

KYMENLAAKSON AMMATTIKORKEAKOULU

Merenkulun ko / Merenkulkualan insinöörin sv

Mikko Oksanen

MAAKAASUA JA METANOLIA KÄYTTÄVIEN KIIHTEÄOKSIDIPOLTTO-
KENNOJEN (SOFC) KÄYTTÖ LAIVOISSA

Opinnäytetyö 2011

TIIVISTELMÄ

KYMENLAAKSON AMMATTIKORKEAKOULU

Merenkulun koulutusohjelma

OKSANEN, MIKKO

Maakaasua ja Metanolia Käyttävien Kiinteäoksidipoltto-
kennojen (SOFC) Käyttö Laivoissa

Opinnäytetyö

75 sivua

Työn ohjaaja

Osaamisalapäällikkö, TKL Markku Huhtinen

Toimeksiantaja

Kymi Technology

Kesäkuu 2011

Avainsanat

polttokennot, vety, maakaasu, metanoli, laivat

Kiinteäoksidipolttokennot (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) sopivat hyvin sähköntuotantoon kaiken kokoisilla aluksilla. Sen vuoksi opinnäytetyön tavoitteena on tutkia, miten hyvin ne sopivat laivakäyttöön, kun polttoaineena on metanoli tai maakaasu. Nykyisellään polttokennojen käyttäminen suurten laivojen propulsiovoimanlähteenä ei liian pienen volumetrisen tehотиheyden vuoksi onnistu, mutta jokilaivatyyppisillä aluksilla tekniikkaa on testattu menestyksekkäästi.

Opinnäytetyötä kirjoitettaessa polttokennoihin liittyvää suomenkielistä materiaalia oli saatavilla vähän. Sen vuoksi tutkimuksen tärkeimmäksi tavoitteeksi asetettiin suomenkielisen polttokennotiedon tuottaminen. Keskeisinä menetelminä käytettiin kirjallisuuteen perehtymistä sekä suoritettiin kahden viikon pituinen uusiutuvien energioiden intensiivikurssi Fachhochschule Stralsundissa huhtikuussa 2011. Opintomatkan yhteydessä vierailtiin Hannover Messe-teknologiamessuilla.

Aluksi työssä käydään läpi polttokennojen teoriaa, tyypejä ja rakennetta. Tämän jälkeen siirrytään tarkastelemaan SOFC-kennoille sopivia polttoaineita ja niiden aiheuttamia päästöjä erityisesti meriliikenteen kannalta sekä polttokennojen käyttöä laivoissa ja siihen liittyvää säännöstöä. Lopuksi tutkitaan kiinteäoksidipolttokennojen yhdistettyä sähkö- ja lämmön tuotantoa ja verrataan polttokennoja polttomootoreihin. Opinnäytetyö on koostettu alan kirjallisuudesta, Internet-julkaisuista sekä Saksan opintomatkan materiaaleista. Tutkimus on suunnattu polttokennotekniikan oppimateriaaliksi Kymenlaakson ammattikorkeakoulun merenkulkualan ja energiatekniikan insinööriopiskelijoille sekä muille asiasta kiinnostuneille.

Työstä käy ilmi, että tekniikka polttokennojen hyödyntämiselle laivoissa on olemassa, mutta se on hyvin varhaisella kehitysasteella, minkä vuoksi SOFC-kennoilla on korkea hankintahinta verrattuna perinteisiin tekniikoihin. Kun hinnat laskevat, ovat SOFC-kennot kilpailukykyinen vaihtoehto energiatehokkaampaan ja ympäristöystävällisempään sähköntuotantoon. Maakaasu ja metanoli voivat osaltaan ratkaista vedyn varastointiin liittyviä ongelmia. Maakaasua ja metanolia on jo menestyksekkäästi kokeiltu laivaprojekteissa. Projektien päätyttyä saadaan käyttökokemuksia sekä tuloksia polttokennotekniikan hyödyntämisen eduista ja haitoista.

ABSTRACT

KYMENLAAKSON AMMATTIKORKEAKOULU

University of Applied Sciences

Degree Program in Maritime Technology

OKSANEN, MIKKO

Natural Gas- and Methanol- Consuming Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) in Ship Installations

Bachelor's Thesis

75 pages

Supervisor

Markku Huhtinen, Manager of Technology Department

Commissioned by

Kymi Technology

June 2011

Keywords

fuel cells, hydrogen, natural gas, methanol, ships

Fuel Cell technology at the current stage cannot be used as a propulsion energy source for large ships because it has a low volumetric power density. Fuel cells have successfully been demonstrated in excursion passenger ships and as auxiliary power generators for larger vessels. The first objective of this thesis was to study how reasonable it would be to use Solid Oxide Fuel Cells in ship installation when natural gas or methanol is used as a fuel.

When this was written, there was very little information about fuel cells in Finnish. This was the reason that the main purpose of this thesis was to produce information about fuel cells in Finnish. The major research methods used were literature study and a study trip to Fachhochschule Stralsund Germany in April 2011 to participate for an intensive programme concerning renewable energies which included an excursion to Hannover Messe Exhibition.

The study covers the theory of fuel cells and electro chemistry, fuel cell structures and fuels and ship installation possibilities of Solid Oxide Fuel Cells. In addition, the fuel cells are compared to internal combustion engines. The material used for this thesis was gathered from fuel cell industry literature and Internet publications and during the study trip. This study is intended to be study material for Kymenlaakso University of Applied Sciences maritime and energy technology engineer students and all that are interested from the topic.

It was proved that though fuel cell technology for ships does exist it is in very early development stage so the investment cost for fuel cells is very high. When the costs decrease, SOFC-techniques offer an interesting option for more efficient and environmentally friendly electricity generation in ships. Natural gas and methanol can be part of the solutions of storing hydrogen. However, they are poisonous and their use also includes risks. When the ongoing projects end, there will be solutions and answers based on experience concerning advantages and disadvantages of fuel cell technology.

KIITOKSET

Haluan kiittää perhettäni tuesta ja kannustuksesta, Merja Mäkelää mahdollisuudesta osallistua Spring School 2011 ”Future Sustainable Energy Supply in Europe – based on renewable energies and hydrogen technology” -opintomatkalle Stralsundiin Saksaan sekä Hilikka Ahtola-Mutikaista työn oikolukemisesta. Erityiskiitokset haluan osoittaa Markku Huhtiselle työn ohjauksesta ja suosituksista sekä Tekniikan edistämisyhdistykselle ja Gasumin kaasurahastolle.

Lisäksi haluan osoittaa kiitollisuuteni opiskelutovereilleni sekä Merenkulun koulutusvastaavalle lehtorille Ari Helteelle kiinnostavista vuosista ja opiskelumotivaation ylläpitämisestä.

Kotkassa 29.5.2011



Mikko Oksanen

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

KIITOKSET

| | | |
|---|---|----|
| 1 | JOHDANTO | 10 |
| 2 | POLTTOKENNOTEKNOLOGIA | 11 |
| | 2.1 Polttokennon toiminta ja rakenne | 12 |
| | 2.2 Polttokennotyypit tarkastelussa | 14 |
| | 2.2.1 SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) | 14 |
| | 2.2.2 MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) | 16 |
| | 2.2.3 DAFC (Direct Alcohol Fuel Cell) | 16 |
| | 2.2.4 PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) | 18 |
| 3 | POLTTOKENNOJEN TERMODYNAMIikka | 20 |
| | 3.1 Suureiden merkintätavat | 20 |
| | 3.2 Polttokennojen termodynaamiset suureet ja kaavat | 21 |
| | 3.2.1 Termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö | 21 |
| | 3.2.2 Termodynamiikan toinen pääsääntö | 21 |
| | 3.2.3 Termodynaamiset potentiaalit | 22 |
| | 3.3 Gibbsin vapaan energian ja sähköisen työn välinen suhde ja sähkömotorinen voima | 23 |
| | 3.4 Polttokennojen termodynaaminen hyötysuhde | 27 |
| 4 | POLTTOKENNOJEN REAKTIOKINETIIKKA, HÄVIÖT JA SUORITUSKYKY | 27 |
| | 4.1 Aktivaatiohäviöt | 28 |
| | 4.2 Ohmiset häviöt | 32 |
| | 4.3 Konsentraatiohäviöt | 33 |
| | 4.4 Polttokennon todellinen hyötysuhde | 34 |
| 5 | POLTTOKENNOJÄRJESTELMÄT | 37 |
| | 5.1 Polttoaineprosessointi | 39 |
| | 5.2 Kennosto | 41 |
| | 5.3 Virran muokkaus ja verkkoliityntä | 42 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.4 | Lämmöntalteenottojärjestelmät ja pakokaasun käsittely | 43 |
| 5.5 | Ohjausjärjestelmä | 44 |
| 6 | SOFC-KENNON LAIVAKÄYTTÖÖN SOVELTUVAT POLTTOAINEET JA NIIDEN PÄÄSTÖT | 45 |
| 6.1 | SOFC-polttokennon vaatimukset polttoaineelle | 45 |
| 6.2 | Viranomais- ja luokitusmääräykset polttoaineille | 45 |
| 6.3 | Polttoaineet ja niiden varastointi | 46 |
| 6.3.1 | Maakaasu | 46 |
| 6.3.2 | Metanoli | 48 |
| 6.3.3 | Dieselöljy | 50 |
| 6.3.4 | Vety | 50 |
| 6.4 | Vedyn turvallisuus verrattuna muihin polttoaineisiin | 52 |
| 6.5 | Polttokennon päästöt | 53 |
| 7 | SOFC:N LAIVAINSTALLAATIOMAHDOLLISUUDET | 55 |
| 7.1 | Olemassa olevat polttokennot laivakäytössä | 56 |
| 7.2 | Laivaympäristön vaatimukset polttokennolle | 57 |
| 7.3 | Laivapolttokennojen mitoitus | 58 |
| 7.4 | Merenkulun polttokennoihin liittyvä säännöstö | 59 |
| 7.5 | Joitakin polttokennoprojekteja Suomessa ja EU:ssa | 60 |
| 7.5.1 | METHAPU | 60 |
| 7.5.2 | FellowSHIP | 61 |
| 7.5.3 | ZEMSHIPS | 61 |
| 7.5.4 | TEKES – Polttokennot 2007–2013 | 62 |
| 8 | YHDISTETTY SÄHKÖN JA LÄMMÖN TUOTANTO | 63 |
| 8.1 | Laivoilla käytetyt perinteiset ratkaisut ja lämmön käyttökohteet | 63 |
| 8.2 | SOFC-kennojen tarjoamat mahdollisuudet | 63 |
| 9 | POLTTOKENNO VS LÄMPÖVOIMAKONE | 65 |
| 10 | JOHTOPÄÄTÖKSET | 68 |
| | LÄHTEET | 70 |

LYHENTEITÄ JA NIMITYKSIÄ

| | |
|---------------|---|
| Anodi | Sähkökemiallisen parin elektrodi, jolla hapettuminen tapahtuu, eli se elektrodi, josta elektroneja virtaa ulos, kun ulkoinen virtapiiri kytketään. Nimi juontuu aineen ionisoitumisesta negatiivisen varauksen omaavaksi ioniksi eli anioniksi. Vety-happipolttokennolla anodi on paikka, jossa HOR tapahtuu (ks. hapettuminen). |
| GDL | Gas Diffusion Layer. Elektrolyytin ja elektrodin välinen alue. |
| Hapettuminen | Hapettuminen on tapahtuma, jossa elektroneita irrotetaan aineesta. Hapettumisreaktiossa vapautuu elektroneja. Polttokennoreaktioissa hapettava aine on polttoaine (vety), ja tästä reaktiosta käytetään nimitystä vedyn hapettumisreaktio (engl. Hydrogen Oxidation Reaction). Tässä työssä tästä reaktiosta käytetään englannin kieleen perustuvaa lyhennettä HOR. |
| Energiatiheys | Energiatiheys on käsite, joka kuvaa laitteen energiamäärän, siis sen kyvyn tehdä työtä, suhdetta sen tilavuuteen tai massaan. Tavallisimpia yksiköitä ovat MJ/m^3 ja MJ/kg . |
| Elektrolyytti | Elektrolyytti on varauksen kuljetin, joka perustuu elektrolyysiin. Elektrodeilla tuotetut ionit liikkuvat elektrolyytillä ja siirtävät siten sähkövarausta. |
| Katodi | Sähkökemiallisen parin elektrodi, jolla pelkistyminen tapahtuu; se on anodin vastapari. Vety-happipolttokennolla anodi on paikka, jossa ORR (ks. pelkistyminen) tapahtuu. |
| Labmda-arvo | Ilmakerroin verrattuna teoreettiseen ilmantarpeeseen. |
| MEA | Kokonaisuudesta, joka muodostuu anodista, katodista, elektrolyytistä, käytetään lyhennettä MEA (Membrane electrolyte Assembly), johon usein viitataan suomeksi sanalla kenno. |

| | |
|----------------|--|
| Pelkistyminen | Pelkistyminen on tapahtuma, jossa elektroneja lisätään. Pelkistymisreaktiossa kulutetaan elektroneja. Polttokennoreaktioissa pelkistävä aine on hapetin (happi), ja tästä reaktiosta käytetään nimitystä hapen pelkistymisreaktio (engl. Oxygen Reduction Reaction). Tässä työssä tästä reaktiosta käytetään englanninkieleen perustuvaa lyhennettä ORR. |
| Reformointi | Reformointi tarkoittaa hiilivedyn (esim. maakaasun tai metanolin) muuttamista polttokennossa hyödyntämiskelpoiseen muotoon. Reformointireaktiossa hiilivety, vesihöyry ja/tai happi reagoivat synnyttäen hiilimonoksidia ja vetyä. |
| STP olosuhteet | ”Standard conditions for temperature and pressure” eli normaaliolosuhteet lämpötilalle ja paineelle ovat 20 °C ja 100 kPa. Käsiteltäessä suureita STP olosuhteissa, merkitään suureen yläindeksiin 0:n. Esimerkiksi E^0 tarkoittaa sähkömotorista voimaa STP olosuhteissa. |
| Tehotiheys | Tehotiheys on energiatiheyden johdannainen. Se kuvaa laitteen kykyä tehdä työtä aikayksikössä, suhdetta sen tilavuuteen tai massaan. Tavallisimmat yksiköt ovat kW/m^3 ja W/cm^2 . |
| TPB | Kolmifaasirajapinta, engl. Triple Phase Boundary. |
| Virtatiheys | Laitteen synnyttämän sähkövirran suhde sen pinta-alaan, tilavuuteen tai massaan. Polttokennojen tapauksessa virtatiheydellä tarkoitetaan kennon/kennoston pinta-alan suhdetta sähkövirtaan. Tavallisimmat virtatiheyden yksiköt ovat A/cm^2 ja A/m^3 . |
| Ylijännite | Ylijännite on elektrokemiallinen käsite, joka kuvaa puolireaktioiden välistä potentiaaliero (jännitettä). |

TYÖSSÄ KÄYTETYT SYMBOLIT

| | | |
|----------------|---------------------------|----------------------------------|
| C | konsentraatio | concentration |
| E | jännite | voltage |
| F | Faradayn vakio | Faraday constant |
| H | entalpia | enthalpy |
| i | virtatiheys | current density |
| i_o | itseisvirta | exchange current density |
| i_{oa} | anodin itseisvirtatiheys | anode exchange current density |
| i_{oc} | katodin itseisvirtatiheys | cathode exchange current density |
| I | sähkövirta | current |
| l_e | elektrolyytin paksuus | electrolyte thickness |
| p | paine | pressure |
| Q | lämpö | heat |
| R | kaasuvakio | universal gas constant |
| S | entropia | entropy |
| T | lämpötila | temperature |
| U | sisäenergia | internal energy |
| V | tilavuus, jännite | velocity, voltage |
| V_{akt} | aktivaatiojännitehäviö | activation voltage loss |
| V_{ohm} | ohminen jännitehäviö | ohmic voltage loss |
| V_{kons} | konsentraatiojännitehäviö | concentration voltage loss |
| W | tehty työ | work done |
| z | moolien lukumäärä | mole number |
| α | varauksen siirtokerroin | charge transfer coefficient |
| η | hyötysuhde | polarization |
| η_{Akt} | aktivaatiohäviöt | activation polarization |
| η_{kons} | konsentraatiohäviöt | concentration polarization |
| η_{Ohm} | ohmiset häviöt | Ohmic polarization |
| σ_{eff} | GDL:n johtavuus | GDL conductivity |

1 JOHDANTO

Voimakonetekniikan kurssilla mainittiin polttokennot yhtenä tulevaisuuden ratkaisuna laivojen energiatuotannossa, jolloin kiinnostukseni aihetta kohtaan heräsi. Saatavilla oleva materiaali oli pääasiassa englanninkielistä ja laivakäyttöön liittyvää materiaalia oli ylipäättään hyvin niukasti. Vieraskielisestä materiaalista riittäisi useampaankin opinnäytetyöhön, joten työ on rajattu koskemaan kiinteäoksidipolttokennoja (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell), jotka käyttävät polttoaineenaan maakaasua tai metanolia, ja polttokennojen laivakäyttöä.

Polttokenno on laite, joka muuttaa polttoaineen kemiallisen energian suoraan sähköksi ja lämmöksi perinteisiä polttomoottorivetoisia generaattoreita tehokkaammin. Laivaliikenteelle vartenotettavat polttokennoteknologiat jakautuvat pääasiassa kahteen tyyppiin: kiinteäoksidipolttokennoon (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) sekä sulakarbonaattipolttokennoon (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell). SOFC-kennojen uskotaan syrjäyttävän MCFC-kennot.

Polttokennojen kehitys on ollut viime vuosina huimaa, ja oletettavasti markkinoille saadaan lähivuosina meriteollisuudessaakin hyödynnettävissä olevia sovelluksia. Polttokennot käyttävät sähkö-kemialliseen reaktioon helposti hapettuvaa ainetta, kuten vetyä. Polttoaineena voidaan käyttää myös metanolia tai maakaasua, joilla voidaan ratkaista vedyn varastointiin liittyviä ongelmia.

Samaan aikaan kun polttokennot ovat tulleet yhä kilpailukykyisemmiksi, on dieseltekniikka tullut lähelle kehityksensä maksimitasoa. Valitettavasti dieseltekniikka tuottaa kestävämmät määrät ilmansaasteita, dieselmoottorit ovat erittäin meluisia, painavia ja aiheuttavat käydessään laivan runkoon tärinää. Kansainvälinen merenkulkujärjestö IMO on tiukentanut laivaliikenteen päästörajoituksia, ja yhä kiristyvissä rajoissa eivät dieselmoottorit pysty vastaamaan haasteeseen. Polttokennot sen sijaan pystyvät. Niillä on erinomainen hyötysuhde, ne ovat lähes äänettäviä eikä niitä käytettäessä synny yhtä paljon päästöjä. Kun polttoaineena on vety, syntyy ainoana päästönä vettä.

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on tuottaa suomenkielistä materiaalia polttokennoista, sillä polttokennojen laivasovelluksista on ylipäättään saatavilla rajallisesti tietoa. Työn tavoitteina on selvittää kiinteäoksidipolttokennojen laivainstallaatiomahdol-

lisuuksia ja tutkia SOFC-kennojen käyttöön siirtymisen mielekkyyttä, kun polttoaineena on metanoli tai maakaasu. Myös dieselöljyä ja vetyä tarkastellaan.

Opinnäytetyö antoi minulle mahdollisuuden oppia lisää polttokennoista. Tutkimus on suunnattu oppimateriaaliksi Kymenlaakson ammattikorkeakoulun merenkulkualan ja energiatekniikan insinööriopiskelijoiden käyttöön. Toimeksiantajana on Kymi Technology. Opinnäytetyön luonteen vuoksi teoriaa on tarkasteltu laajasti. Polttokennotekniikkaa voi ymmärtää syvällisesti ainoastaan, kun tuntee sähkökemian ja siihen liittyvää termodynamiikkaa ja kinetiikkaa.

Suurin osa opinnäytetyön tekemisen ajasta kului materiaalin kokoamisessa sekä työstämisessä. Tiedonhaku oli hidasta, sillä tieto oli hyvin hajallaan ja osittain ristiriitaista. Myös vieraskielisen materiaalin työstäminen vei oman aikansa ja sen vuoksi aikataulussa pysyminen oli haasteellista. Pohjatiedon hankkimiseksi olin opintomatalla Stralsundissa Saksassa huhtikuussa 2011. Siellä suoritin Spring School 2011 ”Future Sustainable Energy Supply in Europe – based on renewable energies and hydrogen technology” -kurssin, jonka yhteydessä vierailin Hannover Messe -teknologiamessuilla. Messujen polttokenno- ja teknologiaosastolla valmistajat tarjosivat alan viimeisintä tietoa ja esittelivät sovelluksiaan. Messujen keskustelufoorumeilla asiantuntijat kävivät keskustelua mahdollisuuksista ja tulevaisuuden näkemyksistä. Messuilta hankittu lähdemateriaali on tuoreutensa vuoksi erittäin käyttökelpoista ja messut varmistivat, että tällaiselle opinnäytetyölle on tarvetta.

2 POLTTOKENNOTEKNOLOGIA

Polttokennot eivät suinkaan ole uusi keksintö. Ensimmäisen polttokennon kehitti William Grove vuonna 1839, joten polttokenno on jopa vanhempi keksintö kuin polttomoottori. Polttokennojen yleistymistä ovat kuitenkin hidastaneet muun muassa materiaalitekniset haasteet ja ennen kaikkea niiden pieni tehotiheys. (Wien 2010.)

Nykyiset polttokennot edustavat viidettä kehityssukupolvea. Lukuisat yritykset ja valtiolliset tutkimuslaitokset ovat yrittäneet saada polttokennoja kaupallisesti hyödynnettävälle tasolle. Toisinaan joku polttokennotyyppi vaikuttaa pääsevän läpimurtoon, mutta yleensä juuri edellä mainittu tehotiheys sekä suuret investointi kulut (€/kW) es-

tävät kyseistä polttokennoa syrjäyttämästä perinteisiä sähköntuotantotapoja. Tällä hetkellä vaikuttaa siltä, että tämän opinnäytetyön aiheeksi valittu kiinteäoksidipolttokenno (SOFC) edustaa lupaavinta tekniikkaa ja sen materiaalitekniset haasteet ovat voitettavissa. (Wien, 2010.)

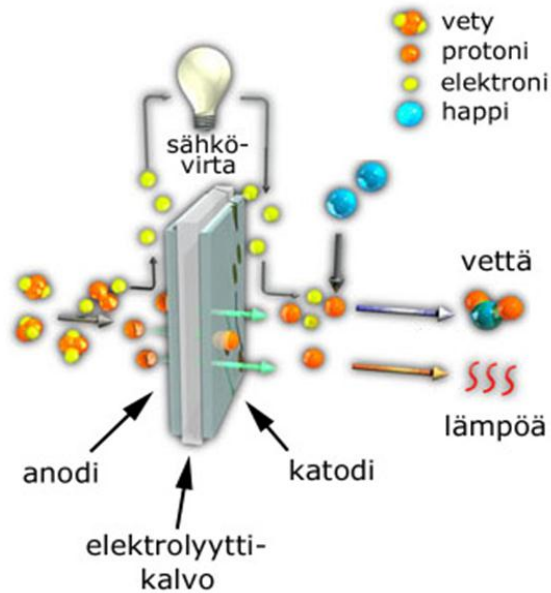
Polttokennojen hintakehitykselle on asetettu tavoitearvoja eri projekteissa eri puolilla maailmaa. Eräs yleisesti hyväksytty tavoite on saada polttokennotekniikan hinta alle 300 €/kW, mutta tällä hetkellä ollaan lähes kymmenkertaisella tasolla.

Tässä luvussa tarkastellaan yksinkertaisen polttokennon toimintaa, sekä esitteellään lyhyesti keskeisimmät polttokennotyypit. Polttokennotyyppien tarkastelun yhteydessä tutustutaan kyseisen tekniikan nykytasoon ja haasteisiin, jotka sen on voitettava lyödäkseen itsensä läpi.

2.1 Polttokennon toiminta ja rakenne

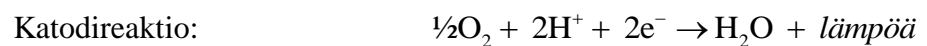
Polttokenno muuttaa polttoaineen sisältämän kemiallisen energian suoraan sähköksi. Kennossa ei varsinaisesti pala mitään siinä merkityksessä, että palamisesta syntyisi liekki, vaan sähköä syntyy kennossa tapahtuvien hapetus- ja pelkistysreaktioiden seurauksena. Sähkön lisäksi syntyy lämpöä. Vetyä käytettäessä syntyy reaktiotuotteena vain vettä, hiilivetykäytöllä syntyy lisäksi hiilidioksidia. (O'Hayre ym. 2010, 3.)

Polttokenno on sähkökemian perustuva laite, joka yksinkertaisimmillaan koostuu kahdesta elektrodista, joita kutsutaan anodiksi ja katodiksi, sekä niitä erottavasta elektrolyytistä, joka estää polttoainetta ja hapetinta sekoittumasta suoraan. Lisäksi tarvitaan reaktiota kiihdyttävä aine eli katalyytti. Kokonaisuudesta, joka muodostuu anodista, katodista, elektrolyytistä, käytetään lyhennettä MEA (Membrane electrolyte Assembly), johon usein viitataan suomeksi sanalla kenno. MEA:sta sekä polttoaineen ja hapettimen jakelukanavista muodostuvaa kokonaisuutta kutsutaan puolestaan kennosoksi. (Eere 2011.)



Kuva 1: Polttokennon toimintaperiaate (TKK 2002).

Polttoaine syötetään polttokennon anodille, jossa se ionisoituu eli muuttuu protoneiksi ja elektroneiksi. Protonit läpäisevät elektrolyyttikalvon ja kulkeutuvat katodille. Elektronit kulkevat katodille ulkoisen virtapiirin kautta, jolloin syntyy sähkövirta. Katodilla protonit, elektronit ja katodille syötettävä hapetin, tavallisesti ilman sisältämä happi reagoivat keskenään muodostaen vettä. Reaktiota kiihdyttämään on elektrolyytin ja elektrodin rajapintaan lisätty katalyyttiainetta. Reaktiossa vapautuu myös lämpöä. (O'Hayre ym. 2010, 4.) Elektrodien reaktiot ja kokonaisreaktiot on koottu alle. Vetyhappi polttokennon toimintaperiaate on esitetty kuvassa 1.



(O'Hayre ym. 2010, 6.)

Polttokenno muistuttaa toiminnaltaan akkua. Myös akuissa on kaksi elektrodia, jotka on elektrolyytillä erotettu toisistaan. Yleensä kuitenkin ainakin toinen niistä on valmistettu kiinteästä metallista, joka muuttuu toiseen muotoon ja kuluu, kun akusta otetaan sähkövirtaa. Tästä johtuen akun käyttöikä on rajoitettu suhteessa siihen määrään energiaa, joka elektrodiin on varastoitu. Polttokennossa taas elektrodit ovat kiinteät ja

suojatut eivätkä ne kulu. Sähköntuotanto polttokennossa jatkuu niin kauan kuin siihen syötetään polttoainetta, joka reagoi toiselle elektrodille syötettävän hapettimen kanssa. (Wien 2010.)

2.2 Polttokennotyypit tarkastelussa

Polttokennotyypit jaotellaan niiden elektrolyytin materiaalin mukaan. Ne toimivat eri lämpötiloissa ja ne on rakennettu eri materiaaleista. Polttokennojen kehityksessä on kiivaasti keskusteltu eri tekniikoiden paremmuudesta toisiinsa nähden. Hyviä argumentteja tietyn tekniikan puolesta ovat hyötysuhde, polttoainejoustavuus, tehotehiys, käytettävien materiaalien edullisuus sekä teknisten haasteiden voitettavuus. Tällä hetkellä tässä työssä tarkasteltava SOFC-tekniikka vaikuttaa lupaavimmalta nimenomaan edellä mainituin argumentein. (Wien 2010.) Toki kehitysmatka on vielä pitkä. Seuraavassa esiteltävät polttokennot edustavat keskeisimpiä tyyppisiä.

2.2.1 SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)

SOFC:n eli kiinteäoksidipolttokennon elektrolyytinä on kiinteä oksidi, eli keraami. Kiinteäoksidipolttokennot hyödyntävät polttoaineenaan vedyn lisäksi hiilivetyjä kuten hääkää, joka on PEMFC-polttokennoille katalyyttimyrkky. SOFC edustaa korkealämpötilaisia polttokennoja; sen toimintalämpötila on 700–1000 °C. Korkea käyttölämpötila kuitenkin asettaa monia materiaalitekniisiä haasteita ja aiheuttaa korkeammat kustannukset. (Wien 2010.)

Wärtsilän ja VTT:n yhteistyössä kehittämä WFC20 on tällä hetkellä yksi lupaavimmista kehitteillä olevista SOFC-kennoista. Sen nimellisteho on 20 kW ja se tuottaa 750 °C lämpöä. Laite on ollut vuoden 2010 toukokuusta Wallenius Marinen Undine-autonkuljetusaluksella koekäytössä, jossa se toimii apukoneena sähkön- ja lämmön tuotannossa. WFC20 pystyy saavuttamaan 80 %:n hyötysuhteen ja laitoksen päästöt koostuvat lähes yksinomaan vesihöyrystä sekä hiilidioksidista, mikä tekee siitä ympäristöystävällisen ratkaisun laivaliikenteen energiantuotannolle. (Marine Propulsion 4-5/2008, 55–56) WFC250 on 20 kW:n yksikön kehitysversio, joka tuottaa 250 kW sähköä. Tällaisen yksikön odotetaan olevan painavan noin 5400 kg ja vievän 13 m³ tilaa. (METHAPU D14.2 2010, 28.)

Kiinteäoksidipolttokennolla on seuraavanlaiset edut:

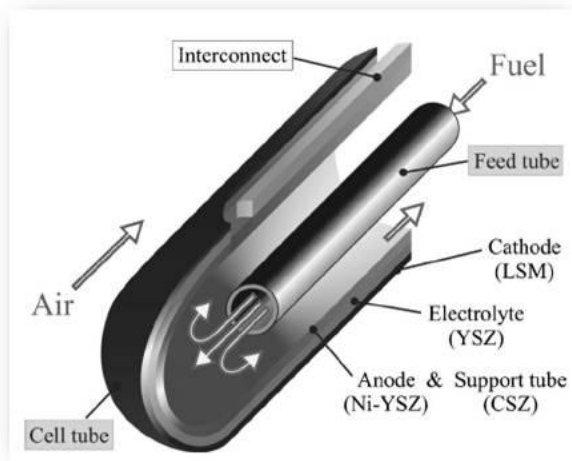
- polttoainejoustavuus, eli eri polttoaineiden laaja hyödyntämismahdollisuus
- edullinen metallikatalyytti
- korkealuokkaiset hukkalämmön talteenotto ja yhteistuotantosovellutukset
- kiinteä elektrolyytti
- suhteellisen korkea tehotiheys

Ja seuraavanlaiset haitat:

- merkittävät korkean lämpötilan materiaaliongelmat
- tiiveysongelmia
- suhteellisen kalliit materiaalit ja valmistus

(O'Hayre ym. 2010, 272..)

SOFC-kennoja on monen tyyppisiä ja mallisia, ja niiden kehityksessä on monen tyyppisiä sovelluksia. Kaksi tärkeintä kehityssuuntaa ovat niin kutsuttu tasomainen ja tuubimainen kenno. Molemmilla on omat etunsa ja rajoituksensa, esimerkiksi putkimallisten etuna on hyvä kaasuvirtaus ja haittana monimutkainen rakenne. (O'Hayre ym. 2010, 335.)



Kuva 2: Kaasuvirtaus tuubimaisessa SOFC-kennossa (vas.) ja tuubikennosto (oik.) (Queen's university 2011. (vas.) UC Irvine 2007. (oik.))

SOFC-kennot soveltuvat polttoainejoustavuutensa ja hyvän hyötysuhteensa puolesta parhaiten kiinteisiin tai liikennesovelluksiin. Pieniin kannettaviin sovelluksiin niiden korkea lämpötila ei ole ihanteellinen.

Polttokennoihin liittyvää teoriaa käsitellään luvussa 3 ja polttokennojen suorituskykyyn luvussa 4. Tässä yhteydessä on kuitenkin hyvä mainita, että SOFC-kenno saavuttaa parhaan hyötysuhteensa paineistettuna. Kustannustehokkainta on paineistaa koko järjestelmä noin 3 baarin paineeseen. (Siemens 2010.)

Kiinteäoksidipolttokennon toiminta-ajaksi on arvioitu noin 40000h ilman huoltoa. Elektrolyytti saastumattomana on käytännössä ikuinen.

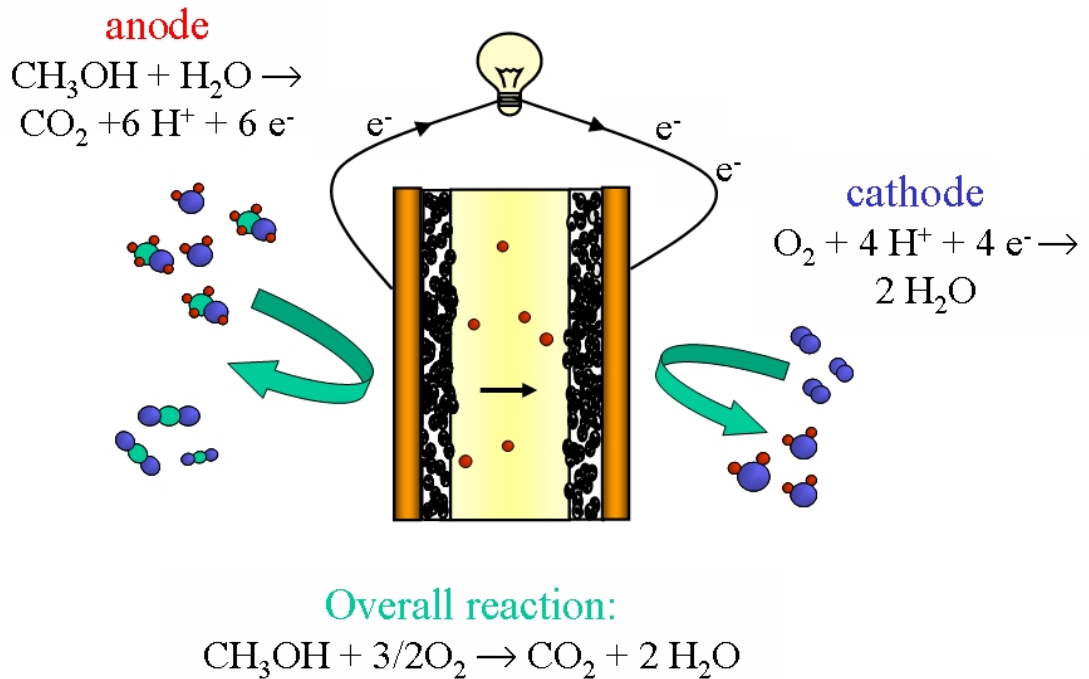
2.2.2 MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)

MCFC-kennon eli sulakarbonaattipolttokennon toiminta perustuu sen nestemäisenä olevan elektrolyytin kykyyn johtaa karbonaatti-ioneja. Elektrolyytin saavutettua 650 °C:n lämpötilan sen sisältämät suolat sulavat ja muuttuvat karbonaatti-ioneja johtaviksi. Katodille syötetty hiilidioksidi ja happi osallistuvat reaktioon elektronivirran avulla, jolloin syntyneet karbonaatti-ionit alkavat virrata katodilta anodille. Anodilla karbonaatti-ionit reagoivat vedyn kanssa muodostaen vesihöyryä, hiilidioksidia sekä elektroneja. Prosessissa syntyneet elektronit ja osa hiilidioksidista johdetaan takaisin katodille, jossa ne osallistuvat uuteen reaktioon. MCFC-kennon polttoaineen tulee sisältää hiiltä, mutta muutoin sen ominaisuudet vastaavat SOFC-kennon ominaisuuksia. (Ahola 2010, 48.)

2.2.3 DAFC (Direct Alcohol Fuel Cell)

DAFC:t eli suora-alkoholipolttokennot kuuluvat seuraavaksi käsiteltäviin polymeerielektrolyyttipolttokennoihin (PEMFC) ja saavat täsmällisen nimensä polttoaineen mukaan. Nykyisiä kehitteillä olevia kennoja ovat DEFC (Direct Ethyl Fuel Cell) ja DMFC (Direct Methyl Fuel Cell) ja ne käyttävät etyyliä ja metyyliä (etanolia eli etyyli alkoholia ja metanolia eli metyylialkoholia). PEMFC:sta ne poikkeavat siten, että niissä polttoainetta ei reformoida, vaan se voidaan käyttää suoraan. (Wien 2010.) Reformoimattoman nestemäisen polttoaineen käyttö onkin kiinnostavaa kuluttajasovelluksissa, sillä kaasumaiset polttoaineet mielletään turvottomammiksi (Santasalo 2009). Suora-alkoholipolttokennojen toimintalämpötila on n. 50–100 °C, mikä tekee niistä matalan lämpötilan polttokennoja. Toistaiseksi DEFC:n tehotehiheys verrattuna DMFC:iin on vain noin 50 %. (Wien 2010.) DMFC kennon tehotehiheys on noin 300–500 mW/cm² (DTI Energy 2004).

DAFC kennon reaktioyhtälöt metanolille ja kennoston rakenne näkyvät kuvasta 3.



Kuva 3: DAFC ja reaktiot metanolille. (Aalto – kemian laboratoriot 2009).

Kuten kuvan 3 hapetusreaktiokin osoittaa, niin polttoaine syötetään anodille veteen sekoitettuna. Nykyisten elektrolyyttikalvojen onkin toimiakseen oltava kyllästyneitä vedestä. Vesimolekyylä on kuitenkin hyvin samankaltainen kuin metanolimolekyylä, minkä vuoksi niin kutsuttu crossover ilmiö tapahtuu helpohkosti. Crossoverissa osa polttoaineesta pääsee elektrolyyttikalvon läpi hapettumatta. Crossover-ilmiöstä johtuen myös häkäkaasun syntyminen on mahdollista, jos happi reagoi keskeneräisen reaktiotuotteen kanssa. Jos näin käy, on häkä kennostossa katalyyttimyrkky. Edellä mainitusta syystä DAFC kennojen sähkökemiallinen reaktio on heikko verrattuna vedyllä toimiviin kennoihin. Tämä aiheuttaa huonon hyötysuhteen ja tehotehden. (O'Hayre ym. 2010, 273.) DMFC-kennojen hyötysuhde on kuitenkin saatu nostettua alle 25 %:sta lähelle 40 %:a sitten 1990-luvun alun, ja tehotehdydet ovat jopa 20-kertaistuneet (Wien 2010). DMFC-kennojen käytön kiinnostavuus onkin lisääntynyt niiden hyvän tehotehden vuoksi. Jos Crossover-ilmiöstä päästään eroon, tehotehdyttä voidaan nostaa merkittävästi. (Sun ym. 2006.)

Suora-alkoholipolttokennoja kehitetään nykyisin akkujen ja paristojen korvaajiksi laitteisiin ja energialähteeksi autosovellutuksiin sekä rakennuksiin (Elsevier 2009, 286).

DAFC:n edut ovat seuraavat:

- Ei ole tarvetta höyrystimelle eli reformoijalle.
- Ei ole tarvetta korkeille lämpötiloille tai paineille. DAFC toimii tehokkaasti STP- olo-
suhteissa.
- Yksinkertaisempi järjestelmä (vähemmän apulaitteita) reformoijan tarvitseviin poltto-
kennoihin verrattuna.

(DTI Energy, 2004)

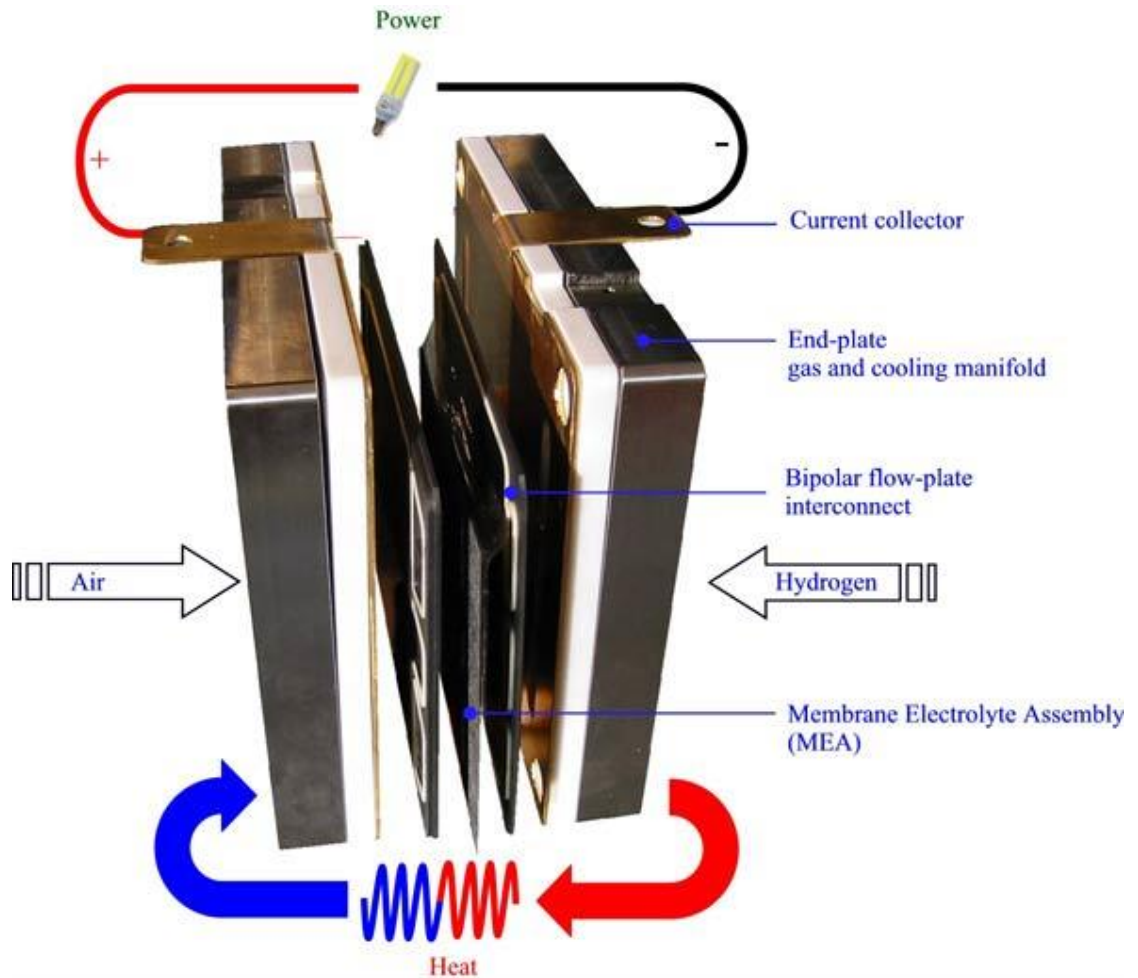
Vastaavasti DAFC:n haittapuolet:

- Polttoaineen crossover heikentää hyötysuhdetta ja tehoteheyttä
- Metanoli on myrkyllistä, eikä se ole uusiutuva energianlähde.
- Jos crossoverin takia syntyy häkäkaasua, se on katalyyttimyrkky.

(Elsevier, 2009)

2.2.4 PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)

Polymeerielektrolyttipolttokeinoja pidettiin pitkään lupaavimpana polttokeino-
logiana ja niiden kehittämiseen panostettiin eniten. Niiden osuus kaupallisista sovel-
luksista onkin huomattava ja tekniikka verrattuna muihin tyyppisiin pitkälle kehitet-
tyä. (Wien 2010.) Polymeerielektrolyytti tarkoittaa ohutta muovikalvoa, jonka käyte-
tyin materiaali on Du Pontin kehittämä Nafion®, mutta esimerkiksi Giner Elect-
rochemical Systemsin kehittämä DSM™ (Dimensionally Stable Membrane) lupaa pa-
remman suorituskyvyn ja eliniän (Giner 2011).



Kuva 4: PEM-kennoston valokuva ja toimintaperiaate (Circuitstoday.com 2010)

PEMFC:n todellinen kokonaishyötysuhde (polttoaineen sisältämästä energiasta sähköksi) on jäänyt pieneksi, minkä vuoksi edellisessä luvussa esitellyt suora-alkoholipolttokennot ovat saaneet sijaa kehityskentällä (Wien 2010). PEMFC toimii parhaiten puhtaalla vedyllä ja hapella, jolloin sen hyötysuhde on yli 40 % (Gou ym. 2010, 6). Reformoinnilla tehtävä vety sisältää kuitenkin varsinkin heti prosessin käynnistyksen jälkeen epäpuhtauksia, kuten häkää (CO) tai rikkiä (S), jotka ovat myrkyä katalyytille ja voivat vahingoittaa sitä pysyvästi. Muita hyötysuhdetta alentavia tekijöitä ovat mm. alhainen käyttölämpötila (50–80 °C), minkä vuoksi reaktiossa syntyvää lämpöä ei saada tehokkaasti talteen, etenkin autokäytössä. Toisaalta PEMFC toimii parhaiten 3 – 5 baarin paineessa, joten kennon paineistamiseen kuluva energia alentaa hyötysuhdetta samoin kuin hapettimena yleisemmin käytettävä ilma, jossa on happea vain 21 %. (Wien 2010.)

PEMFC- kennon edut ovat:

- muita polttokennotyyppejä korkeampi tehotehiys
- hyvät käynnistys- ja pysäytysominaisuudet
- matala käyttölämpötila mahdollistaa käytön kannettavissa sovelluksissa.

PEMFC- kennon haitat ovat:

- Käyttää kallista platinakatalyyttiä.
- Polymeerikalvo ja apukomponentit ovat kalliita.
- Jatkuva vedenkäsittely on usein tarpeen.
- Erittäin huono häikäkaasun ja rikin kestävyys.

(O'Hayre ym. 2010, 264–266)

3 POLTTOKENNOJEN TERMODYNAMIIKKA

Termodynamiikka on portti sähkön ja kemian välillä. Toisin sanoen voimme käyttää termodynamiikan laskukaavoja määrittääksemme ideaalitalanteen polttokennojen toiminnasta. Voimme myös laskea hyötysuhteita ja toimintalämpötiloja termodynamiikan laskukaavoilla. (O'Hayre ym. 2010, 26.) Ymmärtääkseen polttokennoihin liittyvää termodynamiikkaa on ymmärrettävä seuraavat asiat, jotka liittyvät sähkön käyttäytymiseen. Ensimmäiseksi, virta (I , yksikkö A) on elektronien virtausta. Toiseksi, elektronit virtaavat aina negatiivisesta varauksesta positiiviseen. Kolmanneksi, elektronien virratessa yli vastuksen (R , yksikkö Ω) syntyy lämpöä. Neljänneksi, elektronien virratessa esimerkiksi sähkömoottorissa ne synnyttävät mekaanista työtä (W , yksikkö J), jolloin myös syntyy lämpöä. (Middleton 2011.)

3.1 Suureiden merkintätavat

Kaikki polttokennon suorituskykyyn vaikuttavat suureet eivät käyttäydy samalla tavalla. Esimerkiksi lämpötila ja paine ovat luontaisia suureita eivätkä skaalaudu systeemin koon mukaan, kun taas sisäenergia ja entalpia tekevät niin, mikä tekee niistä ulkoisia suureita. Yleisen merkintätavan mukaan luontaisia suureita merkitään pienellä kirjaimella (esim. p) ja ulkoisia suureilla (esim. U). (O'Hayre 2010, 32.) Tätä merkintätapaa on hyödynnetty myös tässä opinnäytetyössä.

Moolimäärät kuten μ , sisäenergia per mooli, ovat luontaisia suureita, ja siksi energiamuutoksia reaktiossa on syytä tarkastella molaarisina. Muutosta merkitään symbolilla Δ , negatiivinen muutos merkitsee, että reaktiossa vapautuu energiaa. (mts. 32.)

3.2 Polttokennojen termodynaamiset suureet ja kaavat

Seuraavaksi tarkastellaan polttokennoihin liittyviä termodynaamisia suureita ja niihin liittyviä kaavoja.

3.2.1 Termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö

Termodynamiikan ensimmäinen laki tunnetaan energian säilymisen lakina. Energia ei katoa, eikä sitä voi tuhota. Se voi kuitenkin muuttua muotoaan tai siirtyä systeemistä toiseen. Systeemin energia on siis yhtä suuri mutta vastakkaismerkkinen, kuin sen ympäristön energia.

Energia voi muuttua kahteen muotoon: lämmöksi tai työksi, edellä mainittiin. Systeemistä vapautunut lämpöenergia on siis välttämättä pois sen työpotentiaalista. Kaavana tämä voidaan esittää, kuten kaava (1).

$$U = Q - W \quad (1)$$

Oletetaan, että työ tehdään painetta vastaan tilan luomiseksi, jolloin voidaan kirjoittaa termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö kuten (2). (mts. 27.)

$$U = \delta Q - pdV \quad (2)$$

3.2.2 Termodynamiikan toinen pääsääntö

Termodynamiikan toinen pääsääntö tarkoittaa entropian kasvua. Entropian symboli on s ja se tarkoittaa käytännössä aineen epäjärjestyä ja aineen mahdollisuuksia järjestyä. Entropialla on keskeinen merkitys, sillä se erottaa spontaanit ja epäspontaanit prosessit. Tämä merkitsee sitä, että systeemin ja sen ympäristön entropian on kasvettava tai vähintään säilyttävä ennallaan.

$$s = \frac{Q}{T} \quad (3)$$

Entropian on lämpöenergian ja lämpötilan suhde, kuten on esitetty kaavassa (3). (mts. 29.)

3.2.3 Termodynaamiset potentiaalit

Kun yhdistetään, mitä edellä on kerrottu termodynamiikan ensimmäisestä ja toisesta laista, saadaan kirjoitettua eräänlaiset säännöt energian konvertointiin. Näitä sääntöjä kutsutaan termodynaamisiksi potentiaaleiksi. Kaavat (2) ja (3) yhdistämällä saadaan ensimmäinen termodynaaminen potentiaali: sisäenergia, joka on kaavaksi kirjoitettuna kuten (4). (O'Hayre ym. 2010, 30.)

$$U = Tds - pdV \quad (4)$$

Seuraava termodynaaminen potentiaali on Gibbsin vapaa energia G,

$$G = U + pV - Ts \quad (5)$$

joka on systeemin luomiseen käytetty ja sen tarvitseman tilan energia, josta on vähennetty ympäristöstä johtuva lämpöenergia. Kaavamuodossa se on kuten (5). (mts. 31.)

Ehkä tutuin termodynaaminen potentiaali on entalpia,

$$H = U + pV \quad (6)$$

joka tarkoittaa energiaa, joka vaaditaan systeemin luomiseen, ja sen tarvitseman tilan synnyttämiseen vaadittavaa työtä. Kaavana entalpia esitetään kuten (6). Entalpien muutos kuvaa reaktiossa vapautuvaa lämpöenergiaa. (mts. 31)

Viimeinen tarkasteltava termodynaaminen potentiaali on Helmholtzin vapaa energia.

$$F = U - Ts \quad (7)$$

Se on energia, joka vaaditaan systeemin luomiseen, vähennettynä ympäristöstä spontaanisti saatavalla lämpöenergialla vakaassa lämpötilassa. Kaavana se on kuten (7). (mts. 31.)

Yhteenvedona voidaan muodostaa taulukko, jossa saadaan ympäristöstä energiaa ja tehdään työtä tilan luomiseksi.

Taulukko 1: Termodynaamiset potentiaalit

| | | |
|--|---|---|
| $- Ts \rightarrow$ | | |
| $\begin{matrix} + \\ \downarrow \\ pV \\ \uparrow \\ - \end{matrix}$ | U Sisäenergia $U = Tds - pdV$ | F Helmholtzin vapaa energia $F = U - Ts$ |
| | H Entalpia $H = U + pV$ | G Gibbsin vapaa energia $G = U + pV - Ts$ |

3.3 Gibbsin vapaan energian ja sähköisen työn välinen suhde ja sähkömotorinen voima

Tärkein polttokennoihin liittyvä reaktiomuutos on Gibbsin vapaan energian muutos ΔG , jota molaarisena merkitään Δg . ΔG :tä voidaan pitää kemiallisen liikellepanijana (Middleton 2011).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta s \quad (8)$$

Entalpiian kaavaa (6) käyttäen Gibbsin vapaan energian muutos saadaan kirjoitettua muotoon kuten (8). Tällä muutoksella kuvataan hyödynnettävissä olevaa reaktiosta vapautuvaa energiaa eli vapaata energiaa. (O'Hayre 2011, 37.)

Osoittautuu, että termodynaamisessa tasapainotilassa Gibbsin energia on minimissään.



Kemiallisessa termodynamiikassa reaktioita käsitellään usein tasapainotilanteiden kautta, jolloin tarkasteltaessa kemiallisten osalajien A, B, C ja D reaktiota (9),

tasapainotila saadaan hakemalla Gibbsin energian minimi ehdolla $dG = 0$ eli asettamalla lopputilan ja alkutilan kemiallisten potentiaalien erotus nolllaksi. Tarkasteltaessa reaktiota lämpötilassa T ja paineessa p saadaan reaktiolle kaava (10),

$$\Delta G^0(T) = -RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (10)$$

missä R on kaasuvakio, ΔG^0 on kemiallisen yhdisteen Gibbsin vapaa muodostumisenergia ja logaritmfunktion argumenttia kutsutaan ns. tasapainovakioksi K. (Pihlantie 2003, 5.)

Aikaisemmin esitetyt kaavat on tarkoituksenmukaisesti yksinkertaistettu asian sisäistämisen ja lukemisen helpottamiseksi. Todellisuudessa niissä käytetään differentiaalilaskentaa.

$$\partial G = \partial U - T \partial S - S \partial T + p \partial V + V \partial p \quad (11)$$

$$\partial U = -T \partial S - \partial W = T \partial S - (p \partial V + \partial W_{\text{sähkö}}) \quad (12)$$

Käyttämällä kaavaa (11), joka on itse asiassa sama kaava kuin (5) mutta differentiaalimerkkien kera ja olettaen paineen ja lämpötilan pysyvän vakiona reaktion aikana, voidaan sisäenergia U purkaa vastaamaan systeemin tilanluomiseen tarvittavaa energiaa ja sähkötyötä kuten (12). Yhdistämällä kaavat (11) ja (12) (vakion derivaatta on nolla), saadaan lopulta kaava (13). Tarkempi todistelu kaikista edellä mainituista kaavoista löytyy lähteestä. (O'Hayre ym. 2010, 39.)

$$\partial G = -\partial W_{\text{sähkö}} \quad (13)$$

molaarisesti tämä esitetään kuten (14).

$$W_{\text{sähkö}} = -\Delta G_{\text{reaktio}} \quad (14)$$

Näin on siis todistettu, että systeemin potentiaalinen sähkötyö on yhtä suuri, mutta vastakkaismerkkinen kuin reaktion molaarinen Gibbsin vapaa energia.

ΔG voidaan laskea suoraan kirjallisuudesta löytyvien taulukoitujen arvojen perusteella reaktioparit huomioiden. Alle on laskettu taulukoitua tietoa käyttäen Gibbsin vapaan energian muutos vety-happi kennolle, eli polttokennolle, joka käyttää puhdasta vetyä ja happea polttoaineena ja hapettimena. (Middleton 2011.)

Kokonaisreaktio: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

$$\Delta G^0 = \Sigma(\Delta G_{\text{tuotteet}} - \Delta G_{\text{reaktantit}})$$

$$= (2 \times -237,13) - (2 \times 0 + 0) = -474,26 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Sähkömotorinen voima (SMV), jota merkitään kirjaimella E, on sähköenergian lähteen voimakkuuden mitta. SMV:tä voidaan pitää kennon liikkeellepanijana. SMV:n yksikkö on voltti (V). Sen luonne voimana on helpompi käsittää, kun muistaa, että voltti on $\frac{J}{C}$ eli energia per sähkövaraus. E saadaan laskettua käyttäen kaavaa (15), joka on ikään kuin portti termodynamiikan ja sähkökemian välillä. (Middleton 2011.)

$$E = \frac{-\Delta G}{zF} \quad (15)$$

Kaavassa (15) z tarkoittaa sitoutuvien/vapautuvien elektronien lukumäärää. F on Faradayn vakio ($9,9485 \cdot 10^4 \frac{C}{\text{mol}}$). (Middleton 2011.)

SMV tarkoittaa polttokennossa käytännössä oikosulkujännitettä, eli kuormittamattoman piirin jännitettä. Siksi sitä pidetään yhtenä merkittävimmistä arvoista polttokennojen suorituskykyä tarkasteltaessa. (Middleton 2011.)

ΔG laskettiin aikaisemmin. E^0 vety-happikennolle lasketaan seuraavasti. Anodireaktiosta saadaan z, joka on reaktioon korostettu harmaalla.

Anodireaktio: $2\text{H}_2 = 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

$$E^0 = \frac{-\Delta G}{z \cdot F} = \frac{-(-474,26 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{4 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 1,229\text{V}$$

Edellä on todistettu, että STP-olosuhteissa vety-happipolttokennon korkein potentiaaliero on noin 1,23V.

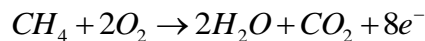
Potentiaalierot eri polttoaineille voidaan laskea niin kutsutulla Nernstin kaavalla(16) käyttämällä termodynaamista tasapainotilannetta vastaavaa napajännitettä ja käyttäen eri reaktiossa olevien aineiden kemiallisia potentiaaleja (aktiivisuuksia).

$$E = -\frac{\Delta G^0(T)}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (16)$$

Nernstin kaava voidaan kaavan (15) avulla yksinkertaistaa muotoon (17),

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (17)$$

jossa esiintyvät a:lla merkityt aktiivisuustermit voidaan käytännössä korvata reaktio-kaasujen osapaineilla. Alla on kiinteäoksidipolttokennon reaktioyhtälö maakaasulle ja sitä vastaava Nernstin kaava (18).



$$E = E^0 + \frac{RT}{8F} \ln \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot p_{\text{CO}_2}} + \frac{RT}{8F} \ln(p_{\text{O}_2}^2) \quad (18)$$

Kaavasta (18) laskettuna on SOFC-kennon maksimipotentiaaliero (ideaalijännite) 1100 °C:n lämpötilassa 0,91V. (Pihlatie 2003, 6-7.)

3.4 Polttokennojen termodynaaminen hyötysuhde

Edellä esitettyjä suureita ja taulukoituja arvoja käyttämällä saadaan laskettua termodynaaminen hyötysuhde. Se määrittelee polttokennon teoreettisen maksimihyötysuhteen, josta vähennetään häviöt. ΔG kuvaa hyödynnettävissä olevaa energiaa ja ΔH reaktiossa vapautuvaa energiaa. Jakamalla hyödynnettävä osuus kokonaisenergialla saadaan hyötysuhde, siis kuten kaava (19) osoittaa. (Middleton 2011.)

$$\eta_{term} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (19)$$

Vety-happikennon termodynaaminen hyötysuhde STP olosuhteissa on:

$$\eta_{term}^0 = \frac{-237,13 \frac{kJ}{mol}}{-285,83 \frac{kJ}{mol}} = 0,8296$$

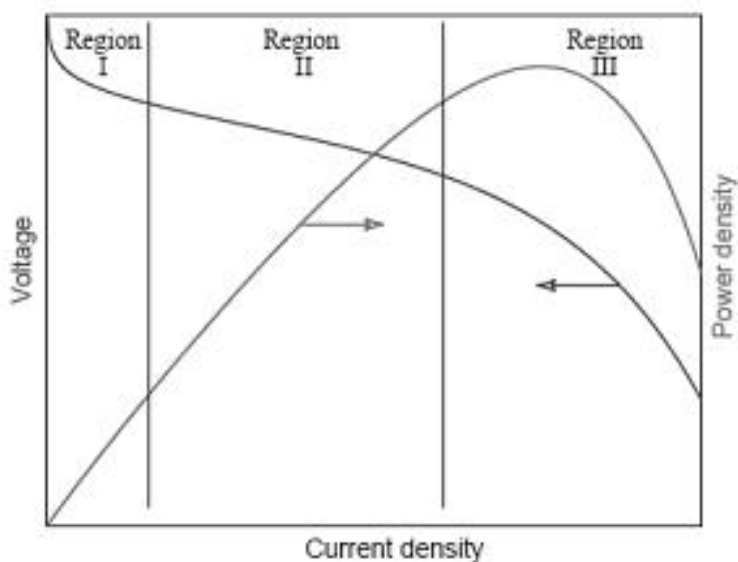
Näin on todistettu, että vetyä polttoaineena ja happea hapettimena käyttävän polttokennon teoreettinen sähköntuotannon maksimihyötysuhde on noin 83 %. Tämä on merkittävästi suurempi, kuin Carnot-prosessin rajoittamien polttomoottoreiden ~40 %:n hyötysuhde.

4 POLTTOKENNOJEN REAKTIOKINETIIKKA, HÄVIÖT JA SUORITUSKYKY

Luvussa 3 käsiteltiin polttokennoihin liittyvää termodynamiikkaa. Termodynamiikka ei kuitenkaan tunnista reaktion käynnistymisestä eikä sähkö- tai massan siirrosta johtuvia häviöitä. Koska häviöitä todellisuudessa kuitenkin esiintyy, on niiden tarkastelu polttokennojen suorituskykyä arvioitaessa tarpeen. Häviöt aiheutuvat reaktiokinetiikasta, eli elektrokemiallisen prosessin elektronien liikkeen mekanismeista (O'Hayre ym. 2010, 71.) Termodynaamisella tarkastelulla saadaan selville, tapahtuuko reaktio; reaktiokinetiikkaa tarkastelemalla saadaan tietoa siitä, kuinka nopeasti reaktio tapahtuu (Middleton 2011). Koska sähkö-kemiallinen reaktio perustuu yhden tai useamman elektronin siirtämiseen ja sähkövirta on elektronien liikettä aikayksikössä. Riippuu reaktion taso reaktioiden määrästä aikayksikössä, siten reaktioiden tason nostaminen on

merkittävin polttokennon suorituskykyä nostava tekijä (O’Hayre ym. 2010, 71). Tässä luvussa esitellään perusteet reaktiokinetiikkaan ja käsitellään asioita, jotka vaikuttavat reaktion tasoon.

Polttokennojen suorituskykyä eli toimintaa, hyötysuhdetta ja tehottiheyttä on kätevintä tarkastella graafisessa muodossa. Tällaisesta kaaviosta on nopealla silmäyksellä nähtävissä millä alueella polttokenno toimii hyvällä hyötysuhteella. Koska suuret polttokennot pystyvät tuottamaan enemmän sähkövirtaa, niiden suora vertailu pienempiin ei ole sopivaa ilman normalisointia. Normalisointi tehdään suhteessa kennon pinta-alaan, jolloin käytetään virran sijasta virtatiheyttä. Kaaviosta on esimerkki kuvassa 5.



Kuva 5: Esimerkki E-i kaaviosta (TKK 2002).

Kaavion y-akseli edustaa jännitettä E [V] ja x-akseli virtatiheyttä i [A/cm^2]. Jännitteen kerrannainen virtatiheyden kanssa tuottaa tehottiheyden käyrän, joka alkaa origosta. Tämä johtuu siitä, että kun polttokenno toimii maksimijännitteellä, sen virta lähestyy nollaa. Tehottiheyskäyrä sopii hyvin polttokennojen keskinäiseen vertailuun. On kuitenkin syytä muistaa, että näin saatu tehottiheys on suhteessa polttokennon pinta-alaan eikä tilavuuteen. Kuvan alueet (Region I, II ja III) tarkoittavat alueita, joilla tietyt polttokennon häviöt ovat merkittäviä. (Wien 2010).

4.1 Aktivaatiohäviöt

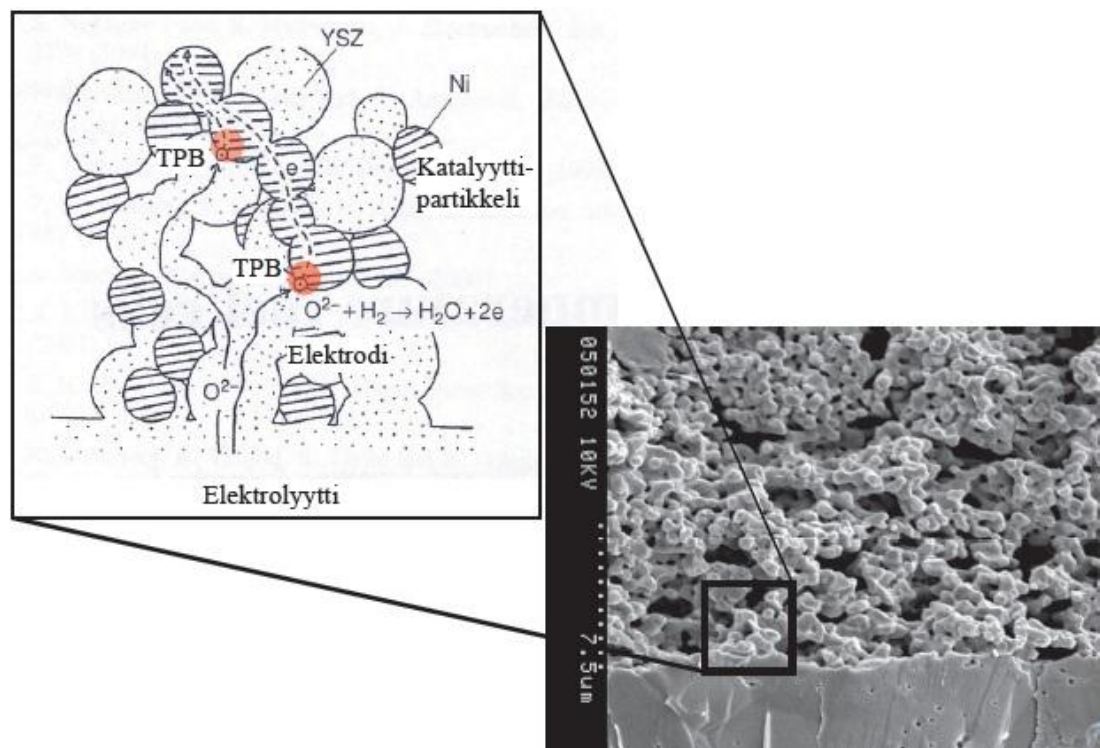
Aktivaatiohäviöillä (engl. Activation losses) tarkoitetaan sähkökemiallisen reaktion käynnistymiseen eli aktivaatioon perustuvia häviöitä. Aktivaatiohäviöt ovat merkittä-

viä E-i kaavion I alueella. Häviöiden määrä on riippuvainen monista asioista, kuten lämpötilasta, pinta-alasta ja paineesta. (Middleton 2011.)

Sähkökemiallinen reaktio, kuten polttokennoreaktio, tapahtuu elektrodin ja elektrolyytin rajapinnassa. Usein tämä ei kuitenkaan nopeuden puolesta riitä, vaan reaktiota kiihdyttämään tarvitaan katalyytti. Katalyytin tehtävä on pienentää aktivaatioenergiaa. Yleisin käytetty katalyyttimateriaali SOFC-kennoissa on nikkeli ja PEM polttokennoissa platina. (Halinen 2005.)

Katalyytin käyttäminen ei muuta reaktiosta vapautuvan energian määrää. Jos reaktio ajatellaan tienä, käyttää katalyytin avulla kiihdytetty reaktio oikotietä. Molemmissa tapauksissa on lähtöpiste ja maali sama. (Middleton 2011.)

Sähkökemiallinen reaktio tapahtuu niin kutsutussa kolmifaasirajapinnassa, josta on kuva alla.



Kuva 6: Kolmifaasirajapinta (Halinen 2005).

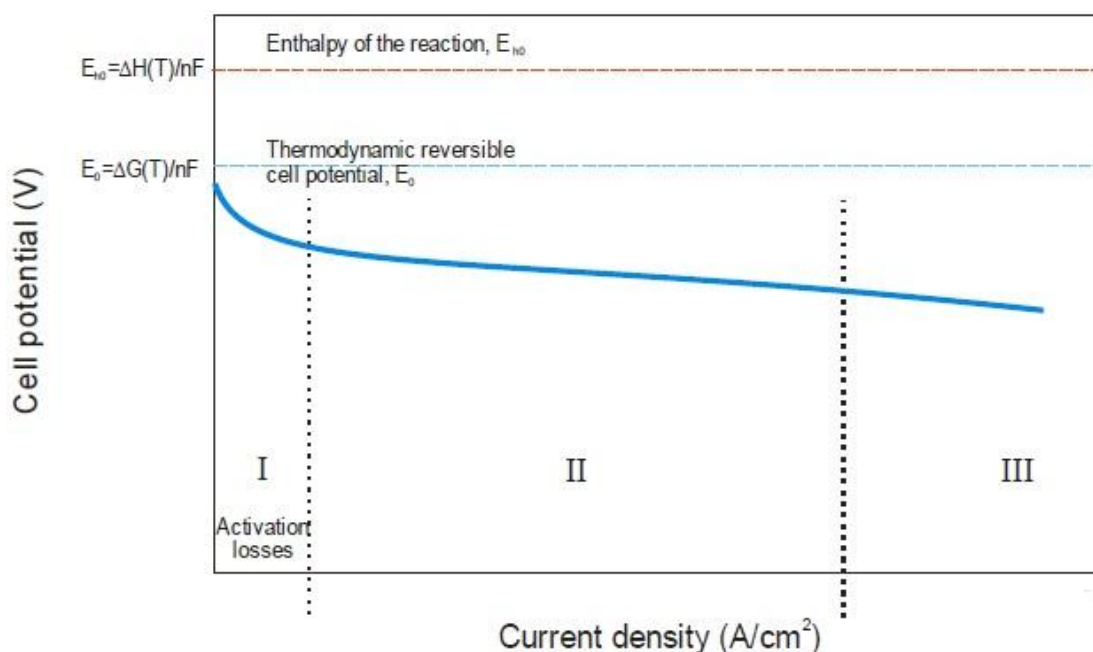
Kolmifaasirajapinta on merkitty vasemmanpuoleisessa kuvassa lyhenteellä TPB, joka tulee englannin kielestä (Triple Phase Boundary), ja värjätty punaisella.

Elektrodin ja elektrolyytin välinen alue ei ole yhtä ainetta, joka vaihtuu seuraavaan. Elektrolyytin pinta-alueeseen sekoitetaan samaa ainetta, josta elektrolyytti koostuu. Tätä molemmista aineista koostuvaa huokoista aluetta kutsutaan kaasudiffuusiokerrokseksi (engl. Gas Diffusion Layer, GDL). (Middleton 2011.) Katalyyttimateriaali kiinnitetään kantaja-aineen (yleisimmin hiilimustan) avulla mahdollisimman pieninä partikkeleina GDL:n pinnalle, jolloin saadaan aikaan mahdollisimman monta TPB:tä. Hiilimustan korvaajaksi on kehitteillä useita nanotekniikkaan perustuvia ratkaisuja, joilta povataan parempaa kiinnityspintaa ja siten pienempää partikkelikokoa ja kestävyttä. (Yli-Rantala 2010, ii.) TPB:iden lukumäärä vaikuttaa suoraan aktivaatioenergian suuruuteen (Middleton 2011). Edellä oleva oikean puoleinen kuva selventää GDL:n rakennetta hyvin.

Aktivaatioenergian tarve reaktiossa on suorassa suhteessa jännitteeseen, ja sitä voidaan kuvata kaavalla (20),

$$V_{akt} = A \cdot \ln(i) \quad (20)$$

jossa A on aktivaatioenergia, joka on esitetty kaavamuodossa kaavan (21) alussa ennen luonnollista logaritmia (Halinen 2005). A saa tyypillisesti arvon lähellä 6 mV. Mitä suurempi sen arvo on, sitä hitaampi on reaktio. (Middleton 2011.)



Kuva 7: Aktivaatiohäviöt tapahtuvat alueella I (Halinen 2005).

Kuvasta 7 voidaan nähdä, että aktivaatiohäviöt ovat merkityksellisiä alueella I ja että ne kasvavat logaritmisesti virtatiheyden kasvaessa.

Aktivaatiohäviöiden arvoon päästään niin kutsutulla Butler-Volmer-kaavalla (21),

$$\eta_{akt} = \frac{RT}{z\alpha F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (21)$$

jossa α on niin kutsuttu varauksen siirtokerroin (engl. charge transfer coefficient) ja i_0 on itseisvirtatiheys (engl. exchange current density). α on yksikötön luku, jonka arvo vaihtelee nollan ja yhden välillä ja sen arvo riippuu tapahtuvista reaktioista sekä käytetyistä materiaaleista, α :lla on siten keskeinen merkitys virtatiheyteen. Tyypillisiä varauksen siirtokertoimen arvoja ovat 0,5 anodille ja 0,1 - 0,5 katodille. (Mahcene ym. 2011, 4.)

Tasapainotilanteessa katodi- ja anodireaktiot ovat yhtä suuret, mutta vastakkaismerkkiset niiden kumotessa toisensa ja antaessa kokonaisvirran suuruudeksi 0A, kuten kaavassa (22) (Middleton 2011.)

$$\begin{aligned} i_a &= -i_k \\ i_{kok} &= i_a + i_k = 0 \end{aligned} \quad (22)$$

Tasapaino anodi- ja katodivirtaa kutsutaan itseisvirraksi, josta käytetään symbolia I_0 ja se voidaan laskea kaavasta (23),

$$I_0 = z \cdot A_a \cdot F \cdot C_{pel/hap} \cdot \alpha \quad (23)$$

jossa A_a tarkoittaa elektrodin pinta-alaa ja $C_{pel/hap}$ vastaavan elektrodin reaktion konsentraatiota (anodilla hapetus, katodilla pelkistys). Pinta-alaa kasvattamalla ja α :aa parantamalla saadaan I_0 :n arvoa parannettua. Kaavassa (21) esiintyvä itseisvirtatiheys i_0 lasketaan samalla kaavalla kuin I_0 , mutta ilman pinta-alaa A_a . (Middleton 2011.)

Kuten edellä on matemaattisesti esitetty, aktivaatiohäviöitä voidaan vähentää seuraavilla tavoilla:

- nostamalla kennon lämpötilaa

- nostamalla reagoivan aineen konsentraatiota
- nostamalla toimintapainetta
- nostamalla katalyytin aktiivisuutta
- nostamalla elektrodin karkeutta (pinta-alaa)

(Middleton 2011).

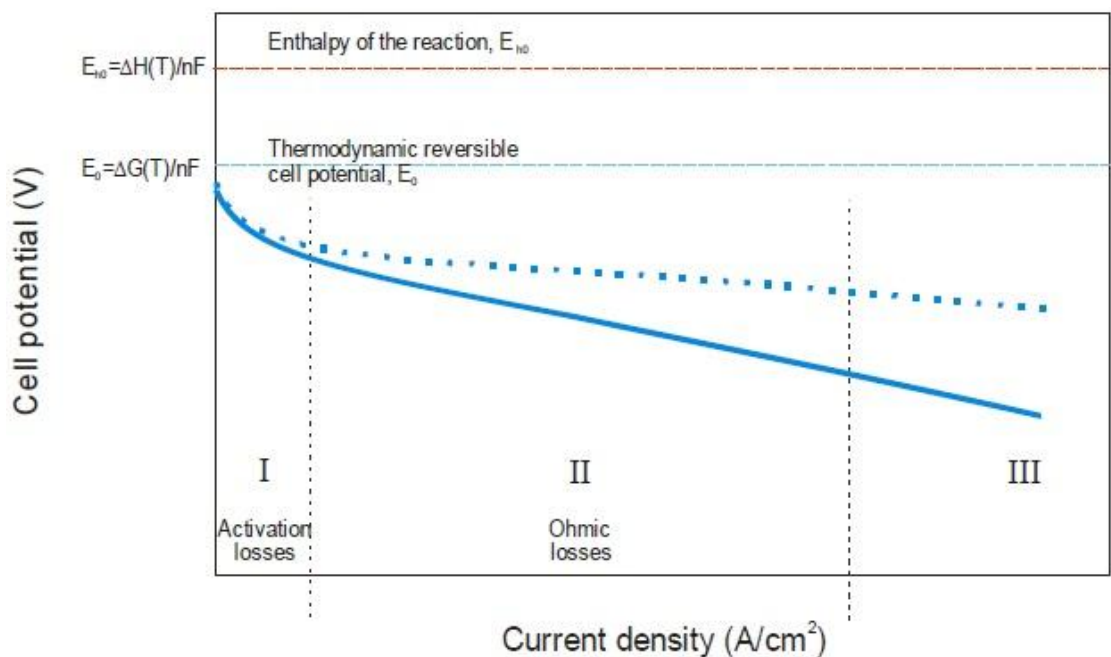
4.2 Ohmiset häviöt

Ohmisilla häviöillä tarkoitetaan ionien ja elektronien johtumisesta aiheutuvia häviöitä eli sähkövirran vastusta elektrolyytin, GDL:n ja elektrodin yli. Ohmiset häviöt tulevat Ohmin laista kaavalla (24). (Mahcene ym. 2011, 5.)

$$V_{ohm} = Ri \quad (24)$$

Vastusta merkitään kirjaimella R ja sen yksikkö on Ω . Hyvällä kennolla vastus on $m\Omega$ tai $\mu\Omega$ luokkaa. Vertailtaessa polttokennojen vastusta toisiinsa on kätevää suhteuttaa se elektrodin pinta-alaan, kuten kaavassa (25). (Middleton 2011.)

$$r_{pa} = R \cdot A_a \quad (25)$$



Kuva 8: Ohmiset häviöt ovat merkitseviä alueella II (Halinen 2005).

Jännite laskee virtatiheyden kasvaessa lineaarisesti, kuten kuva 8 havainnollistaa (Halinen 2005).

Ohmiset häviöt saadaan lasketuksi kaavalla (26),

$$\eta_{ohm} = \frac{i}{\sigma_{eff}} l_e \quad (26)$$

jossa σ_{eff} tarkoittaa GDL:n sähkönjohtavuutta ja l_e elektrolyytin paksuutta (Mahcene ym. 2011, 5).

Koska elektrolyytin sähkönjohtavuus paranee lämpötilan noustessa, pienenevät ohmiset häviöt samassa suhteessa. Ohmisiä häviöitä voidaan pienentää ohentamalla elektrolyyttiä tai nostamalla lämpötilaa. (Halinen 2005.)

4.3 Konsentraatiohäviöt

Konsentraatiohäviöt eli massan siirtämisestä aiheutuvat häviöt tulevat merkitykselliseksi, kun polttokennosta yritetään ottaa suuria virtoja, eli E-i kaavion alueella III. Konsentraatiohäviöt johtuvat pääosin reaktiokaasun loppumisesta ja veden poiston ongelmista. Polttoaineen tarve on suorassa suhteessa jännitteeseen. Suuria virtoja otettaessa polttoainetta tarvitaan lisää. Ellei sitä ole saatavilla sen osapaine romahtaa, jolloin jännite putoaa yhtä nopeasti. (Halinen 2005.) Tätä havainnollistaa kaava (27).

$$V_{kons} = A \cdot \ln(p_{H_2}) \quad (27)$$

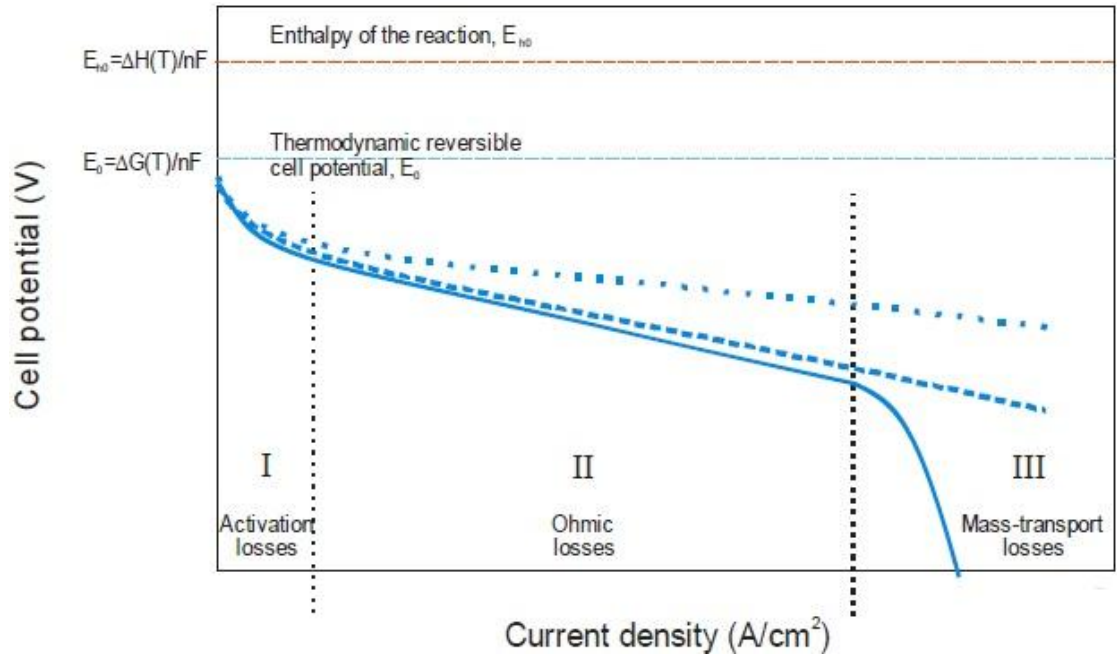
Sama pätee myös hapettimelle (Middleton 2011).

Ellei reaktiotuotteena syntyvää vettä pysytä poistamaan kennosta, se tukkii aktivaatio-paikat estäen polttoaineen/hapettimen pääsyn niihin (Middleton 2011).

Konsentraatiohäviöistä johtuva jännitehäviö voidaan ennustaa myös kaavalla (28).

$$V_{kons} = m \cdot \exp(n \cdot i) \quad (28)$$

Kokemuspäisessä saadut tyypilliset arvot ovat m:lle $3 \cdot 10^{-5} \text{ V}$ ja n:lle $8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{mA}}$
(Middleton 2011.)



Kuva 9: Konsentraatiohäviöt vaikuttavat alueella III (Halinen 2005).

Kuvasta 9 nähdään, että virtatiheyden kasvaessa suureksi kennon jännite romahtaa nopeasti.

Konsentraatiohäviöt voidaan laskea kaavalla (29),

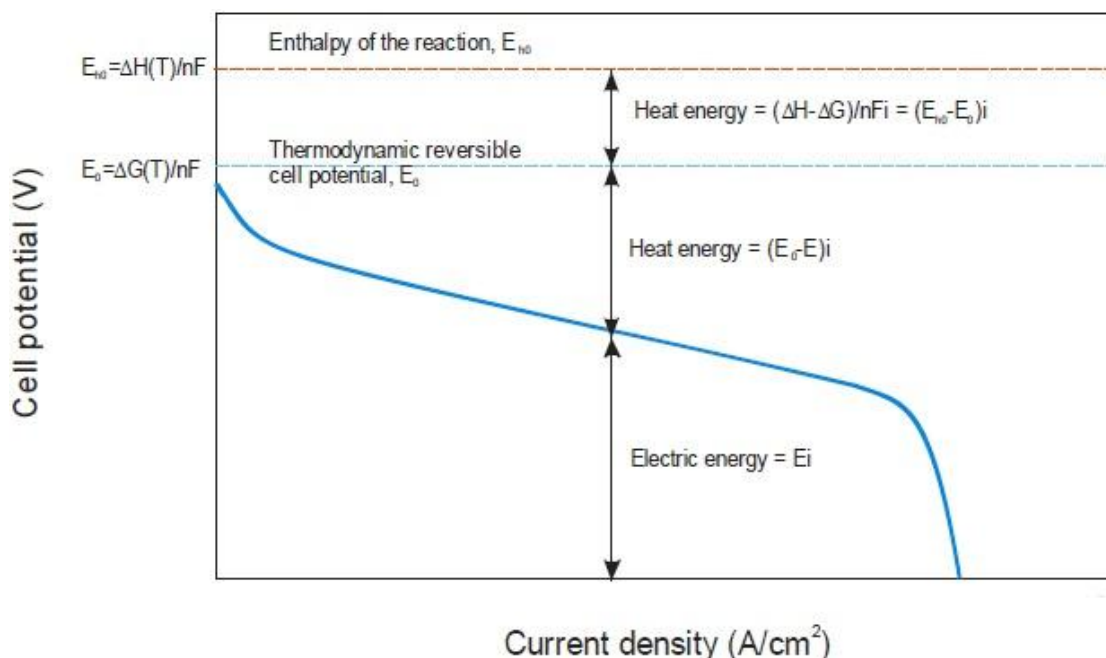
$$\eta_{kon} = \frac{RT}{zF} \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \quad (29)$$

jossa i_l tarkoittaa rajoittavaa virtatiheyttä, eli virtatiheyden arvoa reaktiopinta-alan lähestyessä nollaa. (Mahcene ym. 2011, 5.)

4.4 Polttokennon todellinen hyötysuhde

Yhteenvedonä edellisistä luvuista 4.1–4.3 voidaan muodostaa kaava (30), jonka kuvaaja muodostaa polttokennon jännitekäyrän.

$$V_{kenno} = E_0 - V_{akt} - V_{ohm} - V_{kons} \quad (30)$$

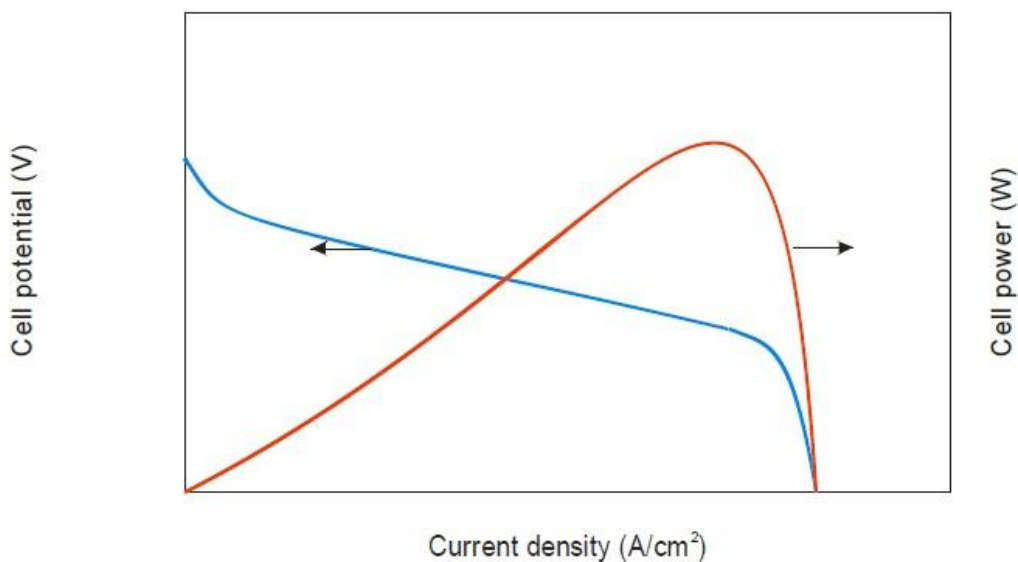


Kuva 10: Polttokennon sähköhyötysuhde (Halinen 2005).

Termodynamiikan kaavat ja jännitekäyrä yhdistämällä päästään hyötysuhteeseen. Käyrän alapuolelle jäävä osuus on sähköenergiaksi hyödynnettävissä, kun taas yläpuolelle jäävä alue saadaan talteen lämpönä, kuten kuva 10 havainnollistaa. (Halinen 2005.) Kuvasta nähdään myös, että kun häviöt virrantiheyden kasvaessa kasvavat, sähköhyötysuhde huononee ja lämpöenergian tuotanto kasvaa.

Sähköntuotannon teho lasketaan kaavalla (31).

$$W_{\text{sähkö}} = V_{\text{kenno}} \cdot i \quad (31)$$



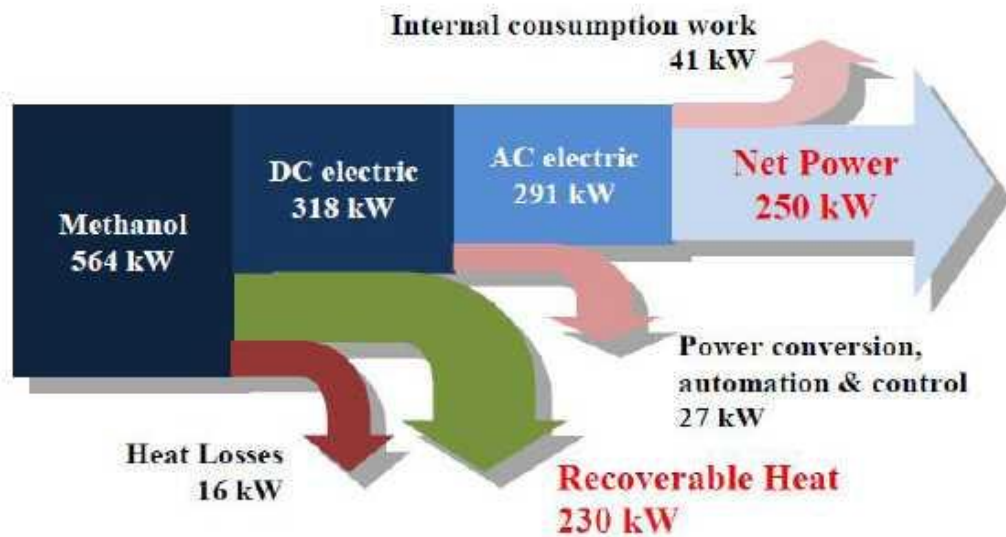
Kuva 11: Kennon jännite- ja tehokäyrä (Halinen 2005)

Kuten kuvasta 11 nähdään, polttokenno saavuttaa suurimman tehonsa suurilla virrantiheyksillä.

Käytännössä polttokennoon syötetään aina ylimääräistä polttoainetta, jolloin massansiirtohäviöt jäävät vähälle merkitykselle. Vastaavasti tällainen menettely heikentää hyötysuhdetta käyttöasteen kautta. Hyötysuhde saadaan lasketuksi kaavasta (32),

$$\eta_{kok} = \frac{\Delta H_{pa} \cdot \dot{n}_{pa}}{E \cdot I} \cdot U_{pa} \quad (32)$$

jossa \dot{n}_{pa} tarkoittaa polttoaineen ainemäärävirtaa ja U_{pa} polttoaineen käyttöastetta. (Halinen 2005.) SOFC-kennossa tyypillinen U_{pa} arvo on noin 93 % (Mahcene ym. 2011, 9).



Kuva 12: Polttoaineen kemiallisen energian muutos ja häviöt (METHAPU D14.2 2010)

Kuvassa 12 on niin sanottu Sankey-diagrammi, joka esittää polttoaineen kemiallisen energian muuttumista hyödynnettäväksi sähkö- ja lämpöenergiaksi ja prosessiin liittyviä häviöitä. Kuten voidaan havaita, 250 kW:n esimerkipolttokennolla on yli 40 %:n sähköhyötysuhde, ja kun hyödynnettävä lämpö käytetään, saadaan jopa 85 %:n kokonaishyötysuhde. 15 % siis hukataan lämpöhäviöihin ja kennon toimintojen ylläpitämiseen. Polttokennoreaktiossa syntyvä lämpö hyödyntämällä saadaan hyötysuhdetta nostettua. Kuten luvussa 3 esitettiin, on termodynaaminen sähköntuotannon maksimi-

hyötysuhde 83 %, joka on matalampi kuin yllä esitetyn esimerkkipolttokennon kokonaishyötysuhde. (METHAPU D14.2 2010, 12.)

Nykyisillä SOFC-polttokeinoilla on saavutettu 500 kW:n polttoainesyötöllä 175 kW lämpöä, 320 kW sähköä ja vain 5 kW on mennyt kennon ajamiseen (Middleton, 2011).

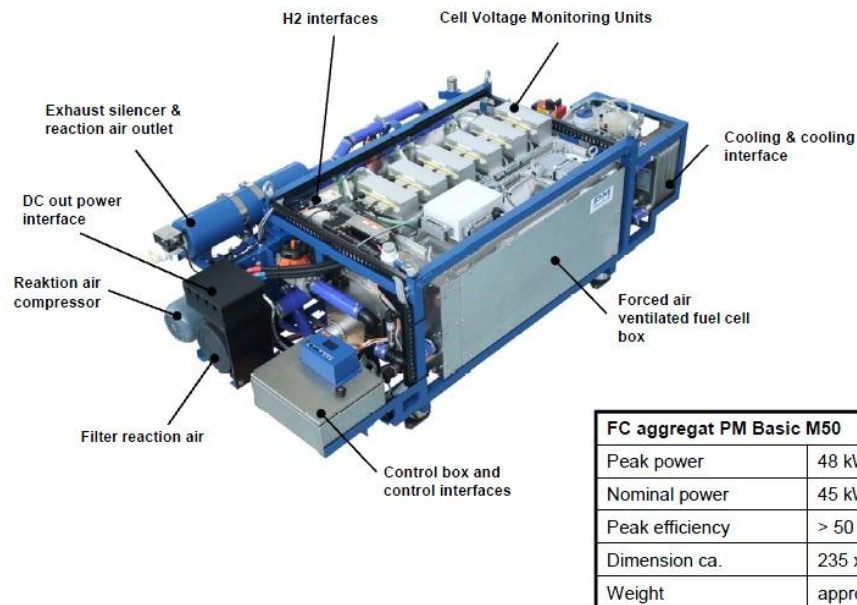
5 POLTTOKENNOJÄRJESTELMÄT

Tässä luvussa siirrytään kokonaiseen järjestelmiin, pois yhden kennon tarkastelusta. Polttokenno tarvitsee rinnalleen useita järjestelmiä, joilla se saadaan tuottamaan sähköä (ja lämpöä) ja joilla prosessia hallitaan. Polttokennoyksiköiden rakenne on monimutkainen ja vaihtelee paljon valmistajan ja polttokennotyyppin mukaan. Tähän lukuun valitut esimerkit ja kuvat on otettu laivakäytössä jo olevista tai siihen sopivista yksiköistä.



Kuva 13: Wärtsilän 20 kW prototyyppi SOFC-kennoyksikkö (Kiviaho 2007).

FC Power Pack PM Basic M50

21st of April 2010

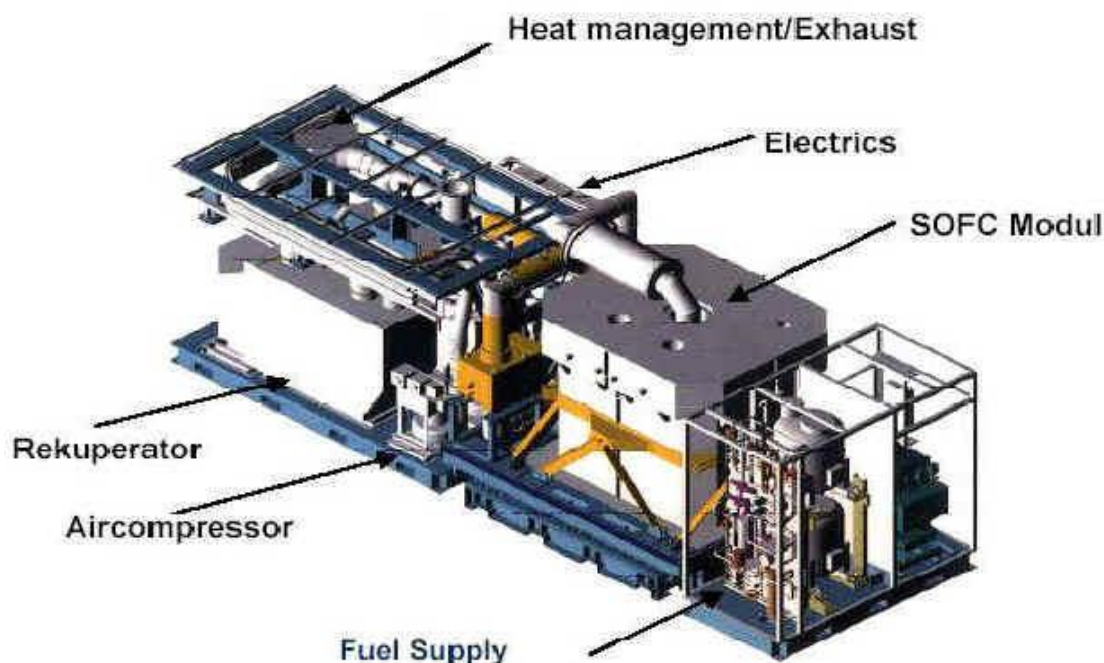
© Proton Motor 2010

18

Kuva 14: ZEMSHIPS projektissa käytetty polttokennoyksikkö (Limbrunner 2011).

Kuva 14 selventää polttokennoyksikön kompaktia rakennetta. Kyseinen yksikkö on saksalaisen Proton Motorin valmistama 50 kW:n polymeerielektrolyyttipolttokenno, joita on asennettu kaksi kappaletta FCS Alsterwasser-jokilaivalle. Kuvan taulukossa on kyseisen yksikön mitat, jotka vertautuvat myös vastaavan tehoiseen SOFC:iin. (Limbrunner 2011.)

Kuva 15 havainnollistaa SOFC-yksikön apulaitteiden rakennetta ja sijoittelua. Kuvassa näkyy myös, kuinka paljon putkia ja toisistaan erillisiä itsenäisiä, mutta yhdessä ohjattavia yksiköitä polttokennoyksikön kuoren alla on.



Kuva 15:Siemens Westinghousen SOFC-polttoainesyksikkö.

Polttoainesyksikön rakennetta tarkastellaan tässä luvussa polttoaineen kennoon saattamisesta sähkön verkkoon syöttöön saakka energian etenemissuunnassa.

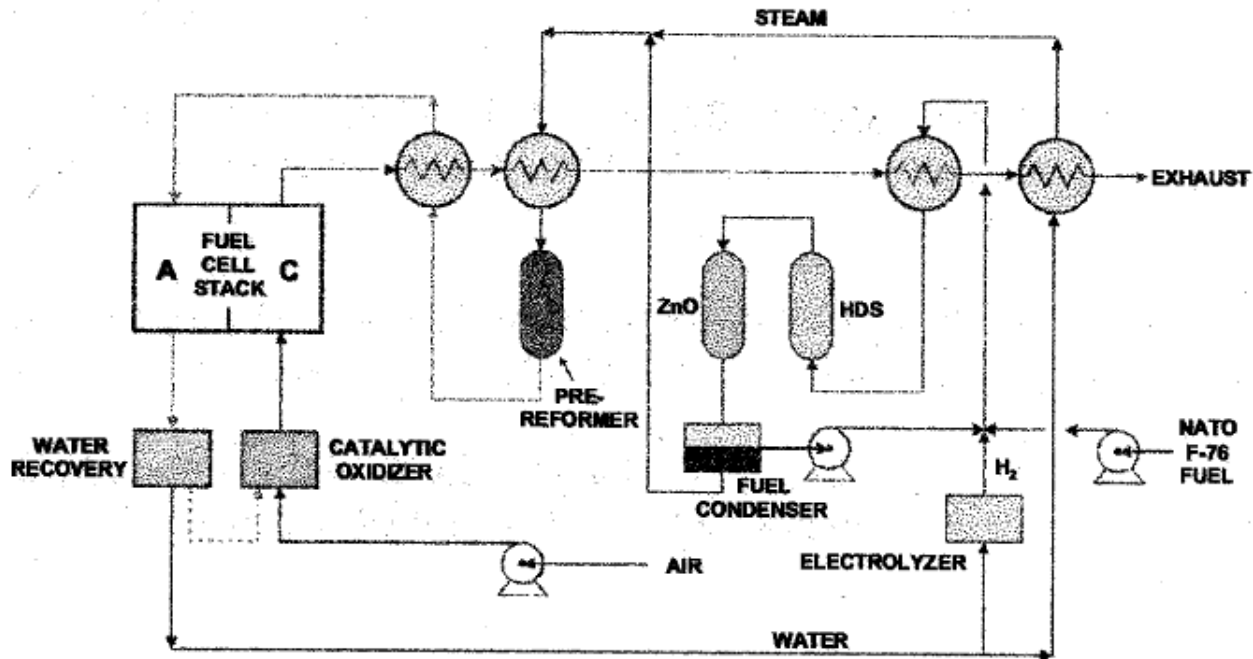
5.1 Polttoaineprosessointi

Polttoaineprosessoinnilla tarkoitetaan niitä prosesseja, jotka vaaditaan polttoaineen ja hapettimen saattamiseksi kennolle. Polttoaineen esikäsittelyn tarkoitus on muuntaa polttoaine hyödynnettävään muotoon. Tämä tarkoittaa usein reformointia. Jos polttokeennoon syötetään pelkkää vetyä, ei esikäsittelylle ole tarvetta, tai polttoaine vain suodatetaan epäpuhtauksien varalta. (Eere 2011.)

Ajattaessa polttokeennoa vetypitoisella perinteisellä polttoaineella, kuten maakaasulla, metanolilla tai dieselöljyllä, polttoaine pitää reformoida, jotta polttokeeno kykenee hyödyntämään polttoaineen sisältämän vedyn. Reformoitu polttoaine tarvitsee vielä jatkokäsittelyä, jossa siitä poistetaan häkä, hiilidioksidi, rikki ja muut keenoa häiritsevät aineet. (Eere 2011.)

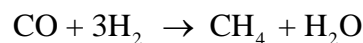
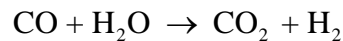
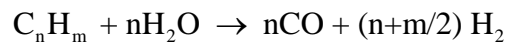
Etenkin rikin poisto on erittäin tärkeää, sillä hyvinkin pienet pitoisuudet voivat pysyvästi vahingoittaa katalyyttiä niin PEM kuin SOFC-keenoilla. Rikki voidaan poistaa monin eri tavoin, mutta sisäisen reformoinnin polttokeenoille rikin poisto on haasteellista. Se voidaan toteuttaa käyttämällä sinkkipellettejä, jotka herkästi reagoivat rikin

kanssa sitoen sen itseensä. Parasta olisi kuitenkin poistaa rikki polttoaineesta ennen syöttöä kennostoon. (Larminie & Dicks 2003, 240–241.)



Kuva 16: Esimerkkilaitteisto rikinpoistoon dieselistä (DTI 2001, 21).

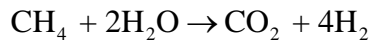
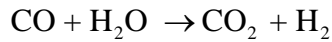
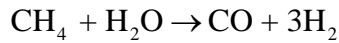
Yllä olevassa kuvassa 16 on polttoaineen esikäsittelylaitteisto, jolla NATO F-76 - polttotainneesta (Naton polttoainestandardin mukainen dieselöljy) voidaan poistaa rikki ja muuntaa se metaanipitoiseksi kaasuksi, joka voidaan käyttää suoraan sisäiseen reformointiin kykenevillä polttokennoilla. Prosessiin tarvittava vesihöyry saadaan katin pakokaasuista ja vaadittava vesi taas anodilla muodostuneesta vedestä. (DTI 2001, 21.)



Yllä on esitetty dieselöljyn reformointireaktiot, joista havaitaan, että anodilta kierrätettyä vettä tarvitaan vastaava määrä kuin polttoaineena käytetyssä dieselöljyssä on hiiliatomeja (KAIST 2011.)

Korkean lämpötilan polttokennot, kuten SOFC ja MCFC, kykenevät reformoimaan hiilivetyjä sisäisesti korkean lämpötilansa ansiosta, jolloin ei tarvita erillistä reformoijaa, vaan pelkkä käsittely epäpuhtauksien poistamiseksi riittää (Eere 2011.) Sisäisen

reformoinnin edellytyksenä on höyryllä kosteutettu polttoaine. Polttoaine ja vesi reagoivat keskenään, jolloin syntyy vetykaasua ja muita yhdisteitä. Alla on esimerkki maakaasun kolmivaiheisesta reformoitumisesta. (Larminie & Dicks 2003, 247)



Vedyn tuottaminen reformoimalla heikentää polttokennon hyötysuhdetta, sillä reformointireaktio vaatii energiaa tapahtuakseen. Tavallisesti paikallisen reformoinnin hyötysuhde on noin 80 % ja sisäisen reformoinnin noin 95 %. (Wien 2010.) Tämäkin seikka puoltaa SOFC-kennojen hyödyntämistä sähköntuotannossa.

Sekä sisäinen että ulkoinen reformointi tuottavat hiilidioksidia, mutta määrä on vähäisempi kuin polttomoottorin tuottama hiilidioksidi (Eere 2011).

Polttoaine syötetään kennoon yleensä paineen avulla. Paine saavutetaan kompressorilla, jolla polttoaine syötetään prosessointilaitteistoon. Varsinkin PEM-polttokennoilla, joilla kalvon vesipitoisuus on välttämätöntä toiminnan kannalta, polttoaine (vety) syötetään kennoon kostuttimen läpi. Esikäsitteilylaitteistosta saatu polttoaine on jatkuvasti paineisena venttiilin takana, ja kun automaatiikka havaitse tarpeen syöttää kennoon lisää polttoainetta, avataan venttiiliä lisää. (O'Hayre ym. 2010, 357.)

Pelkkä polttoaineen syöttäminen kennolle ei vielä tuota sähköä. Hapettimena yleisimmin käytetty ilma toimitetaan kennostolle samanaikaisesti polttoaineen kanssa usein passiivisesti pelkästään suodatettuna. Varmempaa on käyttää hapettimen toimitamiseen puhallinta tai kompressoria, jolloin hapetusilmasta ei synny puutetta silloinkaan, kun kennosta otetaan suuria virtoja. (O'Hayre ym. 2010, 332.) Kennostoon syötetyn ilman lambda-arvona (ilmakertoimena) on usein oltava vähintään 2, jotta kennoon jäänyt vesi saadaan puhallettua pakoilman mukana ulos.

5.2 Kennosto

Kuten luvuissa 3 ja 4 saatiin todistetuksi, on yhden kennon jännite noin 1 voltti. Kennoja voidaan kytkeä jännitteen nostamiseksi sarjaan kuten akkuja. Kennosto (engl. stack) koostuu useasta peräkkäisestä kennosta; kennosto on jokaisen polttokennon sy-

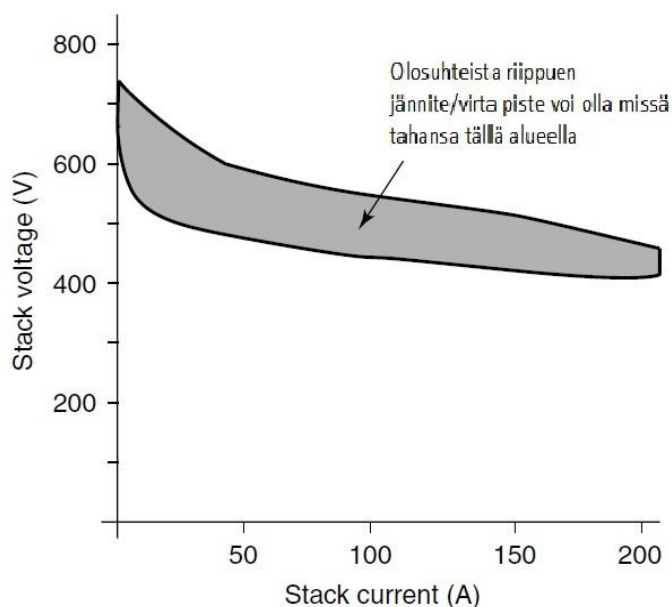
dän. Kennoston asettelun määrää tiivisteiden väliin puristettu MEA, jotka kiinnitetään bi-polaarilevyihin. (Middleton 2011.) Etenkin SOFC:lla on tiivistyksessä ollut materiaalitekniisiä ongelmia, joiden ratkaiseminen on välttämätöntä ennen kaupallista jakelua (Wien 2010). Bi-polaarilevyissä on jakelukanavat polttoineen ja hapettimen toimittamista anodille ja katodille varten. Reaktiossa syntyvä sähkövirta kulkeutuu sarjaan kytketyiltä bi-polaarilevyiltä toiselle kasvattaen jännitettä. Lisäksi tarvitaan päätylevyt, joiden napojen väliin kuorma kytketään. (Middleton 2011.)



Kuva 17: SOFC-stack (vas.) ja tiivistetyt MEA:t (oik.) (Magnex 2008).

5.3 Virran muokkaus ja verkkoliityntä

Polttokennon tuottama sähköteho ei useinkaan sellaisenaan käy kuluttavalle laitteelle, sillä jännite vaihtelee paljon kuorman ja olosuhteiden mukaan. Kuva 18 havainnollistaa jännitevaihteluja.



Kuva 18: Jännitteen vaihtelu tavanomaisella liikennepolttokennolla (Larminie & Dicks 2003, 333).

Kuten luvussa 4.3 esitettiin, virtatiheyden nostaminen pudottaa jännitettä. Jotta ongelmilta vältyttäisiin, tarvitaan kuorman ja polttokennon väliin jännitettä tasaava laite, jollaisena yleensä käytetään DC-DC-konvertteria. DC-DC-konverttereiden saatavuus ja hinta on hyvä ja niiden yksinkertainen rakenne antaa varsinkin korkeilla jännitteillä hyvän hyötysuhteen (~98 %). (Larminie & Dicks 2003, 331–334.)

Polttokennot tuottavat sähköä tasavirtana (DC). Monissa tapauksissa, varsinkin pienissä järjestelmissä se on etu. Suurissa järjestelmissä, joissa polttokenno kytketään verkkoon, DC pitää muuntaa vaihtovirraksi (AC). Tähän käytetään invertteriä. Melkein kaikkialla maailmassa käytetään kolmivaiheista sähköverkkoa. Niin myös laivoilla, joiden polttokennon tuottama DC on muunnettava kolmivaiheiseksi AC:ksi. (Larminie & Dicks 2003, 331,347.) Tähän sopiva laite on niin kutsuttu hakkurityyppinen invertteri, jonka yksinkertainen rakenne takaa hyvän hyötysuhteen (n. 94 %) (Wien 2010). Suomessa ja suomalaisilla laivoilla käytettävän sähköverkon taajuus on 50 Hz. Invertterillä saatava AC ei kuitenkaan ole taajuudeltaan vakaata, vaan on käytettävä erinäisiä suodattamia vakauttamaan taajuutta ja ehkäisemään ongelmia verkon kanssa. Polttokennoilta saatu sähkö voidaan välivarastoida akuille ennen invertteriä. Akuilta saadaan tasalaatuisempaa sähkövirtaa kuin polttokennolta (O’Hayre ym 2010, 359-360).

5.4 Lämmöntalteenottojärjestelmät ja pakokaasun käsittely

Polttokennojen päätarkoitus ei ole tuottaa lämpöä, mutta koska sitä joka tapauksessa syntyy, saadaan kokonaishyötysuhdetta nostettua merkittävästi, kun lämpö otetaan talteen. Tämä pätee erityisesti korkean lämpötilan polttokennoille, kuten SOFC:lle, jonka noin 700–1000 °C:n lämpötilalla voidaan tuottaa höyryä, jolla voidaan pyörittää turbiinia. (Eere 2011.)

Talteen otetulla lämmöllä voidaan myös lämmittää tiloja tai kuumaa vettä, esim. maisa kaukolämpöä tai laivoilla asuintilojen lämmitykseen. Lämpöä tarvitaan myös sisäisissä prosesseissa, kuten polttoaineen esikäsittelyssä. (O’Hayre ym. 2010, 361.)

Lämmön talteenottoon käytetään lämmönvaihtimia. Ne kykenevät siirtämään tuotetusta lämmöstä kuluttajille noin 80 %. Korkeammassa lämpötiloissa kun vettä halutaan höyrystää, käytetään höyrystimiä tai kattiloita. (O’Hayre ym. 2010, 362.)

Koska polttokennojen päästöinä syntyy vain vettä ja hiilidioksidia, ei pakokaasujen puhdistukselle ole tarvetta, vaan pakokaasujen käsittelyllä tarkoitetaan niiden lämmön talteenottoa eli kaasujen jäähdyttämistä.

5.5 Ohjausjärjestelmä

Ohjausjärjestelmällä hallitaan polttokenno-prosessia. Yksinkertaisimmillaan ohjausjärjestelmänä on pieni logiikkaprosessori, joka saa signaalinsa yksikön prosessien tunnuslukuja tarkkailevilta antureilta. Ohjausarvojen mukaan esimerkiksi polttokennon polttoaineen syöttöä, ilman syöttöä ja jäähdytystä lisätään kuorman kasvaessa.

Ohjausjärjestelmä ohjaa venttiilejä ja paineensäätimiä, jotka usein ovat välttämättömiä polttokennojärjestelmässä. Eräs tärkeimmistä ohjausjärjestelmän tehtävistä on käynnistys- ja pysäytystoimintojen suorittaminen, joka on mutkikasta etenkin korkean lämpötilan kennoilla. (Larminie & Dicks 2003, 20.)

Kiinteissä asennuksissa on mielekästä käyttää polttokennoille omaa ohjausjärjestelmää tai implementoida se olemassa olevaan automaatiojärjestelmään. Järjestelmä tarkkailee ja ohjaa polttokennoa automaattisesti esisyötetyin parametrein tarkoitukseen muun muassa

- pitää järjestelmä normaalien parametrien sisällä
- käynnistää normaali pysäytys poikkeustilanteissa
- estää järjestelmää vaurioitumasta
- estää polttoainetta poistumasta järjestelmästä

(Limbrunner 2011)



Kuva 19: FuelCell Energyn testilaitoksen ohjausta (FuelCell Energy 2003)

6 SOFC-KENNON LAIVAKÄYTTÖÖN SOVELTUVAT POLTTOAINEET JA NIIDEN PÄÄSTÖT

Ihanteellinen polttoaine polttokennolle on vety. Puhtaalla vedyllä toimivan polttokennon hyötysuhde on korkeimmillaan, kuten luvussa 3 todistettiin. Laivaolosuhteissa vedyn varastointi on kallista ja vaatii paljon tilaa, siksi joskus on tarpeen siirtyä muihin polttoaineisiin. Siirryttäessä muihin polttoaineisiin, joiden Gibbsin vapaa energia on vetyä pienempi, on vastaavasti hyötysuhde pienempi, yleensä noin 30 – 40 %.

Tässä luvussa tutustutaan SOFC-kennojen ja viranomaisen polttoaineille ja niiden varastoinnille asettamiin vaatimuksiin sekä tarkastellaan neljää laivakäyttöön soveltuvaa polttoainetta.

6.1 SOFC-polttokennon vaatimukset polttoaineelle

Koska SOFC-kenno pystyy korkean lämpötilansa ansiosta sisäiseen reformointiin, se on kaikkein polttoainejoustavin polttokennotyyppi. Siinä missä häkäkaasu on monille polttokennoille katalyyttimyrkky, on se SOFC-kennolle polttoaine. SOFC-kenno toimii hyvin vedyllä, maakaasulla, metanolilla tai dieselöljyllä. Rikki kuitenkin myrkyttää kennon, joten se on poistettava esikäsitteilyllä. (O'Hayre ym. 2010, 272.)

6.2 Viranomais- ja luokitusmääräykset polttoaineille

SOLAS-konvention toisen kappaleen osassa B säännössä 4 käsitellään syttyvien nesteiden ja kaasujen säilytystä aluksilla. Tätä kohtaa on noudatettava polttoaineiden varastoinnissa. Öljypohjaisille nestemäisille polttoaineille vaatimuksia on enemmän, mutta niiden saavuttaminen perinteisin menetelmin ei ole ongelma. Kaasumaisten polttoaineiden järjestelmät hyväksyy lippuvaltion valtuuttama viranomainen (Suomessa Trafi tai sen toimeksiantama luokituslaitos). Kaasumaisten polttoainevarastojen on kuitenkin oltava asennettu siten, että varastosäiliöt sijaitsevat joko ulkokannella tai hyvin tuuletetussa tilassa, josta ei ole pääsyä muualle kuin ulkokannelle. (SOLAS 2004, 169.)

Luokituslaitokset antavat tarkempia toiminnallisia määräyksiä ja ne vaihtelevat sovellettavan alustyyppin ja luokituslaitoksen käytäntöjen mukaan. Kaikissa tapauksissa ne kuitenkin noudattavat SOLAS konvention vähimmäisvaatimuksia.

6.3 Polttoaineet ja niiden varastointi

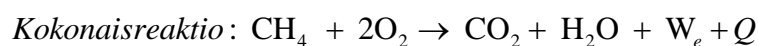
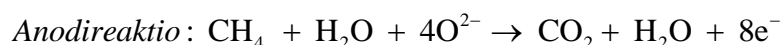
Kuten aiemmin mainittiin, on kiinteäoksidipolttokenno hyvin joustava polttoaineen suhteen. Seuraavassa on tarkasteltu laivakäyttöä ajatellen neljää kiinnostavaa polttoainevaihtoehtoa niiden soveltuvuuden ja varastoinnin kannalta.

6.3.1 Maakaasu

Kiinteäoksidipolttokennon kyky sisäiseen reformointiin antaa mahdollisuuden maakaasun käyttöön polttoaineena. Maakaasu on lähes puhdasta metaania (CH_4). Metaanista tekee houkuttelevan sen energiatiheys. Myös muut metaanipitoiset kaasut, kuten biokaasut, sopivat polttoaineeksi yhtä hyvin kuin maakaasu. Korkea lämpötila mahdollistaa metaanin hajoamisen vety- ja häkäkaasuiksi sen reagoiessa veden kanssa, kuten esitettiin kappaleessa 5.1. (Larminie & Dicks 2003, 236.)

Suomessa käytettävä venäläinen maakaasu on luontaisesti rikitöntä, mutta siihen on turvallisuussyistä lisätty rikkiä hajusteeksi. Tämä rikki pitää esikäsitellä pois ennen kennon syöttöä.

Kiinteäoksidipolttokennon puolireaktiot hapelle ja metaanille ovat:



Metaanikäytöllä päästöinä syntyy siis veden lisäksi hiilidioksidia. Päästöiksi tulee laskea esikäsitelyssä vapautuneet aineet, kuten rikki, jotka tulee kerätä talteen ja toimittaa asianmukaisesti kierrätettäväksi. (Larminie & Dicks 2003, 246.)



Kuva 20: VTT:n 10 kW:n maakaasukäyttöinen SOFC Otaniemessä.

Nesteytetyistä maa- ja muista luonnollisista kaasuista käytetään nimitystä LNG (engl. Liquefied Natural Gas). Maailman merillä liikkuu lukuisia lastinaan LNG:tä kuljettavia aluksia. Niiden ongelmana on niin kutsuttu boil-off eli lastin höyrystyminen. Boil-off-kaasua voitaisiin syöttää kiinteäoksidipolttokennolle sellaisenaan, jolloin muutoin hukattavasta lastista saataisiin sähkö- ja lämpöenergiaa aluksen tarpeisiin. Nykyisin kyseisellä alustyyppillä on alkanut yleistyä niin kutsutut dual-fuel dieselmoottorit, jotka käyttävät LNG:tä ensisijaisena polttoaineenaan ja vain sytytykseen käytetään dieseliä, jota kuluu kokonaispolttoainemäärästä noin 1 %.

Kuten monissa yhteyksissä on todettu, on maakaasu erinomainen vaihtoehto polttokennon polttoaineeksi. Sen ongelmana on kuitenkin varastointi. Varastointi nesteinä vaatii mittavan jäähdytyslaitteiston, mikä alentaa hyötysuhdetta. Varastointi paineistettuna vaatii sekin materiaaleilta paljon. Siksi maakaasun ottaminen laivalle pelkästään polttokennoa varten ei ole taloudellista. Jos kiinteäoksidipolttokennon rinnalla käytetään dual-fuel-moottoareita ja polttokennon hukkalämmöllä vielä pyöritetään kaasua- ja/tai höyryturbiinia, ollaan hyötysuhteen ja päästöjen pudotuksen kannalta sellaisella tasolla, että ratkaisu on mielekäs vaihtoehto perinteisille ratkaisuille.



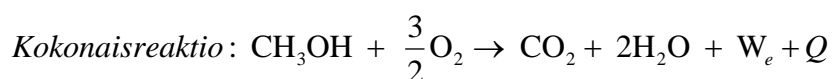
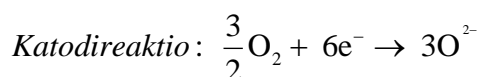
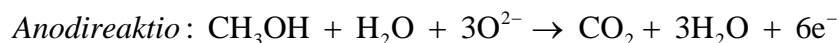
Kuva 21: LNG-käyttöinen laiva ottamassa polttoainetta (SMTF 2010).

Maakaasu voidaan tulevaisuudessa korvata biokaasuilla, jotka ovat uusiutuvia energi-
anlähteitä. Näin alusten käyttö on entistä ympäristöystävällisempää.

6.3.2 Metanoli

Metanolin luonne polttoaineena on vedyn kantaja. Käytettynä suoraan, ilman refor-
mointia, metanolin etuna puhtaaseen vetyyn verrattuna on korkea nettoenergiatiheys.
Metanolia on myös valmiiksi helposti saatavilla nestemäisenä edulliseen hintaan. Me-
tanolia suoraan käyttämällä polttokennojärjestelmän kokoa saadaan pienennettyä.
Myös polttoainetäydennyksen helppous ja järjestelmän yksinkertaisuus ovat hyviä etu-
ja. (Larminie & Dicks 2003, 141.)

Kiinteäoksidipolttokenno voi käyttää metanolia sellaisenaan, mikä on havaittavissa
metanolin puolireaktioyhtälöistä.



Metanolikäytöllä tilanne päästöjen kannalta on samankaltainen kuin maakaasukäytöl-
lä, paitsi että metanoli ei sisällä rikkiä. Päästöiksi jää siis vain tuotettu hiilidioksidi.
(Larminie & Dicks 2003, 256)



Kuva 22: Metanolisäiliö Wallenius Marinen Udinen kannella (METHAPU D14.1 2010, 2)

Laivakäyttöä ajatellen paras tapa metanolin varastointiin on ruostumattomasta teräksestä valmistettu säiliö, kuten kuvassa 22. Säiliö voidaan sijoittaa myös aluksen siltatiloihin. (METHAPU D14.1 2010, 2.) Metanoli on erinomainen liuotin joten muoviosien ja muiden tiivistämateriaalien valinnassa on oltava huolellinen, sillä kaikki muovit ja kumit eivät sovellu yhteen metanolin kanssa. Suurin ongelma metanolin käytössä on sen kyky sekoittua veteen tai suorastan imeä sitä itseensä. Jos metanolia säilytetään avoimessa astiassa suljetussa tilassa, imee metanoli huoneesta kaiken kosteuden ja säilytettävä metanoli muuttuu metanoli-vesi seokseksi. (Larminie & Dicks 2003, 256)

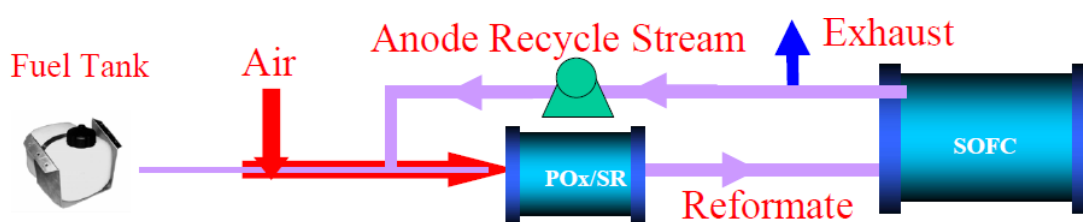
Metanoli on kaasumaisena yhtä räjähdysherkkä kuin vety. Metanoli on myös hyvin myrkyllistä nautittuna tai hengitettynä. (Larminie & Dicks 2003, 153.)

Yllä esitetyn perustella metanoli vaikuttaa erinomaiselta polttoainevaihtoehdolta kiinteäoksidipolttokennolle. Metanolin sijasta voidaan käyttää yhtä hyvin ja vielä turvallisemmin etanolia tai uusiutuvaa bioetanolia, jotka kuitenkin eivät pysty kilpailemaan metanolin kanssa markkinaosuuksista ainakaan vielä korkean hintansa vuoksi.

6.3.3 Dieselöljy

Dieselöljy on yleisesti käytetty polttoaine laivoilla ympäri maailman. Se on tunnettu hyvin öljypohjainen polttoaine, eikä sen varastointiin tuuletetuissa tankeissa liity merkittäviä ongelmia. Dieselöljy kuitenkin sisältää rikkiä, joka on poistettava siitä ennen sen syöttämistä polttokennoon. (DTI 2001, 20.) Rikinpoistosta on kerrottu luvussa 5.1.

Dieselöljyn käyttö polttokennolla ei ole ongelmatonta, sillä kaasuuntuvasta dieselöljystä vapautuu hiiltä partikkeleina, mikä on haitaksi reformoijassa. Partikkeleiden muodostumista voidaan välttää suorasuihkuttamalla dieselöljy reformaattoriin ja käyttämällä anodin takaisinkierrätystä suhteella 0,5. (Borup ym. 2005.) Alla on esimerkki minimilaitteistosta ajoneuvokäyttöön.



Kuva 23: Diesel polttoaineen kierto SOFC-kennolle (Borup ym. 2005).

Kuten kappaleessa 5.1 esitetyistä dieselöljyn reformointireaktioista havaitaan, on dieselöljy polttokennoyksikköön syötettäessä muuttunut metaaniksi. Metaanin sopivuus polttoaineeksi esitettiin luvussa 6.3.1. Dieselpolttoaine voidaan siis käsittää metaaninkantajana. Dieselöljyn varastointi ei kuitenkaan ole maakaasuun verrattuna yhtä vaikeaa tai kustannuksia vaativaa, joten voidaan todeta, että dieselöljy on erinomainen polttoainevaihtoehto kiinteäoksidipolttokennolle. Dieselöljy on kuitenkin kallista ja rikitön vaihtoehto vieläkin kalliimpaa ja kustannukset voivat rajoittaa niiden käytön yleistymistä.

Dieselöljyn käyttöä polttokennossa puoltaa myös se seikka, että sitä voidaan käyttää perinteisissä dieselmoottoreissa polttoaineena samasta varastotankista. Tällainen ratkaisu on hyvä mahdollisuus myös silloin, kun polttokenno asennetaan jälkikäteen.

6.3.4 Vety

Vetyä pidetään tietyissä piireissä ihanteellisena polttoaineena, sillä sen käytössä ei synny muita päästöjä kuin vettä. Niin kutsuttuun vetytalouteen siirtymistä hidastaa

kuitenkin vetytekniikan ja vedyn valmistuksen korkea hinta. Tuotettaessa kymmentä prosenttia vastaava määrä maailman liikenteen vaatimasta polttoaineesta aiheutetaan arviolta 4-100 miljardin dollarin kustannukset. (KAIST 2011.)

Vastapainona vedyn roolille maailman energiaongelmien ratkaisijana on sen varastoinnin hankaluus. Vaikka vedyn energiatiheys massayksikköön on yksi korkeimmista, on sen tiheys hyvin pieni. Tämän vuoksi sen energiatiheys tilavuusyksikössä on pienimmästä päästä. Jotta suuri massa vetyä saataisiin pieneen tilaan, tarvitaan erittäin korkea paine. Lisäksi vedyn nesteyttäminen on hyvin vaikeaa, sillä se vaatii $-251\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilan, eikä nestemäisen vedynkään energiatiheys tilavuuteen ole hyvä. (Larminie & Dicks 2003, 279.)

Laivakäyttöön soveltuvat parhaiten vedyn varastointiratkaisut, joita on hyödynnetty lentokoneissa ja sukellusveneissä: paineistaminen 700 baarin pulloihin sekä sitouttaminen metallihydraatteihin. Professori Lehman Fachhochschule Stralsundista sanoikin Spring Schoolissa keväällä 2011 metallihydrideistä seuraavaa: *Laivakäyttöä ajatellen metallihydridit ovat ihanteellinen ratkaisu, sillä osa painolastista voidaan korvata metallihydrideillä. Tekniikka on olemassa – Voimme aloittaa jo tänään.* Polttokenno metallihydridikäytöllä sopii siis erinomaisesti sovellukseen, jossa järjestelmän painoa voidaan hyödyntää. Kaikkea laivan painolastia ei tyhjennetä kuin esimerkiksi telakkaan mentäessä. Tällaisessa tilanteessakaan ei ylimääräisen painon ole mainittu olevan haitaksi.



Kuva 24:U212 sukellusveneen metallihydraattisäiliöt (hydrogencommerce.com 2003).

Metallihydridien käytön rajoituksena on kuitenkin korkea hinta, minkä vuoksi niitä on toistaiseksi hyödynnetty vain lähinnä sotilaskäytössä, kuten kuvan 24 U212-sukellusveneessä.

6.4 Vedyn turvallisuus verrattuna muihin polttoaineisiin

Vety on uniikki kaasu, sillä sen molekylaarinen massa on kaikista kaasuista pienin. Sen lämmönjohtavuus on kaikista kaasuista suurin, mutta viskositeetti ja tiheys kaikista pienin. Tällaiset ominaisuudet tekevät vedystä erittäin pakoherkän pienienkin reikien läpi, muita kaasuja nopeammin. Vety vuotaa samankokoisen reiän läpi 2,8 kertaa nopeammin kuin metaani ja 3,3 kertaa nopeammin kuin ilma. Lisäksi vety on erittäin helposti haihtuva ja syttyvä kaasu, suotuisissa oloissa vety-ilmaseos voi syttyä itsestään. On itsestään selvää, että vedyn varastoinnissa ja siirrossa turvallisuusnäkökohtien on oltava vahvasti esillä. Järjestelmä on suunniteltava siten, että riski vedyn pakenemiselle on matalin mahdollinen. Lisäksi tiloja, joissa vetyä käytetään, on tarkkailtava jatkuvasti. (Larminie & Dicks 2003, 280.)

Huolimatta vedyn ominaisuuksista on huomattava, että vety ei ole vaarallisempaa, kuin muutkaan yleisessä käytössä olevat polttoaineet. Vedyn käyttö on ominaisuuksi-

ensa vuoksi jossakin tapauksissa jopa turvallisempaa kuin muiden polttoaineiden. Suurta huolellisuutta on kuitenkin noudatettava, että vety ei pääsisi kerääntymään pieniin tiloihin. Onneksi korkean nosteensa ja molekylaarisen nopeutensa vuoksi vety haajautuu nopeammin kuin muut kaasut. (Larminie & Dicks 2003, 281.)

Vedyn tiheys on ominaisuus, joka tekee vedystä turvallisempaa kuin monet muut polttoaineet. Esimerkiksi metaanin tiheys on hyvin lähellä ilman tiheyttä, minkä vuoksi se sekoittuu helposti ilmaan. Nestemäiset polttoaineet, kuten metanoli tai diesel sen sijaan ovat ilmaa raskaampia, minkä vuoksi ne vuotaessaan valuvat lattioille ja pilsseihin, missä ne voivat räjähtää tai syttyä tuleen tuhoisin seurauksin. Vedyn palaessa liekki taas suuntautuu voimakkaasti ylöspäin. Se ei myöskään leviä ympäristöön yhtä herkästi kuin muut polttoaineet. Hyvin tuuletetuissa tiloissa räjähtävän koostumuksen muodostuminen on erittäin epätodennäköistä. Tällaiset ominaisuudet ovat etu varsinkin laivoissa. (Larminie & Dicks 2003, 281.)

6.5 Polttokennon päästöt

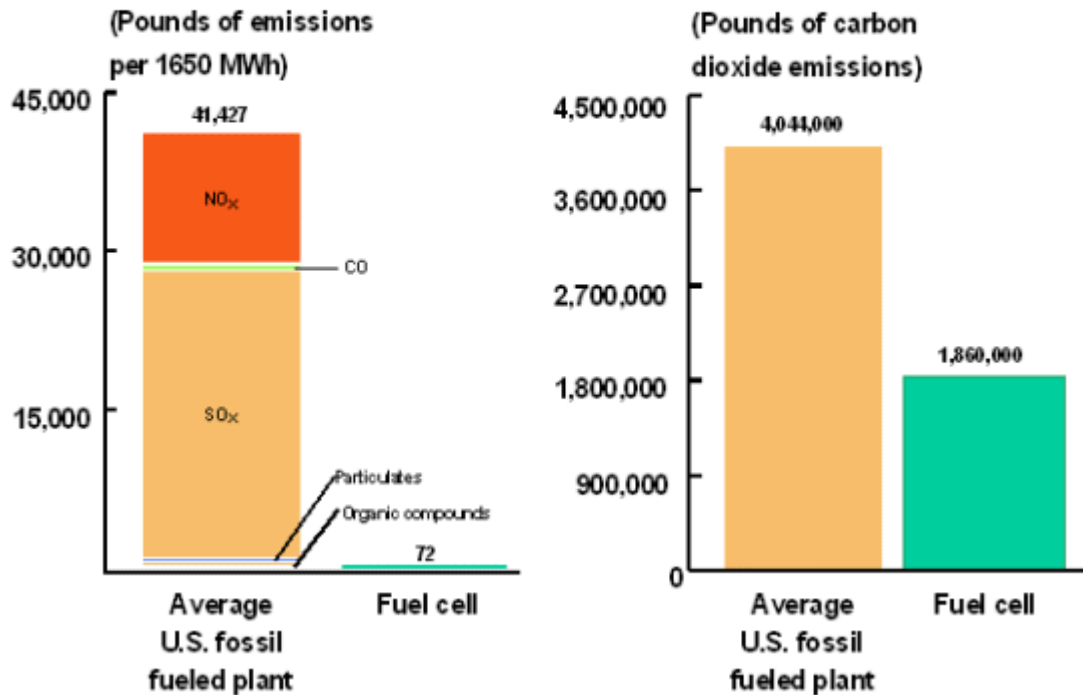
Kansainvälinen merenkulkujärjestö IMO on antanut rikkipäästörajoitukset MARPOL 73/78 -yleissopimuksen liitteessä VI, säännöksessä 14, joka tuli voimaan vuonna 2008. Maailmanlaajuisesti alusten polttoaineen maksimirikkipitoisuusraja on tällä hetkellä 4,5 prosenttia, mutta vuodesta 2012 lähtien se alenee 3,5 prosenttiin ja vuonna 2020 0,5 prosenttiin. 1.7.2010 polttoaineen sallittu rikkipitoisuus laskee SECA-alueilla (SO_x-emission controlled areas - rikkipäästöjen kontrollialue), joihin muun muassa Itämeri kuuluu, 1,5 prosentista 1,0 prosenttiin. Kontrollialueilla polttoaineen sallittu rikkipitoisuus laskee taas vuonna 2015, silloin jo 0,1 prosenttiin. EU:n satamissa on ollut jo vuoden 2010 alusta sääntönä, että laivat saavat polttaa vain vähärikkistä polttoainetta, jossa on 0,1 prosenttia rikkiä. Toinen vaihtoehto on poistaa rikki pakokaasuista. (Hernandez 2011, 9.)

Dual-Fuel-moottoreilla voidaan saavuttaa kaasukäytössä 20 %:n vähennys CO₂-päästöihin, 85–90 %:n vähennys NO_x-päästöihin sekä lähes kokonaan poistaa SO_x- ja hiukkas-päästöt (Andreola 2007, 36).

Polttokennot tarjoavat omanlaisensa ratkaisun rikkipäästöjen hallintaan. Rikki poistetaan polttoaineesta etukäteen, jolloin rikkidioksidipäästöjä ei synny.

Fuel Cell Air Emissions

PC25 Emissions From One Year of Operation

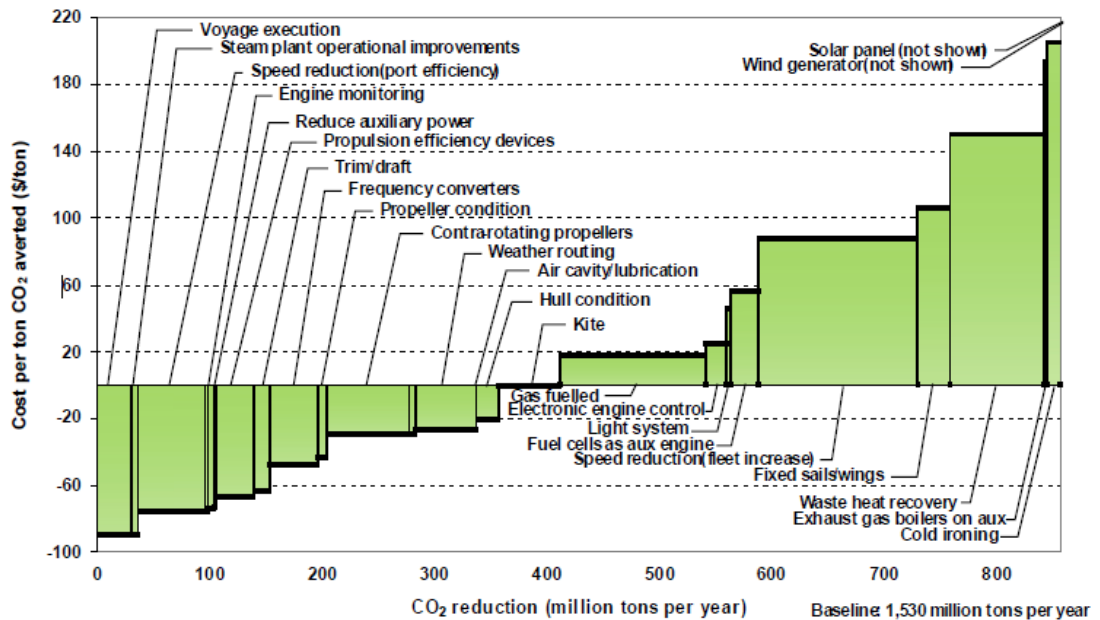


Kuva 25: Polttokennon päästöt verrattuna voimalaitokseen fossiilisia polttoaineilta käytettäessä (fuelcell.org 2011).

Kuva 25 antaa perspektiiviä polttokennoteknologian hyödyntämisen päästöetuihin. Kuva havainnollistaa päästöjen määrää tavanomaisen voimalaitoksen tuottaessa 1650 MWh energiaa. Vasemmanpuoleiset pylväät osoittavat, että SO_x- ja NO_x-päästöt jäävät kokonaan pois ja oikeanpuoleiset pylväät havainnollistavat hiilidioksidipäästöjen laskevan alle puoleen. Voimalaitosta voidaan pitää riittävän hyvänä vertailukohtana laivojen suurille dieselvoimalaitoksille.

Polttokennot voivat siis maakaasukäytöllä tuottaa hieman alle 40 % lisäsäästön hiilidioksidipäästöihin Dual-Fuel-moottoreihin verrattuna ja poistaa loput NO_x ja SO_x päästöt.

Average abatement curves for world shipping fleet 2030



Kuva 26: Hiilidioksidipäästöjen vähennys eri tekniikoilla (DNV 2009, 3)

Norjalaisen Det Norske Veritas-luokituslaitoksen insinöörien laskelmien mukaan polttokennojen käyttäminen laivojen apukoneina voi vähentää maailman kaikkien aluksen hiilidioksidipäästöjä yhteensä 600 miljoonalla tonnilla vuosittain (vertailuarvon ollessa 1530 Mton) (DNV 2009, 3). Hiilidioksiditonnin hinta päästöpörssissä oli vuoden 2011 alussa noin 15 €/t, jolloin 600 miljoonan tonnin säästöillä syntyy 9 miljardin euron etu päästökaupassa. Maailmassa operoidaan arviolta 55000 alusta (ei sisällä pieniä laivoja), jolloin päästökaupan vuotuinen säästö alusta kohden on noin 163000 €. Samoilla laskentamenetelmillä kuvan 25 tiedoilla saadaan investointikuluksi polttokennoille noin 625000€. Tällaisilla arvoilla asennetut polttokennot maksaisivat itsensä päästökaupasta saadulla hyödyllä takaisin noin neljässä vuodessa.

Edellä esitetyn valossa voidaan polttokennoteknologiaa pitää ratkaisuna päästörajoi-
tuksiin pääsemisessä. Fossiilisia polttoaineita käytettäessä päästöjä vielä syntyy, mutta vedyllä käytettäessä polttokenno on saasteeton voimanlähde.

7 SOFC:N LAIVAINSTALLAATIOMAHDOLLISUUDET

Laivaliikenteelle varteenotettavat polttokennoteknologiat jakautuvat pääasiassa kahteen eri tyyppiin: kiinteäoksidipolttokennoon (SOFC) sekä sulakarbonaattipolttokennoon

(MCFC). Edellä mainitut polttokennot tuottavat käytössä huomattavan määrän lämpöä, jota hyödyntämällä voidaan päästä korkeaan hyötysuhteeseen. (Marine Propulsion 4-5/2008, 55–56) Kuten luvussa 2.2.1 on esitetty, SOFC-kennojen ongelmien ratkettua tulevat SOFC:t syrjäyttämään MCFC-tekniikat. Edellä mainitusta syystä tässä opinnäytetyössä on keskitytty kiinteäoksidipolttokennoihin.

Käytettäessä sähköistä voimansiirtoa polttokennojen ylivertainen hyötysuhde mahdollistaa huomattavat polttoainesäästöt verrattuna perinteiseen moottoritekologiaan.

7.1 Olemassa olevat polttokennot laivakäytössä

Tämän hetken suurimpiin laivakäytössä oleviin polttokennoihin lukeutuu MTU Onsite Energyn kehittämä sulakarbonaattipolttokenno, jonka nimellisteho on 320 kW. Polttokennon testikäyttöä varten valittiin norjalaisen Eidesvik-varustamon alus *Viking Lady*, jossa kenno on toiminut joulukuusta 2009 asti. Polttokenno tukee laivan neljää Wärtsilä 32DF dieselmoottorin vetämää generaattoria ja käyttää moottorien tavoin maakaasua polttoaineena. (Marine Propulsion 4-5/2008, 55–56.)



Kuva 27: Polttokennoyksikön nosto Viking Lady alukseen (Tognum 2009).

Wärtsilän ja VTT:n yhteistyössä kehittämä WFC20 on tällä hetkellä yksi lupaavimmista kehitteillä olevista SOFC-kennoista. Sen nimellisteho on 20 kW ja sen tuottama 750 °C:n lämpötila otetaan talteen. Laite on ollut vuoden 2010 toukokuusta Wallenius Marinen *Un-*

dine- autonkuljetusaluksella koekäytössä, jossa se toimii apukoneena sähkön- ja lämmön- tuotannossa ja käyttää polttoaineenaan metanolia. WFC20 pystyy saavuttamaan 80 %:n hyötysuhteen ja laitoksen päästöt koostuvat lähes yksinomaan vesihöyrystä sekä hiilidioksidista, mikä tekee siitä ympäristöystävällisen ratkaisun laivaliikenteen energiantuotannolle. (Marine Propulsion 4–5/2008, 55–56.)



Kuva 28: Wallenius Marinen Udine alus (vas.) ja Wärtsilän 20 kW:n prototyyppiyksikkö aluksen kannella (METHAPU D14.1 2010, 2).

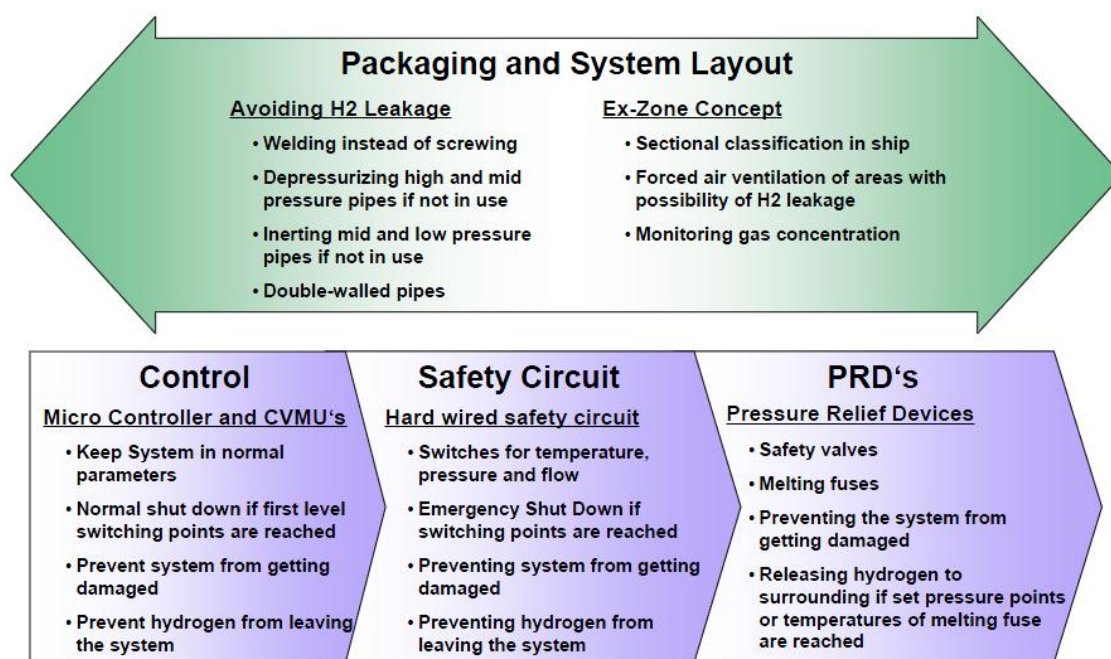
Udinen kiinteäoksidipolttokenno on asennettu konttiin, sillä se on testilaitte, jota säädetään ja tarkkaillaan paljon. Konttiin jää hyvä huoltotila. (METHAPU D14.1 2010, 3.) Muutoinkin polttokennoyksiköiden suunnittelussa pyritään moduulirakenteeseen huoltojen helpottamiseksi. Itse kennosto on hyvin huoltovapaa, mutta apulaitteista varsinkin pumput tarvitsevat huoltoa. (Middleton 2011.)

7.2 Laivaympäristön vaatimukset polttokennolle

Laivaympäristö on paitsi haastava myös tarkoin säädelty toimintaympäristö. Palo, sähkö- ym. turvallisuusnäkökohdat on säädetty SOLAS-konventiossa ja ympäristön pilaantumisen ehkäisemisestä MARPOL-konventiossa.

Polttokennojen haasteina laivakäytössä ovat muun muassa meriveden suola ja aluksen rullaamisen aiheuttamat voimat. Turvallisuus, paloturvallisuus, luotettavuus, sähkön toimittamisen keskeytymättömyys ovat arvoja, joista ei meriympäristössä voi tinkiä.

Polttokennoihin liittyvät turvallisuusuhat ovat ensisijaisesti polttoaineturvallisuuteen liittyviä. Kaasujen pakeneminen järjestelmästä on kyettävä estämään kaikissa tilanteissa. Sitä voidaan ehkäistä keinoilla, joita on esitetty kuvan 29 alla.



Kuva 29: Polttokennojärjestelmän turvallisuustekijät (Limbrunner 2011)

- käyttämällä hitsausta ruuviliitosten sijaan
- poistamalla paine keski- ja korkeapaineisista putkista, kun ne eivät ole käytössä
- inertoimalla matala- ja keskipaineiset putket, kun ne eivät ole käytössä
- käyttämällä kaksiseinäisiä putkia.

Lisäksi tiivisteillä on korostunut merkitys.

(Limbrunner 2011.)

7.3 Laivapolttokennojen mitoitus

Mitoittaminen on parasta aloittaa vaaditusta tehosta. Tyypillisestä Itämeren liikenteessä olevasta Suomen lipun alla seilaavasta laivasta käy Neste Oilin M/T Jurmo, jonka pääkoneen teho on 9,54 MW ja apukoneiston teho on $3 \times 1,02\text{MW}$ eli 3,06MW.

Vuonna 2001 SOFC-kennojen kehitys oli sellaisessa vaiheessa, että koko tehontarpeen kattamiseen olisi tarvittu tekniikalta noin kuusinkertainen suorituskyvyn parannus.

Vaikka SOFC-kennojen suorituskykyä onkin saatu parannettua, ei nykyiselläkään tekniikalla päästä tasolle, jolla M/T Jurmoa vastaavan aluksen koko voimantarve saatai-

siin katettua kiinteäoksidipolttokeinoja hyödyntäen. Tässä tarkastelussa otetaan lähestymistapa, jossa apukoneistot korvataan SOFC-kennoilla.

Seuraavaksi tarvitsee päättää toiminta-aika. Esimerkiksi suomalainen Finnlines varustamo operoi reittiä Helsinki – Rostock, jolla aikataulun mukainen matka kestää 36,5 h, jolloin edestakaiselle matkalle tulee kesto 73 h. Koska polttoaineen loppuminen on valtava turvallisuusriski, on toiminta-aika syytä kaksinkertaistaa 146 tuntiin.

Kun tunnetaan kennon tehoteho, saadaan helposti laskettua kennon koko. Kennoa ei voida mitoittaa kuitenkaan kovin pieneksi sillä, kuten luvussa 4.3 on käsitelty, kennon virtatehojen kasvaessa alkavat massansiirtohäviöt lopulta syödä tehoa.

Polttoaineen energiatehdenä voidaan käyttää sen alemmaa lämpöarvoa, jonka mukaan voidaan mitoittaa tankkikapasiteetti. Esimerkiksi maakaasulla LHV on $32,9 \frac{\text{kJ}}{\text{l}}$.

Jotta 3,06MW:n tehoa voidaan käyttää 146 h tarvitaan maakaasua:

$$V_{\text{tankki}} = \eta \cdot \frac{P \cdot t}{H_{LHV}} = 0,66 \cdot \frac{3,06\text{MW} \cdot 146\text{h}}{32,9 \frac{\text{kJ}}{\text{l}}} \approx 3200\text{m}^3$$

Saatu arvo vastaa kuitenkin kaasun tilavuutta STP olosuhteissa, joten paineistettuna ja nesteytettynä tilavuus on pienempi, arvo on kuitenkin suuntaa antava.

7.4 Merenkulun polttokeinoihin liittyvä säännöstö

Turvallisuuden vähimmäistason määrittelee SOLAS-konventio, luokituslaitokset antavat omia täsmentäviä esityksiään. Monet luokituslaitokset tekevätkin kehitystyötä vaatimusten ja suositusten luomiseksi. Saksalainen Germanischer Lloyds on laatinut METHAPU-projektissa hyödynnetyt suosituksensa, lisäksi norjalainen DNV on tuomassa omia suosituksiaan asiakkailleen.

Myös kansainvälien luokituslaitos Bureau Veritas on tehnyt suositukset laivassa käytettäville polttokeinojärjestelmille. Suositukset on julkaistu nimellä Guidelines for Fuel Cell Systems Onboard Commercial Ships huhtikuussa 2009, paketti on luonteeltaan Guidance Note ja numeroltaan NI 547. Suositus sisältää toiminnalliset ja raken-

teelliset vaatimukset, jotka pohjautuvat SOLAS säännöstöön ja muihin IMO konventioihin ja ohjesääntöihin sekä muihin polttokennoteknologiaan liittyviin kansainvälisiin sääntöihin, jotka eivät ole merenkulun käytössä. (Renewableenergyfocus.com 2009.)

Suosituksen tarkoituksena on tarjota propulsio- tai sähkövoimanlähteenä polttokennojärjestelmille kriteerit laitesijoittelulle ja asennukselle, siten että niiden turvallisuus, luotettavuus ylittää vähintään samalle tasolle, joka voidaan saavuttaa vastaavan tehoisilla öljykäyttöisillä koneistoilla (Renewableenergyfocus.com 2009).

Suosituksia on tarkoitettu ensisijaisesti uudisrakennuksille mutta ne soveltuvat myös jälkiasennuksena tehtäviin järjestelmiin. Suosituksissa ei oteta kantaa käytettävään polttoaineeseen, mutta niissä on keskitytty maakaasu- ja vetykäyttöön.

Itse sain Guidelines for Fuel Cell Systems Onboard Commercial Ships -paketin käyttööni Proton Motor GmbH:n toimialajohtaja Manfred Limbrunnerilta Hannover Messu-teknologiamessuilla Saksassa huhtikuussa 2011. Suositukset ovat mielestäni luonteeltaan kattavat ja tarjoavat hyvän pohjan polttokennojen käyttöönottoon liittyvän tekniikan turvallisuudelle. Suositus on tilattavissa myös Bureau Veritaksen sivuilta.

Kuvassa 29 sivulla 59 on kaaviomuodossa esitetty luokituslaitosten vaatimia tekijöitä, jotka vaikuttavat edistävästi polttokennojärjestelmän turvallisuuteen laivalla.

7.5 Joitakin polttokennoprojekteja Suomessa ja EU:ssa

Lähes kaikki polttokennoteknologiassa meneillään oleva on kehitystyötä, jota tehdään osana kansallisia, tai kansainvälisiä projekteja. Tässä luvussa käsitellään lyhyesti muutamia suomalaista merenkulkua koskettavia projekteja.

7.5.1 METHAPU

Validation of Renewable Methanol Based Auxiliary Power System for Commercial Vessels, eli lyhyemmin METHAPU on EU:n rahoittama ja Wärtsilän koordinoima projekti, joka tarkoituksena on tuottaa suositukset metanolitoimiselle kiinteäoksidipolttokennolle laivakäyttöä ajatellen. Projektin kesto oli 30 kuukautta (1.11.2006 – 30.4.2009), mutta koekäytöt Wärtsilän 20 kW:n SOFC-kennolla Wallenius Marinen

Udinella jatkuivat 2010 vuoden loppupuolelle. Wärtsilän tavoitteena oli hankkia käytännön tietoa laivapolttokennoista kehittääkseen uuden 250 kW:n yksikön, joka on tarkoitus tuoda markkinoille lähivuosina. (METHAPU 2010.)

7.5.2 FellowSHIP

FellowSHIP on poikkiteollinen kehitysprojekti, jonka tavoitteena on vastata meriteollisuuden kestävästi energiäkehityksen kasvavaan tarpeeseen. Lähestymistavaksi FellowSHIP-projektissa on valittu meripolttokennon kehittäminen ja demonstroiminen Viking Lady-aluksella. Projektilla pyritään kehittämään luokkahyväksytty merilainsäädännön mukainen ja kovat meriolosuhteet kestävä polttokennoyksikkö. (Fellowship 2009, 1.)

Tavoitearvoiksi projektissa valittiin hiilidioksidipäästöjen puolittaminen ja energiatehokkuuden nostaminen 30 %:lla verrattuna perinteisiin generaattoreihin. Haitalliset hiukkaspäästöt sekä NO_x- ja SO_x-päästöt on tavoitteena saada kokonaan poistettua. (mts. 2.)

Projekti aloitettiin 2003 ja sen toinen vaihe käynnistyi, kun Viking Lady alus sai polttokennoyksikkönsä 2009, jolloin myös alkoivat tutkimukset turvallisuudesta ja järjestelmän integroinnista alukseen. (mts. 2)

7.5.3 ZEMSHIPS

Zemships (Zero Emission Ships, suom. päästöttömät laivat) on EU-rahoitteinen projekti. Sen tavoite on kehittää ja operoida polttokennosta voimansa saavaa Alsterilla operoivaa jokilaivaa sekä kehittää vedyn tankkauspiste kyseiselle alukselle. Tällaisesta projektista voidaan saada paljon arvokasta tietoa polttokennojen laivasovelluksista. (Zemships 2010.)



Kuva 30: FCS Alsterwasser (Zemships 2010).

Projektissa kehitetty jokilaiva FCS Alsterwasser on ensimmäinen polttokennokäyttöinen matkustaja-alus maailmassa. Se aloitti liikennöinnin Hampurissa, jossa se liikennöi kahden kauden ajan keräten arvokasta tietoa polttokennoteknologiasta. Projektin tarkoituksena on osoittaa, että polttokennotekniikka laivojen liikuttamiseen on olemassa ja että polttokennoilla on mahdollista operoida laivaa synnyttämättä päästöjä ekologisesti herkällä sisävesireiteillä ja satamissa. Projektissa käytetyiltä Proton Motorin valmistamilta PEM-polttokennoilta odotetaan 50 %:n hyötysuhdetta normaaliolosuhteissa, mikä on noin kaksinkertainen verrattuna dieselitekniikkaan. (Zemships 2010.)

FCS Alsterwasser on saanut matkustajilta positiivista huomiota hiljaisuutensa tähden. Projekti päättyi menestyksekkäänä huhtikuussa 2010.

7.5.4 TEKES – Polttokennot 2007–2013

Tekesin Polttokennot-ohjelmassa nostetaan suomalaisen teollisuuden ja tutkijoiden mahdollisuuksia synnyttää läpimurtotuotteita valituilla alueilla: kiinteät polttokennosovellukset energiantuotantoon, polttokennot työkoneiden voimanlähteinä sekä kannettavat polttokennosovellukset. Ohjelman alla on lukuisia määriä Tekniikan edistämiskeskuksen ja sen yhteistyökumppaneiden rahoittamia projekteja. Ohjelma huipentuu vuonna 2013 Vuosaaren satamassa tehtävään puolen vuoden mittaiseen demoon, jolla ohjelmaan osallistuneet projektit esittelevät saavutuksiaan toimivassa kokonaisuudessa. Demo 2013 tulee esittelemään Suomen polttokennotekniikan ehdottoman kärjen. Vuosaaren satamassa on jo maakaasujakeluverkosto, joka tulee toimimaan

energianlähteenä polttokennosovelluksille, joilla satamakoneita ja muita toimintoja käytetään. (TEKES 2011.)

8 YHDISTETTY SÄHKÖN JA LÄMMÖN TUOTANTO

Kuten on todettu, käytettäessä kiinteäoksidipolttokennoa sähköntuotantoon, syntyy prosessissa runsaasti lämpöä. Ottamalla lämpö talteen ja käyttämällä sitä hyödyksi voidaan hyötysuhdetta nostaa merkittävästi.

8.1 Laivoilla käytetyt perinteiset ratkaisut ja lämmön käyttökohteet

Laivoilla on perinteisesti käytetty dieselmoottoreita, joiden pakokaasujen lämpö hyödynnetään pakokaasukattilassa, jolla tuotetaan höyryä, joka on yleisin laivoilla käytetty lämmönkuljetin. Sähköntuotantoon käytetään akselivetoisia generaattoreita, jolloin sähköntuotannon hyötysuhteeksi jää noin 40 %. (METHAPU D14.2 2010, 3.)

Yksi tulevaisuuden trendeistä hyötysuhteen nostamiseksi on käyttää lämmön talteenotossa veden sijasta hiilivetyä, jota esimerkiksi kylmäaineet ovat. Tästä järjestelmästä käytetään nimitystä Organic Rankine Cycle (ORC). OCR-kierrolla voidaan pyörittää höyryturbiinia ja tuottaa lisäsähköä, jolloin hyötysuhde nousee. (METHAPU D14.2 2010, 4.)

Taiteen otettua lämpöä voidaan hyödyntää myös makean veden valmistukseen merivedestä evaporaattorin avulla (METHAPU D14.2 2010, 5).

Jäljelle jäävä lämpö voidaan hyödyntää ilmastointilaitteistolla asuintilojen lämmitykseen (METHAPU D14.2 2010, 6).

8.2 SOFC-kennojen tarjoamat mahdollisuudet

SOFC-kennolta jäävää lämpöenergiaa on havainnollistettu kuvassa 12 sivulla 36, jossa 250 kW:n kennolta jää 230 kW lämpöä. Tämä lämpö voidaan käyttää esimerkiksi taulukossa 2 esitetyin tavoin. (METHAPU D14.2 2010, 29.) Taulukosta 2, voidaan havaita, että METHAPU-projektin lämmön talteenottotutkimusten tulosten valossa SOFC-kennolta saatavalla lämmöllä on halvempaa tuottaa sähköä tai jäähdyttää asuintiloja,

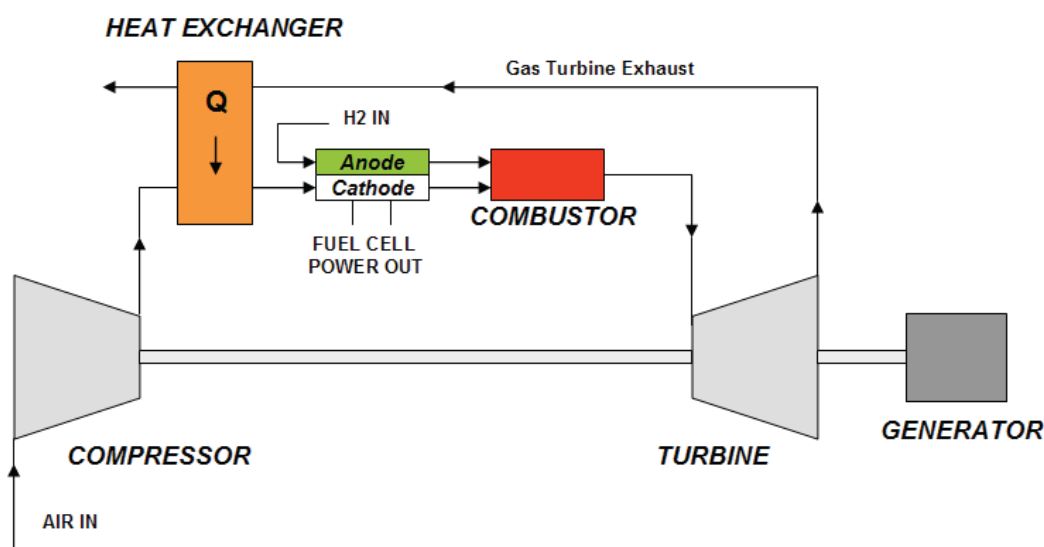
kuin perinteisin menetelmin saadulla lämmöllä. Makean veden tuotanto sen sijaan on kustannustehokkaampaa perinteisillä menetelmillä.

Taulukko 2: SOFC-kennon lämmön talteenoton mahdollisuudet ja kustannukset

| Option | Heat | Produc. | Volume | Weight | Capit. Cost | Prod. Cost | Ref. Cost |
|-------------|--------|-----------------------|--------------------------|------------|-------------|------------------------|------------------------|
| Electricity | 181 kW | 35 kW | 13 m ³ | 5400 kg? | \$117000 | 7.5 c\$/kWh | 12 c\$/kWh |
| Fresh Water | 212 kW | 7.1 m ³ /d | 0.45-0.96 m ³ | 156-320 kg | \$18800 | 2.53 \$/m ³ | 1.86 \$/m ³ |
| Cooling | 184 kW | 141 kW | 5.2 m ³ | 2150 kg | \$58500 | 2.1 c\$/kWh | 5 c\$/kWh |

(METHAPU D14.2 2010, 29.)

Taulukon 2 Produc.-arvossa (tuotettu sähköteho) on käytetty saatavilla olevasta hukkalämmöstä lisää sähköä tuottaessa ORC-järjestelmää. Toinen tapa on käyttää lisäasennettavaa kaasuturbiinia. Tällaisesta järjestelmästä käytetään nimitystä SOFC/GT.

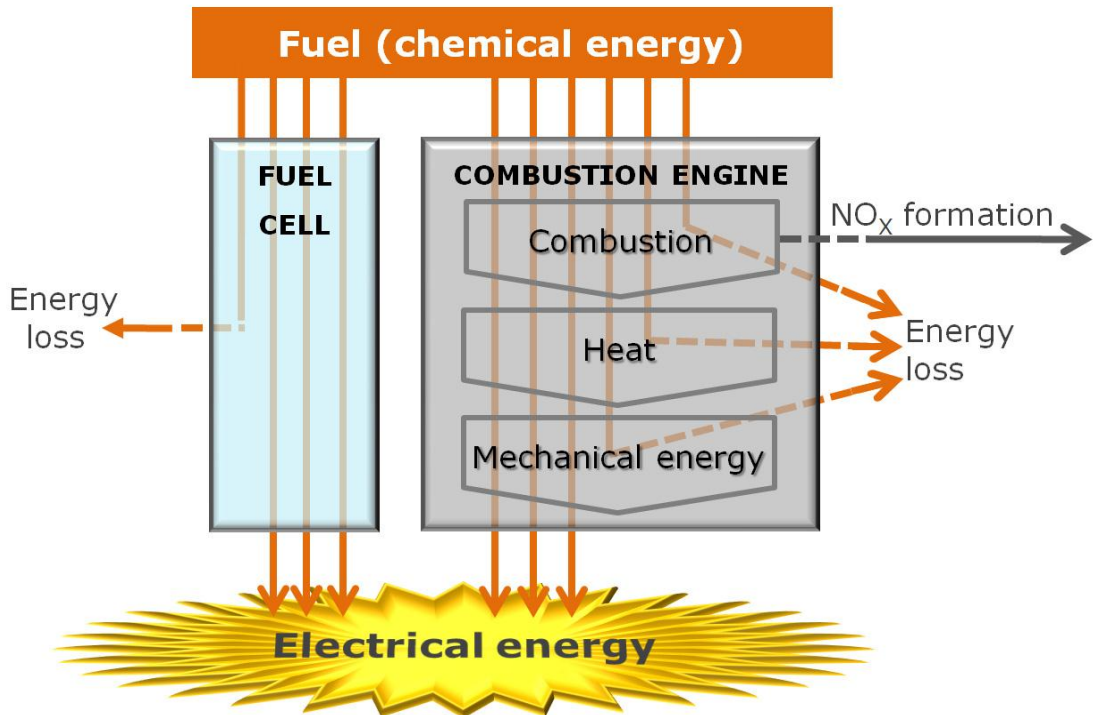


Kuva 31: Periaatekuva SOFC/GT järjestelmästä (Siemens 2010).

Erityisesti maakaasukäyttöisillä polttokennolaitoksilla on kiinnostavaa käyttää hukkalämpöä ja reagoimatta jäänyttä polttoainetta polttimen avulla kaasuturbiinilla hyödyksi. Tällä tavalla saavutetaan noin 30 %:n nousu sähköhyötysuhteeseen. SOFC-kennojen on oletettu pääsevän noin 60 %:n sähköhyötysuhteeseen, kuten aiemmin on todettu. Yhdistetyssä tuotannossa päästään jopa 66–70 %:n sähköhyötysuhteeseen ja 70–90 %:n kokonaishyötysuhteeseen. (Siemens 2010).

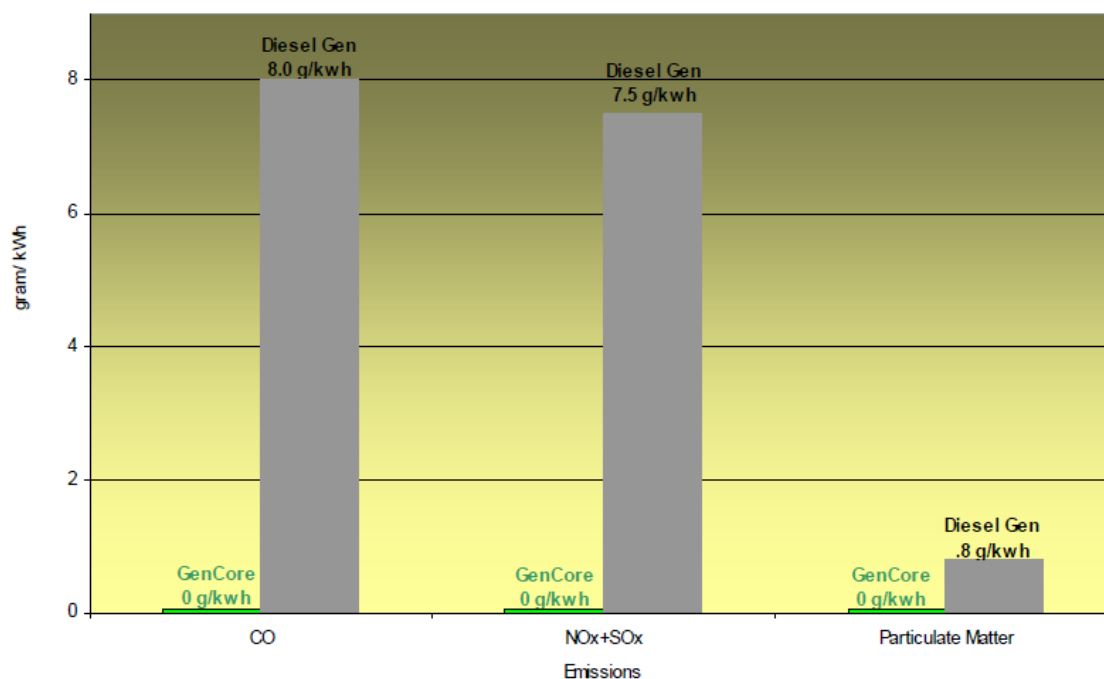
9 POLTTOKENNO VS LÄMPÖVOIMAKONE

Keskeinen ero polttokennon ja polttomoottorin välillä käy ilmi kuvasta 32. Polttokenno muuttaa polttoaineen sisältämän kemiallisen energian suoraan sähköksi, kun taas polttomoottori muuttaa sen ensin lämmöksi, sitten mekaaniseksi energiaksi ja vasta sitten sähköksi. Energian muuttuminen toiseen muotoon on aina häviöllistä, lisäksi polttomoottorin käydessä syntyy NO_x -päästöjä.



Kuva 32: Polttokennon ja polttomoottorin välinen ero sähköntuotannossa (Fellowship 2009).

Polttokennon ja dieselmoottorin aiheuttamia päästöjä on vertailtu kuvassa 33. Vertailu arvona on 5 kW:n yksiköt. Kuten havaitaan, niin polttokennot tuottavat olemattomat päästöt dieseltekniikkaan verrattuna.

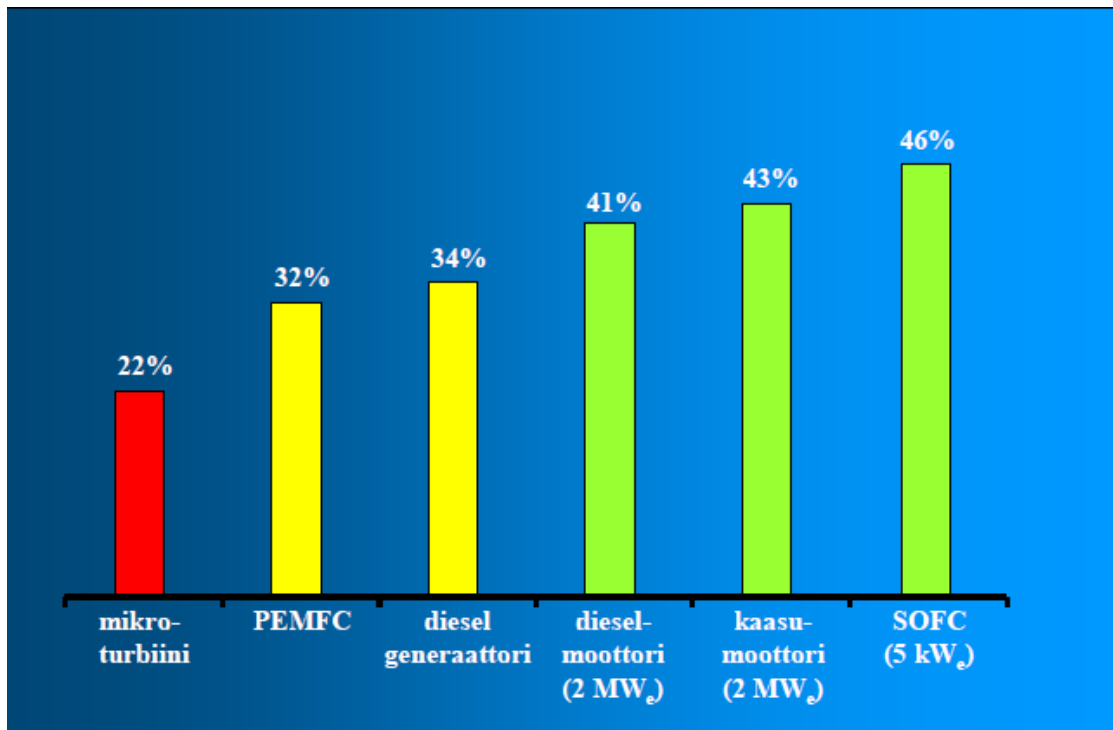


Kuva 33: Polttokennon ja dieselmoottorin päästöjen vertailua (fuelcells.org 2011).

Laivaa kuljetetaan useimmiten pyörittämällä potkuria akselilla, jota vetää suuri dieselmoottori. Monissa aluksissa moottorin koko teho käytetään pyörittämään akselia, generaattoria käytetään tuottamaan sähköä aluksen tarpeisiin. Sähkön tarve vaihtelee paljon aluksen koosta ja tyypistä riippuen. Varsinkin suurissa aluksissa moottoreina käytetään hitaita tai keskinopeita dieselmoottoreita, jotka ovat osoittautuneet kestäviksi, luotettaviksi ja toimivat vaativissa olosuhteissa. Ikävä kyllä ne tuottavat nykyisin kestämättömät määrät ilmansaasteita, ovat erittäin meluisia, painavia, vaativat paljon tilaa ja aiheuttavat käydessään runkoon tärinää, ja pakokaasutkin haisevat toisista ihmisistä epämiellyttävälle. (Adamson 2005, 1.)

Polttokennot sen sijaan ovat käydessään hiljaisia, värinättömiä ja hajuttomia, eivätkä tuota dieselmoottoreihin vertautuvia päästöjä, mikä tekee niiden käyttöönotosta kiinnostavaa (Adamson 2005, 8).

Kuten kappaleessa 5 on todistettu, polttokennojen hyötysuhde on sitä huonompi mitä lähempänä sen maksimitehoa se toimii. Polttokennot siis ovat parhaimmillaan osakuormilla. Dieselmoottoreita pyritään käyttämään niiden optimaalisella tehoalueella, sillä niiden hyötysuhde osakuormilla on vastaavasti hyvin alhainen.



Kuva 34: Perinteisten tekniikoiden hyötysuhde on SOFC:a matalampi (Kiviaho 2007).

Polttomotoreiden, niin kuin kaikkien lämpövoimakoneiden, toimintaa rajoittaa Carnot-prosessi. Tämän vuoksi kehittyneidenkin laivadieselevien hyötysuhde jää noin 41 %:iin (Kiviaho 2007). Dieselmotoreiden hyötysuhde on siis merkittävästi pienempi, kuin yhdistetyllä tuotannolla saavutettavissa oleva 70 – 90 %:n hyötysuhde, mutta myös pelkkää kiinteäoksidipolttokennoa huonompi. Tietysti myös dieselmotoreiden synnyttämä lämpö voidaan käyttää yhdistettyyn tuotantoon. Laivoilla tämä kävisi moottoreita jäähdyttävästä HT-vedestä, mutta sen lämpötila (100 – 120 °C) on matalampi kuin SOFC-kennolta saatava (700 – 1000 °C), joten lämmönsiirto ei ole dieselmotoreilta yhtä tehokasta.

SOFC-kennojen ohella keraamien mahdollisuuksista hyötyvät myös kaasuturbiinit. Keraamisien turbiinien hyötysuhteen oletetaan asettuvan jopa 70 %:n paremmalle puolelle, jolloin SOFC-kennot eivät saa kilpailuetua niihin nähden kuin päästöissä. (Wien 2010.)

10 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn tavoitteena oli tuottaa suomenkielistä tietoa polttokennoista ja niiden laivainstallaatiomahdollisuuksista ja selvittää niiden käyttöön siirtymisen mielekkyyttä, kun polttoaineena on metanoli tai maakaasu. Keskeisenä menetelmänä käytettiin kirjallisuuteen perehtymistä. Työtä tehtäessä käsiteltiin valtava määrä tietoa. Osa tiedoista oli kuitenkin keskenään ristiriitaista, joten niiden tarkastelu jätettiin tässä työssä pois. Hankittu materiaali on etupäässä tieteellisistä julkaisuista ja luennoista, joten tutkimusta voidaan pitää luotettavana. Opinnäytetyö on tarkoitettu oppimateriaaliksi, joten työ käsittelee polttokennoihin liittyvää teoriaa, kennojen rakennetta ja laivakäyttöä melko kattavasti. Tähän opinnäytetyöhön tutustumalla lukija voi hankkia perustiedot polttokennoista ja laivasovelluksista. Opinnäytetyölle asetettu päätavoite on siis saavutettu.

Jatkotutkimuksille ei liene tarvetta, mutta lukijalle voisi olla mielenkiintoista päästä tekemään laboratoriokokeita polttokennoilla ja hyödyntää tässä tutkimuksessa annettuja laskukaavoja selvittääkseen testikennon suorituskykyä. Polttokennoteknologia kehittyy kiivaasti, joten uutta tietoa tulee jatkuvasti lisää. Pysyäkseen mukana kehityksessä tämän tyyppisen kirjallisuuskatsauksen päivittäminen lukuun ottamatta teoriatietoa olisi aiheellista tehdä muutaman vuoden välein.

Nykyisellään polttokennojen käyttäminen suurten laivojen propulsiovoimanlähteenä ei onnistu, mutta jokilaivatyyppisillä aluksilla tekniikkaa on testattu menestyksekkäästi. Sähköntuotantoon kaiken kokoisilla aluksilla kiinteäoksidipolttokennot sopivat hyvin. Ongelmia aiheuttaa kuitenkin niiden korkea hankintahinta verrattuna perinteisiin tekniikoihin. Mikäli hinnat laskevat, ovat SOFC-kennot kilpailukykyinen vaihtoehto energiatehokkaampaan ja ympäristöystävällisempään sähköntuotantoon.

Maakaasu ja metanoli voivat osaltaan ratkaista vedyn varastoinnissa liittyviä ongelmia. Ne ovat kuitenkin myrkyllisiä ja niidenkin käyttöön sisältyy riskejä. Maakaasua ja metanolia on menestyksekkäästi kokeiltu ja laivaprojekteissa ja projektien päätyttyä saadaan käyttökokemuksia ja tuloksia tekniikan hyödyntämisen eduista. Etenkin metanoli on varastoinnissa ominaisuuksiensa vuoksi erittäin kiinnostava vaihtoehto jo tänään. Dieselöljy voisi myös olla kiinnostava polttoaine, mutta senkin korkea hinta hidastaa tekniikan implementointia. Metallihydrideihin varastoitu vety polttoaineena

polttokennolle olisi laivakäyttöön ihanteellinen ratkaisu, mutta myös metallihydriiden käyttöön siirtymistä rajoittaa korkea hinta.

Käyttämällä kiinteäoksidipolttokennojen hukkalämpöä yhdistettyyn sähköntuotantoon on mahdollista päästä 70–90 %:n kokonaishyötysuhteeseen, joka on merkittävästi perinteisiä tekniikoita parempi. SOFC-kennot eivät myöskään aiheuta dieselmoottoireiden tavoin käydessään melua, hajua tai tärinää, joten niiden käyttäminen varsinkin matkustaja-aluksilla on erittäin kiinnostava vaihtoehto. SOFC-kennot voivat auttaa myös päästörajojen saavuttamisessa, sillä ne eivät tuota SO_x -, NO_x - tai partikkelipäästöjä ja leikkaavat hiilidioksidipäästötkin noin puoleen.

Kiinteäoksidipolttokennojen metanoli- tai maakaasukäyttöön siirtyminen vaikuttaa hyvinkin mielekkäältä vaihtoehdolta laivakäyttöä ajatellen. Myös toinen tälle opinnäytetyölle asetettu tavoite on siis saavutettu. Polttokennotekniikka on kuitenkin vasta kehitysasteella ja hinta siksi hyvin korkea. Kun nykyiset ja tulevaisuuden projektit saadaan päätökseen ja niistä opittu tieto hyötykäyttöön, alkavat polttokennot olla kaupallisesti hyödynnettävällä tasolla. Hinnatkin varmasti massatuotannon myötä laskevat. Tällöin SOFC-kennot kykenevät aidosti ratkaisemaan laivojen energiantuotantoon liittyviä ongelmia.

LÄHTEET

Aalto – kemian laboratoriot 2009: Polymer electrolyte fuel cell. Saatavissa: <http://chemistry.tkk.fi/en/research/physical/projects/pefc/> [viitattu 20.4.2011].

Adamson, K.-A. 2005: Fuel Cells and Marine Applications – Fuel Cell Today. Saatavissa: http://www.fuelcelltoday.com/media/pdf/archive/Article_951_FC_Marine.pdf. PDF-versio [viitattu 16.5.2011].

Andreola, M. 2007. Dual-fuel-electric LNG machinery: when a concept becomes reality. In detail, Nro 2/2007. (Viitattu 23.4.2010). Saatavissa: http://www.wartsila.com/Wartsila/global/docs/en/about_us/in_detail/2_2007/dual-fuel-electric-Ing-carrier-machinery.pdf. PDF-versio [viitattu 25.5.2011].

Ahola, T. 2010. Laivaliikenteestä aiheutuvat ilmansaasteet ja niiden puhdistus. Opinnäytetyö. Kymenlaakson Ammattikorkeakoulu.

Bard, A.J., Faulkner, L.R. 2000: Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. New York: John Wiley & Sons, 2. Painos.

Borup, R., Parkinson, W. J., Inbody, M., Brosha, E. L., Guidry, D. R. 2005: SECA Core Technology Program Review. Los Alamos National Laboratory, Tampa, Florida. 27.1.2005. Saatavissa: http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/05/SECA_PeerReview/pdf/Borup.LANL%20Thurs%20AM.pdf. PDF-versio [viitattu 14.5.2011].

Circuitstoday.com 2010: Working of Fuel Cells. Saatavissa: <http://www.circuitstoday.com/working-of-fuel-cells> [viitattu 3.3.2011].

DNV 2009: Pathways to low carbon shipping, Abatement potential towards 2030. Prepared by: Sverre Alvik, Magnus S. Eide, Øyvind Endresen, Peter Hoffmann and Tore Longva; Approved by: Henrik O. Madsen and Tor E. Svensen. Det Norske Veritas, 15.12.2009. Saatavissa: <http://vikinglady.no/wp-content/uploads/2009/12/Pathways-to-low-carbon-shipping-2030-FINAL-2009-12-15.pdf>. PDF-versio [viitattu 21.5.2011].

DTI 2001: Application of fuel cells in surface ships. Saatavissa:

<http://webarchive.nationalarchives.gov.uk/tna/+http://www.dti.gov.uk/energy/renewables/publications/pdfs/F0300207.pdf/>. PDF-versio [viitattu 16.1.2011]

DTI Energy 2004: How Direct Methanol Fuel Cells (DMFC) work. Saatavissa:

<http://www.dtienergy.com/advantages.html> [viitattu 2.4.2011].

Eere 2011: U.S. Department of Energy, Energy Efficiency & Renewable Energies (Eere): Fuel Cell Systems. Saatavissa:

http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_systems.html [viitattu 10.5.2011].

fuelcells.org 2011: Fuel Cell Savings. Saatavissa:

<http://www.fuelcells.org/basics/fuelcellsavings.pdf>. PDF-versio [viitattu 29.5.2011].

Giner 2011: Dimensionally Stable Membrane. Giner Electrochemical Systems, LLC Saatavissa: <http://www.ginerinc.com/products.php?a=DSM>, 2.4.2011.

Gou, Bei, Na, Woon Ki & Diong, Bill 2010: *FUEL CELLS: Modeling, Control, and Applications*. Taylor & Francis Group, Boca Raton (ISBN: 987-1-4200-7161-0)

Elsevier 2009: Renewable energy focus handbook. Elsevier Publishing, San Diego (ISBN: 978-0-12-374705-1)

Fellowship 2009: Facts about FellowSHIP and the Viking Lady: Sustainable energy generation for marine use. Saatavissa: <http://vikinglady.no/wp-content/uploads/2009/12/Facts-FellowSHIP-and-Viking-Lady2.pdf>. PDF-versio [viitattu 21.5.2011].

FuelCell Energy 2003: SHIPBOARD FUEL CELL POWER PLANT. Saatavissa

http://www.fuelcellenergy.com/files/Shipboard%20Fuel%20Cell%20%20031511fa_2.pdf [viitattu 28.4.2011].

Halinen, M 2005: AS.84-3134 Energiatekniikan automaatio – Polttokennot. Saatavissa: <http://automation.tkk.fi/attach/AS-84-3134/halinen207.pdf>. PDF-versio [viitattu 7.5.2011].

Hernandez, J 2011: Dieselmoottorin pakokaasujen puhdistus rikin ja pienhiukkasten osalta M/S Ailalla. Opinnäytetyö. Kymenlaakson Ammattikorkeakoulu.

hydrogencommerce.com 2003: Type 212: Metal hydride tanks for storing hydrogen located outside the pressure hull. Saatavissa:

<http://hydrogencommerce.com/images/Sub212MHTanks.jpg> [viitattu 16.4.2011].

KAIST 2011: Fuel Processing System. Saatavissa:

http://web.kaist.ac.kr/~nano/NT512/Fuel_reformer.pdf. PDF-versio [viitattu 19.5.2011].

Kiviaho, J. 2007. *Mitä polttokennot ovat ja miten ne toimivat?* VTT Valtion Tekninen Tutkimuskeskus. Saatavissa: <http://www.jarviradio.fi/kuvat/pdf/polttokennot.pdf>. PDF-versio [viitattu 29.3.2011].

Larminie, J. & Dicks, A. 2003: Fuel Cell Systems Explained, 2. painos. John Wiley & Sons, Ltd.

Limbrunner, M. 2011: Esitelmä - FUEL CELL DRIVEN PASSENGER SHIP IN COMMERCIAL SERVICE. 7.4.2011, Hannover Fair 2011, Hannover, Saksa.

Magnex 2008: Magnex Company. Products. Saatavissa:

<http://www.magnex.co.jp/en/products/> [viitattu 13.4.2011].

Mahcene, H., Moussa, H. Ben, Bouguetaia, H., Bouchekima, B., Bechki, D.: Losses effect on solid oxide fuel cell stack performance. Saatavissa:

http://www.cder.dz/wih2/poster/t1_13.pdf. PDF-versio [viitattu 6.5.2011].

Marine Propulsion 4-5/2008. Countdown to seagoing debuts for fuel cells. 55–56.

METHAPU 2010: Validation of Renewable Methanol Based Auxiliary Power System for Commercial Vessels. Saatavissa:

http://www.methapu.com/File.ashx?mode=file&file=///Presentations/METHAPU_general_presentation.pdf. PDF-versio [viitattu 3.5.2011].

METHAPU D14.1 2010: METHAPU deliverable - D 14.1 Design guidelines of a methanol running SOFC based auxiliary power unit for marine applications. PDF-versio.

METHAPU D14.2 2010: METHAPU deliverable - D14.2 Report on heat recovery options on board fuel cell ship. PDF-versio.

Middleton, Hugh 2011: Luento: Fuel Cell, Thermodynamics and Performance. 19th Spring School: FUSES. 5.4.2011 Stralsund, Saksa.

O'Hayre, R., Cha, S.-W., Colella, W. G., Prinz, F. B. 2010: Fuel Cell Fundamentals. 2. painos. John Wiley& Sons Ltd. New Jersey.

Pihlatie, M. 2003: Polttokennot. Teknillisen korkeakoulun teknillisen fysiikan julkaisu: VETYTEKNOLOGIAT. TKK-F-B195. Espoo.

Queen's University 2011: Computational Fluid Dynamics (CFD) Modeling of SOFCs. Saatavissa: http://me.queensu.ca/people/pharoah/research/CFD_Radiation.php [viitattu 20.5.2011].

Renewableenergyfocus.com 2009: Bureau Veritas offers guidelines for fuel cells on board ships (06 March 2009). Saatavissa: <http://www.renewableenergyfocus.com/view/2923/bureau-veritas-offers-guidelines-for-fuel-cells-on-board-ships/> [viitattu 12.5.2011]

Santasalo, A. 2009: Orgaanisten molekyylien elektrokatalyysi platinapohjaisten katalyyttien pinnalla: perusteista polymeerielektrolyyttipolttokennoihin. TKK Lisensiaattitutkimus. Saatavissa: <http://lib.tkk.fi/Lic/2009/urn100130.pdf>. PDF-versio [viitattu 1.4.2010].

Siemens 2010: SOFC / Gas Turbine Hybrid. Saatavissa: <http://www.energy.siemens.com/us/en/power-generation/fuel-cells/sofc-gt-hybrid.htm> [viitattu 17.5.2011].

SMTF 2010: Swedish Marine Technology Forum: LNG bunkering Ship to Ship procedure. Saatavissa:

<http://www.smtf.se/LinkClick.aspx?fileticket=FmsfkTHfNqs%3D&tabid=293>. PDF-versio [viitattu 13.5.2011]

SOLAS 2004: SOLAS Consolidated Edition, 2004. Consolidated text of the International Convention for the Safety of Life at Sea, 1974, and its Protocol of 1988: articles, annexes and certificates. Incorporating all amendments in effect from 1 July 2004. 4. painos International Maritime Organization, Lontoo, 2004. ISBN: 92-801-4183-X.

Sun, W., Sun, Gq., Yang, W., Yang, S., & Xin, Q. 2006: A Methanol Concentration Sensor Using Twin Membrane Electrode Assemblies for Direct Methanol Fuel Cells. Saatavissa: www.electrochemsci.org/papers/1040160.pdf. PDF-versio [viitattu 16.1.2011].

TEKES 2011: Viable sources of clean energy in action: Fuel Cell Programme, Tekes programme 2007–2013. Saatavissa: http://www.tekes.fi/fi/gateway/PTARGS_0_201_403_994_2095_43/http%3B/tekes-ali1%3B7087/publishedcontent/publish/programmes/polttokennot/documents/2011_polttokennot_esite.pdf. PDF-versio [viitattu 17.5.2011].

TKK 2002: Polttokennojen toiminta. Saatavissa: http://www.tkk.fi/Units/AES/projects/renew/fuelcell/vetytulevaisuus/polttokennojen_toiminta.html [viitattu 16.1.2011].

Tognum 2009: First Ship with High Temperature Fuel Cell for greener Power Supply. Saatavissa: [http://www.tognum.com/press/press-releases/presse-detail/news/first_ship_with_high_temperature_fuel_cell_for_greener_power_supply/?%20tx_ttnews\[single_display_mode\]=text&%20cHash=89b4286b5230ebbd3500d9e85ba0ae0](http://www.tognum.com/press/press-releases/presse-detail/news/first_ship_with_high_temperature_fuel_cell_for_greener_power_supply/?%20tx_ttnews[single_display_mode]=text&%20cHash=89b4286b5230ebbd3500d9e85ba0ae0). [viitattu 14.5.2011].

UCIrvine 2007: Type of DG: Fuel Cells. University of California, Irvine. Saatavissa: <http://www.a pep.uci.edu/der/buildingintegration/2/Technologies/FuelCells.aspx> [viitattu 20.5.2011].

Wien B. 2010: The Future of Fuel Cells. Saatavissa:

<http://www.benwiens.com/energy4.html> [viitattu 18.2.2011].

Yli-Rantala, E. 2010: Pt on surface-modified, graphitized carbon nanofibers as fuel cell catalysts, Master of Science Thesis. TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY: Master's Degree Programme in Science and Environmental Engineering.

Zemships 2010: Zemships: zero emission on the Alster. Saatavissa:

<http://www.zemships.eu/en/project/introduction/index.php> [viitattu 21.5.2011].