaasun paine pienenee jatkuvasti vedyn viilentyessä.



Kuva 19: Lämpötila ja entropia säiliössä lämmönvaihtimella.

Nyt voidaan tarkastella lämpötilaa ja entropiaa varastosäiliössä, kun lämmönvaihdin on käytössä. Simulaatiotulosten (Kuva 19) perusteella lämpötilan nousu on hillitympää kuten olettaa saattaa ja entropiassa huomataan pieni lasku. Lasku on hyvin maltillinen ja tämän takia voidaankin ajatella, että varastosäiliön entropia alussa ja lopussa on kutakuinkin sama. Lämpötilasta ollaan kuitenkin erityisesti kiinnostuneita ja se saavuttaakin arvon 43 °C. Tämä eroaa edellä mainituista simulaatiotuloksista noin kuusi astetta. Mikä ei ole mitenkään suuri lukema. Simulaatiotulosten perusteella vaikuttaisi, että lämmönvaihtimella voidaan vaikuttaa säiliön loppulämpötilaan kuten olettaa saattaa. Sen avulla voidaan myös operoida säiliötä kutakuinkin tilassa, jossa entropian muutokset voidaan minimoida alkutilaan nähdessä. Edellytyksenä on, että lämmönvaihto on tarpeeksi tehokasta. Simulaatiotulosten perusteella lämpötilan nousua ei voida kokonaan estää varastosäiliössä tehokkaalla lämmönvaihtimellakaan. Tämä on syytä ottaa huomioon säiliön operointiolosuhteiden suunnittelussa ja näin ollen tehokas ratkaisu olisi operoida säiliötä tilassa, jossa on varaa liikkua molempiin suuntiin. Toisin sanoen kaukana asetetuista raja-arvoista. Myös veden käyttö lämmönvaihtimessa asettaa rajoituksia vetykaasun viil-

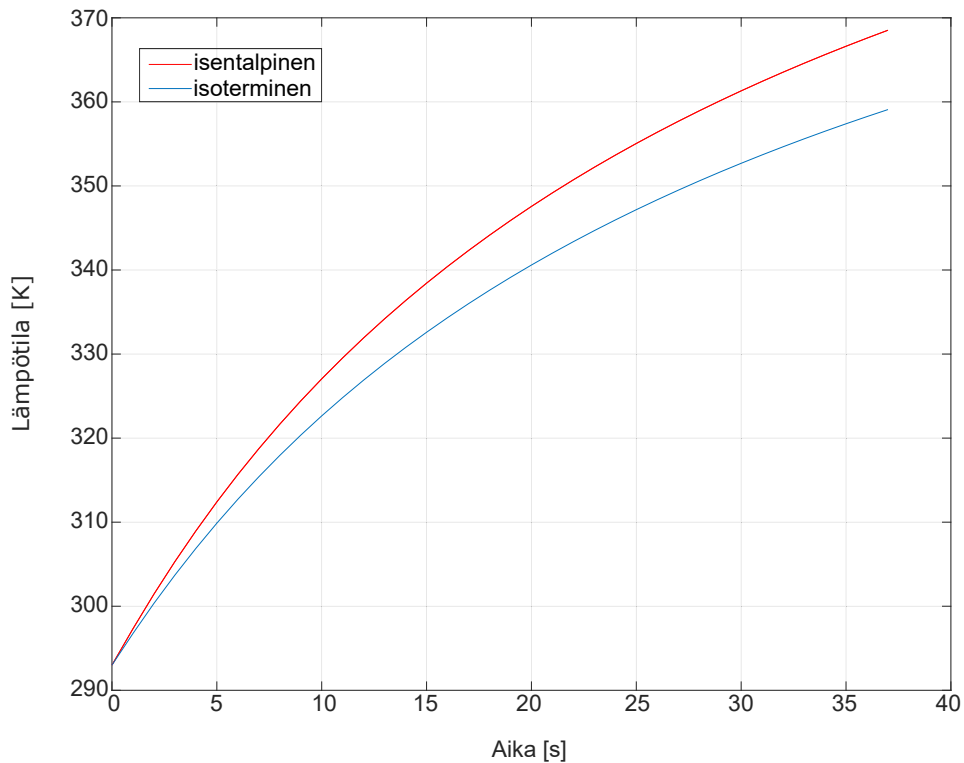
lennyksessä. Tästä johtuu, että vetykaasun lämpötilaa ei voida alentaa alle veden sulamispisteen. Lämmönvaihtimen integrointi varastosysteemiin on välttämätöntä, jotta voidaan saavuttaa stabiili täyttöprosessi.

7 TULOSTEN TARKASTELU

Tuloksia tarkasteltaessa on oleellista ottaa huomioon mallin ja reaali-ilmion väliset eroavaisuudet. Mallin avulla pyritään kuvaamaan mallintamisen kohteena olevaa prosessia halutulla tarkkuudella. Tässäkin työs mallin muodostamisessa käytettiin erilaisia oletuksia, jotka vaikuttavat tietenkin saatujen tulosten tulkintaan.

Varastosäiliön täyttöä kuvattiin adiabaattisena prosessina. Oikeassa tilanteessa lämmönvaihtoa tapahtuu kuitenkin johtuen lämpötilaeroista. Tähän vaikuttaa mm. säiliössä käytetty materiaali, säiliön muoto ja ympäristön lämpötila. Lämpötilaprofiili säiliössä on myös oikeassa tilanteessa moniulotteinen. Tässä työssä lämpötilaa kuvattiin yhdellä tilamuuttujalla. Myöskin lämmönvaihtimelle muodostettu malli on hyvin yksinkertainen eikä käytetty lämmönsiirtokerroin sekä -mekanismi kuvasta täydellä tarkkuudella oikeita olosuhteita. Myöskään putkistoissa tapahtuvia painehäviöitä ei otettu huomioon. Kuitenkaan tässä työssä ei ollut tarkoituksena mallintaa varastosteemiä mahdollisimman monimutkaisesti vaan oltiin kiinnostuneita dynaamisesta käyttäytymisestä mitä säiliön täyttötilanteessa tapahtuu. Tämä onnistui luodun mallin avulla varsin kätevästi.

Tulosten oikeellisuutta voidaan myös tarkastella vertaamalla niitä saatavissa olevaan aineistoon. Vedyn varastointiin liittyvää materiaalia löytyy kyllä, mutta suurin osa saatavilla olevasta datasta perustuu numeerisiin menetelmiin ja simulointiin. Raakadataa itse oikeasta prosessista on tällä hetkellä vielä vaikea löytää. Tällöin myös, kuten voidaan olettaa, tulosten välillä löytyy eroavaisuuksia.

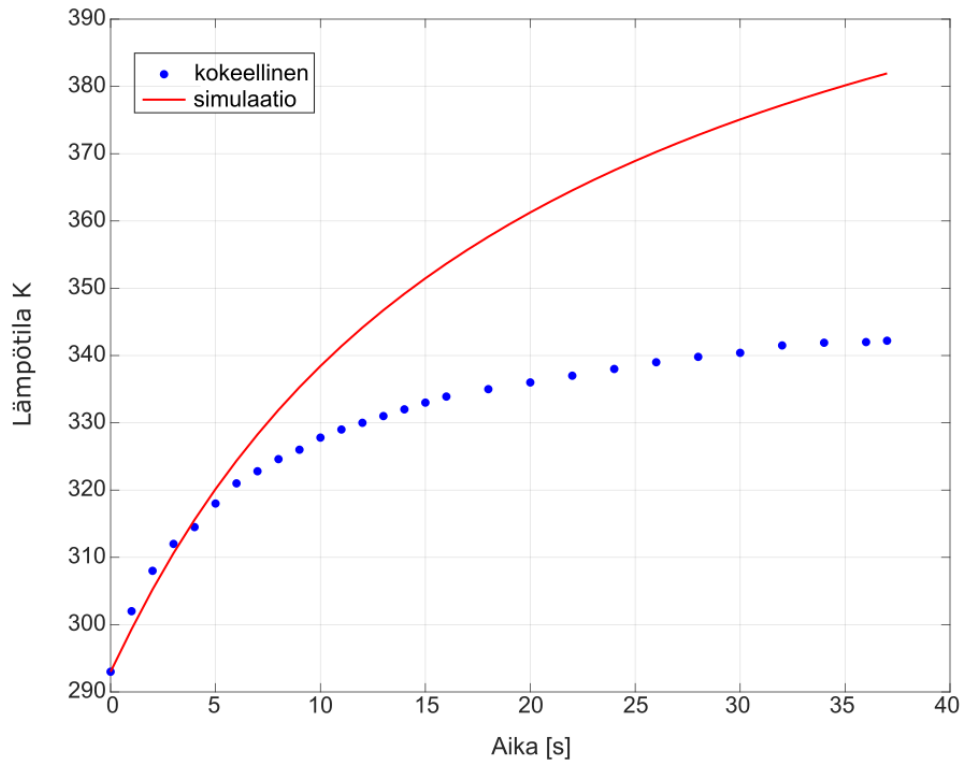


Kuva 20: Lämpötilan evoluutio isentalpisessa ja isotermissä laajenemisessa.

Yllä olevasta kuvaajasta 20 nähdään, että mekanismin valinta, jolla kaasun laajeneminen tapahtuu, vaikuttaa myös selvästi lopputulokseen. Tarkastellaan tässä tapauksessa säiliön täytössä vetykaasun isentalpista laajenemista, joka tapahtuu Joule-Thompsonin ilmiössä. Tällön voidaan verrata suoritettujen simulaatioiden tuloksia saatavilla olevaan aineistoon.

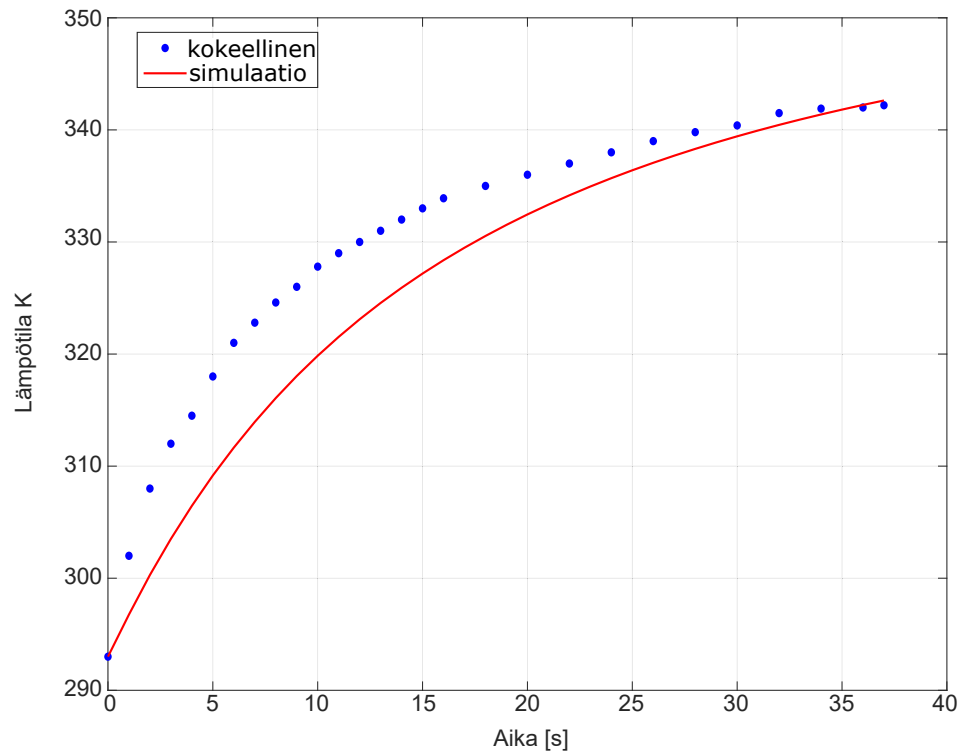
Bilgili ja Yumsakdemir (2024) tutkivat erilaisten reaalikaasumallien vaikutusta varastosäiliön lämpötilan nosuun ja vertailivat tuloksia saatavilla olevaan kokeelliseen dataan. Vertailussa käytetty kokeellinen data on peräisin Dickenin ja Méridan (2008) suorittamista kokeista. Kun vertaillaan ylhäällä esitettyä simulaatiotulosta Bilgili ja Yumsakdemir (2024) käyttämien numeeristen menetelmien tuloksiin, lämpötilakäyttäytymisessä on selvä yhdennäköisyys. Bilgili ja Yumsakdemir (2024) käyttivät simulaatioissaan CFD- mallia, jossa otettiin huomioon myös säiliössä tapahtuva lämmönsiirto. Loppulämpötilat eroavat tästä syystä simulaatiotuloksesta, joka suoritettiin adiabaattisella oletuksella. Tällöin vertailtavat loppulämpötilat eroavat toisistaan reilut 10 %, mikä on aika lähellä kappaleessa 4.4 esitettyä 5 % eroa adiabaattisen ja

ei-adiabaattisen täytön välillä. Eron suuruuteen vaikuttaa mm. käytetyn lämmönsiirtokertoimen arvo, joka on rinnastettavissa säiliön materiaaliin sekä vallitseviin operointiolosuhteisiin. Vertaillaan saatuja tuloksia vielä kokeellisiin tuloksiin. (Bilgili ja Yumsakdemir 2024; Dicken ja Mérida 2008)



Kuva 21: Dickenin ja Méridan (2008) kokeen tulokset simulaatiotulosten rinnalla.

Kuvaajasta 21 nähdään, että simulaatiossa sekä suoritettussa kokeessa lämpötilan evoluutioprofiili on samankaltainen. Simulaatiossa lämpötilan nousu säiliössä on kuitenkin selvästi radikaalimpaa. Tämä eroavaisuus on kuitenkin hyvin selitettävissä. Suurin ero ilmenee loppulämpötilassa, mikä on myöskin hyvin ennakoitavissa. Tässäkin tapauksessa ero johtuu suoritettun kokeen ei-adiabaattisista olosuhteista. Ero on kutakuinkin sama kuin Bilgili ja Yumsakdemir (2024) numeeristen menetelmien tapauksessa. Saatavilla olevan numeerisen sekä kokeellisen datan vertailun perusteella tässä työssä luotua mallia voidaan pitää tulkinnan kannalta suhteellisen luotettavana.



Kuva 22: Dickenin ja Méridan (2008) kokeen tulokset simulaatiotulosten rinnalla (lämmönsiirto konvektiolla otettu huomioon).

Tarkastellaan vielä edellä esitettyä kuvaajaa 22, jonka avulla lämmönsiirron merkitys konkretisoituu helposti. Yksinkertaisen lämmönsiirtomekanismin implementoinnin avulla voidaan lähestyä Dickenin ja Méridan (2008) kokeen tuloksia suhteellisen tarkasti. On kuitenkin oleellista ottaa huomioon, että lämmönsiirtokerroin toimii tässä lähinnä "viritysparametrinä", jonka avulla kokeellisia tuloksia voidaan approksimoida. Tämä johtuu pitkälle siitä, että konvektiolla tapahtuvaan lämmönsiirtoon vaikuttavat tekijät, jotka ovat voimakkaasti sidoksissa kokeellisiin parametreihin sekä itse säiliön muotoon (Dicken ja Mérida 2008).

8 JOHTOPÄÄTÖKSET JA SUOSITUKSET

Suoritettujen simulaatiotulosten perusteella todettiin, että entropia on keskeinen suure varastosäiliön operoinnissa. Operoinnilla tarkoitetaan tämän työn kannalta säiliön täyttämistä. Entropian hallinta voidaan linkittää suoraan säiliön operointiin asetettujen turvallisuusrajoitusten sisällä. Entropian hallinnalla pyritään minimoimaan sisääntulevan vetykaasun ja varastosäiliön sisältämän vedyn entropia-ero. Entropiaa ei voida suoraan itsenäisesti hallita vaan sen hallinta tapahtuu lämmönvaihtimen avulla, jossa viilentävänä komponenttina toimi tässä työssä vesi. Simulaatiotulosten perusteella lämmönvaihtimen avulla voidaan hallita varastosäiliön entropiaa ja minimoida lämpötilan muutokset varastosäiliössä. Lämpötilan nousua ei voida kuitenkaan kokonaan estää lämmönvaihtimellakaan, joten varastosäiliön operointiolosuhteet on määriteltävä tarkasti. Myös lämmönvaihtimessa käytettävän fluidin valintaan on kiinnitettävä huomiota, sillä vetykaasun matalampi loppulämpötila vaihtimessa tarkoittaa lämpötilan nousun pienenemistä varastosäiliössä. Lämmönvaihtimen merkitys korostuu erityisesti täyttöprosessin alkuvaiheessa, jolloin säiliössä on vain vähän vetyä varastoituna. Tällöin sisääntulevan vetykaasun ominaisuudet vaikuttavat voimakkaimmin itse varastosäiliöön. Suoritetut simulaatiot osoittivat myös, että lämpötilan nousu säiliössä on voimakasta, kun säiliön täyttö aloitetaan tilanteesta, jossa varastosäiliö on tyhjillään. Jotta tätä ääripäiden välistä lämpötilanvaihtelua voitaisiin kaventaa voisi olla suotavaa säilyttää säiliössä eräänlaista vedyn puskuritulavuutta, joka on laskettu suhteessa varastosäiliön täyteen kapasiteettiin.

Simulaatiotuloksien pohjalta merkittäväksi ilmiöksi nousi myös Joule-Thomsonin ilmiö. Entropian kasvaminen venttiilissä ilmiön seurauksena tapahtuu suhteessa valitsevaan paine-eroon. Paine-eron ollessa riittävän suuri entropian generaatio voi vaikuttaa varastosäiliön operoimiseen rajoitusten sisällä. Tämän seurauksena paine-ero on oltava järkevä säiliön turvallisen operoinnin kannalta. Tämä luo rajoituksia myös vetykaasun kompressiolle, jolloin kompression ulostulopaine ei voi olla radikaalisti isompi kuin varastosäiliön paine. Paine-ero on kuitenkin säilytettävä, sillä muuten ei ole myöskään virtausta systeemissä. Näin ollen ilmiötä ei voida sulkea yhtä keveästi pois kuten kirjallisuuskatsauksessa esitetystä johtopäätöksessä todettiin.

Simulaatioiden pohjalta voidaan tehdä johtopäätös, että varastosysteemin entropiaa voidaan kuitenkin hallita tehokkaasti lämmönvaihtimen avulla. Venttiilin ai-

heuttamaa entropian muutosta ei voida kuitenkaan hallita entropian avulla vaan paine-eron avulla. Toki varastosäiliön kokonaisentropia määräytyy pitkälle venttiiliin sisäänmenevän vetykaasun entropiasta. Kun entropian kasvu venttiilissä on myös asetettujen rajoitusten sisällä voidaan varastosysteemiä operoida turvallisesti. Jos venttiiliin aiheuttamaan entropian generaatioon haluaa vaikuttaa paine-eron lisäksi muilla tavoilla, on mahdollista sijoittaa venttiilin jälkeen vielä lämmönvaihdin. Tällöin saataisiin aika eksakti ratkaisu entropiaongelmaan liittyen. Venttiilin avulla olisi mahdollista säädellä myös kyseiseen lämmönvaihtimeen menevän vetykaasun massavirtausta tarpeen mukaan. Venttiilin jälkeisellä lämmönvaihtimella voitaisiin hypoteettisesti saavuttaa entistä nopeammat täyttöprosessit, koska olisi mahdollista hyödyntää suurempia massavirtauksia. Suurempien massavirtauksien käyttö perustuisi tällöin varastosysteemin tehokkaampaan lämmönsiirtokykyyn sekä suurempaan paine-eroon. Tämän ratkaisun taloudellisuuteen ei oteta sen enempää kantaa. Edellä mainittujen seikkojen lisäksi lämmönvaihtimeen kulkeutuvan vetykaasun massavirtauksen kontrolloinnilla voidaan tehokkaasti vaikuttaa myös varastosäiliön vallitseviin olosuhteisiin.

Lopuksi voidaan vielä todeta, että tässä työssä keskityttiin pelkästään säiliön täyttöprosessiin. Kattavan kokonaiskuvan saamiseksi myös säiliön tyhjennysprosessia olisi hyödyllistä simuloida. Työssä tehtiin myös useita yksinkertaistuksia liittyen mm. lämmönsiirtomekanismeihin sekä painehäviöihin putkistossa. Näiden yksinkertaistusten jatkojalostaminen lähemmäksi reaali-ilmiöihin liittyviä monimutkaisia prosesseja voi tarjota uudenlaista näkökulmaa työssä esitetyn lisäksi.

9 YHTEENVETO

Diplomityössä tutkittiin vedyn varastointia ja siihen liittyviä ongelmia. Varastointimenetelmä painoittui vedyn varastointiin korkeassa paineessa sen ollessa kaasumaisessa olomuodossa. Kirjallisuuskatsauksessa käytiin läpi erilaisia varastosysteemin liittyviä oleellisia asioita sekä ongelmia, joita vedyn varastointiin kaasumaisena ja korkeassa paineessa liittyy. Vedyn varastointiin liittyy useita ongelmia kuten tässä työssä on esitetty. Kirjallisuuskatsauksen pohjalta pääongelmaksi valikoitui varastosysteemin lämpötilan hallinta sekä varastosysteemin mallinnus.

Varastoinnin ongelmiin liittyen diplomityön aikana kehitettiin malli, joka sisälsi varastosäiliön, venttiilin ja lämmönvaihtimen. Mallinnuksen ideana oli ymmärtää ja tutkia varastosysteemin dynaamista käyttäytymistä vaihtelevissa olosuhteissa täyttilanteissa. Tätä ymmärrystä pyritään käyttämään parantamaan ja varmistamaan turvallinen ja tehokas vedyn varastointiprosessi. Entropia ja paine valikoituivat käytettäväksi tilamuuttujina, joiden avulla muut muuttujat oli mahdollista laskea. Toinen yleisemmin käytetty vaihtoehto olisi ollut käyttää entalpiaa entropian sijasta. Varastointisysteemin tarkastelu entropian kannalta osoittautui myös mielenkiintoiseksi vaihtoehdoksi. Entropia on hankala suure, sillä sitä ei voida helposti suoraan mitata kuten esimerkiksi lämpötilaa. Kuitenkin entropian avulla on mahdollista tarkastella systeemin evoluutiota lämpöenergian vuorovaikutukset huomioon ottaen. Tähän liittyen voidaan palauttaa vielä mieleen kuristusventtiili ja eroavaisuudet lämpötilan ja entropian evoluutiossa.

Mallin rakentaminen ja simuloiminen tapahtui osissa. Jokaisessa vaiheessa olemassa olevaa mallia simuloitiin ja simulaatiotulosten perusteella saatiin lisää ymmärrystä ja voitiin tehdä uusia johtopäätöksiä. Tällöin myös mallin sisältämien komponenttien vaikutus tuli hyvin esille. Simulaatiotulosten pohjalta tunnistettiin useita eri asioita, jotka voivat muodostaa haasteita vetysäiliön täytössä. Näiden pohjalta pyrittiin muodostamaan ehdotuksia sekä ratkaisuja, joilla ongelmat voisi minimoida ja olla askeleen lähempänä kohti turvallista ja vakaata varastointiprosessia. Saatuja simulaatiotuloksia verrattiin myös saatavilla olevaan aineistoon ja tämän perusteella voitiin todeta mallin olevan suhteellisen luotettava tuloksien tulkinnan kannalta. Todellisuudessa kuitenkin vedyn varastointi on haastava prosessi eikä sitä voida tarkastella pelkästään tässä diplomityössä esitetyllä tavalla. Mutta koska kyseessä on

juurikin haastava prosessi on hyvä, että sitä tarkastellaan monelta eri näkökulmalta. Tässä diplomityössä ollaan keskitytty yhteen näistä näkökulmista. Vain tulevaisuus kertoo löytääkö vety jalansijan tulevaisuuden energiamuotona.

LÄHDELUETTELO

Abdul Qyyum, Muhammad et al., lokakuu 2020. ”Performance enhancement of offshore lng processes by introducing optimal mixed refrigerant self-cooling recuperator”. Teoksessa: *International Conference on Applied Energy*.

Agostini, Alessandro et al., 2018. ”Role of hydrogen tanks in the life cycle assessment of fuel cell-based auxiliary power units”. *Applied Energy* 215, s. 1–12. ISSN: 0306-2619. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261918301090>.

Armaroli, Nicola ja Vincenzo Balzani, 2011. ”The Hydrogen Issue”. *ChemSusChem* 4.1, s. 21–36. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201000182>.

Bell, Ian H. et al., 2014. ”Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp”. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53.6, s. 2498–2508. Saatavissa: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie4033999>.

Bilgili, Muhittin ja Recep Fatih Yumsakdemir, 2024. ”Effects of real gas equations on the fast-filling process of compressed hydrogen storage tank”. *International Journal of Hydrogen Energy* 53, s. 816–828. ISSN: 0360-3199. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319923062687>.

Cengel, Yunus A. ja Michael A. Boles, 2005. *Thermodynamics: An Engineering Approach*. Fifth Edition. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, s. 881.

Department of Energy, 2023. ”High-Pressure Hydrogen Tank Testing, [verkkodokumentti]”. [viitattu 1.11.2023].

Dicken, C. J. B. ja W. Mérida, 2008. ”Modeling the Transient Temperature Distribution within a Hydrogen Cylinder during Refueling.” *Numerical Heat Transfer: Part A – Applications* 53.7, s. 685–708. ISSN: 10407782. Saatavissa: <https://pc124152.oulu.fi:9443/login?url=https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=asn&AN=27901757&site=ehost-live&scope=site>.

Euroopan unioni, 2014. *Painelaitedirektiivi*. 2014/68/EU.

Genovese, Matteo et al., 2018. "Assuring pulsation-free flow in a directly pressurized fuel delivery at a retail hydrogen station". *International Journal of Hydrogen Energy* 43.34, s. 16623–16637. ISSN: 0360-3199. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918321438>.

Hassan, I.A. et al., 2021. "Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 149, s. 111311.

HydrogenTools, 2023. "Best practices, [verkkodokumentti]". [viitattu 9.10.2023]. Saatavissa: <https://h2tools.org/bestpractices>.

Hyfindr, 2023. "Hydrogen Tank, What are the different types of hydrogen tanks/hydrogen cylinders? [verkkodokumentti]". [viitattu 9.10.2023]. Saatavissa: <https://hyfindr.com/hydrogen-tank/>.

Langmi, Henrietta W. et al., 2022. "Chapter 13 - Hydrogen storage". Teoksessa: *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*, s. 455–486. ISBN: 978-0-12-819424-9. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128194249000069>.

Li, Ji-Qiang, Yan Chen et al., 2023. "A study on the Joule-Thomson effect of during filling hydrogen in high pressure tank". *Case Studies in Thermal Engineering* 41, s. 102678. ISSN: 2214-157X. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214157X22009157>.

Li, Ji-Qiang, No-Seuk Myoung et al., joulukuu 2020. "A theoretical analysis of temperature rise of hydrogen in high-pressure storage cylinder during fast filling process". *Advances in Mechanical Engineering* 12, s. 168781402097192. DOI: 10.1177/1687814020971920.

Margaritari, Kreshnik, 2023. "Hydrogen storage systems: Methodology and model development for hydrogen storage systems performance evaluation based on a transient thermodynamic approach". Saatavissa: <https://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:mdh:diva-63544>.

Melideo, Daniele et al., maaliskuu 2017. "CFD simulations of filling and emptying of hydrogen tanks". *International Journal of Hydrogen Energy* 42, s. 7304–7313. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.262.

Moradi, Ramin ja Katrina M. Groth, 2019. "Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis". *International Journal of Hydrogen Energy* 44.23, s. 12254–12269. ISSN: 0360-3199. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919309656>.

Nanninga, N.E. et al., 2012. "Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments". *Corrosion Science* 59, s. 1–9. ISSN: 0010-938X. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X12000625>.

Okonkwo, Paul C. et al., 2023. "A focused review of the hydrogen storage tank embrittlement mechanism process". *International Journal of Hydrogen Energy* 48.35, s. 12935–12948. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.12.252.

Omdahl, Nina Helene, 2014. "Modeling of a Hydrogen Refueling Station". Saatavissa: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:114434677>.

Park, Byung Heung ja Choong Hee Joe, 2023. "Investigation of configuration on multi-tank cascade system at hydrogen refueling stations with mass flow rate". *International Journal of Hydrogen Energy*. ISSN: 0360-3199. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319923036790>.

Popov, Branko N., Jong-Won Lee ja Milos B. Djukic, 2018. "Chapter 7 - Hydrogen Permeation and Hydrogen-Induced Cracking". Teoksessa: *Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition)*. Toim. Myer Kutz. Third Edition. William Andrew Publishing, s. 133–162. ISBN: 978-0-323-52472-8. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323524728000071>.

Regloplas, 2023. "Technologies, Water as a heat transfer fluid, [verkkodokumentti]". [viitattu 2.10.2023]. Saatavissa: <https://www.regloplas.com/en/technologies/mould-temperature-control/water-as-a-heat-transfer-fluid/>.

Rivkin, C., R. Burgess ja W. Buttner, tammikuu 2015. ”Hydrogen Technologies Safety Guide”. Saatavissa: <https://www.osti.gov/biblio/1169773>.

Saari, Jussi, 2010. ”Heat exchanger dimensioning”, s. 1–101.

Sadi, Meisam ja Mahdi Deymi-Dashtebayaz, 2019. ”Hydrogen refueling process from the buffer and the cascade storage banks to HV cylinder”. *International Journal of Hydrogen Energy* 44.33, s. 18496–18504. ISSN: 0360-3199. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919318531>.

SAE International, 2020. *Fueling Protocols for Light Duty Gaseous Hydrogen Surface Vehicles*. SAE J2601.

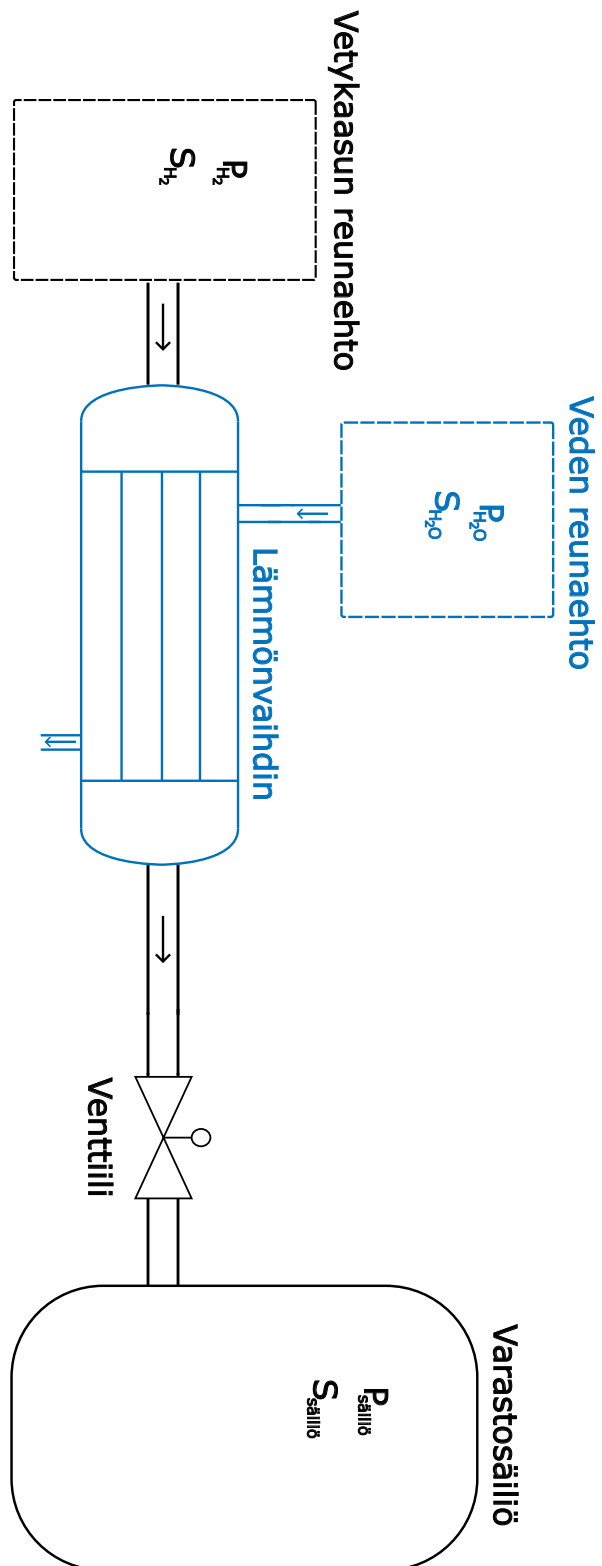
Sdanghi, G. et al., 2019. ”Review of the current technologies and performances of hydrogen compression for stationary and automotive applications”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 102, s. 150–170. ISSN: 1364-0321. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118307822>.

Wang, Li et al., 2019. ”Heat transfer analysis for fast filling of on-board hydrogen tank”. *Energy Procedia* 158. Innovative Solutions for Energy Transitions, s. 1910–1916. ISSN: 1876-6102. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610219304631>.

Yersak, Thomas A. et al., 2017. ”Predictive model for depressurization-induced blistering of type IV tank liners for hydrogen storage”. *International Journal of Hydrogen Energy* 42.48, s. 28910–28917. ISSN: 0360-3199. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917339216>.

Zhang, Jinsong et al., joulukuu 2005. ”A Review of Heat Transfer Issues in Hydrogen Storage Technologies”. *Journal of Heat Transfer-transactions of The Asme - J HEAT TRANSFER* 127. DOI: 10.1115/1.2098875.

LIITE. Kuva luodusta vedyn varastointiyksiköstä.



Kuva 23: Vedyn varastointiyksikkö.