



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΜΕΣΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ: Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΚΡΗΤΙΚΟΥ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ

ΦΟΙΤΗΤΗΣ: ΘΕΟΦΙΛΟΣ ΑΓΑΘΟΚΛΕΟΥΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΜΙΧΑΗΛ ΚΟΝΣΟΛΑΚΗΣ

ΜΑΡΤΙΟΣ 2017

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά, τον υπεύθυνο καθηγητή μου κ. Κονσολάκη, για την βοήθεια και τη μεγάλη στήριξη που μου έδωσε ώστε να ολοκληρώσω αυτή την εργασία, όπως επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλους τους κοντινούς μου ανθρώπους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το παγκόσμιο ενεργειακό πρόβλημα είναι ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα που καλείται να αντιμετωπίσει η σύγχρονη κοινωνία. Η παγκόσμια παραγωγή ενέργειας βασίζεται και θα συνεχίσει να βασίζεται, τουλάχιστον στο άμεσο μέλλον, στη χρήση των ορυκτών καυσίμων. Είναι κοινώς αποδεκτό ότι παρά τα σημαντικά μειονεκτήματα που ενέχει η χρήση τους, αυτά θα αποτελούν τη ραχοκοκαλιά της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας, για όσο χρονικό διάστημα η ελλιπής τεχνολογική πρόοδος και το υψηλό κόστος καθιστούν ανέφικτη τη μαζική χρήση αξιόπιστων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ). Για τη δημιουργία ενός αειφόρου ενεργειακού περιβάλλοντος η έρευνα θα πρέπει να στοχεύσει σε λύσεις οι οποίες θα καταστήσουν προσιτές τις νέες τεχνολογίες, αξιοποιώντας παράλληλα τις υπάρχουσες πηγές ενέργειας.

Μία από τις πιο βασικές, αν όχι η βασικότερη πηγή ενέργειας που συναντάται εν αφθονία στη φύση, σε πολλές διαφορετικές μορφές και με χαμηλό κόστος, είναι ο άνθρακας και τα διάφορα παράγωγα αυτού. Συνεπώς είναι απαραίτητη η ανάπτυξη διεργασιών που να καθιστούν οικονομικά συμφέρουσα και περιβαλλοντικά φιλική τη χρήση του άνθρακα. Η Ελλάδα θα είχε σημαντικό όφελος από την ανάπτυξη τέτοιων τεχνολογιών, δεδομένων των μεγάλων αποθεμάτων της σε λιγνίτη. Έναν επιπλέον δυνητικό ενεργειακό πόρο που συχνά παραμένει ανεκμετάλλευτος, αποτελούν οι μεγάλες ποσότητες βιομάζας που παράγονται κάθε χρόνο από ένα μεγάλο εύρος ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Η βιομάζα, με σχεδόν μηδενικό ενεργειακό αποτύπωμα, όντας πλούσια σε άνθρακα, μπορεί να αποτελέσει το κατάλληλο καύσιμο για προηγμένες μεθόδους παραγωγής ενέργειας με βάση τον άνθρακα.

Προς αυτή την κατεύθυνση η ανάπτυξη της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου αποτελεί μια ελπιδοφόρα προσπάθεια για την επίτευξη των παραπάνω στόχων. Ειδικότερα, οι κυψέλες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας άνθρακα (DCFC, direct carbon fuel cells) αποτελούν μια από τις πλέον υποσχόμενες διατάξεις ενεργειακής αξιοποίησης στερεών καυσίμων, εξαιτίας της πολύ υψηλής απόδοσης που συχνά υπερβαίνει το 80% και του χαμηλού περιβαλλοντικού αποτυπώματος.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία παρουσιάζει την προσπάθεια που καταβλήθηκε για πρώτη φορά στην Ελλάδα, για την ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας προερχόμενης από ελαιοπυρήνα (ΜΥΛΟΙ ΚΡΗΤΗΣ, Χανιά Κρήτης), σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη απευθείας τροφοδοσίας βιομάζας. Διάφορες παράμετροι λειτουργίας που αφορούν την επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας, του φέροντος αερίου, της παρουσίας τήγματος ανθρακικών αλάτων ή/και καταλύτη στο καύσιμο διερευνήθηκαν εκτενώς. Τέλος εξήχθησαν συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση των ανθρακικών αλάτων και του καταλύτη στην απόδοση της κυψέλης. Στα πειράματα που διεξήχθησαν παρουσία μόνο καταλύτη, καταγράφηκε υψηλή απόδοση, εφάμιλλη με την απόδοση παρουσία μόνο ανθρακικών αλάτων. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν τη δυνατότητα απευθείας μετατροπής της βιομάζας σε ηλεκτρική ενέργεια σε κυψέλες καυσίμου.

ABSTRACT

The global energy problem is one of the major issues of the modern society. Global energy production depends and will continue to depend, at least in the near future, on fossil fuels. It is commonly accepted that despite their harmful nature, the fossil fuels will form the backbone of the global energy production, as long as the technological progress and the high cost of new developed technologies make the massive use of reliable renewable energy sources impossible. To create a sustainable energy environment, the research should focus on energy efficient and environmental friendly innovative technologies, exploiting the existing energy sources that are easily accessible to a large part of the population.

Carbon and its subsidiaries, is one of the most abundant and low cost source of energy found on planet earth. Therefore, it is vital to develop procedures that could lead to the utilization of carbon as energy source in a cost-effective and environmentally friendly way. Greece will have a significant benefit from the development of such technologies, considering its great lignite deposits. Another potential and conditionally untapped energy resource is the biomass, produced annually from a wide range of human activities. Biomass, given its zero carbon footprint, can be a suitable feedstock for energy production through advanced energy technologies.

In this regard, the development of fuel cells is a promising attempt to achieve the above objectives. Direct Carbon Fuel Cells (DCFC) are amongst the most promising technologies for the energy exploitation of solid fuels, due to their high electrical efficiency which often rises up to 80% and their low environmental footprint.

The current thesis, presents the first time efforts in Greece towards the use of olive kernel as a solid carbon fuel in direct biomass solid electrolyte fuel cells. Various operational parameters, related to the impact of temperature, carrier gas, catalyst and/or carbonates infusion to the solid feedstock are thoroughly investigated. Conclusions regarding the effect of carbonates and the catalyst in the cell performance were drawn. High cell performance was recorded in the presence of catalyst directly comparable with that obtained in the presence of carbonates alone. The obtained results clearly revealed the potential use of olive kernel in DCFCs towards electricity production.

Πίνακας περιεχομένων

1. ΤΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ.....	2
1.1 ΤΟ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ.....	2
1.2 ΠΡΟΒΛΕΨΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	4
1.3 ΤΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....	5
1.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
1.3.2 ΤΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΜΙΓΜΑ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ	6
1.3.3 ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΙ ΠΟΡΟΙ	9
1.4 Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ.....	11
2. ΒΙΟΜΑΖΑ.....	13
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
2.2 ΒΙΟΜΑΖΑ	15
2.3 ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	16
2.4 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	18
2.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ	19
2.5.1 ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ.....	20
2.5.2 ΒΙΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ	22
2.6 Η ΒΙΟΜΑΖΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....	23
2.6.1 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ.....	23
2.6.2 ΠΗΓΕΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ.....	24
2.6.3 ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ ...	26
2.7 ΤΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΤΟ ΝΗΣΙ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ.....	27
3. ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	29
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	29
3.2 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΙΣ ΜΕΚ ΚΑΙ ΤΙΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ	32
3.3 ΕΙΔΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	33
4. ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	42
4.1 Η ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	42
4.2 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΑΝΘΡΑΚΑ (DCFC, direct carbon fuel cells)	44
4.2.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΤΙΣ DCFC ΚΥΨΕΛΕΣ	48
4.2.2 ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ DCFC ΚΥΨΕΛΕΣ	51

4.2.3	ΚΑΥΣΙΜΑ ΠΡΟΣ ΧΡΗΣΗ ΣΕ DCFC ΚΥΨΕΛΕΣ	53
4.3	ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΜΕ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΑΝΘΡΑΚΑ (DC-SOFC, direct carbon solid oxide fuel cell)	54
4.4	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (CO)	60
4.5	ΟΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΠΟΥ ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΤΟΥΝ	61
4.5.1	ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΤΗΓΜΑΤΟΣ	62
4.5.2	ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΔΙΑΒΡΟΧΗΣ	63
4.5.3	ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΜΕ ΘΕΙΟ ΚΑΙ ΑΛΛΕΣ ΑΚΑΘΑΡΣΙΕΣ	64
4.5.4	ΔΙΗΘΗΣΗ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	64
4.6	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΙΣ DCFC ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	65
5.	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΟΥ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	68
5.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	68
5.2	ΣΚΟΠΙΜΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ	68
5.3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	70
5.4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	72
5.5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	78

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1-1: Εκτιμώμενη αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας ανά ήπειρο έως το 2030 [2].	2
Εικόνα 1-2: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας κατά το έτος 2014 [3].	3
Εικόνα 1-3: Σύγκριση προβλέψεων για την κατανομή του παγκόσμιου ενεργειακού μίγματος από το έτος 2000 στο έτος 2050 σε EJ (1 Exajoule=10 ¹⁸ J).	5
Εικόνα 1-4: Πρόβλεψη της εγκατεστημένης ισχύος σε GW με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας έως το 2020 στην Ελλάδα ανά είδος καυσίμου [5].	6
Εικόνα 1-5: Ενεργειακό μίγμα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [7].	7
Εικόνα 1-6: Ορυχεία ΔΕΗ στην Πτολεμαΐδα [10].	9
Εικόνα 1-7: Ενεργειακό ισοζύγιο Κρήτης [13].	12
Εικόνα 2-1: Η παγκόσμια TPES ανά καύσιμο κατά το έτος 1973' [14].	13
Εικόνα 2-2: Η παγκόσμια TPES ανά καύσιμο κατά το έτος 2013 [14].	14
Εικόνα 2-3: Η παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση το έτος 2013 ανά προέλευση καθώς και η ανάλυση ανά προέλευση του ποσοστού των ΑΠΕ στο ενεργειακό ισοζύγιο [19].	16
Εικόνα 2-4: Διαδικασίες μετατροπής βιομάζας.	23
Εικόνα 2-5: Μονάδα καύσης βιομάζας.	24
Εικόνα 2-6: Η κατανομή των γεωργικών υπολειμμάτων βιομάζας ανά την ελληνική επικράτεια [26].	25
Εικόνα 2-7: Η βιομάζα της Κρήτης ανά προέλευση (%) [29].	28
Εικόνα 3-1: Απλοποιημένη διάταξη τυπικής κυψέλης καυσίμου.	29
Εικόνα 3-2: Τυπική μορφή της αλκαλικής κυψέλης καυσίμου (AFC, Alkaline Fuel Cell) [32].	34
Εικόνα 3-3: Τυπική δομή της κυψέλης καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell) [33].	35
Εικόνα 3-4: Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) [34].	37
Εικόνα 3-5: Κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC) [35].	38
Εικόνα 3-6: Τυπική διάταξη κυψέλης καυσίμου αιθανόλης (DMFC) [36].	39
Εικόνα 3-7: Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) [37].	40
Εικόνα 3-8: Βασικά χαρακτηριστικά των διαφόρων εφαρμογών κυψελών καυσίμου.	40
Εικόνα 4-1: Η πρώτη κατασκευασμένη DCFC κυψέλη από τον Dr. William W. Jacques [43].	43
Εικόνα 4-2: Γενική απεικόνιση μίας ιδανικής κυψέλης DCFC [45].	45
Εικόνα 4-3: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς του οξυγόνου στην περιοχή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης από τον ηλεκτρολύτη τηγμένου υδροξειδίου ή τηγμένων ανθρακικών αλάτων με καύσιμο άνθρακα [45].	50
Εικόνα 4-4: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς καυσίμου στην περιοχή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης και του ορίου των τριών φάσεων σε SOFC κυψέλη [45].	51
Εικόνα 4-5: Διάγραμμα δυναμικού-τάσης του ενεργού άνθρακα (AC) που καταδεικνύει την σημαντικότητα της προεπεξεργασίας, αφού παρουσιάζεται σημαντική βελτίωση στην απώλεια πόλωσης, μεγαλύτερη από 0,4V σε σύγκριση με το μη προεπεξεργασμένο άνθρακα [45].	52
Εικόνα 4-6: Υλικά κατάλληλα για χρήση σε DC SOFC κυψέλες [148].	67
Εικόνα 5-1: Σχηματική αναπαράσταση της κυψέλης καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη απευθείας τροφοδοσίας ελαιοπυρήνα [149].	71
Εικόνα 5-2: Επίδραση του φέροντος αερίου (He ή CO ₂) στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου σε θερμοκρασίες λειτουργίας 700 °C, 750 °C και 800 °C. Τροφοδοσία καυσίμου: 800 mg, ροή αερίου τροφοδοσίας (He η CO ₂): 30 cm ³ /min [149].	72
Εικόνα 5-3: Φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης υπό ροή He η CO ₂ σε θερμοκρασίες λειτουργίας 700 °C, 750 °C και 800 °C. Τροφοδοσία καυσίμου: 800 mg, ροή αερίου τροφοδοσίας (He η CO ₂): 30 cm ³ /min [149].	73

Εικόνα 5-4: Επίδραση της προσθήκης καταλύτη (20% κ.β. Co/CeO ₂) στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου σε θερμοκρασίες λειτουργίας 700 °C, 750 °C και 800 °C. Τροφοδοσία καυσίμου: 800 mg ελαιοπυρήνα + 400 mg καταλύτη, ροή αερίου τροφοδοσίας CO ₂ : 30 cm ³ /min [149].	74
Εικόνα 5-5: Φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης υπό ροή CO ₂ σε θερμοκρασίες λειτουργίας 700 °C, 750 °C και 800 °C. Τροφοδοσία καυσίμου: 800 mg ελαιοπυρήνα + 400 mg καταλύτη, ροή αερίου τροφοδοσίας CO ₂ : 30 cm ³ /min [149].	74
Εικόνα 5-6: Επίδραση της προσθήκης ευτηκτικού μίγματος τήγματος ανθρακικών αλάτων (62% mol Li ₂ CO ₃ - 38% mol K ₂ CO ₃) στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου σε θερμοκρασίες λειτουργίας 700 °C, 750 °C και 800 °C. Τροφοδοσία καυσίμου: 800 mg ελαιοπυρήνα + 200 mg τήγματος ανθρακικών αλάτων, ροή αερίου τροφοδοσίας CO ₂ : 30 cm ³ /min [149].	75
Εικόνα 5-7: Φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης υπό ροή CO ₂ σε θερμοκρασίες λειτουργίας 700 °C, 750 °C και 800 °C. Τροφοδοσία καυσίμου: 800 mg ελαιοπυρήνα + 200 mg τήγματος ανθρακικών αλάτων, ροή αερίου τροφοδοσίας CO ₂ : 30 cm ³ /min [149].	76
Εικόνα 5-8: Επίδραση της προσθήκης εύτηκτου τήγματος ανθρακικών αλάτων, ή καταλύτη, ή ταυτόχρονα τήγματος ανθρακικών αλάτων και καταλύτη στην απόδοση της κυψέλης, σε θερμοκρασία λειτουργίας 750 °C. Τροφοδοσία καυσίμου: 800 mg ελαιοπυρήνα + 200 mg τήγματος ανθρακικών αλάτων + 400 mg καταλύτη, ροή αερίου τροφοδοσίας CO ₂ : 30 cm ³ /min [149].	77
Εικόνα 5-9: Φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης υπό ροή CO ₂ σε θερμοκρασία λειτουργίας 750 °C. Τροφοδοσία καυσίμου: 800 mg ελαιοπυρήνα + 200 mg τήγματος ανθρακικών αλάτων + 400 mg καταλύτη, ροή αερίου τροφοδοσίας CO ₂ : 30 cm ³ /min [149].	77

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1-1: Παραγωγή λιγνίτη ανά έτος στην Ελλάδα [6].	11
Πίνακας 2-1: Ποσοστό διείσδυσης της χρήσης βιομάζας ως ποσοστό της συνολικής καταναλισκόμενης ενέργειας στην απλούστερή της μορφή ανά χώρα [20].	17
Πίνακας 2-2: Τα χαρακτηριστικά των τριών κύριων διεργασιών θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας [22].	21
Πίνακας 2-3: Χαρακτηριστικά της βιομάζας του Ελληνικού χώρου [27].	27
Πίνακας 3-1: σημαντικότερα είδη κυψελών καυσίμου και οι ιδιότητές τους [31].	41
Πίνακας 4-1: Βαθμός απόδοσης κυψελών καυσίμου [54].	48
Πίνακας 4-2: Χημικός τύπος του οξυγόνου και η μορφή του άνθρακα στις δύο στρατηγικές για την επίτευξη της μετατροπής του άνθρακα σε κυψέλες άμεσης τροφοδοσίας άνθρακα [45].	49
Πίνακας 4-3: Η εξάρτηση της σταθεράς Boudouard K_B από τη θερμοκρασία και οι πιέσεις ισορροπίας για το διοξείδιο και το μονοξείδιο του άνθρακα υπό πίεση μίας ατμόσφαιρας [109].	60
Πίνακας 4-4: Πρόοδος και σημαντικά χαρακτηριστικά σε σχέση με τα διάφορα είδη DCFC κυψελών [45].	62
Πίνακας 5-1: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων στα χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας άνθρακα [149].	78

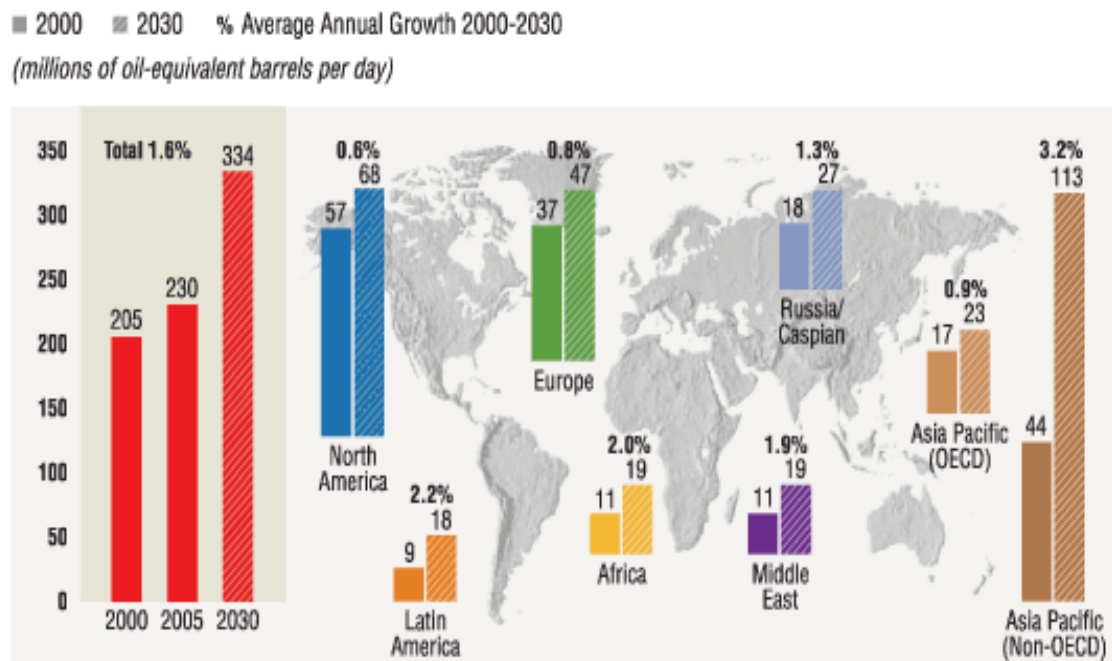
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. ΤΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ

1.1 ΤΟ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ

Η συνεχής άνοδος του βιοτικού επιπέδου του ανθρώπου, η αύξηση των αναγκών του, η βιομηχανική ανάπτυξη, που συνεπάγεται μεγάλο όγκο παραγωγής και πολύ μεγάλο όγκο μεταφορών, οδήγησαν στην ταχεία αύξηση της ενεργειακής ζήτησης τις τελευταίες δεκαετίες. Δεδομένου ότι η ενέργεια που χρησιμοποιείται σήμερα προέρχεται κατά κύριο λόγο από ορυκτές καύσιμες ύλες, όπως γαιάνθρακες, πετρέλαιο, φυσικό αέριο και πυρηνική ενέργεια, η αναμενόμενη αύξηση της ενεργειακής ζήτησης που αποτυπώνεται στην Εικόνα 1-1 φέρνει την ανθρωπότητα αντιμέτωπη με δύο σημαντικά προβλήματα [1]:

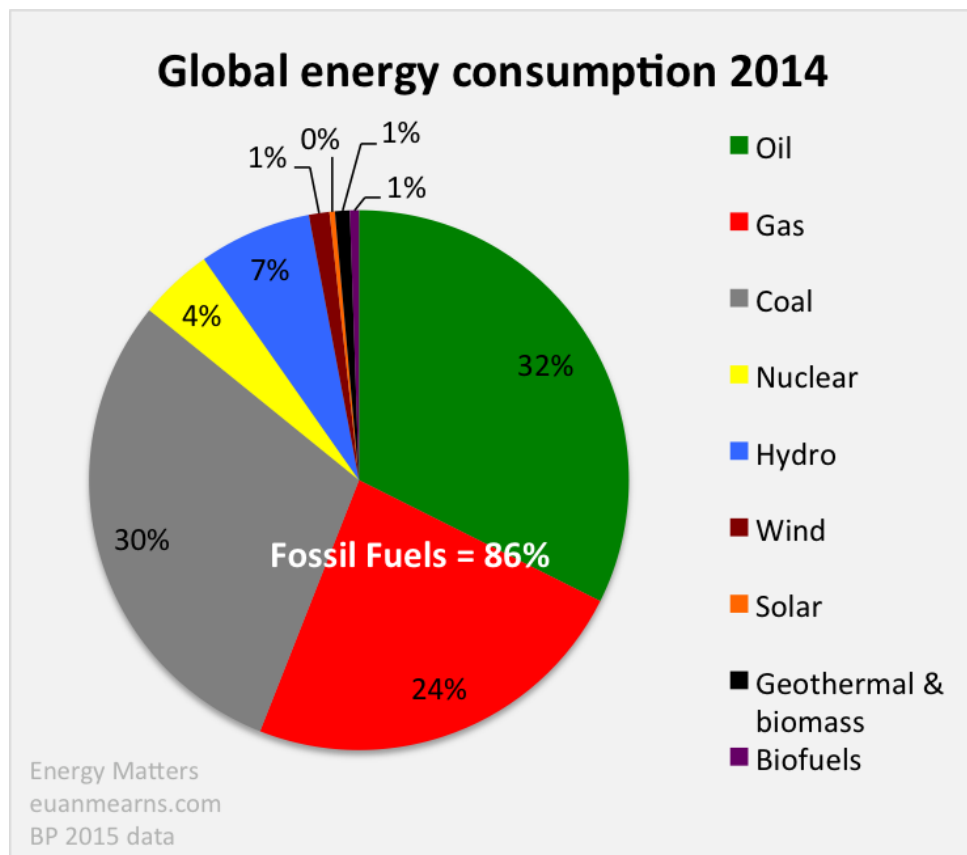
- Τη διαθεσιμότητα και την επάρκεια των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων.
- Τις επιπτώσεις στο περιβάλλον από τη χρήση των παραπάνω αποθεμάτων.



Εικόνα 1-1: Εκτιμώμενη αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας ανά ήπειρο έως το 2030 [2].

Το ενεργειακό μίγμα της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας εκτιμάται ότι καλύπτεται σήμερα, κατά 86% από ορυκτά καύσιμα, 4% από πυρηνική ενέργεια, 7% από υδροηλεκτρική ενέργεια, και το υπόλοιπο 3% από τις διάφορες μορφές ανανεώσιμης ενέργειας (ηλιακή, αιολική, γεωθερμική, ενέργεια από την παλίρροια ή τα κύματα και ενέργεια παραγόμενη από τα απορρίμματα).

Από το 86% της παγκόσμιας παραγωγής που προέρχεται από ορυκτά καύσιμα η αναλογία μεταξύ τους εκτιμάται σε 32% πετρέλαιο, 30% γαιάνθρακες και 24% φυσικό αέριο όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 1-2.



Εικόνα 1-2: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας κατά το έτος 2014 [3].

Η κύρια επιβλαβής επίδραση στο περιβάλλον, που προκαλείται από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων, είναι η απελευθέρωση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) στην ατμόσφαιρα το οποίο είναι υπεύθυνο σε πολύ μεγάλο βαθμό για την υπερθέρμανση του πλανήτη και το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Υπολογίζεται ότι η καύση των ορυκτών καυσίμων προκαλεί την έκλυση περίπου 21,3 εκ. τόνους CO_2 κάθε έτος. Από αυτή την ποσότητα περίπου το 50% παραμένει στην ατμόσφαιρα. Με την καύση των ορυκτών καυσίμων, εκτός από το διοξείδιο του άνθρακα, απελευθερώνονται και άλλες επιβλαβείς ουσίες στην ατμόσφαιρα όπως είναι τα οξείδια του θείου και του αζώτου, τα οποία είναι υπεύθυνα για τον σχηματισμό της όξινης βροχής και την μόλυνση της ατμόσφαιρας.

Ο συνεχής ρυθμός αύξησης του πληθυσμού της γης, η ταυτόχρονη εκβιομηχάνιση των αναπτυσσόμενων χωρών και η κατά άτομο αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας σε όλες σχεδόν τις περιοχές του πλανήτη, δυσκολεύει την ακριβή πρόβλεψη της ζήτησης σε ενέργεια ακόμα και για το εγγύτερο μέλλον. Για τα σημερινά αποθέματα σε ορυκτά καύσιμα υπολογίζεται ότι αυτά αποτελούνται από [4]:

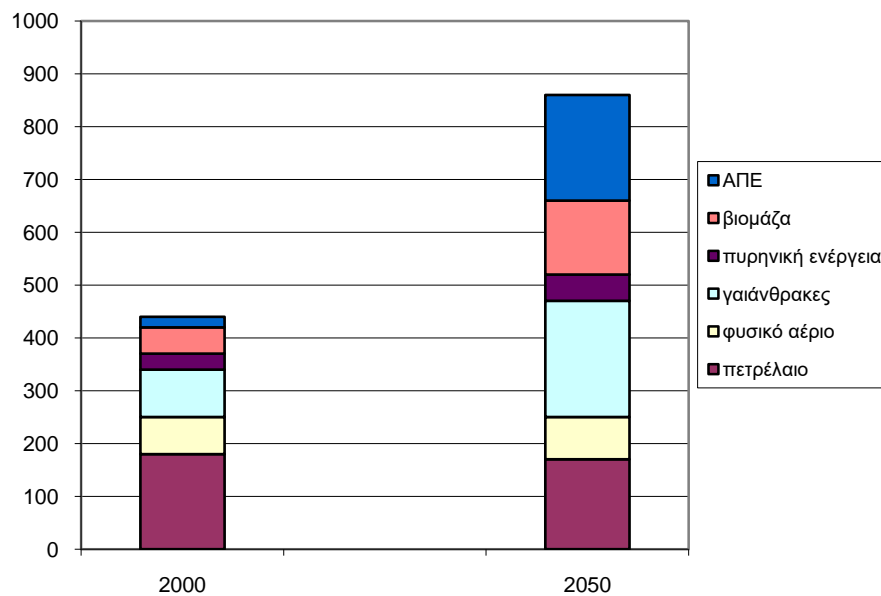
- Γαιάνθρακες: 905 δισεκατομμύρια τόνοι.
- Πετρέλαιο: 1300 δισεκατομμύρια βαρέλια.
- Φυσικό αέριο: 180 τρισεκατομμύρια κυβικά μέτρα.

Σύμφωνα με τους τρέχοντες ρυθμούς κατανάλωσης και τα εκτιμώμενα αποθέματα, η χρονική στιγμή της εξάντλησης των γνωστών μέχρι στιγμής αποθεμάτων προβλέπεται στα 43 χρόνια για το πετρέλαιο, 148 χρόνια για τους γαιάνθρακες, και 61 χρόνια για το φυσικό αέριο. Φυσικά αυτές οι προβλέψεις δεν ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα, γιατί η πρόβλεψη δεν μπορεί να συνυπολογίσει κάποιους σημαντικούς παράγοντες, όπως την ανακάλυψη νέων εκμεταλλεύσιμων κοιτασμάτων, τη μεταβολή ήδη γνωστών κοιτασμάτων από μη εκμεταλλεύσιμα σε εκμεταλλεύσιμα με την εξέλιξη της τεχνολογίας εξόρυξης, καθώς και την αύξηση της ζήτησης, η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη από την αναμενόμενη. Πιστεύεται όμως ότι η στιγμή της εξάντλησης των αποθεμάτων θα έρθει νωρίτερα από τις μέχρι τώρα προβλέψεις.

1.2 ΠΡΟΒΛΕΨΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Σύμφωνα με τις προβλέψεις, υπολογίζεται ότι μέχρι το 2050, ο πληθυσμός της γης θα αυξηθεί κατά 30%, αυτό όμως δεν αντανakλά την αύξηση των αναγκών σε ενέργεια, οι οποίες υπολογίζονται με τους τρέχοντες ρυθμούς να είναι αυξημένες κατά 300%. Σύμφωνα με τις αποφάσεις που έχουν ληφθεί, αναμένεται ότι το μερίδιο των ΑΠΕ στο παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο θα αυξηθεί ραγδαία τα αμέσως επόμενα χρόνια. Το πετρέλαιο αναμένεται να καλύπτει το 20% των αναγκών από 40% σήμερα, ο άνθρακας στις διάφορες μορφές του το 25%, οι μορφές βιομάζας θα καλύπτουν το 17% από 10% σήμερα και οι υπόλοιπες ΑΠΕ το 23% από 5% σήμερα. Οι υπόλοιπες ανάγκες σε ενέργεια θα ικανοποιούνται από πυρηνική ενέργεια και φυσικό αέριο, που θα συνεισφέρουν όμως σε μικρότερο βαθμό από ότι σήμερα στο ενεργειακό ισοζύγιο.

Αν και είναι σίγουρο ότι το ενεργειακό μίγμα θα αλλάξει τελείως μορφή και θα στηρίζεται σε περισσότερο φιλικές προς το περιβάλλον πηγές ενέργειας, παρόλα αυτά οι συμβατικές πηγές ενέργειας δεν θα εξαφανιστούν, όμως θα μειωθεί σε μεγάλο βαθμό η ενεργειακή εξάρτηση της ανθρωπότητας από αυτές. Αυτό θα επιφέρει πολλαπλά οφέλη σε πολλούς τομείς, όχι μόνο περιβαλλοντικούς, αλλά επιπλέον και σε κοινωνικούς και οικονομικούς. Για να φτάσουμε όμως σε αυτό το αποτέλεσμα θα πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη πολλοί παράγοντες και να ληφθούν παγκοσμίως αποδεκτά μέτρα που θα οδηγήσουν σε μία κοινωνία που θα στοχεύει στην αειφόρο ανάπτυξη και στη δημιουργία ενός βιώσιμου ενεργειακού συστήματος. Για να επιτευχθούν αυτοί οι στόχοι, είναι αναγκαία και απαραίτητη η παγκόσμια πολιτική βούληση ώστε στο μέλλον ο τομέας της ενέργειας να κινηθεί προς αυτήν την κατεύθυνση. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας θα ωφελήσει, ίσως στο μεγαλύτερο βαθμό την επίτευξη των προαναφερθέντων στόχων, ενώ η γνώση και η παιδεία σε σχέση με το ενεργειακό πρόβλημα θα οδηγήσει στην τελική αλλαγή σελίδας και ίσως την οριστική λύση, σε σχέση με το ενεργειακό πρόβλημα της ανθρωπότητας.



Εικόνα 1-3: Σύγκριση προβλέψεων για την κατανομή του παγκόσμιου ενεργειακού μίγματος από το έτος 2000 στο έτος 2050 σε EJ (1 Εξαjoule=10¹⁸ J).

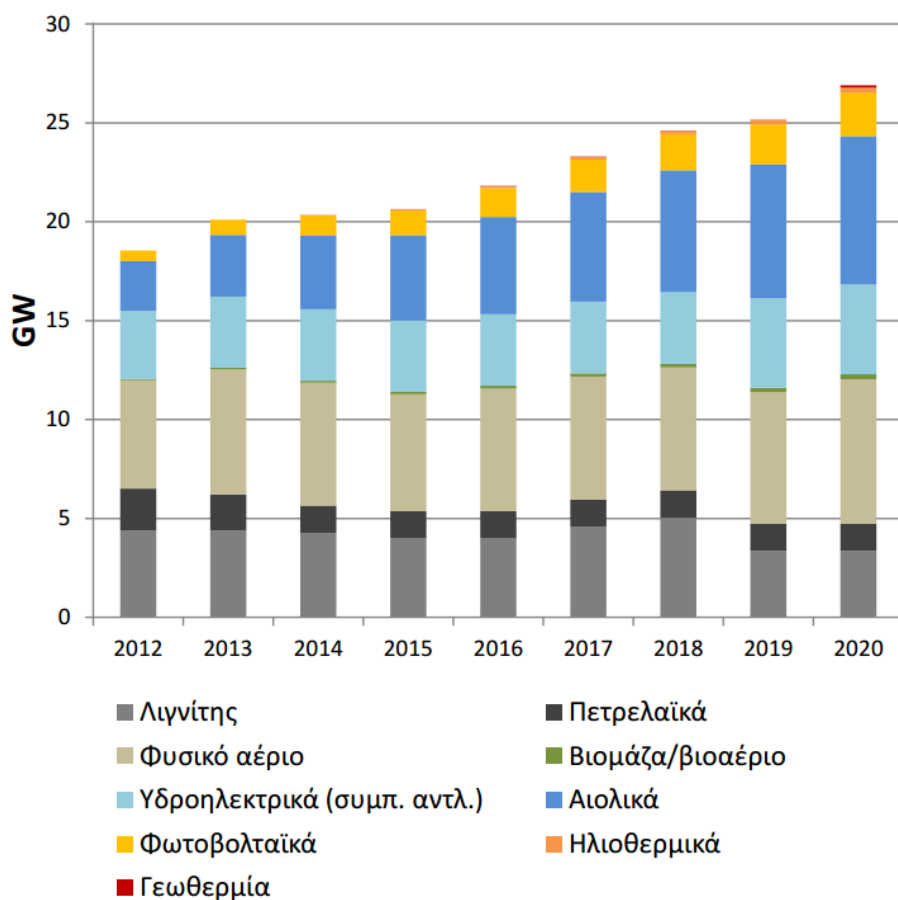
1.3 ΤΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

1.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Ελλάδα είναι μία από τις πολλές χώρες που στη σημερινή, κρίσιμη σε σχέση με τα ενεργειακά ζητήματα παγκόσμια κατάσταση, βρίσκεται πλήρως εξαρτημένη και δέσμια των διεθνών εξελίξεων. Το ενεργειακό δυναμικό της χώρας σε σχέση με τις συμβατικές πηγές ενέργειας, είναι μικρό και αυτό έχει ως αποτέλεσμα, οι λιγοστές εκμεταλλεύσιμες πηγές ενέργειας που είναι διαθέσιμες να χρησιμοποιούνται για την κάλυψη ενός ποσοστού των ενεργειακών αναγκών της χώρας, κυρίως για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τη βασική πηγή ενέργειας της χώρας αποτελούν τα πλούσια κοιτάσματα σε λιγνίτη που βρίσκονται διάσπαρτα σε διάφορες περιοχές του ηπειρωτικού κορμού της χώρας. Τα αποθέματα του ορυκτού αυτού καυσίμου, λόγω της συστηματικής εξόρυξης που πραγματοποιείται εδώ και πολλές δεκαετίες είναι συνεχώς μειούμενα. Ταυτόχρονα η παραγωγή ενέργειας με καύσιμο το λιγνίτη, θεωρείται πλέον παρωχημένη και εχθρική προς το περιβάλλον. Ένα επιπλέον αρνητικό της λιγνιτικής παραγωγής ενέργειας, είναι η πολύ περιορισμένη ενεργειακή απόδοση που επιτυγχάνεται. Εκτός από τα μεγάλα κοιτάσματα λιγνίτη, το μοναδικό άλλο ορυκτό κοιτάσμα που υπάρχει στην χώρα, είναι ένα μικρό, αλλά εκμεταλλεύσιμο κοιτάσμα πετρελαίου, που όμως πλέον οι δυνατότητές του είναι περιορισμένες.

Σύμφωνα με τις παγκόσμιες εξελίξεις στον τομέα της ενέργειας, πραγματοποιείται μία μεγάλη προσπάθεια της απεξάρτησης, τουλάχιστον των χωρών που συμμετέχουν στις συμφωνίες για το κλίμα από τα ορυκτά καύσιμα. Η λύση που προτείνεται είναι η μεταστροφή στις εναλλακτικές μορφές ενέργειας και η χρήση αυτών για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών όπου αυτό είναι εφικτό. Με βάση αυτήν την κατεύθυνση, οι

μελλοντικές ενεργειακές προοπτικές για τη χώρα κρίνονται ως πολύ θετικές. Η Ελλάδα διαθέτει ένα πολύ μεγάλο, δυνητικά εκμεταλλεύσιμο ενεργειακό δυναμικό, κυρίως στους τομείς της ηλιακής και αιολικής ενέργειας, παρέχοντας ιδανικές συνθήκες για την εγκατάσταση αντίστοιχων εγκαταστάσεων, ενώ ταυτόχρονα υπάρχει η δυνατότητα εκμετάλλευσης της μεγάλης παραγόμενης ποσότητας βιομάζας η οποία είναι σε θέση να καλύψει μεγάλο μέρος των ενεργειακών αναγκών. Με κατάλληλους πολιτικούς χειρισμούς η Ελλάδα μπορεί να απεξαρτηθεί από τα ορυκτά καύσιμα και να χαράξει αυτόνομη ενεργειακή πολιτική με πολλά οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη.



Εικόνα 1-4: Πρόβλεψη της εγκατεστημένης ισχύος σε GW με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας έως το 2020 στην Ελλάδα ανά είδος καυσίμου [5].

1.3.2 ΤΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΜΙΓΜΑ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Η συνολική πρωτογενής παροχή ενέργειας (TPES, total primary energy supply) στην Ελλάδα το 2004 έφτασε τους 33 Mtoe (Million tons of oil equivalent) [6]. Αυτή η ποσότητα ισοδυναμεί με αύξηση 48% σε σχέση με το επίπεδο των 22 Mtoe που καταγράφηκε το 1990. Η αύξηση της TPES ανά έτος ήταν κατά μέσο όρο 2,3% από το 1990 έως το 2003, αλλά αυξήθηκε σε 9,5% από το 2003 στο 2004. Η πιο σημαντική εξέλιξη στο ενεργειακό μίγμα της χώρας, είναι η εισαγωγή σε αυτό του φυσικού αερίου. Η συνεισφορά του λιγνίτη υπολογίστηκε σε 36% το 1990, ενώ μειώθηκε σε 28% το 2004. Το φυσικό αέριο εισήχθη στο ενεργειακό μίγμα το 1995 και από 0,6% εκείνη τη χρονιά έφτασε στο 6,8% το 2004. Η

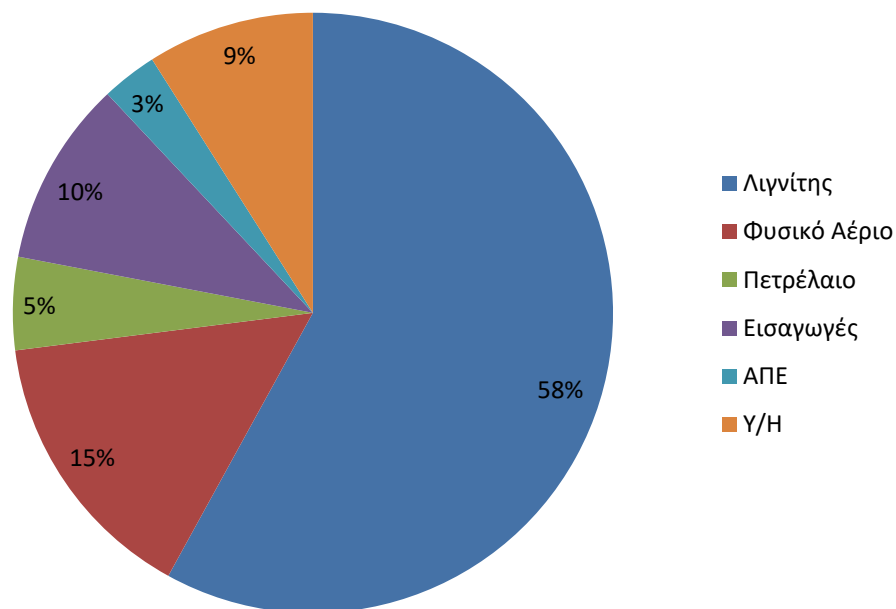
συμμετοχή του πετρελαίου έφτασε το 2004 στο 59,5% ενώ το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) συμπεριλαμβανομένων των υδροηλεκτρικών (Υ/Η) παρέμεινε στο 5%.

Η συνολική τελική κατανάλωση ενέργειας (TFC, total final consumption) στο ίδιο διάστημα (1990-2004) αυξήθηκε κατά 52%. Ο τομέας των μεταφορών συνεχίζει να είναι ο κύριος καταναλωτής ενέργειας με μερίδιο 39%, ενώ η βιομηχανία κατανάλωσε το 17%.

Οι στόχοι της ελληνικής ενεργειακής πολιτικής είναι οι ακόλουθοι:

- Διασφάλιση του εφοδιασμού της χώρας σε ενέργεια και η διαφοροποίηση των ενεργειακών πηγών.
- Αύξηση της παραγωγικότητας και της ανταγωνιστικότητας της εθνικής οικονομίας.
- Εξισορρόπηση της περιφερειακής ανάπτυξης εντός της επικράτειας.
- Προστασία του περιβάλλοντος και προώθηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Στο ενεργειακό μίγμα της Ελλάδας, για την παραγωγή και κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, κατά το έτος 2010, ο λιγνίτης συμμετείχε σε ποσοστό 49%, το φυσικό αέριο προερχόμενο από εισαγωγές 17%, τα Υ/Η 11%, τα φωτοβολταϊκά και αιολικά πάρκα 6%, το πετρέλαιο 9% και τέλος το 8% προήλθε από απευθείας εισαγωγές ηλεκτρικού ρεύματος μέσω του διασυνδεδεμένου συστήματος. Στην Εικόνα 1-5 παρουσιάζεται γραφικά το ενεργειακό μίγμα της χώρας.



Εικόνα 1-5: Ενεργειακό μίγμα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [7].

Η Ελλάδα, σύμφωνα με τις Ευρωπαϊκές οδηγίες για τη συμμόρφωση με τις διεθνείς συμφωνίες για το κλίμα, οφείλει να περιορίσει τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στο διάστημα 2008-2012 κατά 25% σε σχέση με τα επίπεδα του 1990 [6]. Οι συνολικές

εκπομπές στη χώρα το 2009 παρουσίασαν αύξηση 24,9%, ενώ οι εκπομπές CO₂ στην ηλεκτροπαραγωγή το 2007 παρουσίασαν αύξηση περίπου 35% σε σχέση με το 1990 [8].

Η μείωση των εκπομπών CO₂ στην ηλεκτροπαραγωγή προβλέπεται να επιτευχθεί με τη συρρίκνωση του μεριδίου του λιγνίτη, την ταυτόχρονη αύξηση του μεριδίου του φυσικού αερίου και των ΑΠΕ στο τελικό μίγμα ηλεκτροπαραγωγής, με τη μείωση της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας όπως προβλέπεται από τις οικονομικές συνθήκες και τέλος με τη λειτουργία αποδοτικότερων εργοστασίων ηλεκτροπαραγωγής με ταυτόχρονη συμπαράγωγή θερμότητας.

Η εφαρμογή των νέων υποχρεωτικών τεχνολογιών δέσμευσης του CO₂ προκαλεί την επιπλέον επιβάρυνση της αποδοτικότητας και ανταγωνιστικότητας των υπαρχόντων θερμοηλεκτρικών μονάδων. Η έλλειψη επαρκών χώρων αποθήκευσης καθώς και το υψηλό κόστος για το διαχωρισμό, τη μεταφορά και αποθήκευση του CO₂ καθιστούν ιδιαίτερα προβληματική τη δέσμευση και αποθήκευση (CCS = Carbon Capture and Storage) του CO₂ στην Ελλάδα.

Οι ΑΠΕ λόγω ευρωπαϊκής οδηγίας έχουν αυξήσει ραγδαία τη συμμετοχή τους στον ενεργειακό ισοζύγιο τα τελευταία χρόνια (4% το 2004, 11% το 2011), ενώ αναμένεται να προσφέρουν το 34% της παραγωγής ενέργειας έως το 2020. Σύμφωνα με το Εθνικό Σχέδιο Δράσης για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, που συμβαδίζει με το πλαίσιο της εφαρμογής της Ευρωπαϊκής Ενεργειακής Πολιτικής, θα πρέπει μέχρι το 2020 να έχουν επιτευχθεί οι παρακάτω στόχοι [1]:

- Συμμετοχή των ΑΠΕ σε ποσοστό 20% στη συνολική τελική κατανάλωση ενέργειας.
- Συμμετοχή των ΑΠΕ σε ποσοστό 40% στην ηλεκτροπαραγωγή.
- Συμμετοχή των βιοκαυσίμων σε ποσοστό 10% στην κατανάλωση ενέργειας του τομέα των μεταφορών.
- Μείωση κατά 4% των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου.

Η ενεργειακή πολιτική που ασκείται στην Ελλάδα έχει σημειώσει πρόοδο σχετικά με την εναρμόνιση με τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης [2]. Έχουν επίσης θεσπιστεί οι νόμοι για την απελευθέρωση της αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας και φυσικού αερίου. Έχει ψηφιστεί ο νόμος για τον ευρωπαϊκό στόχο της συμμετοχής των βιοκαυσίμων σε ποσοστό 5,75% στην κατανάλωση ενέργειας.

Αυτή τη στιγμή πραγματοποιείται η μεταστροφή της ελληνικής παραγωγής ενέργειας από μη αποδοτικές ενεργοβόρες λύσεις με μεγάλο οικολογικό αντίκτυπο σε νέες μεθόδους παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, είτε με χρήση συμβατικών καυσίμων όπως ο λιγνίτης με παραγωγικότερο τρόπο, είτε με την εισαγωγή μονάδων φυσικού αερίου και την κατασκευή πολλών νέων μονάδων ΑΠΕ. Με αφορμή όμως αυτές τις αλλαγές που συντελούνται στην ενεργειακή πολιτική, τίθεται το πολύ βασικό ζήτημα της ενεργειακής εξάρτησης, της εκμετάλλευσης των εθνικών πόρων καθώς και της εξασφάλισης της ενεργειακής επάρκειας του δικτύου, το οποίο δε θα εξαρτάται από εθνικούς πόρους. Η ασφάλεια εφοδιασμού της χώρας σε ηλεκτρική ενέργεια, εφόσον συνεχισθεί η τάση αύξησης της χρήσης του φυσικού αερίου στην ηλεκτροπαραγωγή, είναι σε σημαντικό βαθμό συνδεδεμένη με την ασφάλεια εφοδιασμού σε φυσικό αέριο, κάτι που γίνεται

ακόμα πιο άμεσα αντιληπτό με την πρόσφατη κρίση στην Ουκρανία, βασικό διακινητή του ρώσικου φυσικού αερίου στην Ευρώπη.

1.3.3 ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΙ ΠΟΡΟΙ

Οι ενεργειακοί πόροι που χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες σε σχέση με την προέλευσή τους, τις εισαγόμενες και τις εγχώριες. Η χρήση εγχώριων πόρων έχει πολλαπλά οφέλη για την οικονομία και την ενεργειακή ανεξαρτησία, ταυτόχρονα όμως δημιουργεί πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα και αντιτίθεται στην παγκόσμια πολιτική της προστασίας του περιβάλλοντος, ενώ η εισαγωγή ενεργειακών πόρων παρόλο που επιφέρει βελτίωση στην αποδοτικότητα και στην προστασία του περιβάλλοντος, προκαλεί ενεργειακή εξάρτηση και χρήση πολύτιμων οικονομικών πόρων για την κάλυψη των εθνικών αναγκών.

- **ΛΙΓΝΙΤΗΣ:** Ο λιγνίτης, θεωρείται το εθνικό καύσιμο της χώρας και όχι άδικα. Ο λιγνίτης, υπήρξε για πάνω από 60 χρόνια, η κύρια ηλεκτροπαραγωγική πηγή της Ελλάδας, καλύπτοντας στο παρελθόν μέχρι και 80% της απαιτούμενης ζήτησης με φθινό οικιακό, αγροτικό και βιομηχανικό ρεύμα [8]. Η Ελλάδα είναι ο δεύτερος [6] μεγαλύτερος παραγωγός λιγνίτη στην Ευρώπη και ο έκτος στην παγκόσμια κατάταξη.



Εικόνα 1-6: Ορυχεία ΔΕΗ στην Πτολεμαΐδα [10].

Η λιγνιτική ηλεκτροπαραγωγή καταλαμβάνει το σημαντικότερο ρόλο στην ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού της Ελλάδας, έχει σταθερό και προβλέψιμο κόστος εξόρυξης και προσφέρει σημαντικό αριθμό θέσεων (περίπου 5000) εργασίας, στις περιοχές όπου βρίσκονται τα πλούσια κοιτάσματα. Από την αντίθετη πλευρά όμως, αποτελεί έναν εξαντλήσιμο φυσικό πόρο, ενώ η καύση του προκαλεί την εκπομπή πολύ μεγάλων ποσοτήτων CO₂ καθώς και άλλων επιβλαβών αερίων. Μέχρι σήμερα έχουν εξορυχτεί 1,7 δις τόνοι λιγνίτη που ισοδυναμούν ενεργειακά περίπου με 215 εκ. τόνους πετρελαίου[8]. Στον πίνακα 1-1 παρουσιάζεται η εξορυκτική δραστηριότητα που αφορά το λιγνίτη στη χώρα

από το 1980 έως το 2010. Έως το 2020 προβλέπεται να εγκατασταθούν δύο νέες λιγνιτικές μονάδες 900-1000 MW, σύγχρονης τεχνολογίας, αντικαθιστώντας αντίστοιχες παλαιότερης τεχνολογίας, με αποτέλεσμα χαμηλότερες εκπομπές CO₂, που ανταγωνίζονται τα επίπεδα αντίστοιχων μονάδων φυσικού αερίου και επιτυγχάνοντας αυξημένη απόδοση. Το 2050 είναι το έτος που αναμένεται, σύμφωνα με τις μέχρι τώρα προβλέψεις ότι θα συμβεί η εξάντληση των αποθεμάτων λιγνίτη. Μέχρι σήμερα τα επιβεβαιωμένα αποθέματα λιγνίτη στον ελλαδικό χώρο υπολογίζονται σε 4 δις τόνους, ενώ οικονομοτεχνικά και τεχνολογικά εκμεταλλεύσιμοι θεωρούνται οι 3.1 δις τόνοι [9]. Ένα επιπλέον ζήτημα είναι η επιβολή του κόστους ρύπων CO₂, σύμφωνα με τα διεθνή πρωτόκολλα, τις διεθνείς νομοθεσίες και τις δεσμεύσεις της Ελλάδας για μείωση των εκπομπών αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου, που επιδρά αρνητικά στο κόστος χρήσης του λιγνίτη και συνεπώς στην βιωσιμότητα της χρήσης του. Η κατασκευή των νέων λιγνιτικών μονάδων που έχει προβλεφθεί θα διατηρήσει μεν τον λιγνίτη στο ενεργειακό μείγμα της χώρας, αλλά παράλληλα θα αυξήσει το βαθμό ενεργειακής απόδοσης και θα μειώσει τις εκπομπές αερίων ρύπων [8]. Επιπλέον μελετάται η ταυτόχρονη καύση εισαγόμενου λιθάνθρακα και βιομάζας στους λιγνιτικούς σταθμούς παραγωγής καθώς και η ταυτόχρονη χρήση της παραγόμενης από τους λιγνιτικούς σταθμούς θερμότητας για την τηλεθέρμανση πόλεων, με αποτέλεσμα την αυξημένη τελική απόδοση.

- **ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ:** Από τους τρεις ορυκτούς πόρους (λιγνίτης, πετρέλαιο, φυσικό αέριο) που χρησιμοποιούνται για την ηλεκτροπαραγωγή στην Ελλάδα, το φυσικό αέριο θεωρείται η βέλτιστη λύση ενεργειακά και περιβαλλοντικά [8]. Οι εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από φυσικό αέριο απαιτούν μικρό χρόνο κατασκευής, χρειάζονται χαμηλότερο κόστος επένδυσης και εκλύουν τις χαμηλότερες εκπομπές CO₂ σε σχέση με τις υπόλοιπες. Η ηλεκτροπαραγωγή είναι ο σημαντικότερος καταναλωτής φυσικού αερίου στην Ελλάδα, με ποσοστό 73,7% επί των εισαγόμενων ποσοτήτων κατά το έτος 2009. Παρόλα αυτά η αύξηση των εισαγωγών φυσικού αερίου μεγεθύνει την ενεργειακή εξάρτηση της Ελλάδας από τρίτες χώρες, με ότι αυτό συνεπάγεται ως προς την εξασφάλιση των διόδων εισαγωγής και το συνολικό τελικό κόστος στους καταναλωτές. Το 2010 το 12% των συνολικών αναγκών ενέργειας στην Ελλάδα καλύφθηκε από φυσικό αέριο σημειώνοντας σημαντική αύξηση σε μικρό χρονικό διάστημα από το 2009, όπου το αντίστοιχο ποσοστό ανερχόταν σε 10% [7].
- **ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ:** Το πετρέλαιο αποτελεί στο σύνολό του σχεδόν, εκτός από το μικρό σε όγκο παραγωγής (3.000 βαρέλια/ημέρα με ανώτατη επίδοση 25000 βαρέλια/ημέρα κατά το παρελθόν [11]) εκμεταλλεύσιμο κοιτάσμα στον Πρίνο Καβάλας, εισαγόμενο ορυκτό καύσιμο, και επιβαρύνει σημαντικά το ενεργειακό ισοζύγιο και την ενεργειακή εξάρτηση της χώρας. Επιπλέον η μικρή παραγωγική ικανότητα της Ελλάδας σε πετρέλαιο δεν προορίζεται καθόλου για ηλεκτροπαραγωγή, αλλά για τις μεταφορές. Το πετρέλαιο χρησιμοποιείται στην ηπειρωτική Ελλάδα για ηλεκτροπαραγωγή σε ελάχιστες περιπτώσεις, ενώ αντιθέτως αποτελεί βασική ηλεκτροπαραγωγική πηγή για τα περισσότερα αυτόνομα δίκτυα των νησιών, μεταξύ αυτών και το μεγάλο αυτόνομο δίκτυο της Κρήτης, καθώς και για την διατήρηση της σταθερότητας των δικτύων αυτών. Το συνολικό ποσοστό του μεριδίου του πετρελαίου επί της παραγόμενης ενέργειας είναι περιορισμένο.
- **ΑΠΕ:** Η μέχρι σήμερα εκμετάλλευση του σημαντικού δυναμικού των ΑΠΕ στην Ελλάδα και η χρήση τους ως πηγή ενέργειας αν και περιορισμένη, βρίσκεται σε ανοδική τροχιά.

Η προγραμματισμένη διείσδυση των ΑΠΕ στην ηλεκτροπαραγωγή, σε ποσοστό 20% μέχρι το 2020 είναι ιδιαίτερα δαπανηρή και δύσκολο να επιτευχθεί [6]. Η αξιοπιστία και η αυτονομία της ηλεκτροπαραγωγής από ΑΠΕ προϋποθέτει μεγάλα έργα υποδομής στο υφιστάμενο δίκτυο, κυρίως έργα αποθήκευσης ενέργειας και ομαλής διασύνδεσης [8]. Η ως σήμερα συνεισφορά των ΑΠΕ βασίζεται κυρίως στους υδροηλεκτρικούς σταθμούς, τα μεγάλα αιολικά πάρκα και τα μεγάλα φωτοβολταϊκά συστήματα που κατασκευάστηκαν τα τελευταία χρόνια.

- **ΒΙΟΜΑΖΑ:** Η βιομάζα αυτή τη στιγμή δεν αποτελεί μετρήσιμο μέγεθος στον τομέα της ηλεκτροπαραγωγής. Χρησιμοποιείται σε ένα περιορισμένο αριθμό εφαρμογών σε ΧΥΤΑ, σε σύγχρονες βιομηχανικές μονάδες και μικρούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας από βιομάζα, όμως όπως θα αναλυθεί παρακάτω η δυνατότητες της χρήσης της βιομάζας είναι πολύ μεγάλες και ίσως στο μέλλον να διαδραματίσει πρωταγωνιστικό ρόλο στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Πίνακας 1-1: Παραγωγή λιγνίτη ανά έτος στην Ελλάδα [6].

Έτος	1980	1990	2000	2007	2008	2009	2010
Παραγωγή λιγνίτη Mt	23.2	51.9	63.9	66.3	65.7	64.9	56.52
Ισοδύναμο άνθρακα Mt	4.2	10.1	11.7	12	11.6	11.7	10.2

1.4 Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ

Το ενεργειακό σύστημα της Ελλάδας όπως αναφέρθηκε ήδη, βασίζεται στην εγχώρια παραγωγή και χρήση λιγνίτη σε μεγάλο βαθμό. Τα λιγνιτικά εργοστάσια είναι ο βασικός πυλώνας κάλυψης της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θα συνεχίσουν να είναι για μεγάλο χρονικό διάστημα, αφού νέες παραγωγικές μονάδες βρίσκονται υπό κατασκευή, ενώ είναι προγραμματισμένος και ο εκσυγχρονισμός πολλών από τις υφιστάμενες μονάδες.

Η Ελλάδα λόγω της μορφολογίας της δεν μπορεί να καλύπτεται εξολοκλήρου από παραγωγικές μονάδες εγκατεστημένες στην ηπειρωτική χώρα. Ο αριθμός των κατοικημένων νησιών είναι πολύ μεγάλος, ενώ η απόστασή τους από την ενδοχώρα είναι πολύ μεγάλη. Θα ήταν λοιπόν απαγορευτικό το κόστος διασύνδεσης όλων των νησιών που έχουν ανάγκη από ηλεκτρικό ρεύμα με το κεντρικό σύστημα παραγωγής και μεταφοράς ενέργειας, κάτι που θα επιδείνωνε και την αξιοπιστία των συστημάτων. Η πλειονότητα των νησιών της Ελλάδας καλύπτουν τις ενεργειακές της ανάγκες με μικρούς σχετικά, αλλά αντίστοιχους με τις απαιτήσεις, ηλεκτροπαραγωγικούς σταθμούς που χρησιμοποιούν πετρέλαιο, το οποίο μεταφέρεται δια θαλάσσης. Είναι εύκολα κατανοητό ότι η ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται στις μη διασυνδεδεμένες περιοχές είναι πολύ ακριβότερη από αυτή της ενδοχώρας.

Το πρόβλημα του κόστους αλλά και οι κρίσεις που παρουσιάζονται σε περιόδους μεγάλης ζήτησης είναι εντονότερο σε μεγάλα αυτόνομα συστήματα όπως αυτό της Κρήτης, το οποίο δέχεται επιπλέον πίεση λόγω της μεγάλης τουριστικής κίνησης που παρατηρείται

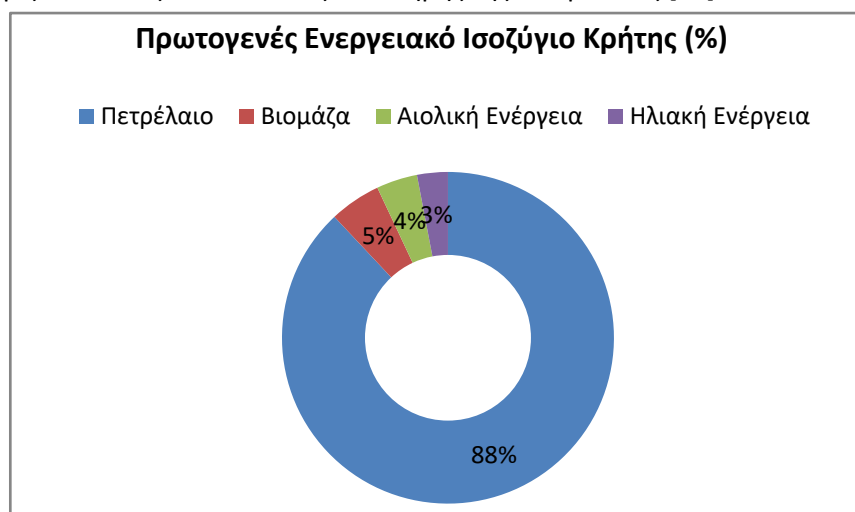
κατά τους θερινούς μήνες. Η διασύνδεση της Κρήτης με το ενεργειακό σύστημα της Ελλάδας, η οποία θα έλυνε τα όποια κατά περιόδους προβλήματα, κρινόταν ασύμφορη οικονομικά για πολλές δεκαετίες, αν και η αναγκαιότητά της έχει ήδη αναγνωριστεί από τη δεκαετία του '70. Σήμερα είναι ορατό το ενδεχόμενο της πραγματοποίησης αυτού του μεγάλου έργου [12].

ΤΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Η Κρήτη αποτελεί μία ενεργειακά ιδιαίτερη περίπτωση και οι λόγοι είναι το μεγάλο της μέγεθος, οι ρυθμοί ανάπτυξης που ακόμα και την περίοδο της ελληνικής οικονομικής κρίσης δεν ακολουθούν πτωτική πορεία, αλλά σταθερή με ελαφρά ανοδικές τάσεις, το υψηλό δυναμικό σε ΑΠΕ όλων των κατηγοριών και η πιθανή ύπαρξη υδρογονανθράκων στην ευρύτερη περιοχή [13]. Η ανυπαρξία διασύνδεσης, το μέγεθος του νησιού, οι απαιτήσεις σε ενέργεια και οι συνθήκες αύξησης ζήτησης που καταγράφονται τους καλοκαιρινούς μήνες λόγω της μεγάλης τουριστικής ανάπτυξης, καθιστούν το ενεργειακό σύστημα της Κρήτης ιδιαίτερο, ειδικά στους τομείς της ασφάλειας εφοδιασμού.

Το ενεργειακό σύστημα της Κρήτης, όπως αναφέρθηκε ήδη, ως μη διασυνδεδεμένο σύστημα βασίζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό στο πετρέλαιο. Σημειώνεται ότι το πετρέλαιο είναι το μοναδικό ορυκτό καύσιμο που καταναλώνεται στο νησί για την παραγωγή ενέργειας. Οι ΑΠΕ διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην πρωτογενή παραγωγή ενέργειας συμμετέχοντας στο ισοζύγιο με ποσοστό 11,7% [13]. Αν υπολογιστεί η χρήση ενεργειακών πόρων αποκλειστικά για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τότε οι ΑΠΕ συμμετέχουν στο ισοζύγιο κατά 23,7%, ένα αρκετά υψηλό ποσοστό, το οποίο θεωρείται ότι βρίσκεται στο ανώτατο τεχνικό όριο για τα μη διασυνδεδεμένα συστήματα. Σε αυτό το μίγμα η χρήση βιομάζας είναι πρακτικά απύσχα αφού στην ηλεκτροπαραγωγή συμμετέχουν μόνο Φ/Β, αιολικά πάρκα και μικροί υδροηλεκτρικοί σταθμοί. Το πρωτογενές ενεργειακό ισοζύγιο του νησιού της Κρήτης παρουσιάζεται στην Εικόνα 1-7.

Όσον αφορά το κόστος παραγωγής είναι πολύ υψηλό και κυμαίνεται από 330,2 €/MWh στον ΑΗΣ Χανίων έως 156,4 €/MWh στον πιο σύγχρονο σταθμό του ΑΗΣ Αθερινόλακκου. Το κόστος αυτό δεν επιβαρύνει αποκλειστικά τους καταναλωτές στο νησί, αλλά επιμερίζεται στους καταναλωτές ολόκληρης της επικράτειας [13].



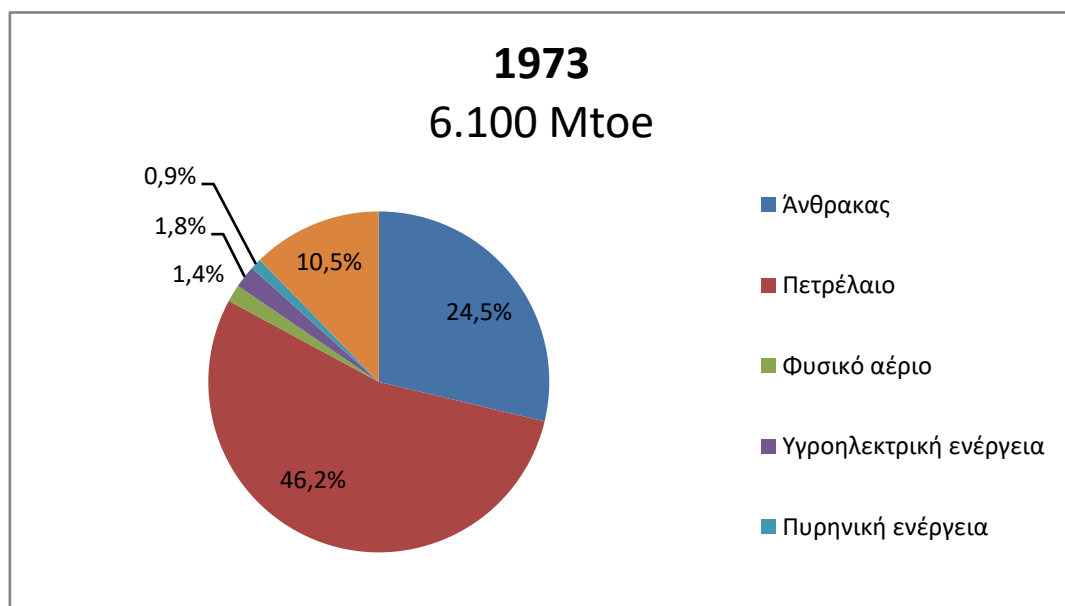
Εικόνα 1-7: Ενεργειακό ισοζύγιο Κρήτης [13].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2. ΒΙΟΜΑΖΑ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

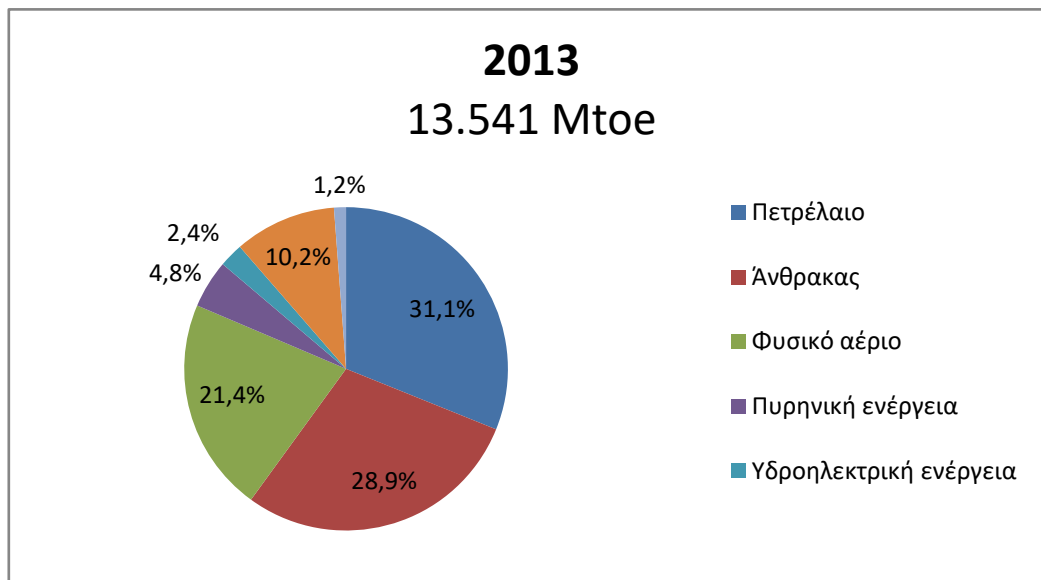
Η συνολική προσφορά πρωτογενούς ενέργειας (TPES: total primary energy supply) ανήλθε κατά το έτος 1973 σε 6.100 Mtoe (Mtoe: million tons of oil equivalent, εκατομμύρια τόνοι ισοδύναμου πετρελαίου) και παρουσιάζεται ανά προέλευση καυσίμου στην Εικόνα 2-1 [14]. Οι αντίστοιχες τιμές για το έτος 2013 ισοδυναμούν με 13.541 Mtoe και παρουσιάζονται αναλυτικά στην Εικόνα 2-2.



Εικόνα 2-1: Η παγκόσμια TPES ανά καύσιμο κατά το έτος 1973' [14].

Συγκρίνοντας την εξέλιξη της παραγωγής ενέργειας από το 1973 μέχρι το 2013, είναι εύκολο να παρατηρήσουμε ότι επετεύχθη διπλασιασμός της συνολικής παραγωγής μέσα σε χρονικό διάστημα μόλις 40 ετών. Η παραγωγή ενέργειας παρόλα αυτά στηρίζεται το 2013 όπως και το 1973 στις ίδιες σχεδόν πηγές που σήμερα θεωρούνται παρωχημένες, δηλαδή το πετρέλαιο και τον άνθρακα, με τα δύο αυτά στοιχεία να καλύπτουν το 70,7% και το 60% της παραγωγής το 1973 και το 2013, αντίστοιχα. Το φυσικό αέριο βρήκε τη θέση του στο ενεργειακό ισοζύγιο της παραγωγής, ενώ η βιομάζα κατέχει το ίδιο ποσοστό παραμένοντας σταθερή.

Λαμβάνοντας υπόψη τον παγκόσμιο ρυθμό ανάπτυξης και συνεπώς την αύξηση των παγκόσμιων αναγκών σε ενέργεια, η ενεργειακή πολιτική ολόκληρου του πλανήτη πρέπει να αλλάξει άμεσα.



Εικόνα 2-2: Η παγκόσμια TPES ανά καύσιμο κατά το έτος 2013 [14].

Οι βασικότεροι λόγοι που απαιτούν την αλλαγή της ενεργειακής πολιτικής είναι η εξάντληση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων, τα οποία αποτελούν τη ραχοκοκαλιά της παραγωγής, καθώς και οι περιβαλλοντικοί λόγοι, τόσο με τη μορφή περιβαλλοντικών περιορισμών που επιβάλλονται, όσο και με την πραγματική διάσταση του προβλήματος.

Η έρευνα για την ανάπτυξη της χρήσης των εναλλακτικών μορφών ενέργειας, βρίσκεται στις πρώτες προτεραιότητες των ερευνητών επιστημόνων, των κυβερνήσεων αλλά και των επιχειρήσεων και οργανισμών. Ο γενικός στόχος αυτής της κινητοποίησης είναι η μεταστροφή της παραγωγής ενέργειας προς εναλλακτικές μορφές, που θα βασίζονται σε μεγάλο βαθμό στις κατά τόπους δυνατότητες για αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Ένας άλλος στόχος που προσδοκάται να επιτευχθεί είναι η αυξημένη ενεργειακή απόδοση στις ήδη διαδεδομένες μορφές παραγωγής ενέργειας που χρησιμοποιούνται, με αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους παραγωγής ενέργειας, την αποτελεσματικότερη εκμετάλλευση των υπαρχόντων αποθεμάτων και τη μεγαλύτερη χρονική επάρκεια των ήδη γνωστών αποθεμάτων.

Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) καλούνται οι πηγές ενέργειας που έχουν τη δυνατότητα να ανανεώνονται συνεχώς ή σε ένα μικρό περιοδικό διάστημα, με φυσική διαδικασία. Οι πιο σημαντικές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι η ηλιακή, η αιολική, η υδροηλεκτρική, η γεωθερμική και η ενέργεια που προέρχεται από βιομάζα.

Οι πολιτικές αποφάσεις, η υψηλή χρηματοδότηση με την οποία ενισχύονται τα ερευνητικά προγράμματα που ασχολούνται με τη μελέτη των ΑΠΕ και οι παγκόσμιες συμφωνίες που πραγματοποιούνται, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι ΑΠΕ στο μέλλον θα αποτελέσουν μία από τις σημαντικότερες, αν όχι τη σημαντικότερη πηγή παραγωγής ενέργειας στο μεγαλύτερο μέρος του πλανήτη [15]. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ καθώς και η συνεισφορά τους στο παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο συνεπώς θα αυξηθεί ραγδαία. Πολλές χώρες έχουν ήδη υιοθετήσει δεσμεύσεις για την επίτευξη στόχων σχετικά με την διείσδυση των ΑΠΕ στο ενεργειακό τους ισοζύγιο. Συγκεκριμένα οι χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης έχουν συμφωνήσει στη δέσμευσή τους για την παραγωγή ενέργειας από ΑΠΕ σε ποσοστό τουλάχιστον 20% με χρονικό ορίζοντα το έτος 2020 [15]. Η ανάπτυξη των ΑΠΕ θα βοηθήσει στην επίτευξη του περιβαλλοντικού στόχου της μείωσης των αερίων

του θερμοκηπίου, όπως προκύπτει από το πρωτόκολλο του Κιότο, καθώς και στην ανάγκη της διασφάλισης της ενεργειακής επάρκειας [16].

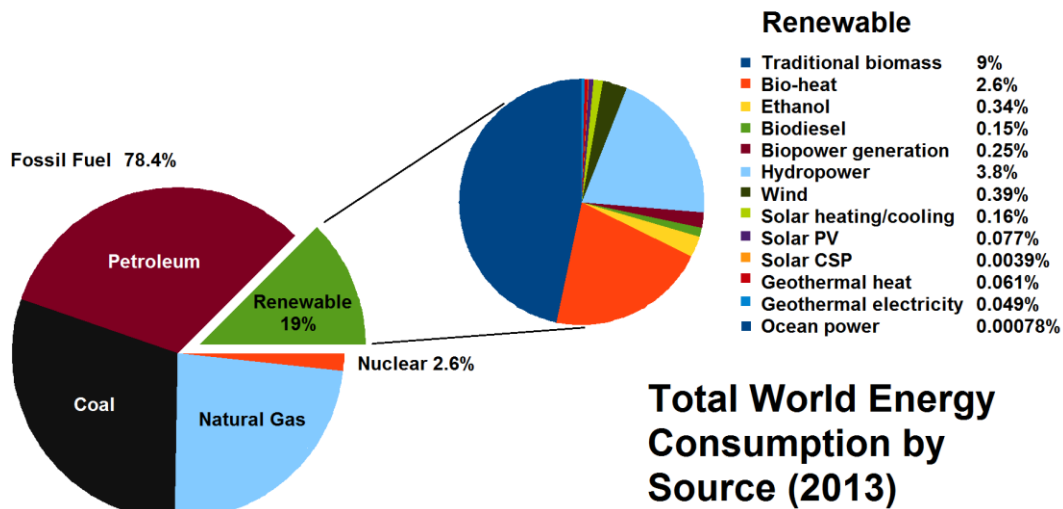
2.2 BIOMAZA

Βιομάζα καλείται η ύλη που προέρχεται από έμβιους οργανισμούς και είναι κατάλληλη για την παραγωγή ενέργειας. Εν συντομία οι κυριότεροι τομείς που μπορούν να συνεισφέρουν στην παραγωγή βιομάζας είναι οι γεωργικές εργασίες, η δασοκομία, η ζωική παραγωγή και γενικότερα όλες οι δραστηριότητες, βιομηχανικές ή μη, που σχετίζονται με τις διαδικασίες που αναφέρθηκαν ήδη. Ήδη από τις απαρχές της ανθρώπινης ιστορίας, η βιομάζα στις διάφορες μορφές της χρησιμοποιήθηκε κατά κόρον ως η βασική πηγή ενέργειας για τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Ακόμα και σήμερα, στην εποχή της τεχνολογικής εξέλιξης και εκβιομηχάνισης, η βιομάζα στην απλούστερη μορφή της αποτελεί βασική πηγή ενέργειας για το 50% του πληθυσμού της γης κυρίως στις περιοχές του αναπτυσσόμενου κόσμου και όχι μόνο [15]. Η φυτική βιομάζα θεωρείται και αποτελεί μία ανανεώσιμη πηγή ενέργειας φιλική προς το περιβάλλον. Στην πραγματικότητα αποτελεί αποθηκευμένη δευτερογενή ηλιακή ενέργεια, δεσμευμένη σε χημική μορφή στους φυτικούς οργανισμούς που αποθηκεύεται κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Παράγεται με φυσική επαναλαμβανόμενη διαδικασία στο περιβάλλον, ενώ για την αναπλήρωση των ποσοτήτων που χρησιμοποιήθηκαν, απαιτείται μια μικρή χρονική περίοδος που αντανακλάται στην φυσική διαδικασία της ανάπτυξης και αναπαραγωγής των φυτών.

Η συμβολή της βιομάζας στην παγκόσμια πρωτογενή παραγωγή και κατανάλωση ενέργειας κατά το έτος 2013 ήταν περίπου 10% όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 2-3 [17]. Η χρήση της όμως δεν αφορά τις εμπορεύσιμες μορφές ενέργειας, αλλά την παραδοσιακή χρήση της βιομάζας στη μορφή υπολειμμάτων ξύλου και κάρβουνου για θέρμανση, μαγειρική και άλλες συναφείς δραστηριότητες. Μόλις σε 2% ανέρχεται η χρήση της βιομάζας υπό μορφή βιοενέργειας για θέρμανση εγκαταστάσεων και καυσίμων για τις μεταφορές. Στον πίνακα 2-1 παρουσιάζεται ο εντυπωσιακός βαθμός διείσδυσης της χρήσης βιομάζας για ενεργειακούς σκοπούς στις αναπτυσσόμενες χώρες. Προφανώς πρόκειται για ενέργεια που προέρχεται ακόμα και σήμερα από την παραδοσιακή απλή καύση βιομάζας.

Η ανάπτυξη της παραγωγής βιοενέργειας από βιομάζα είναι ελκυστική για πολλούς λόγους: Οι δεσμεύσεις του πρωτοκόλλου του Κιότο, που συνεπάγονται την αύξηση του κόστους χρήσης ορυκτών καυσίμων λόγω της εμπορευματοποίησης των εκπομπών CO₂ και της επιβολής προστίμου στις εκπομπές αυτές, επιπλέον η ικανότητα των πηγών βιομάζας να ανανεώνονται καθώς και η ευελιξία στα χαρακτηριστικά της παραγωγικής διαδικασίας τους. Οι πηγές βιομάζας συναντώνται σε ένα πολύ μεγάλο φάσμα δραστηριοτήτων. Οι δυνατότητες της βιοενέργειας δεν περιορίζονται μόνο στην επίλυση των προβλημάτων του ενεργειακού φάσματος, αλλά επίσης μπορεί να βοηθήσει στην επίλυση περιβαλλοντικών αλλά και οικονομικών ζητημάτων όπως η διασφάλιση ενεργειακής επάρκειας και η δημιουργία και διατήρηση θέσεων εργασίας σε επιλεγμένες περιοχές [18]. Οι πόροι στους οποίους στηρίζεται η παραγωγή βιοενέργειας δεν είναι περιορισμένοι τοπικά όπως για παράδειγμα το πετρέλαιο, αλλά αντίθετα οι πόροι αυτοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βιώσιμη βάση σε παγκόσμια κλίμακα οδηγώντας ακόμα και σε κατά τόπους δυνατότητες

ανάπτυξης.



Εικόνα 2-3: Η παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση το έτος 2013 ανά προέλευση καθώς και η ανάλυση ανά προέλευση του ποσοστού των ΑΠΕ στο ενεργειακό ισοζύγιο [19].

2.3 ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ: Οι γεωργικές διαδικασίες αποτελούν σημαντική πηγή βιομάζας. Σε όλα τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας μπορεί να εξοικονομηθεί σημαντική ποσότητα βιομάζας. Κατά την ανάπτυξη και συλλογή των φυτών συλλέγεται μεγάλη ποσότητα βιομάζας από τα άχρηστα τμήματα των φυτών όπως είναι οι ρίζες, τα φύλλα, τα κοτσάνια, τα υπολείμματα του κλαδέματος κ.α. Κατά την επεξεργασία των γεωργικών προϊόντων μπορούν να ανακτηθούν τα περικόρπια, τα κουκούτσια, το πυρηνόξυλο κ.α. Κατά την τελική χρήση μπορεί να ανακτηθεί μέρος των αποβλήτων της βιομηχανίας γεωργίας, της βιομηχανίας τροφίμων, αλλά και μέρος των αστικών απορριμμάτων που προέρχονται από προϊόντα γεωργίας.

ΔΑΣΟΚΟΜΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ: Ο τομέας της δασοκομίας, αποτελεί ακόμα μία ομάδα δραστηριοτήτων που αποτελεί σημαντική πηγή βιομάζας. Κατά το στάδιο της ανάπτυξης των προς υλοτόμηση φυτών, καθώς και της κοπής, τα φύλλα, τα κλαδιά, οι ρίζες και η υποβλάστηση που απομακρύνονται, αποτελούν υπολογίσιμη ποσότητα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Κατά το στάδιο της επεξεργασίας, τα προϊόντα βιομάζας που παράγονται είναι οι φλοιοί των δέντρων, τα υπολείμματα κοπής όπως το πριονίδι, καθώς και η πιθανή παρουσία ποσότητας άχρηστης ή κατεστραμμένης ξυλείας.

ΖΩΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ: Ένας ακόμα τομέας με μεγάλη παραγωγή βιομάζας είναι ο τομέας της ζωικής παραγωγής και οι κτηνοτροφικές δραστηριότητες. Τα υπολείμματα ζωοτροφών καθώς και η παραγόμενη κοπριά είναι τα σημαντικότερα προϊόντα κτηνοτροφίας που μπορούν να αξιοποιηθούν. Τα άχρηστα ζωικά μέρη από τη διαδικασία της σφαγής είναι ακόμα μία επιπλέον πηγή βιομάζας.

Πίνακας 2-1: Ποσοστό διείσδυσης της χρήσης βιομάζας ως ποσοστό της συνολικής καταναλισκόμενης ενέργειας στην απλούστερή της μορφή ανά χώρα [20].

Κράτος	Κατά κεφαλήν κατανάλωση βιομάζας (τόνοι ισοδύναμου ξύλου)	Βιομάζα σαν % της συνολικής καταναλισκόμενης ενέργειας
Βραζιλία	0.79	33
Κόστα Ρίκα	0.79	43
Γουατεμάλα	0.87	72
Τζαμάικα	0.26	11
Μεξικό	0.34	9
Νικαράγουα	0.93	61
Γουϊάνα	1.44	55
Ουρουγουάη	0.51	28
Μποτσουάνα	1.72	74
Αίγυπτος	0.52	28
Γκάνα	0.46	63
Κένυα	1.32	86
Άγ. Μαυρίκιος	0.96	46
Μοζαμβίκη	1.06	94
Νιγηρία	1.55	82
Ρουάντα	1.60	97
Σιέρα Λεόνε	0.64	82
Σουδάν	2.61	95
Τανζανία	2.84	97
Ζάμπια	0.94	63
Ζιμπάμπουε	1.15	43
Ινδία	0.75	57
Ινδονησία	1.08	66
Πακιστάν	0.86	60
Ταϊλάνδη	1.61	21
Φιλιππίνες	1.05	66
Νησιά Φίτζι	1.25	62
Μπαγκλαντές	1.02	88
Κίνα	0.59	28
Κολομβία	1.22	42
Αιθιοπία	0.80	94
Νεπάλ	0.71	97
Περου	1.00	46
Ζαΐρ	0.79	86

ΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΑ: Στα αστικά απορρίμματα όπως αναφέρθηκε ήδη υπάρχει σημαντική ποσότητα οργανικών στοιχείων, που πλησιάζει το 59.8% της ποσότητας κατά βάρος, με ιδιαίτερα υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο και μπορεί να αξιοποιηθεί με την κατάλληλη επεξεργασία.

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ: Οι ενεργειακές καλλιέργειες είναι εξειδικευμένες καλλιέργειες φυτών, με μοναδικό σκοπό την παραγωγή βιομάζας και τη χρήση της για την παραγωγή ενέργειας. Ανάλογα με το είδος των φυτών που καλλιεργούνται, αυτά χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντίζελ, βιοαιθανόλης ή ακόμα και για την απευθείας καύση και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Για την παραγωγή βιοντίζελ και βιοαιθανόλης μπορούν να χρησιμοποιηθούν και πολλά από τα φυτά των συνηθισμένων καλλιεργειών. Τα πιο συνήθη φυτά ενεργειακών καλλιεργειών παραδοσιακής καλλιέργειας είναι το σιτάρι, το κριθάρι, ο αραβόσιτος, ο ηλιάνθος, και τα ζαχαρότευτλα. Τα λεγόμενα «ενεργειακά φυτά» που μπορούν να καλλιεργηθούν αποκλειστικά για την παραγωγή βιομάζας με σκοπό κυρίως την παραγωγή βιοκαυσίμων είναι τα καλάμια, ο ευκάλυπτος ή ψευδακακία, ο μίσχανθος, η αγριαγκινάρα κ.α.

ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή πρωτογενούς βιομάζας ισοδυναμεί με 4.500 EJ [15]. Η ενέργεια αυτή στην ουσία είναι η ενέργεια που προσπίπτει κατά τη διάρκεια ενός έτους στη γη από τον ήλιο.

Περίπου το 10% αυτής της ενέργειας, δηλαδή 450 EJ ισοδυναμούν σχεδόν με το σύνολο της παγκόσμιας ζήτησης σε πρωτογενή ενέργεια. Το 2050 το αντίστοιχο νούμερο υπολογίζεται να αυξηθεί στα 830 EJ, σύμφωνα με το μέσο όρο των αποτελεσμάτων των μελετών που ασχολούνται με τα διάφορα σενάρια εξέλιξης της παγκόσμιας ανάγκης για ενέργεια. Ακόμα όμως και αν επαληθευθεί το δυσμενέστερο σενάριο που αφορά στην αύξηση της παγκόσμιας ζήτησης για ενέργεια στα 1050 EJ, τα 1400 EJ που είναι ο μέσος όρος των προβλέψεων για την παγκόσμια δυναμικότητα σε παραγωγή βιοενέργειας το ίδιο έτος, επαρκεί για να καλύψει αυτή τη ζήτηση.

Οι μελλοντικές δυνατότητες της ενέργειας από βιομάζα εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη διαθεσιμότητα σε γη. Σήμερα το μέγεθος της έκτασης που χρησιμοποιείται για την καλλιέργεια ενεργειακών φυτών αποτελεί μόλις το 0,19% της συνολικής έκτασης του πλανήτη ή αλλιώς περίπου το 1,5% της συνολικής έκτασης που χρησιμοποιείται για καλλιέργειες παγκοσμίως. Οι λύσεις για την αύξηση της παραγόμενης ενέργειας από βιομάζα είναι πολλές και εξετάζονται πολλές εναλλακτικές μεταξύ αυτών και η εκμετάλλευση της βιοενέργειας που μπορεί να παραχθεί από φύκια, ανεβάζοντας ακόμα περισσότερο την πρόβλεψη των δυνατοτήτων της παγκόσμιας παραγωγής βιομάζας.

2.4 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ:

1. Η βιομάζα αποτελεί ανεξάντλητη πηγή ενέργειας και δεν επιβαρύνει το περιβάλλον με CO₂.
2. Κατά την καύση της βιομάζας δεν εκλύεται διοξείδιο του θείου (SO₂) που είναι πολύ επιβλαβές για τον άνθρωπο και το περιβάλλον σε αντίθεση με ότι συμβαίνει κατά την καύση ορυκτών καυσίμων.
3. Η χρήση βιομάζας που προέρχεται από εγχώριες πηγές μειώνει την εξάρτηση από τα εισαγόμενα ορυκτά καύσιμα.
4. Παράπλευρα οφέλη όπως αύξηση απασχόλησης και οικονομικά οφέλη για τις περιοχές παραγωγής βιομάζας σε τοπικό αλλά και εθνικό επίπεδο.
5. Σε αντίθεση με τους αιολικούς, ηλιακούς και υδροηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, οι σταθμοί παραγωγής ενέργειας από βιομάζα μπορούν να λειτουργήσουν όπως οι συμβατικοί θερμοηλεκτρικοί σταθμοί ορυκτών καυσίμων, με άμεσο και προβλέψιμο τον ελεγχόμενο ρυθμό παραγωγής ενέργειας, αποφεύγοντας το πρόβλημα της αδυναμίας πρόβλεψης παραγωγής που συναντάται στις αιολικές και ηλιακές κυρίως εγκαταστάσεις.

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ:

1. Ο μεγάλος όγκος και η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία στην πρώτη ύλη της βιομάζας που δυσχεραίνει την επεξεργασία της.
2. Δυσκολίες στη μεταφορά αποθήκευση και μετατροπή σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, λόγω ανυπαρξίας υποδομών.
3. Μεγάλη χωρική διασπορά της παραγωγής στις διάφορες περιοχές, ανάλογα με το κατά τόπους είδος της παραγωγικής δραστηριότητας.
4. Κοστοβόρες εγκαταστάσεις και εξοπλισμός για τη δημιουργία δομών αξιοποίησης της βιομάζας.
5. Χαμηλή ενεργειακή απόδοση σε σχέση με τις συμβατικές μορφές καυσίμων παραγωγής ενέργειας.
6. Ανάγκη για δέσμευση μεγάλων εκτάσεων γης με μοναδικό σκοπό την παραγωγή βιομάζας.
7. Σχετικά υψηλό τελικό κόστος παραγωγής ενέργειας.

2.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ**ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΚΑΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ**

Αν και η διαδικασία καύσης της βιομάζας ανήκει στην οικογένεια των θερμοχημικών διαδικασιών παρουσιάζεται ξεχωριστά, διότι αποτελεί την παλαιότερη και πιο διαδεδομένη βιομηχανοποιημένη μέθοδο μετατροπής της βιομάζας σε πηγή ενέργειας. Οι εμπορικές εφαρμογές είναι πάρα πολλές, δεδομένου του εύρους ισχύος και του είδους της βιομάζας καθώς και του γεγονότος ότι η συγκεκριμένη τεχνολογία εφαρμόζεται από την αρχή της βιομηχανικής επανάστασης. Το βασικότερο μειονέκτημα του συγκεκριμένου τρόπου αξιοποίησης της βιομάζας είναι η χαμηλή ενεργειακή απόδοση της διαδικασίας. Στην Εικόνα 2-4 παρατίθενται συνοπτικά οι κύριες διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή της βιομάζας σε εκμεταλλεύσιμη μορφή για την παραγωγή ενέργειας. Στη συνέχεια παρουσιάζονται περιληπτικά οι σημαντικότερες από αυτές τις διεργασίες.

ΣΥΜΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

Η συμπαραγωγή ενέργειας και θερμότητας είναι μία εναλλακτική προσέγγιση στην αξιοποίηση της βιομάζας, που έχει οδηγήσει στην σημαντική αύξηση της χρήσης της ως πηγή ενέργειας. Στις πιο διαδεδομένες εφαρμογές, η βιομάζα χρησιμοποιείται με σκοπό την καύση της σε θερμοηλεκτρικές μονάδες παραγωγής ενέργειας σχεδιασμένες για τη χρήση άνθρακα. Μέσω της διαδικασίας της αεριοποίησης της, η βιομάζα είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ενέργειας και από εργοστάσια σχεδιασμένα να λειτουργούν με φυσικό αέριο. Τα οφέλη που μπορούν να προκύψουν από τη διαδικασία της συμπαραγωγής είναι το χαμηλότερο λειτουργικό κόστος καθώς και η μείωση των εκλύσεων βλαβερών αερίων. Η συμπαραγωγή ενέργειας από βιομάζα είναι ένας οικονομικά βιώσιμος τρόπος για να αυξηθεί άμεσα η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα δεδομένου ότι οι τροποποιήσεις στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις που απαιτούνται είναι μικρές.

Μία άλλη σχετικά απλή εφαρμογή που προτιμάται τα τελευταία χρόνια είναι η εξ' ολοκλήρου μετατροπή μονάδων καύσης άνθρακα σε μονάδες που χρησιμοποιούν αποκλειστικά βιομάζα για την καύση και την παραγωγή ενέργειας.

Η ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας και θερμότητας είναι μία ακόμα επιλογή που έχει ήδη οδηγήσει στην αύξηση της χρήσης της βιομάζας ως καύσιμο. Κατά την παραγωγή ενέργειας, η θερμική ενέργεια που παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη θέρμανση (τηλεθέρμανση) οικισμών ή ακόμα και πόλεων, ανάλογα με την ισχύ και τις δυνατότητες της εγκατάστασης. Η απόδοση τέτοιων εγκαταστάσεων είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή των συμβατικών μονάδων παραγωγής ενέργειας, λόγω του ότι η θερμική ενέργεια που χρησιμοποιείται στις συμβατικές εγκαταστάσεις, απλά εκλύεται στην ατμόσφαιρα, ενώ στις μονάδες συμπαραγωγής δεν χάνεται, αλλά χρησιμοποιείται για άλλες χρήσεις που σε διαφορετική περίπτωση θα απαιτούσαν την επιπλέον χρήση ενεργειακών πόρων.

2.5.1 ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

ΠΥΡΟΛΥΣΗ: Η πυρόλυση είναι μία μέθοδος που εκμεταλλεύεται τις υψηλές θερμοκρασίες (μεγαλύτερες των 200 °C), απουσία αέρα (οξειδωτικού μέσου), για να προκαλέσει τη θερμική αποδόμηση της βιομάζας [21]. Αποτελεί μία από τις πιο καινοτόμες μεθόδους για την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας στο μέλλον. Το τελικό προϊόν της διαδικασίας της πυρόλυσης είναι ένα μίγμα στερεών (κάρβουνο), υγρών (οξυγονωμένα έλαια) και αερίων (μεθάνιο, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα), σε αναλογίες που καθορίζονται από τις εκάστοτε συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση, ποσότητα οξυγόνου, το είδος της πρώτης ύλης, οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται κ.α.).

ΤΑΧΕΙΑ ΠΥΡΟΛΥΣΗ: Κατά τη διαδικασία της ταχείας πυρόλυσης πραγματοποιείται θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες (450-500 °C) υπό πίεση και απουσία αέρα (συνεπώς και οξυγόνου) ενώ ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται υπολείμματα ξυλείας (ροκανίδια, πριονίδια, φλοιοί δένδρων) καθώς και γεωργικά υπολείμματα. Στην περιοχή της αντιδράσεως επιτυγχάνεται υψηλός ρυθμός μεταφοράς θερμότητας προς τα σωματίδια της βιομάζας, τα οποία σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα περνάνε σε αέρια κατάσταση.

Τα προϊόντα που λαμβάνονται από αυτή τη διαδικασία είναι το βιοέλαιο (bio-oil) ή αλλιώς έλαιο πυρόλυσης (pyrolysis oil) το οποίο αποτελείται από οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, εστέρες, κετόνες, σάκχαρα και φαινόλες, κάρβουνο (15-25%), ενώ τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης αποτελούνται από μίγματα H_2 , CH_4 , CO , CO_2 και μίγματα ελαφρών υδρογονανθράκων (10-20%). Η απόδοση της μεθόδου και η ποιότητα του βιοελαίου που παράγεται, εξαρτάται από τη σύνθεση των πρώτων υλών, τη διάταξη που χρησιμοποιείται και τις συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, ενώ συνήθως σε έλαιο πυρόλυσης μετατρέπεται περίπου το 50-80% της κατά βάρος τροφοδοτούμενης ποσότητας αποξηραμένης βιομάζας.

Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου ταχείας πυρόλυσης είναι η δυνατότητά της να μετατρέπει οποιαδήποτε προβληματική στη διαχείριση ποσότητα βιομάζας, η οποία μπορεί να έχει διαφορετική προέλευση, σε ένα καθαρό και ομοιογενές υγρό καύσιμο [22]. Επίσης η ενεργειακή πυκνότητα που αποδίδει το βιοέλαιο είναι έως και πέντε φορές μεγαλύτερη από αυτή της αρχικής βιομάζας. Τέλος, στη μορφή που αποδίδεται, είναι απλούστερη η συλλογή και μεταφορά των ποσοτήτων ανάμεσα στις περιοχές παραγωγής και τις περιοχές της χρήσης της βιομάζας. Το βιοέλαιο χρησιμοποιείται είτε ως απευθείας καύσιμο

(ενέργεια, θέρμανση), είτε για την παραγωγή χημικών προϊόντων. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου της ταχείας πυρόλυσης έχουν οδηγήσει σε μεγάλη αύξηση των ερευνητικών προσπαθειών και είναι ήδη έτοιμες οι πρώτες εμπορικές εφαρμογές.

ΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ: Η ανθρακοποίηση της βιομάζας είναι η απλή διαδικασία της θέρμανσης του ξύλου για την παραγωγή κάρβουνου. Οι ιδιότητες του παραγόμενου κάρβουνου εξαρτώνται από την υγρασία του ξύλου, το είδος του ξύλου και τη θερμοκρασία ανθρακοποίησης.

ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ: Η αεριοποίηση της βιομάζας είναι μία ενδόθερμη θερμική διεργασία κατά την οποία η βιομάζα που βρίσκεται σε στερεή μορφή, μετατρέπεται σε αέριο καύσιμο. Το καύσιμο προϊόν της διεργασίας της αεριοποίησης ονομάζεται αέριο σύνθεσης (syngas). Μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα (CO , CO_2), υδρογόνο (H_2), μεθάνιο (CH_4), υδρατμοί (H_2O), ίχνη υδρογονανθράκων (C_2H_6 , C_2H_4 κ.α.) και άζωτο (N_2) είναι οι βασικότερες ενώσεις που αποτελούν το μίγμα του αερίου σύνθεσης. Πέραν των παραπάνω ενώσεων στο προϊόν εμφανίζονται και διάφορα άλλα παράγωγα, τα κυριότερα από τα οποία είναι σωματίδια πίσσας, τέφρα, αμμωνία, οξέα και σύνθετοι υδρογονάνθρακες. Οι εφαρμογές που χρησιμοποιούνται για την αεριοποίηση της βιομάζας είναι πολλές. Οι σημαντικότερες από αυτές είναι τα Συστήματα Σταθερής Κλίνης, τα Συστήματα Ρευστοποιημένης Κλίνης (fluidized bed) και τέλος τα Συστήματα Εξαναγκασμένης Ροής (entrained flow). Η αεριοποίηση της βιομάζας είναι μία πολύπλοκη διαδικασία με λίγες εμπορικές εφαρμογές σε σχέση με τη συνηθέστερη μέθοδο της απλής καύσης της βιομάζας αλλά και της πολύ διαδεδομένης μεθόδου της πυρόλυσης. Το κυριότερο όμως όφελος της μεγάλης της ενεργειακής απόδοσης ανά μονάδα όγκου που επιτυγχάνεται κατά την αεριοποίηση, θα οδηγήσει αναπόφευκτα στην περαιτέρω εξέλιξη και χρήση της συγκεκριμένης τεχνολογίας στο μέλλον. Στον πίνακα 2-2 παρατίθενται τα βασικά χαρακτηριστικά των διαδικασιών θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας.

Πίνακας 2-2: Τα χαρακτηριστικά των τριών κύριων διεργασιών θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας [22].

<u>Διεργασία Μετατροπής</u>	<u>Παροχή Οξυγόνου</u>	<u>Θερμοκρασιακό Εύρος ($^{\circ}\text{C}$)</u>	<u>Σημαντικότερα Προϊόντα</u>
Αεριοποίηση	Μικρότερη από την απαιτούμενη στοιχειομετρική ποσότητα	800-1200	Θερμότητα, αέριο σύνθεσης, εξανθράκωμα
Καύση	Σε περίσσεια	800-1200	Θερμότητα
Πυρόλυση	Πλήρης απουσία	300-600	Θερμότητα, βιοέλαιο, εξανθράκωμα

ΥΓΡΟΠΟΙΗΣΗ: Μέσω της διαδικασίας της Άμεσης Υδροθερμικής Υγροποίησης (hydrothermal liquefaction) της βιομάζας, παράγεται ένα ελαιώδες υγρό. Η διαδικασία της υγροποίησης στην ουσία είναι η διαδικασία κατά την οποία η βιομάζα σε στερεά μορφή μετατρέπεται σε υγρό καύσιμο. Κατά τη διαδικασία αυτή η βιομάζα έρχεται σε επαφή με νερό σε θερμοκρασίες από $250\text{-}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ και πίεση $12\text{-}20\text{ MPa}$ ώστε το νερό να παραμένει σε

υγρή μορφή. Από αυτή τη διαδικασία παράγεται ως κύριο προϊόν ένα ελαιώδες οργανικό υγρό με μειωμένο ποσοστό οξυγόνου. Το έλαιο αυτό έχει μέση θερμαντική αξία 8600 kcal/kg και η απόδοση της διαδικασίας μπορεί να φτάσει το 50% [23].

2.5.2 ΒΙΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

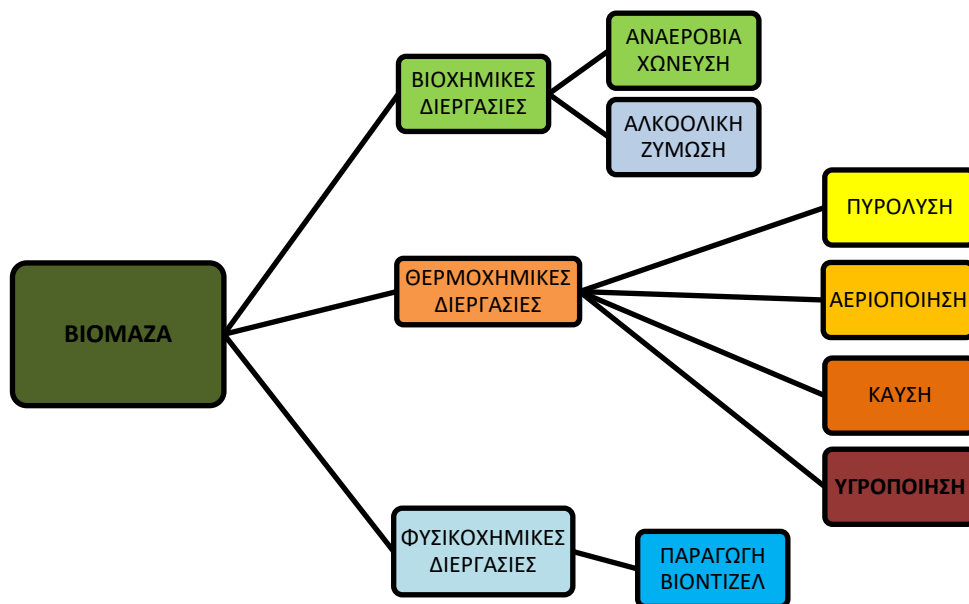
ΑΛΚΟΟΛΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ: Η αλκοολική ζύμωση είναι η διαδικασία κατά την οποία είναι εφικτή η παραγωγή της βιοαιθανόλης. Τα στάδια της διαδικασίας είναι δύο. Αρχικά η βιομάζα που προορίζεται για την παραγωγή αιθανόλης θάβεται ώστε να μετατραπούν τα ένζυμα σε σάκχαρα. Στη συνέχεια τα σάκχαρα αυτά μετατρέπονται σε αιθανόλη. Η παραγωγή βιοαιθανόλης μέσω της αλκοολικής ζύμωσης χρησιμοποιεί συνήθως τα αγροτικά και δασικά προϊόντα και υποπροϊόντα από φυτείες ζαχαρότευτλων, καλαμποκιού, σιταριού και άλλων συναφών φυτών που σε άλλη περίπτωση θα έμεναν ανεκμετάλλευτα. Η χρήση της παραγόμενης βιοαιθανόλης γίνεται κυρίως σε MEK σαν πρόσθετο απλής βενζίνης σε αναλογία περίπου 8 προς 2 υπέρ της βενζίνης. Για τη χρήση 100% βιοαιθανόλης σε MEK απαιτούνται τροποποιήσεις στους κινητήρες αυτούς. Τα απόβλητα της διαδικασίας της αλκοολικής ζύμωσης όμως είναι δύσκολα στην επεξεργασία και εμφανίζουν υψηλό ρυπαντικό φορτίο.

ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ: Κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης πραγματοποιείται η μετατροπή της βιομάζας σε βιοαέριο. Η διαδικασία της μετατροπής βασίζεται στην μοριακή αποδόμηση των σύνθετων οργανικών μορίων προς απλούστερα μόρια. Η αναερόβια χώνευση πραγματοποιείται σε τρεις φάσεις: τη φάση της υδρόλυσης, την όξινη φάση και τέλος τη φάση της μεθανοποίησης. Στη φάση της υδρόλυσης, τα σύνθετα οργανικά μόρια διαμελίζονται σε απλούστερα. Κατά τη διάρκεια της όξινης φάσης, οι διάφοροι μικροοργανισμοί διασπούν τα λίπη, τους υδατάνθρακες και τις πρωτεΐνες σε οξέα, ενώ κατά τη φάση της μεθανοποίησης οι αλκοόλες και τα οργανικά οξέα παράγουν τελικά το μεθάνιο. Το βιοαέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (CH_4), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) μαζί με υδρατμούς (H_2O) και οργανικές ενώσεις σε μικρές ποσότητες (2-7%). Η μεγάλη αναλογία του μεθανίου (40-70%) στο βιοαέριο το καθιστά κατάλληλο ώστε να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας (ηλεκτρικής και θερμικής). Η απόδοση του βιοαερίου ως καύσιμο παραγωγής ενέργειας εξαρτάται από την περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο. Όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση του μεθανίου, τόσο μεγαλύτερη και η απόδοση στις MEK που τροφοδοτούνται με βιοαέριο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ (ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ). Η πιο κοινή μέθοδος παραγωγής του βιοντίζελ, είναι η αντίδραση της μετεστεροποίησης τριγλυκεριδίων [24]. Τα τριγλυκερίδια αποτελούν το βασικό συστατικό των φυτικών ελαίων και των ζωικών λιπών. Η μετεστεροποίηση που ονομάζεται και αλκοόλυση είναι η αντίδραση που πραγματοποιείται μεταξύ ενός εστέρα και μίας αλκοόλης (συνήθως της μεθανόλης) με σκοπό το σχηματισμό ενός νέου εστέρα και μίας νέας αλκοόλης. Η αντίδραση θυμίζει τη διαδικασία της υδρόλυσης, με τη διαφορά ότι η χρησιμότητα του νερού αντικαθίσταται από την εκάστοτε αλκοόλη.

Για την παραγωγή του βιοντίζελ οι πιο κατάλληλες αλκοόλες για την αντίδραση είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η προπανόλη και η βουτανόλη. Η μεθανόλη χρησιμοποιείται

συνηθέστερα λόγω του χαμηλού κόστους αλλά και των χημικών πλεονεκτημάτων που διαθέτει.



Εικόνα 2-4: Διαγραμματική απεικόνιση των διεργασιών μετατροπής της βιομάζας με σκοπό την παραγωγή ενέργειας.

2.6 Η ΒΙΟΜΑΖΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Η εκμετάλλευση της παραγόμενης βιομάζας στην Ελλάδα δεν είναι συστηματική ούτε οργανωμένη σε βαθμό άξιο αναφοράς ακόμα και σήμερα. Η συνεισφορά της βιομάζας στην παραγωγή ενέργειας γίνεται κυρίως με τη μορφή της καύσης ξυλείας για την θέρμανση κατοικιών και μικρών βιοτεχνικών μονάδων. Η καύση ξυλείας ήταν σε μεγάλο βαθμό ο λόγος που η βιομάζα αποτέλεσε την κυριότερη μορφή ΑΠΕ, για μεγάλο χρονικό διάστημα στο ενεργειακό μίγμα της χώρας. Παρόλα αυτά, σε ΧΥΤΑ και εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού, λειτουργούν κάποιες μονάδες παραγωγής βιοαερίου, μέσω της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης των αποβλήτων. Η Ελλάδα έχει δεσμευτεί να έχει εγκατεστημένη ισχύ ηλεκτροπαραγωγής προερχόμενη από βιομάζα ίση με 350 MW μέχρι το 2020 [25].

2.6.1 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ

Στην Ελλάδα τα διαθέσιμα γεωργικά και δασικά υπολείμματα κάθε έτους ισοδυναμούν ενεργειακά με 3-4 εκατ. ισοδύναμους τόνους πετρελαίου περίπου. Η δυναμικότητα των ενεργειακών καλλιεργειών έχει πολύ μεγάλα περιθώρια ανάπτυξης και προβλέπεται ότι θα μπορούσε υπό συνθήκες να ξεπεράσει αυτό των γεωργικών υπολειμμάτων. Το ποσό αυτό αντιστοιχεί στο 30-40% της ποσότητας πετρελαίου που καταναλώνεται στη χώρα ετησίως, συνυπολογίζοντας ότι ένας τόνος πρωτογενούς βιομάζας ισοδυναμεί με 0,4 τόνους πετρελαίου.

Στην παρούσα κατάσταση πάντως, η συνεισφορά της βιομάζας στο ενεργειακό μείγμα της χώρας είναι μόλις 3%. Το σύνολο της άμεσα διαθέσιμης βιομάζας στην Ελλάδα υπολογίζεται σε 7.500.000 τόνους υπολειμμάτων από γεωργικές δραστηριότητες (σιτηρά, αραβόσιτος, βαμβάκι, καπνός, πυρηνόξυλο, ηλίανθος, κληματίδες κ.α.), καθώς και 2.700.000 τόνους δασικών υπολειμμάτων από τον κλάδο της υλοτομίας (φλοιοί, κλαδιά κ.α.).



Εικόνα 2-5: Μονάδα καύσης βιομάζας.

Οι προοπτικές αξιοποίησης της βιομάζας στη χώρα μας, είναι εξαιρετικά θετικές, καθώς υπάρχουν πολύ μεγάλες ποσότητες βιομάζας που δεν αξιοποιούνται αυτή τη στιγμή, ενώ είναι άμεσα διαθέσιμες για εκμετάλλευση. Παράλληλα, η ενέργεια που μπορεί να παραχθεί είναι, σε πολλές περιπτώσεις, οικονομικά ανταγωνιστική αυτής που παράγεται από τις συμβατικές πηγές ενέργειας. Στην Εικόνα 2-6 παρουσιάζεται ανά περιοχή η δυναμικότητα παραγωγής βιομάζας κατά έτος στην Ελλάδα.

2.6.2 ΠΗΓΕΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ

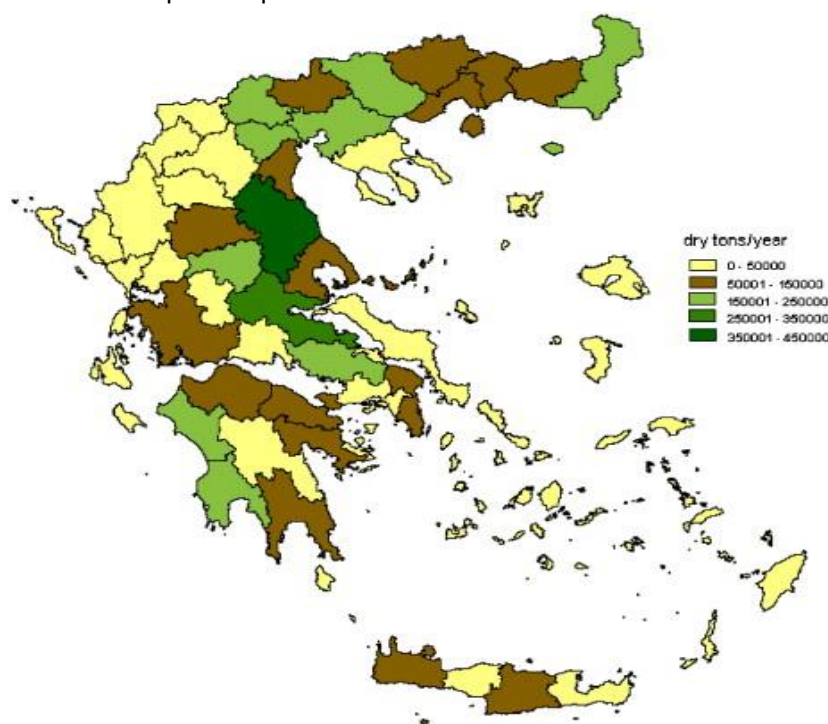
Η βιομάζα και ιδιαίτερα η βιομάζα που προέρχεται από τα γεωργικά υπολείμματα μπορεί να αποτελέσει όπως προαναφέρθηκε, μία πολύ σημαντική πρώτη ύλη για την κάλυψη ενός μεγάλου μέρους των ενεργειακών αναγκών της χώρας, με πολλά θετικά αποτελέσματα όπως την χαμηλότερη ενεργειακή εξάρτηση, την ενίσχυση της αυτοδύναμης παραγωγής καθώς και την στήριξη της κατά τόπους οικονομικής δραστηριότητας.

Σήμερα μόνο ένα μικρό μέρος του ενεργειακού δυναμικού των γεωργικών απορριμμάτων αξιοποιείται μέσω της καύσης. Οι κυριότερες πηγές της βιομάζας που παράγεται στην Ελλάδα και μπορεί να αξιοποιηθεί σε τοπικό επίπεδο, αναφέρονται αναλυτικά στη συνέχεια, ενώ εκτός από τις κυριότερες που θα αναφερθούν αναλυτικότερα, άλλες πηγές βιομάζας είναι το άχυρο, τα κλαδιά των δένδρων, οι φλοιοί ξηρών καρπών, οι πυρήνες ροδάκινων (κονσερβοποιία), πριονίδια κ.α. Στον πίνακα 2-3 παρουσιάζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά της βιομάζας που παράγεται στην Ελλάδα ανά προέλευση.

ΒΙΟΜΑΖΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΒΑΜΒΑΚΙΟΥ: Στη χώρα μας καλλιεργούνται περίπου 4.000.000 στρέμματα που αποδίδουν 1.200.000 τόνους βαμβάκι. Μετά την επεξεργασία του βαμβακιού, παράγονται τουλάχιστον 120.000 τόνοι απορρίμματος στα εκκοκκιστήρια βάμβακος, που ισοδυναμούν με την ενέργεια από 42.000 τόνους πετρελαίου. Το βάρος της βιομάζας που παραμένει στα χωράφια μετά την συλλογή του βαμβακιού (στελέχη βαμβακιού) είναι 350 kg ανά στρέμμα με θερμογόνο ισχύ 3400 kcal/kg. Η συνολική βιομάζα που μπορεί να συλλεχθεί από τα στελέχη του βαμβακιού είναι 1.400.000 τόνοι που ισοδυναμούν με 408.000 τόνους πετρελαίου.

ΒΙΟΜΑΖΑ ΑΠΟ ΚΑΛΑΜΠΟΚΙ: Στην Ελλάδα καλλιεργούνται περίπου 2.000.000 στρέμματα με καλαμπόκι ενώ η δυναμικότητα βιομάζας της καλλιέργειας καλαμποκιού κάθε χρόνο ανέρχεται σε 1200 έως 1500 kg ανά στρέμμα. Συνολικά παράγονται περίπου 2.400.000 τόνοι ξηρής βιομάζας από τα υπολείμματα της καλαμποκαλλιέργειας, δηλαδή 800.000 τόνοι ισοδύναμου πετρελαίου.

ΒΙΟΜΑΖΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΡΥΖΙΟΥ: Στην Ελλάδα καλλιεργούνται περίπου 250.000 στρέμματα ρύζι τα οποία αποδίδουν 700 kg βιομάζας ανά στρέμμα. Συνολικά από την καλλιέργεια ρυζιού προέρχονται 175.000 τόνοι βιομάζας. Επιπλέον κατά την επεξεργασία του ρυζιού παράγονται 35.000 τόνοι απορριμμάτων (φλοιός), δηλαδή 10.000 τόνοι ισοδύναμου πετρελαίου.



Εικόνα 2-6: Η κατανομή των γεωργικών υπολειμμάτων βιομάζας ανά την ελληνική επικράτεια [26].

2.6.3 ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ

ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΑ ΕΚΚΟΚΙΣΤΗΡΙΟΥ ΒΑΜΒΑΚΟΣ: Από τους 120.000 τόνους απορριμμάτων που παράγονται στα εκκοκιστήρια βάμβακος αξιοποιούνται σήμερα μόνο οι 35.000 τόνοι για ενεργειακούς σκοπούς.

ΣΤΕΛΕΧΗ ΒΑΜΒΑΚΟΣ: Στην παρούσα κατάσταση τα στελέχη από το βαμβάκι παραμένουν στα χωράφια και οι περισσότεροι παραγωγοί τα θρυμματίζουν διασκορπίζοντας την βιομάζα. Η παραμονή των στελεχών μέσα στο χωράφι είτε ολόκληρα, είτε θρυμματισμένα δημιουργεί εστίες παθογόνων οργανισμών (ειδικότερα του ροζ σκουληκιού) που προκαλούν προβλήματα στην ανάπτυξη της νέας φυτείας. Συνέπεια αυτού του γεγονότος είναι η κατανάλωση και χρήση μεγαλύτερων ποσοτήτων φυτοφαρμάκων για την καταπολέμηση των ασθενειών με προφανή περιβαλλοντική επίπτωση.

ΠΑΡΑΠΡΟΙΟΝΤΑ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ: Αναφορικά με τα παραπροϊόντα των ελαιοτριβείων πολύ λίγες προσπάθειες συλλογής και ενεργειακής αξιοποίησης έχουν πραγματοποιηθεί. Οι τελευταίες αφορούν κυρίως στην καύση του ελαιοπυρήνα για την κάλυψη μέρους των αναγκών της εγκατάστασης.

ΒΙΟΜΑΖΑ ΑΠΟ ΚΑΛΑΜΠΟΚΙ: Καμία προσπάθεια συλλογής και αξιοποίησης δεν εφαρμόζεται σήμερα σε συστηματικό βαθμό, ενώ αντιθέτως τα υπολείμματα καταστρέφονται από τους αγρότες μέσω καύσης. Επίσης η βιομάζα από καλαμπόκι είναι ακατάλληλη για χρήση ως ζωοτροφή.

ΒΙΟΜΑΖΑ ΑΠΟ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΡΥΖΙΟΥ: Αξιοποιείται μερικώς στους ορυζόμυλους για την κάλυψη των ενεργειακών τους αναγκών. Επίσης η τέφρα που προέρχεται από την επεξεργασία του ρυζιού έχει υψηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 (διοξείδιο του πυριτίου) και πωλείται σε υψηλή τιμή σε Ευρωπαϊκές χώρες.

ΑΧΥΡΟ: Το άχυρο χρησιμοποιείται μερικώς ως ζωοτροφή καθώς και για άλλες γεωργικές και βιομηχανικές χρήσεις, παρόλα αυτά μεγάλη ποσότητα παραμένει στους αγρούς η οποία καίγεται και χάνεται ανεκμετάλλευτη.

ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΑΠΟ ΚΛΑΔΕΜΑ ΔΕΝΤΡΩΝ: Συνήθως καίγονται επί τόπου στους αγρούς από τους παραγωγούς και πολύ μικρές ποσότητες χρησιμοποιούνται μέσω καύσης για θέρμανση.

ΠΥΡΗΝΑΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΡΟΔΑΚΙΝΟΥ: Χρησιμοποιείται σε ικανοποιητικό βαθμό από μικρούς παραγωγούς σε θερμοκήπια για παραγωγή θερμότητας.

ΠΡΙΟΝΙΔΙ: Στις μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις καίγεται για την κάλυψη των ενεργειακών τους αναγκών. Σε μικρότερα εργοστάσια ή βιοτεχνίες θεωρείται απόρριμμα και ελάχιστες ποσότητες χρησιμοποιούνται για θέρμανση.

Πίνακας 2-3: Χαρακτηριστικά της βιομάζας του Ελληνικού χώρου [27].

<u>Καύσιμο</u>	<u>Υγρασία</u>	<u>Θερμονόμος Ισχύς</u> (kcal/kg)	<u>Τέφρα</u>
Υγρό Ξύλο	37%	2500	0-1,5%
Ξηρό Ξύλο	15%	3700	0-1,5%
Χαρτί	6%	3500	6%
Φλοιός Βάμβακος	9%	3300	12%
Φλοιός Ξηρών Καρπών	11%-25%	3200-4400	1-4%
Άχυρο	8%	3400	2%
Ορυζοφλοιός	9%	2900	18-20%
Απορρίμματα Εκκοκκιστηρίου Βάμβακος	13%	3500	16%

2.7 ΤΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΤΟ ΝΗΣΙ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ

Η Κρήτη, ως μία τυπική μεσογειακή περιφέρεια, διαθέτει σχετικά υψηλό δυναμικό βιομάζας, που όμως το μεγαλύτερο μέρος της παραμένει ανεκμετάλλευτο. Σε κάποιες περιπτώσεις υπάρχει εκμετάλλευση με λανθασμένες και αντιπαραγωγικές μεθόδους. Κατά το έτος 2000 η εγκατεστημένη ισχύς ΑΠΕ στην Κρήτη ήταν 87,5 MW και από αυτά μόλις 0,359 MW προέρχονταν από βιομάζα [28].

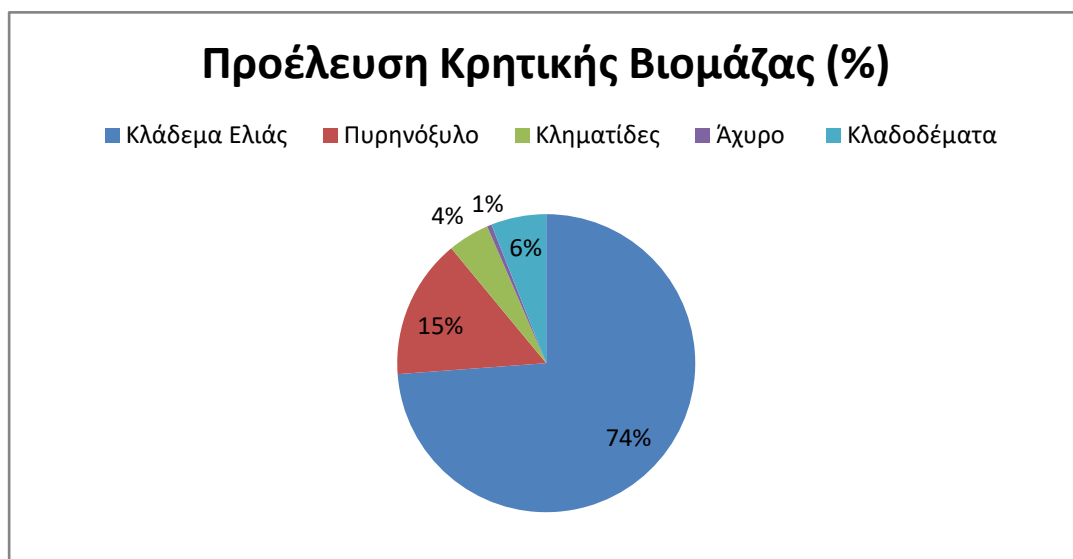
Η βιομάζα της Κρήτης έχει παρόμοια μειονεκτήματα με τη βιομάζα που συναντάται σε όλες τις υπόλοιπες περιοχές [29]. Μεγάλος όγκος βιομάζας, με μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας. Δυσκολίες στη συλλογή, μεταφορά, επεξεργασία και αποθήκευση. Είναι απαραίτητη η κατασκευή δαπανηρών εγκαταστάσεων και προμήθεια εξοπλισμού, ενώ παρατηρείται διασπορά και εποχικότητα της παραγωγής. Επίσης η αποδοτικότητα της ενεργειακής μετατροπής της κρητικής βιομάζας είναι χαμηλή ή μέτρια κατά περίπτωση. Επιπλέον δεν είναι δυνατή δέσμευση μεγάλων εκτάσεων με αποκλειστικό σκοπό την παραγωγή βιομάζας και το κόστος της τελικής παραγωγής ενέργειας σε αυτή την περίπτωση κρίνεται υψηλό.

Οι ιδιαιτερότητες της βιομάζας, επιβάλλουν, ώστε να είναι συμφέρουσα η χρήση της για την παραγωγή ενέργειας, η ενεργειακή αξιοποίηση να πραγματοποιείται σε κοντινή

απόσταση από την περιοχή από την οποία προέρχεται. Μερικές δραστηριότητες που θα ήταν ευνοϊκή η χρήση βιομάζας στην Κρήτη είναι οι ακόλουθες [29]: θέρμανση θερμοκηπίων, κτηνοτροφικών μονάδων, κάλυψη αναγκών θέρμανσης και ηλεκτρικού ρεύματος σε γεωργικές μονάδες, βιοτεχνίες και άλλες εγκαταστάσεις που βρίσκονται κοντά σε τόπους παραγωγής. Τηλεθέρμανση χωριών σε περιοχές που υπάρχει μεγάλη παραγωγή βιομάζας. Παραγωγή βιοντίζελ.

Οι κύριες πηγές βιομάζας στο νησί της Κρήτης προέρχονται από γεωργικά υποπροϊόντα, γεωργικές δραστηριότητες και από δασικά υπολείμματα. Ο μεγαλύτερος όγκος προέρχεται από την κύρια δραστηριότητα της ελαιοκαλλιέργειας και την επεξεργασία της ελιάς για την παραγωγή του ελαιολάδου. Τα προϊόντα επεξεργασίας τις ελιάς που μπορούν να αξιοποιηθούν ενεργειακά είναι ο ελαιοπυρήνας και η ξυλεία από την κλάδευση. Στην Εικόνα 2-7 παρουσιάζονται γραφικά οι πηγές προέλευσης της Κρητικής βιομάζας σε ποσοστό επί του συνόλου.

Το πυρηνόξυλο αποδίδει ανάλογα με την ποιότητα του 3500-4000 kcal/kg και χρησιμοποιείται ήδη σε πολλές εφαρμογές εντός των πυρηνελαιουργείων για την κάλυψη των ενεργειακών τους αναγκών. Τα πυρηνελαιουργεία της Κρήτης παράγουν περίπου 100.000 τόνους πυρηνόξυλο κάθε έτος, ενώ περίπου οι 43.000 τόνοι από αυτούς καταναλώνονται εντός των εγκαταστάσεων για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών. Άλλες καλλιέργειες που αποδίδουν βιομάζα σε αξιοποιήσιμη μορφή είναι η αμπελοκομία, οι καλλιέργειες εσπεριδοειδών και οι καλλιέργειες σιτηρών.



Εικόνα 2-7: Η βιομάζα της Κρήτης ανά προέλευση (%) [29].

Η μέση ετήσια παραγωγή βιομάζας στην Κρήτη, η οποία είναι ενεργειακά διαθέσιμη, δηλαδή άμεσα ενεργειακά αξιοποιήσιμη κυμαίνεται σε 240.000-360.000 τόνους. Το γεωργικό παραπροϊόν που είναι πιο προσοδοφόρο για ενεργειακή εκμετάλλευση είναι το πυρηνόξυλο, λόγω της σταθερότητας της παραγωγής, του υψηλού ενεργειακού του περιεχομένου και της ευκολίας συλλογής, μεταφοράς και αποθήκευσης [29]. Η πιθανή αξιοποίηση σε μεγάλη κλίμακα των πηγών βιομάζας της Κρήτης θα οδηγούσε σε πολλαπλά οφέλη, οικονομικά, κοινωνικά και περιβαλλοντικά για την τοπική κοινωνία. Η δημιουργία θέσεων εργασίας, το εισόδημα των παραγωγών από την πώληση των γεωργικών τους υπολειμμάτων και η μείωση των εκπομπών CO₂ είναι τα σημαντικότερα από αυτά [30].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

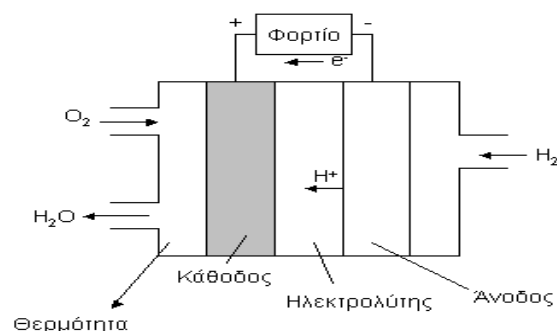
3. ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι κυψέλες καυσίμου είναι συσκευές ηλεκτροχημικής μετατροπής με τελικό σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Στο εσωτερικό των κυψελών ένα καύσιμο ενώνεται ηλεκτροχημικά με ένα οξειδωτικό χωρίς να υπεισέρχεται η διαδικασία της καύσης. Το πιο σύνηθες χημικό στοιχείο που χρησιμοποιείται ως καύσιμο στις κυψέλες καυσίμου είναι το υδρογόνο (H_2). Εκτός όμως από το υδρογόνο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμη ύλη υδρογονάνθρακες, όπως το φυσικό αέριο, αλκοόλες όπως η μεθανόλη, ή άνθρακες σε όλες τις διάφορες μορφές που απαντώνται. Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται μέσα στην κυψέλη οδηγεί στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας και άλλων προϊόντων ανάλογα με το είδος των αντιδρώντων. Όπως συμβαίνει και με τις μηχανές εσωτερικής καύσης, η συνεχόμενη εισροή του καυσίμου είναι αναγκαία για τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.

Μία κυψέλη καυσίμου αποτελείται από τρία βασικά τμήματα, την κάθοδο, την άνοδο και τον ηλεκτρολύτη. Η κάθοδος τροφοδοτείται συνεχώς με ένα οξειδωτικό, όπως ο αέρας, ενώ η άνοδος με ένα καύσιμο. Από αυτή τη διαδικασία προκύπτει μία χημική αντίδραση που αποτελείται από δύο επιμέρους ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που καλούνται ημιαντιδράσεις, ή αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου με αποτέλεσμα τη συνεχή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Στη βασική μορφή της κυψέλης καυσίμου που παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 3-1, υδρογόνο (H_2) και οξυγόνο (O_2) αντιδρούν υπό την παρουσία ηλεκτρολύτη και παράγουν νερό (H_2O), ενώ ταυτόχρονα αναπτύσσεται ηλεκτρικό δυναμικό που προκαλεί ροή ηλεκτρικού ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα της κυψέλης. Εκτός από νερό και ηλεκτρικό ρεύμα η εξώθερμη αυτή αντίδραση έχει ως αποτέλεσμα την έκλυση θερμότητας. Το υδρογόνο που απαιτείται για τη λειτουργία της κυψέλης προέρχεται από ορυκτά καύσιμα, συνηθέστερα από αναμόρφωση του φυσικού αερίου.



Εικόνα 3-1: Απλοποιημένη διάταξη τυπικής κυψέλης καυσίμου.

Η αρχή λειτουργίας μίας κυψέλης καυσίμου δε διαφέρει από αυτή των μπαταριών. Οι κυψέλες καυσίμου όπως και οι μπαταρίες είναι διατάξεις ηλεκτροχημικής μετατροπής ενέργειας. Η κύρια διαφορά τους με τις κυψέλες καυσίμου εντοπίζεται στο γεγονός ότι η μπαταρία εμπεριέχει τα αντιδρώντα στο εσωτερικό της και συνεπώς, όταν εκφορτίζεται, πρέπει να αντικατασταθεί ή να φορτιστεί εκ νέου.

Όπως οι μπαταρίες, έτσι και οι κυψέλες καυσίμου, αποτελούνται από μία άνοδο και μία κάθοδο σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Το ηλεκτρικό ρεύμα και στις δύο διατάξεις παράγεται από τη μετατροπή της χημικής ενέργειας του εκάστοτε καυσίμου. Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην άνοδο και στην κάθοδο, ενώ τα ηλεκτρόνια που παράγονται μεταφέρονται από την άνοδο στην κάθοδο μέσω εξωτερικού κυκλώματος παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Η ηλεκτρική τάση που παρατηρείται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου είναι μικρή τόσο στις κυψέλες καυσίμου όσο και στις μπαταρίες. Για το λόγο αυτό, στις περισσότερες εφαρμογές για να επιτευχθεί η επιθυμητή τάση, είναι απαραίτητη η σύνδεση πολλών στοιχείων σε σειρά δημιουργώντας μία συστοιχία.

Μέσα στη διάταξη της κυψέλης βρίσκονται τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Το υδρογόνο, αντιδρά με τον καταλύτη στην περιοχή της ανόδου και έτσι παράγονται ηλεκτρόνια και ιόντα υδρογόνου. Τα ιόντα υδρογόνου μέσω της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης μεταφέρονται στην κάθοδο, όπου αντιδρούν με το οξυγόνο παράγοντας νερό. Η συνεχής ροή ηλεκτρονίων από την άνοδο αποτελεί και το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγει η κυψέλη καυσίμου.

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό των κυψελών καυσίμου είναι οι ακόλουθες:



Η πρώτη αντίδραση (1) είναι η αντίδραση που πραγματοποιείται στο τμήμα της ανόδου της κυψέλης. Η δεύτερη (2) είναι η αντίδραση που πραγματοποιείται στο τμήμα της καθόδου, ενώ η αντίδραση (3) είναι η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό της κυψέλης καυσίμου.

Η απόδοση σε ηλεκτρική ενέργεια στις περισσότερες εφαρμογές βρίσκεται ανάμεσα στο εύρος του 40-60% όταν το χρησιμοποιούμενο καύσιμο βρίσκεται σε αέρια ή υγρή φάση, ενώ επιπλέον το 30-40% της παρεχόμενης από το εκάστοτε καύσιμο ενέργειας είναι διαθέσιμη σε μορφή θερμότητας ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας της κάθε κυψέλης [31].

Οι κυψέλες καυσίμου για την παραγωγή ενέργειας χρησιμοποιούν είτε αέρια είτε υγρά καύσιμα ενώ στις περισσότερες εφαρμογές χρησιμοποιείται το υδρογόνο (H_2) ή άλλα συνθετικά αέρια παραγόμενα με πολλές διαφορετικές διαδικασίες (αναμόρφωση φυσικού αερίου, αναμόρφωση diesel ή κηροζίνης, αεριοποίηση άνθρακα ή βιομάζας, ηλεκτρόλυση νερού κ.α.).

Η πλειοψηφία των μεθόδων που εφαρμόζονται σήμερα για την μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική βασίζεται στην εφαρμογή θερμοκρασίας ή/και πίεσης, ώστε να μετατραπεί σε πρώτο στάδιο η χημική ενέργεια σε θερμική και στη συνέχεια σε ηλεκτρική. Ο βαθμός απόδοσης αυτών των συστημάτων διέπεται από τον κύκλο Carnot. Στις κυψέλες καυσίμου αντίθετα παράγεται ενέργεια μέσω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης του καυσίμου. Η συνολική ποσότητα ενέργειας που είναι διαθέσιμη για την μετατροπή σε ηλεκτρική ενέργεια, ή αλλιώς ελεύθερη ενέργεια Gibbs, δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

όπου ΔH είναι η ενθαλπία της αντίδρασης οξείδωσης του καυσίμου, ΔS είναι ο όρος της εντροπίας της αντίδρασης και T η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται. Μόνο το μέγεθος της ενέργειας Gibbs (ΔG) είναι διαθέσιμο για μετατροπή σε ηλεκτρική ενέργεια.

Η τάση ανοιχτού κυκλώματος της κυψέλης δίνεται από τη σχέση:

$$E^0 = -\Delta G/n \times F \quad (5)$$

όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση και F η σταθερά του Faraday.

Σε γενικές γραμμές, η απόδοση μίας κυψέλης καυσίμου αυξάνεται ή μειώνεται σε σχέση με τη θερμοκρασία ανάλογα με το αν η μεταβολή της εντροπίας είναι αρνητική ή θετική. Προφανώς οι κυψέλες καυσίμου δεν αποτελούν εξαίρεση όσον αφορά τον κανόνα που δεν επιτρέπει σε κανένα σύστημα να επιδείξει πραγματικό βαθμό απόδοσης που να είναι παρόμοιος με το θεωρητικό που υπόσχεται η διαδικασία.

3.2 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΙΣ ΜΕΚ ΚΑΙ ΤΙΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΙΣ ΜΕΚ

- Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν πηγή ενέργειας φιλικότερη προς το περιβάλλον. Τα παραγόμενα προϊόντα από τη λειτουργία των κυψελών καυσίμου είναι συνήθως νερό, ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα και δεν προκαλούν καμία έκλυση επιβλαβούς αερίου αφού δεν υφίσταται καύση. Το πλέον σύνθηρες καύσιμο στις κυψέλες καυσίμου είναι το υδρογόνο. Οι διεργασίες που πρέπει να πραγματοποιηθούν για να είναι δυνατή η απόκτηση της απαιτούμενης ποσότητας υδρογόνου είναι παρόλα αυτά συνήθως επιβαρυντικές προς το περιβάλλον. Οι διεργασίες αυτές πραγματοποιούνται με τη χρησιμοποίηση ορυκτών καυσίμων, με ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού ή με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η επικρατέστερη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου σήμερα είναι η μέθοδος της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου. Ακόμα και στην περίπτωση που το υδρογόνο παράγεται με τη χρήση ορυκτών καυσίμων, η ρύπανση και οι επικίνδυνες εκλύσεις στο περιβάλλον από αυτή τη διαδικασία είναι πολύ χαμηλότερες αφού απουσιάζουν οι εκλύσεις οξειδίων του αζώτου (NO_x), οξειδίων του θείου (SO_x) και οι εκπομπές μικροσωματιδίων, οι οποίες είναι αναπόφευκτες όταν ορυκτά καύσιμα τροφοδοτούνται σε μία ΜΕΚ.
- Οι κυψέλες καυσίμου επιτυγχάνουν υψηλότερη απόδοση. Οι μηχανές εσωτερικής καύσης παράγουν μηχανική ενέργεια μέσω της μετατροπής της χημικής ενέργειας του εκάστοτε καυσίμου σε θερμική. Η μετατροπή αυτή επιτυγχάνεται συνδυάζοντας το καύσιμο με το οξυγόνο σε υψηλή θερμοκρασία παράγοντας θερμική ενέργεια που στη συνέχεια μετατρέπεται σε μηχανική. Οι πολλές μετατροπές στη μορφή της ενέργειας καθώς και οι θερμοδυναμικοί περιορισμοί που επιβάλλονται στις ΜΕΚ οδηγούν αναπόφευκτα σε μεγάλο ποσοστό απωλειών. Οι κυψέλες καυσίμου δε λειτουργούν με βάση το θερμοδυναμικό κύκλο Carnot και έτσι το αντίστοιχο ανώτατο όριο στο βαθμό απόδοσης δεν υφίσταται. Το όριο του βαθμού απόδοσης που διέπει τη λειτουργία των κυψελών καυσίμου είναι το όριο που αντιστοιχεί στο βαθμό απόδοσης της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται στο εσωτερικό της κυψέλης. Ο βαθμός απόδοσης των αντιδράσεων αυτών είναι πολύ υψηλότερος και σε ορισμένες περιπτώσεις υπερβαίνει το 100%. Επιπλέον, τα μηχανικά μέρη των κυψελών καυσίμου είναι πολύ λιγότερα και απλούστερα σε κατασκευή από τα χρησιμοποιούμενα κινούμενα μέρη στις διατάξεις των ΜΕΚ. Επιπλέον, όσο περισσότερα και πολυπλοκότερα είναι τα μηχανικά μέρη μίας θερμοδυναμικής διάταξης, τόσο μεγαλύτερες και οι συνολικές απώλειες της.
- Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν περιορισμένα επίπεδα θορύβου. Όπως αναφέρθηκε ήδη τα κινούμενα μέρη καθώς και γενικότερα τα μηχανικά μέρη στις κυψέλες καυσίμου είναι λίγα οπότε και τα παραγόμενα επίπεδα θορύβου είναι περιορισμένα.
- Οι διατάξεις των κυψελών καυσίμου είναι πιο αξιόπιστες, με εύκολη και οικονομική συντήρηση, ως απόρροια των χαρακτηριστικών που αναφέρθηκαν ήδη.

- Η λειτουργία των κυψελών καυσίμου πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες στις περισσότερες από τις εφαρμογές, αν και υπάρχουν είδη κυψελών που λειτουργούν απαραίτητα σε υψηλό θερμοκρασιακό εύρος.
- Οι κυψέλες καυσίμου είναι πιο ευαίσθητες και ανταποκρίνονται πιο άμεσα στις μεταβολές του φορτίου.
- Η παραγωγή ενέργειας από κυψέλες καυσίμου μπορεί να κατανεμηθεί πιο εύκολα κατά τόπους με τη δημιουργία αρκετών μικρών εγκαταστάσεων.

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

- Ενώ οι κυψέλες καυσίμου αποδίδουν ενέργεια όσο τροφοδοτούνται με καύσιμο, οι μπαταρίες σταματούν την παραγωγή ενέργειας μόλις αποφορτιστούν.
- Τα συστήματα κυψελών καυσίμου είναι πολύ ελαφρύτερα από τα αντίστοιχης ισχύος συστήματα μπαταριών.
- Η αξιοπιστία των κυψελών καυσίμου είναι μεγαλύτερη ενώ απαιτούν λιγότερη συντήρηση και επιδεικνύουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από αυτή των μπαταριών.

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

- Το κόστος της κατασκευής μίας κυψέλης καυσίμου παραμένει πολύ υψηλό λόγω των ιδιαίτερων πρώτων υλών και εξαρτημάτων που απαιτεί η κατασκευή τους.
- Η παραγωγή του υδρογόνου όπως επίσης η μεταφορά του και η αποθήκευσή του είναι μία πολύ περίπλοκη, δύσκολη και κοστοβόρα διαδικασία. Τα κεφάλαια που απαιτούνται για τη δημιουργία των υποδομών μεταφοράς, διανομής καθώς και παραγωγής του υδρογόνου ως το πιο σύννηθες καύσιμο, είναι πολύ υψηλά.
- Το υδρογόνο τόσο σε αέρια, όσο και σε υγρή φάση καταλαμβάνει πολύ μεγαλύτερη χωρητικότητα από την ποσότητα πετρελαίου που μπορεί να αποδώσει την αντίστοιχη ενέργεια. Αντίστοιχα δύσκολη είναι και η αποθήκευση του υδρογόνου για τους ίδιους λόγους.
- Τα συστήματα των κυψελών καυσίμου είναι κατά κανόνα πιο ογκώδη, βαρύτερα και πιο δύσκληστα από μία ΜΕΚ ικανή να παράγει την αντίστοιχη ενέργεια.

3.3 ΕΙΔΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Οι κυψέλες καυσίμου ονοματίζονται συνήθως σύμφωνα με το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν και σπανιότερα σε σχέση με το καύσιμο. Τα διαφορετικά είδη κυψελών διακρίνονται ανάλογα με την θερμοκρασία λειτουργίας (χαμηλής, μέσης, υψηλής). Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι σημαντικότεροι τύποι κυψελών καυσίμου που βρίσκονται ήδη σε εμπορική εφαρμογή ή και σε δοκιμαστικό στάδιο. Στην Εικόνα 3-8 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα βασικά χαρακτηριστικά των κυριότερων υλοποιήσεων κυψελών καυσίμου.

ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (AFC)

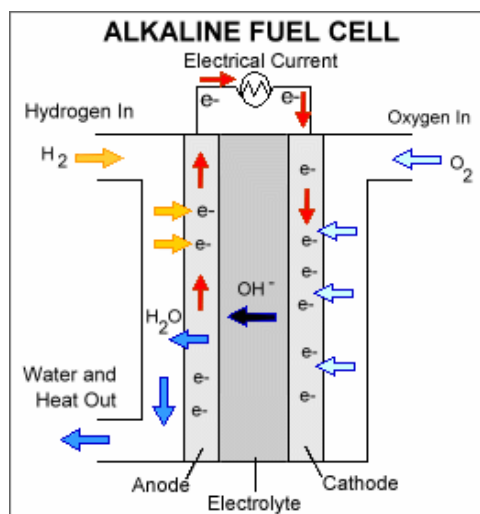
Η αλκαλική κυψέλη καυσίμου (alkaline fuel cell) αποτελεί ένα από τα πιο εξελιγμένα τεχνολογικά είδη κυψελών, όπως επίσης και μία από τις πρώτες εφαρμογές. Αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1960 και χρησιμοποιήθηκε στη διαστημική τεχνολογία από τη NASA ως πηγή ενέργειας και ζεστού νερού για τις διαστημικές αποστολές (25). Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH), από το οποίο προέρχεται και η ονομασία της, ενώ ως καταλύτης στην άνοδο και την κάθοδο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα μετάλλων, που στις περισσότερες εφαρμογές πρόκειται για ηλεκτρόδια από ευγενή μέταλλα. Ως καύσιμο μπορούν να χρησιμοποιηθούν καθαρό υδρογόνο, η αμμωνία υπό μορφή των προϊόντων διάσπασής της, δηλαδή άζωτο 25% και υδρογόνο 75%. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι συνήθως 60-80 °C. Η απόδοση της κυψέλης αγγίζει το 60-70%, ενώ η πυκνότητα ισχύος που καταγράφεται είναι μεταξύ 0,1-0,3 W/cm². Ο χρόνος ζωής της κυψέλης υπερβαίνει τις 10.000 ώρες λειτουργίας. Η σχηματική απεικόνιση της AFC κυψέλης παρουσιάζεται στην Εικόνα 3-2. Στην αλκαλική κυψέλη, τα ιόντα υδροξυλίου είναι κινούμενα και ελεύθερα. Στην άνοδο αντιδρούν με το υδρογόνο, απελευθερώνοντας ενέργεια και ηλεκτρόνια, παράγοντας παράλληλα νερό σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Στη κάθοδο, το οξυγόνο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από το ηλεκτρόδιο και το νερό του ηλεκτρολύτη, σχηματίζοντας καινούρια ιόντα υδροξυλίου.



Η αντίδραση (6) αφορά την άνοδο ενώ η αντίδραση (7) την κάθοδο της αλκαλικής κυψέλης. Για να επαναλαμβάνονται αυτές οι αντιδράσεις συνεχώς, θα πρέπει τα ιόντα να έχουν τη δυνατότητα να περάσουν διαμέσου του ηλεκτρολύτη, ενώ θα πρέπει να υπάρχει ένα εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα ώστε τα ηλεκτρόνια να μπορούν να μεταφερθούν από την άνοδο στη κάθοδο.



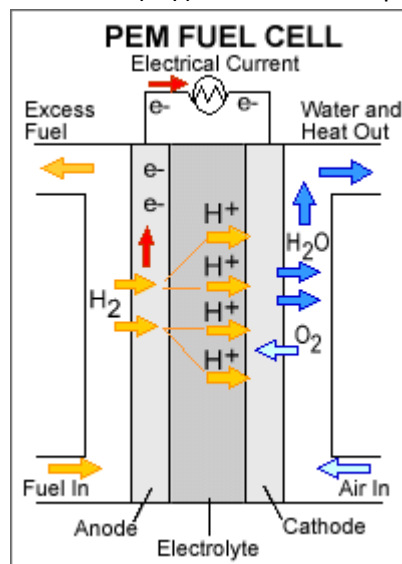
Εικόνα 3-2: Τυπική μορφή της αλκαλικής κυψέλης καυσίμου (AFC, Alkaline Fuel Cell) [32].

ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

Οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (proton exchange membrane fuel cell), γνωστές επίσης με την ονομασία κυψέλες πολυμερισμένης μεμβράνης, είναι μια από τις πλέον διαδεδομένες μορφές κυψελών καυσίμου, ιδιαίτερα σε κινητές εφαρμογές. Χαρακτηριστικά των κυψελών αυτού του είδους είναι η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας, οι χαμηλές πιέσεις λειτουργίας και ο μικρός χρόνος εκκίνησης (startup time) που απαιτείται πριν τη χρήση της, το χαμηλό βάρος και η υψηλή πυκνότητα ισχύος.

Η πολυμερής μεμβράνη αποτελεί τον ηλεκτρολύτη της κυψέλης και βρίσκεται μεταξύ των δύο πορωδών ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου. Κατασκευάζεται από το προϊόν Nafion (σουλφονωμένο πολυτετραφθοραιθυλαίνιο) σε διάφορα πάχη (25,4-254 μm) και έχει όψη χαρτιού περιτυλίγματος. Ο καταλύτης της PEM κυψέλης προέρχεται συνήθως από λευκόχρυσο (Pt). Επειδή η τάση κάθε κυψέλης είναι χαμηλή (0,7 V), συνήθως κατασκευάζονται διατάξεις με συστοιχία κυψελών, ώστε να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Στην Εικόνα 3-3 παρουσιάζεται σχηματικά η συνήθης δομή μίας PEM κυψέλης.

Η θερμοκρασία λειτουργίας ανέρχεται σε 60-80 °C, ενώ η απόδοση φτάνει στο 40-50%. Η πυκνότητα ισχύος κυμαίνεται ανάμεσα στο 0,2-0,7 W/cm². Ο χρόνος ζωής τους χωρίς πτώση απόδοσης αγγίζει τις 40.000 ώρες λειτουργίας. Λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας απαιτούν τη χρήση ακριβών ευγενών μετάλλων ως καταλύτες καθώς και υδρογόνο υψηλής καθαρότητας επηρεάζοντας το κόστος. Η έρευνα στρέφεται προς την κατεύθυνση της αύξησης της θερμοκρασίας λειτουργίας με χρήση διαφορετικών υλικών για την κατασκευή της μεμβράνης, με σκοπό την εξάλειψη των αρνητικών χαρακτηριστικών και τη μείωση του κόστους της ώστε να είναι προσιτές για ευρεία χρήση.



Εικόνα 3-3: Τυπική δομή της κυψέλης καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell) [33].

Στην περιοχή της ανόδου το εισερχόμενο υδρογόνο υπό την επίδραση του καταλύτη οξειδώνεται και διασπάται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Το μεταφερόμενο ιόν, που στην περίπτωση της κυψέλης καυσίμου PEMFC είναι το κατιόν H^+ , μεταφέρεται από

την άνοδο στην κάθοδο, διασχίζοντας τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος είναι αγωγίμος μόνο για πρωτόνια. Τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν από την οξείδωση, διασχίζουν το εξωτερικό κύκλωμα, παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα και καταλήγουν στην κάθοδο. Στην κάθοδο αντιδρούν με το εισερχόμενο οξυγόνο (αναγωγή) και με τα πρωτόνια που καταφθάνουν από την άνοδο, διασχίζοντας τον ηλεκτρολύτη. Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται στην κάθοδο έχει ως προϊόν το νερό, το οποίο στη συνέχεια εξάγεται από την κυψέλη ή επαναχρησιμοποιείται για την ενυδάτωση των αερίων αντιδρώντων. Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο εσωτερικό της κυψέλης είναι οι παρακάτω:



Η αντίδραση (8) πραγματοποιείται στο τμήμα της ανόδου, η αντίδραση (9) είναι η αντίδραση που πραγματοποιείται στο τμήμα της καθόδου, ενώ η αντίδραση (10) περιγράφει τη συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων.

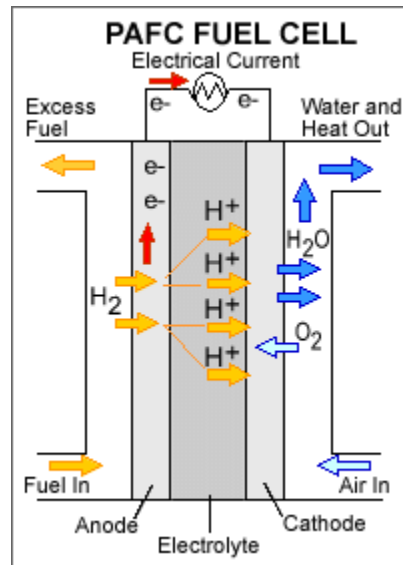
ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (PAFC)

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (phosphoric-acid fuel cells) ήταν από τις πρώτες που διατέθηκαν εμπορικά ήδη από τη δεκαετία του 1960 και για αυτό το λόγο προσέλκυαν μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον, με αποτέλεσμα τη μεγάλη πρόοδο σε σχέση με τη σταθερότητα, την απόδοση αλλά και το τελικό κόστος τους. Ο υγρός ηλεκτρολύτης αποτελείται από ένα διάλυμα με πολύ υψηλή περιεκτικότητα φωσφορικού οξέος (H_3PO_4) και τοποθετείται σε μήτρα από καρβίδιο του πυριτίου (SiC) με πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE). Η σταθερότητα του διαλύματος που είναι υψηλή επιτρέπει την κυψέλη να λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες, έως 220 °C. Η λειτουργία σε θερμοκρασίες κάτω από 150 °C δημιουργεί προβλήματα δηλητηρίασης της ανόδου από τη δημιουργία CO με αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου κατασκευάζεται από λευκόχρυσο (Pt). Ως ηλεκτρόδια καθόδου εκτός από λευκόχρυσο χρησιμοποιούνται διάφορα μέταλλα μετάπτωσης (Fe, Co). Στην Εικόνα 3-4 παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση της PA κυψέλης

Η ηλεκτρική απόδοση της κυψέλης φωσφορικού οξέος αγγίζει το επίπεδο του 37-42% που θεωρείται χαμηλό σε σχέση με άλλες εφαρμογές. Σε εφαρμογές συμπαραγωγής ωστόσο η απόδοση μπορεί να φτάσει το 70-80%. Η διάρκεια ζωής της υπολογίζεται περίπου σε 5 έτη με πτώση απόδοσης που δεν ξεπερνάει το 5%. Η πυκνότητα ισχύος που επιτυγχάνεται κυμαίνεται από 0,1-0,15 W/cm².

Πλεονεκτήματα του συγκεκριμένου τύπου θεωρούνται η υψηλή απόδοση σε συνθήκες συμπαραγωγής, η υψηλή ανοχή συγκριτικά στο CO και CO₂ καθώς και σε ακαθαρσίες των διαφόρων καυσίμων, τέτοια ώστε να είναι δυνατή η χρήση πολλών καυσίμων όπως φυσικό αέριο, βιοαέριο κ.α.

Το μεγάλο μέγεθος και βάρος των εφαρμογών θεωρείται το βασικό μειονέκτημα, κυρίως σε συνάρτηση με τη χαμηλή αποδιδόμενη ισχύ.



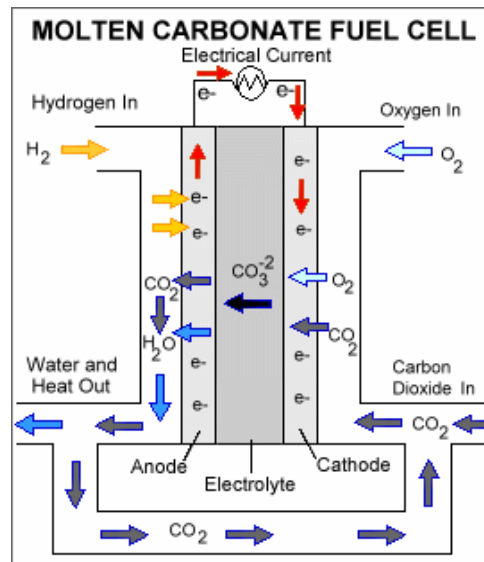
Εικόνα 3-4: Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) [34].

ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΗΓΜΑΤΟΣ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ (MCFC)

Η κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (molten carbonate fuel cell) χρησιμοποιεί ως ηλεκτρολύτη τήγμα ανθρακικού άλατος, το οποίο συγκρατείται σε κεραμική μήτρα. Αναπτύχθηκαν τη δεκαετία του 1960, ενώ σήμερα οι περισσότερες εφαρμογές είναι σταθερής ισχύος σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Η θερμοκρασία λειτουργίας της είναι περίπου 650°C σε ατμοσφαιρική πίεση. Η κυψέλη αυτού του είδους ξεκινάει να λειτουργεί μόνο όταν ξεπεραστεί το σημείο τήξης του ηλεκτρολύτη. Σχηματική απεικόνιση της MC κυψέλης παρουσιάζεται στην Εικόνα 3-5.

Η λειτουργία της κυψέλης σε υψηλές θερμοκρασίες επιτρέπει την αποφυγή της χρήσης πολύτιμων μετάλλων ως καταλύτες στην άνοδο και στην κάθοδο με αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους κατασκευής. Επιπλέον λόγω των θερμοκρασιών που αναπτύσσονται η εξαγωγή του H_2 από το καύσιμο που είναι ο φορέας του υδρογόνου μπορεί να γίνει εσωτερικά στην κυψέλη χωρίς τη χρήση εξωτερικού μετατροπέα καυσίμων, μειώνοντας έτσι περαιτέρω το κόστος κατασκευής.

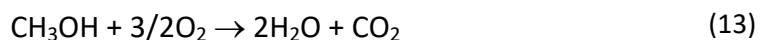
Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) όχι μόνο δεν βλάπτουν την κυψέλη, αλλά τα οξείδια αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο. Ο βαθμός απόδοσης της συγκεκριμένης κυψέλης μπορεί να φτάσει μέχρι και το 85% για συμπαραγωγή ενέργειας ενώ φτάνει το 60% όταν πρόκειται για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Η πυκνότητα ισχύος που επιτυγχάνεται είναι 0,1 έως $0,15\text{ W/cm}^2$.



Εικόνα 3-5: Κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC) [35].

ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ (DMFC)

Οι κυψέλες καυσίμου μεθανόλης αναπτύχθηκαν μόλις τη δεκαετία του 1990. Στις κυψέλες καυσίμου μεθανόλης (direct methanol fuel cell), ως καύσιμο χρησιμοποιείται απευθείας η μεθανόλη σε υγρή μορφή, χωρίς να απαιτείται η μετατροπή της σε υδρογόνο. Σε αυτή την περίπτωση η μεθανόλη είναι αυτή που οξειδώνεται στην άνοδο. Στην ουσία πρόκειται για μία υποκατηγορία των PEMFC. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται μία πολυμερής μεμβράνη με μεγαλύτερο πάχος από ότι στις PEMFC. Ως καταλύτης χρησιμοποιείται λευκόχρυσος (Pt) ή διάφορα κράματα με βάση το λευκόχρυσο (Pt-Ru, λευκόχρυσος-ρουθίνιο). Οι αντιδράσεις σε μια κυψέλη τύπου DMFC μπορούν να περιγραφούν ως ακολούθως :

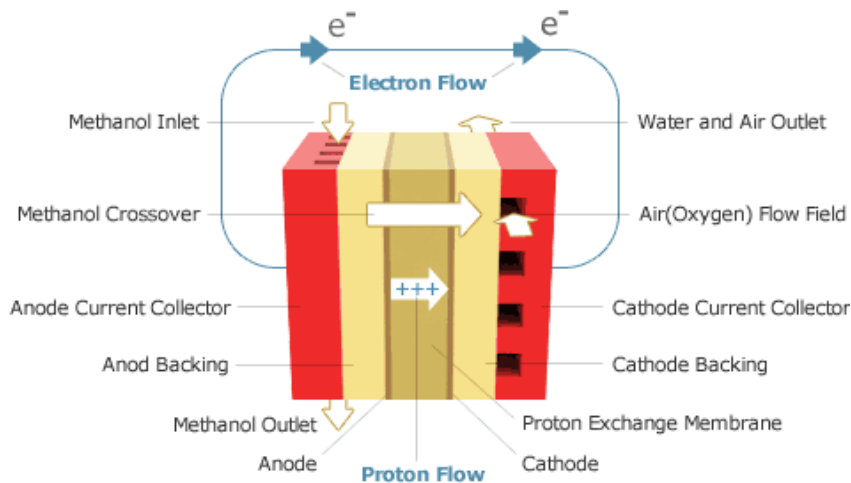


Η αντίδραση (11) είναι η αντίδραση της ανόδου. Η αντίδραση (12) πραγματοποιείται στο τμήμα της καθόδου, ενώ η αντίδραση (13) είναι η συνολική αντίδραση που πραγματοποιείται στις κυψέλες καυσίμου μεθανόλης.

Η απόδοση του συγκεκριμένου τύπου κυψελών μπορεί να φτάσει το 40%, ενώ η πυκνότητα ισχύος τα 0,25 W/cm². Η θερμοκρασία λειτουργίας κυμαίνεται από 50-120 °C. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα είναι η χρήση της μεθανόλης αυτής καθεαυτής, λόγω του χαμηλού κόστους της, της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας που προσφέρει και της ευκολίας μεταφοράς και αποθήκευσης.

Είναι πολλά όμως τα προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν μέχρι να καταστεί εφικτή η χρήση τους, με το σημαντικότερο από αυτά να το υψηλό κόστος του καταλύτη. Επιπλέον, η απόδοση της είναι χαμηλή και η εφαρμογή της προς το παρόν στοχεύει σε

εγκαταστάσεις όπου η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα είναι πιο σημαντική από την υψηλή απόδοση.



Εικόνα 3-6: Τυπική διάταξη κυψέλης καυσίμου αιθανόλης (DMFC) [36].

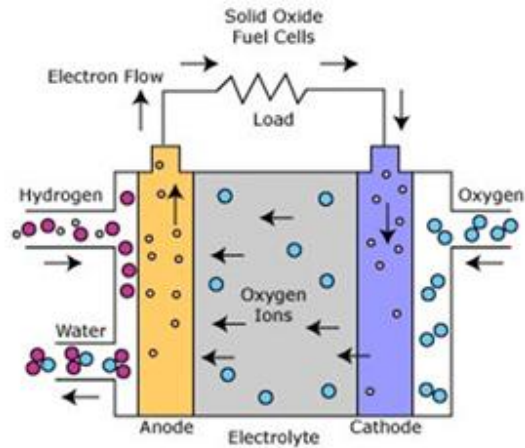
ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ (SOFC)

Στην κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (solid oxide fuel cell) η θερμοκρασία λειτουργίας είναι αρκετά υψηλή και κυμαίνεται από 600°C μέχρι και 1000°C, κάτι που επιτρέπει την αποφυγή ακριβών δραστικών καταλυτικών υλικών, όπως ο λευκόχρυσος. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα του συγκεκριμένου τύπου κυψέλης, είναι ότι λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που αναπτύσσεται μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλοί τύποι καυσίμου άμεσα και χωρίς προεπεξεργασία, αφού υπάρχει η δυνατότητα τα καύσιμα να μετασχηματίζονται σε υδρογόνο στο εσωτερικό της συσκευής με αποτέλεσμα να μην απαιτείται κάποια εξωτερική μονάδα για την πραγματοποίηση αυτής της μετατροπής. Η Εικόνα 3-7 παρουσιάζει την τυπική διάταξη μίας κυψέλης στερεών οξειδίων.

Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται ένα σκληρό, μη πορώδες κεραμικό υλικό, το οποίο μπορεί να άγει τα ιόντα οξυγόνου από την κάθοδο στην άνοδο χωρίς να άγει τα ηλεκτρόνια. Ο πιο συνηθισμένος ηλεκτρολύτης είναι το οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2) σταθεροποιημένο με 8-9% οξείδιο του υτρίου (Y_2O_3), που ονομάζεται ζirkόνιο σταθεροποιημένο με ύτριο (YSZ, yttria stabilized zirconia). Η χρήση του YSZ απαιτεί την ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική αγωγιμότητα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να απαιτούνται ακριβά υλικά για την κατασκευή της κυψέλης, ανεβάζοντας το κόστος. Η άνοδος κατασκευάζεται από σύνθετα μίγματα κεραμικών υλικών (YSZ κ.α.) σε συνδυασμό με οξείδιο του νικελίου (κεραμομεταλλικά μίγματα Ni-cermet). Ως κάθοδος χρησιμοποιείται συνήθως ηλεκτρόδιο λανθανίου (La), στροντίου (Sr) και μαγγανίτη (Mn) (LSM, lanthanum strontium manganite).

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη μπορούν να κατασκευαστούν με δύο τρόπους. Η κατασκευή μπορεί να είναι είτε επίπεδης γεωμετρίας (planar SOFC), είτε σωληνοειδούς (tubular SOFC).

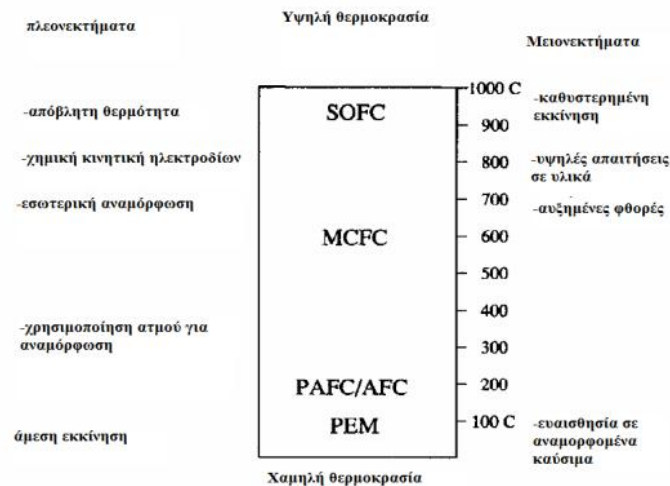
Η ηλεκτρική απόδοση των SOFC ανέρχεται σε 50-60% ενώ σε συστήματα συμπαραγωγής κυμαίνεται μεταξύ 80 και 85%. Η πυκνότητα ισχύος που επιτυγχάνεται βρίσκεται μεταξύ 0,15-0,7 W/m².



Εικόνα 3-7: Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) [37].

Λόγω της πολύ υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας απαιτείται πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα ώστε να είναι έτοιμη για χρήση, πράγμα που περιορίζει αυτές τις κυψέλες από την εγκατάστασή τους σε συστήματα όπου απαιτούνται γρήγορες μεταβολές ζήτησης.

Τα πλεονεκτήματα της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας είναι η εύκολη διαχείριση καυσίμων με ακαθαρσίες, η απουσία μολύνσεων από CO, καθώς και η χρήση οικονομικών καταλυτών. Επίσης είναι ανθεκτικές σε ποσότητες θείου στο καύσιμο. Πέρα από την αργή εκκίνηση, οι υψηλές θερμοκρασίες επιβάλλουν σημαντική θερμική προστασία, για τον περιορισμό της θερμότητας, αλλά και για λόγους ασφαλείας της εγκατάστασης. Επιπλέον οι υψηλές θερμοκρασίες απαιτούν τη χρήση ακριβών υλικών κατασκευής, έτσι ώστε η ανάπτυξη υλικών χαμηλού κόστους και υψηλής ανθεκτικότητας να είναι μεγάλης σημασίας για τη βιωσιμότητα και χρήση της συγκεκριμένης τεχνολογίας κυψελών καυσίμου.



Εικόνα 3-8: Βασικά χαρακτηριστικά των διαφόρων εφαρμογών κυψελών καυσίμου.

Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται τα κυριότερα είδη κυψελών καυσίμου που αναλύθηκαν παραπάνω. Οι κυψέλες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας άνθρακα (DCFC, direct carbon fuel cells) θα αναλυθούν διεξοδικά στο επόμενο κεφάλαιο, καθώς αποτελούν τη ραχοκοκαλιά της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 3-1: σημαντικότερα είδη κυψελών καυσίμου και οι ιδιότητές τους [31].

Κυψέλη Καυσίμου	Αντίδραση Καυσίμου/Άνοδος	Ηλεκτρολύτης	Αντίδραση Οξειδωτικού/Κάθοδος	Θερμοκρασία °C
PEMFC	H_2 $\text{H}_2=2\text{H}^++2\text{e}^-$	PEM $\text{H}^+ \rightarrow$	Αέρας $1/2\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e}^-=\text{H}_2\text{O}$	60-120
DMFC	H_2 $\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2+6\text{H}^++6\text{e}^-$	PEM $\text{H}^+ \rightarrow$	Αέρας $3/2\text{O}_2+6\text{H}^++6\text{e}^-=3\text{H}_2\text{O}$	60-120
AFC	H_2 $\text{H}_2+2\text{OH}^-=2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-$	KOH $\text{OH}^- \leftarrow$	Αέρας $1/2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-=2\text{OH}^-$	<100
PAFC	H_2 $\text{H}_2=2\text{H}^++2\text{e}^-$	H_3PO_4 $\text{H}^+ \rightarrow$	Αέρας $1/2\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e}^-=\text{H}_2\text{O}$	160-220
MCFC	$\text{CH}_x, \text{CO}, \text{H}_2$ $\text{H}_2+\text{CO}_3^{2-}=\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+2\text{e}^-$	Τετηγμένο Ανθρακικό $\text{CO}_3^{2-} \leftarrow$	Αέρας $1/2\text{O}_2+\text{CO}_2+2\text{e}^-=\text{CO}_3^{2-}$	600-800
SOFC	$\text{CH}_x, \text{CO}, \text{H}_2$ $\text{H}_2+\text{O}^{2-}=\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-$	O^{2-} -ιόντα Κεραμικός Ηλεκτρολύτης $\text{O}^{2-} \leftarrow$	Αέρας $1/2\text{O}_2+2\text{e}^-=\text{O}^{2-}$	800-1000
DCFC	Άνθρακας	Τετηγμένα Άλατα, O^{2-} ιόντα Κεραμικός Ηλεκτρολύτης	Αέρας	500-1000

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4. ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

4.1 Η ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Όπως έγινε κατανοητό ήδη από προηγούμενα κεφάλαια, η αναγκαιότητα της χρήσης του άνθρακα ως καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας είναι αναμφισβήτητη. Οι βασικοί λόγοι αυτής της παραδοχής είναι αφενός η αφθονία του άνθρακα στο περιβάλλον ως φτηνό καύσιμο στις διάφορες μορφές που αυτός συναντάται και αφετέρου η έλλειψη άλλων λύσεων που να μπορούν να εφαρμοστούν σε ευρεία κλίμακα, που θα μπορούν να ανταγωνιστούν τον άνθρακα στην απλότητα και αξιοπιστία της τεχνικής λύσης, στην αφθονία προσφοράς και στο ασυναγώνιστο μέχρι στιγμής χαμηλό κόστος.

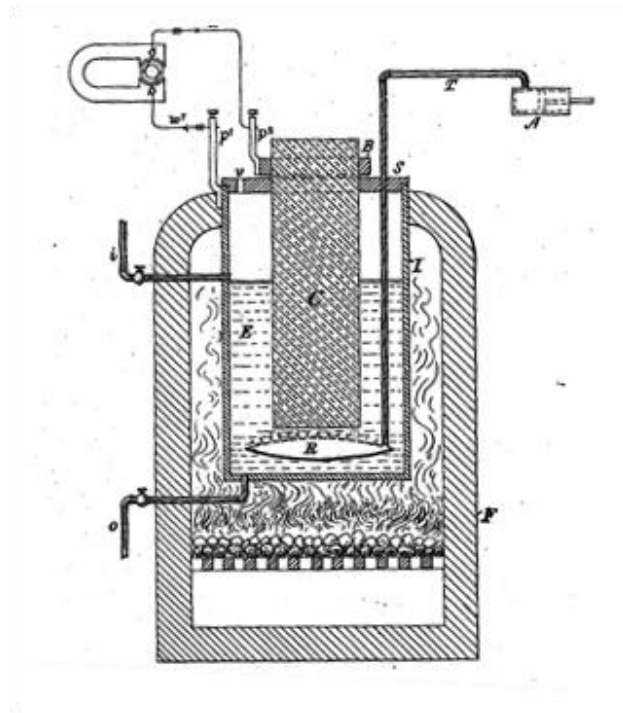
Οι εγκατεστημένοι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με άνθρακα έχουν πολύ χαμηλή απόδοση της τάξης του 30-35%. Ακόμα και οι πιο εξελιγμένοι σταθμοί που κατασκευάζονται τα τελευταία χρόνια και χρησιμοποιούν τη μέθοδο συμπαραγωγής ενέργειας, δεν επιτυγχάνουν στην πράξη τιμές απόδοσης μεγαλύτερες του 60-70% με το επιπλέον μειονέκτημα ότι το κέρδος σε αποδοτικότητα αφορά συγκεκριμένη μορφή ενέργειας και όχι στην επιθυμητή που είναι η ηλεκτρική ενέργεια [38].

Εκτός από τη χαμηλή αποδοτικότητα, οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με άνθρακα αποτελούν μία υπερβολικά μεγάλη απειλή για το περιβάλλον. Για κάθε τόνο άνθρακα που χρησιμοποιείται σε θερμοηλεκτρικό εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας, εκλύονται 2,5 τόνοι CO_2 [39]. Η παραγωγή ενέργειας από άνθρακα σε διάφορες μορφές ευθύνεται για το 37,5% των εκλύσεων αερίων του θερμοκηπίου [40].

Παρά τα αρνητικά επακόλουθα της χρήσης άνθρακα για παραγωγή ενέργειας δεν υπάρχει κάποια τεχνολογία που θα αντικαταστήσει τον άνθρακα. Στο μέλλον η παραγωγή ενέργειας θα κυριαρχείται από τον άνθρακα για μεγάλο χρονικό διάστημα [41]. Οι λόγοι είναι οι ίδιοι που αναφέρθηκαν νωρίτερα και οφείλονται στην αφθονία και το χαμηλό κόστος του άνθρακα ως μέσο παραγωγής ενέργειας. Οι χώρες που θα απεξαρτηθούν από τη χρήση άνθρακα θα είναι αυτές που δεν διαθέτουν καθόλου ή διαθέτουν ελάχιστα αποθέματα.

Παρόλα αυτά οι παγκόσμιες νομοθεσίες που θεσπίζονται κινούνται στην κατεύθυνση του περιορισμού των επιβλαβών επιπτώσεων του άνθρακα στο περιβάλλον. Στόχος είναι ο περιορισμός των εκλυόμενων εκπομπών CO_2 τουλάχιστον στις νέες εγκαταστάσεις ώστε να είναι ανταγωνιστικές στο θέμα των εκπομπών με τις εγκαταστάσεις φυσικού αερίου [42]. Επιπλέον θα καταστεί υποχρεωτική στο μέλλον η δέσμευση και αποθήκευση μέρους του εκλυόμενου CO_2 από τις εγκαταστάσεις παραγωγής, κάτι που αναμένεται εκτός από τα οφέλη στο περιβάλλον να αυξήσει το κόστος της παραγωγής ενέργειας από άνθρακα. Η ενέργεια που είναι αναγκαία για τη διαδικασία της δέσμευσης

θα προέρχεται από την ίδια την εγκατάσταση παραγωγής οπότε και η απόδοση της εγκατάστασης σε ηλεκτρική ενέργεια θα μειωθεί [42].



Εικόνα 4-1: Η πρώτη κατασκευασμένη DCFC κυψέλη από τον Dr. William W. Jacques [43].

Με δεδομένο λοιπόν ότι ο άνθρακας θα συνεχίσει να αποτελεί το σημαντικότερο πόρο για την παραγωγή ενέργειας στο μέλλον, αλλά και τους αντίστοιχους περιβαλλοντικούς περιορισμούς που θα επιβάλλονται, είναι επιτακτική όσο ποτέ η ανάγκη να βρεθεί μία πλατφόρμα που θα μπορεί να αξιοποιεί τον άνθρακα με αποτελεσματικότερο τρόπο. Θα πρέπει να έχει μεγάλη απόδοση και ταυτόχρονα να επιφέρει μικρή επιβάρυνση στο περιβάλλον. Αυτόν τον ρόλο λοιπόν φιλοδοξούν να αναλάβουν οι κυψέλες καυσίμου. Πιο συγκεκριμένα οι κυψέλες καυσίμου που είναι οι πλέον κατάλληλες για αυτό το ρόλο ονομάζονται κυψέλες απευθείας τροφοδοσίας άνθρακα ή πιο σύντομα DCFCs (direct carbon fuel cells). Οι κυψέλες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας άνθρακα επινοήθηκαν στα μέσα του 19^{ου} αιώνα από τον Sir William Grove. Η πρώτη πρακτική εφαρμογή κατασκευάστηκε το 1896 από το μηχανικό Dr. William W. Jacques και παρατίθεται στην Εικόνα 4-1. Το βασικό χαρακτηριστικό αυτής της κυψέλης καυσίμου ήταν η πολύ απλή κατασκευή με πολύ χαμηλό κόστος.

Παρόλο που η ύπαρξη της συγκεκριμένης τεχνολογίας είναι πολύ παλιά η εξέλιξη της βρισκόταν σε εμβρυακό στάδιο μέχρι τη δεκαετία του 1970 κυρίως λόγω της έλλειψης ανάγκης για μία παρόμοια εφαρμογή και επίσης λόγω της έλλειψης υποστηρικτικής τεχνολογίας αντίστοιχου επιπέδου [44]. Το ενδιαφέρον για τη συγκεκριμένη τεχνολογία, καθώς και η αντίστοιχη ερευνητική δραστηριότητα έχει αναθερμανθεί πρόσφατα αφού υπάρχει η ελπίδα ότι αυτή μπορεί να αποτελέσει στο μέλλον την τεχνολογία που θα είναι ικανή να αντικαταστήσει τους παραδοσιακούς σταθμούς καύσης άνθρακα.

Είναι γεγονός ότι η μετατροπή του άνθρακα σε κυψέλες καυσίμου εμπεριέχει πολλές δυσκολίες καθώς και τεχνικές προκλήσεις. Μέσω του ενδιαφέροντος όμως των ερευνητών έχει παρατηρηθεί μεγάλη πρόοδος στην κατανόηση θεμελιωδών ζητημάτων του

τρόπου λειτουργίας της κυψέλης αυτού του είδους. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι βασικές αρχές λειτουργίας των DCFC καθώς και οι περιορισμοί που πρέπει να αρθούν προς την κατεύθυνση της ευρείας χρήσης τους.

4.2 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΑΝΘΡΑΚΑ (DCFC, direct carbon fuel cells)

Όπως αναφέρθηκε, οι κυψέλες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας άνθρακα (direct carbon fuel cells) επινοήθηκαν στα μέσα του 19^{ου} αιώνα από τον Sir William Grove. Η πρώτη πρακτική εφαρμογή κατασκευάστηκε το 1896 από το μηχανικό Dr. William W. Jacques. Είναι χαρακτηριστικό ότι ενώ τα περισσότερα είδη κυψελών καυσίμου, (PEMFC, PAFC, MCFC, SOFC) ταξινομούνται ονομαστικά συνήθως με βάση τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται στο εσωτερικό τους, στις κυψέλες καυσίμου DCFC υπογραμμίζεται η σημαντικότητα του άνθρακα ως καύσιμο για τη συγκεκριμένη εφαρμογή ήδη από την ονομασία. Η διάταξη μίας σύγχρονης DCFC παρουσιάζεται στην Εικόνα 4-2.

Ο πραγματικός βαθμός απόδοσης της συγκεκριμένης κυψέλης, καθώς και η ενεργειακή απόδοση σε ηλεκτρισμό είναι δύσκολο να προσδιοριστούν επακριβώς, όμως από μελέτες υπολογίζεται πως είναι εφικτή η απόδοση σε ηλεκτρική ενέργεια της τάξεως του 60-80%. Οι τιμές του βαθμού απόδοσης που καταγράφονται για την DCFC κυψέλη είναι πολύ υψηλότερες των αντίστοιχων βαθμών απόδοσης που επιτυγχάνουν οι τελευταίες γενιάς σταθμοί παραγωγής ενέργειας που λειτουργούν με άνθρακα, όπως επίσης και από τις τιμές που καταγράφονται και για τα άλλα είδη κυψελών καυσίμου (MCFC, SOFC) που λειτουργούν με υδρογόνο, ή φυσικό αέριο και έχουν βαθμό απόδοσης που δεν ξεπερνά το 45-60%. Ο θεωρητικός βαθμός απόδοσης με χρήση διαφορετικών καυσίμων με βάση τον άνθρακα παρουσιάζεται στον πίνακα 4-1.

Οι DCFC κυψέλες κατά τη λειτουργία τους απελευθερώνουν λιγότερους ρύπους από τους σταθμούς παραγωγής ενέργειας με άνθρακα. Οι ρύποι που απελευθερώνονται είναι μειωμένοι κατά 50% σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους, ενώ ο απορριπτόμενος όγκος αερίων είναι μειωμένος κατά 10 φορές τουλάχιστον σε σύγκριση με τους σταθμούς παραγωγής ενέργειας με άνθρακα αντίστοιχης ισχύος. Αυτό συμβαίνει διότι η οξείδωση του άνθρακα σε μία κυψέλη DCFC λαμβάνει χώρα ηλεκτροχημικά στο τμήμα της ανόδου χωρίς άμεση ανάμειξη με τον αέρα, έτσι ώστε το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται δεν αναμειγνύεται με άλλα αέρια αυξάνοντας τον όγκο.

Ο μεγαλύτερος όγκος των αερίων που απορρίπτεται αποτελείται από διοξείδιο του άνθρακα. Για αυτόν το λόγο, το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για τη χρήση του στη διαδικασία εξόρυξης πετρελαίου με την ταυτόχρονη αποθήκευση του βλαβερού για το φαινόμενο του θερμοκηπίου αερίου στο υπέδαφος.

Επιπλέον οι κυψέλες DCFC δεν παράγουν τέφρα που επιβαρύνει την ατμόσφαιρα. Αυτά τα παράπλευρα οφέλη των κυψελών DCFC είναι ακόμα πιο σημαντικά για τις χώρες του πλανήτη όπου η παραγωγή ενέργειας και ο ορυκτός πλούτος της χώρας βασίζονται στον άνθρακα, με χαρακτηριστικά παραδείγματα την Ελλάδα ή την Κίνα όπου ο άνθρακας συνεισφέρει κατά 80% περίπου στην παραγωγή ενέργειας και ευθύνεται αντίστοιχα για το 70% των παραγόμενων εκπομπών CO₂ της χώρας.

Ο στερεός άνθρακας που χρησιμοποιείται ως καύσιμο μπορεί να παραχθεί από πολλές διαφορετικές πηγές και δραστηριότητες. Μερικές από αυτές είναι το κάρβουνο, η

βιομάζα, όπως επίσης και τα οργανικά απορρίμματα. Οι γαιάνθρακες είναι ο πιο συνήθης ορυκτός πόρος που συναντάται στον πλανήτη και τα μεγάλα αποθέματα του παραμένουν σε πολλές περιπτώσεις αναξιοποίητα. Ο άνθρακας έχει την ιδιότητα να απελευθερώνει κατά την οξείδωσή του πολύ υψηλή αναλογία ενέργειας ανά μονάδα όγκου (20 kWh/L), υπερβαίνοντας κατά πολύ το υδρογόνο (2.4 kWh/L), το μεθάνιο (4 kWh/L), τη βενζίνη (9 kWh/L) και το diesel (9.8 kWh/L).

Η εγκατάσταση των DCFC κυψελών μπορεί να πραγματοποιηθεί σε κοντινή απόσταση από τις περιοχές εξόρυξης ελαχιστοποιώντας το κόστος μεταφοράς και την πρόσθετη έκλυση ρύπων που η διαδικασία αυτή επιφέρει στην ατμόσφαιρα.

Όπως αναφέρθηκε ήδη, οι κυψέλες καυσίμου είναι συσκευές ηλεκτροχημικής μετατροπής. Μετατρέπουν την χημική ενέργεια των καυσίμων σε ηλεκτρική. Η θεωρητική απόδοση των DCFC δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

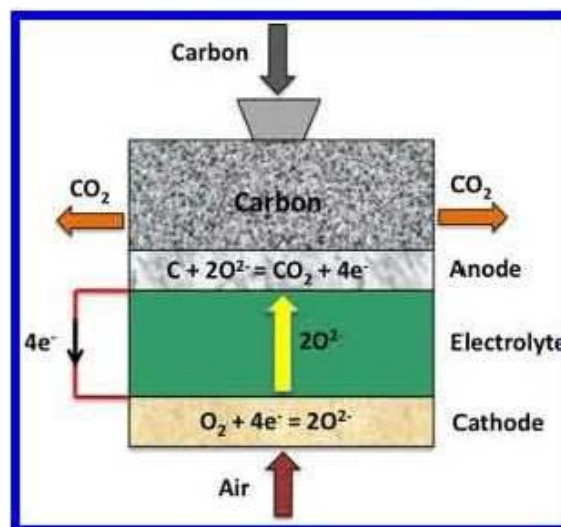
$$\Pi_{th} = \Delta G / \Delta H = \{1 - (T\Delta S / \Delta H)\} \quad (14)$$

όπου ο όρος T συμβολίζει την θερμοκρασία ενώ οι όροι ΔG , ΔH και ΔS υποδηλώνουν αλλαγές στην ενέργεια Gibbs, την ενθαλπία και την εντροπία αντίστοιχα [45]. Η ενέργεια Gibbs αντιπροσωπεύει το μέγιστο διαθέσιμο δυνητικό έργο που μπορεί να εξαχθεί υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης σε μία αντιστρεπτή διεργασία, ενώ σχετίζεται με το δυναμικό ισορροπίας κυψέλης κατά Nerst με την ακόλουθη σχέση:

$$E = -\Delta G / nF \quad (15)$$

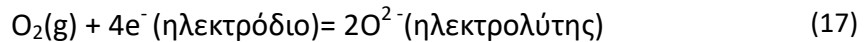
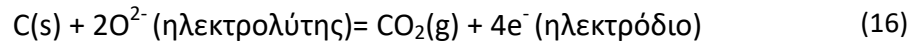
όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση μεταφοράς φορτίου ενώ F είναι η σταθερά του Faraday. Σε συνθήκες ισορροπίας ο όρος E είναι ίσος με την τάση ανοιχτού κυκλώματος της κυψέλης.

Στην εξιδανικευμένη DCFC κυψέλη ο ηλεκτρολύτης ο οποίος μπορεί να είναι στερεός, υγρός ή τετηγμένος, λειτουργεί ως μονωτής για το ηλεκτρικό ρεύμα, αλλά επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Το στερεό καύσιμο βρίσκεται μέσα στο τμήμα της ανόδου, όπου πραγματοποιείται η ηλεκτροχημική του οξείδωση μέσω των ιόντων οξυγόνου που παρέχει ο ηλεκτρολύτης.



Εικόνα 4-2: Γενική απεικόνιση μίας ιδανικής κυψέλης DCFC [45].

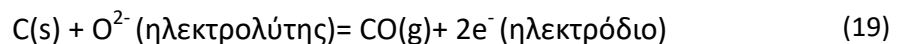
Οι εξιδανικευμένες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην άνοδο και την κάθοδο μίας DCFC κυψέλης είναι οι ακόλουθες:



ενώ η συνολική αντίδραση που πραγματοποιείται στην κυψέλη είναι η ακόλουθη:



Αν και η επιθυμητή αντίδραση στην άνοδο είναι η (16) λόγω της απελευθέρωσης τεσσάρων ηλεκτρονίων, οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην πράξη είναι αρκετά πολύπλοκες ανεξάρτητα από τη διάταξη της κυψέλης καυσίμου. Είναι πολύ πιθανό στην πράξη, η αντίδραση της ανόδου να περιλαμβάνει κάποια αντίδραση μερικής οξείδωσης όπως η ακόλουθη κατά την οποία απελευθερώνονται μόλις δύο ηλεκτρόνια:



Στην περίπτωση που πραγματοποιείται η αντίδραση πλήρους οξείδωσης (16), οι τιμές για τη μεταβολή της ενέργειας Gibbs, είναι -394,4 kJ/mol στους 300 K και -396,1 kJ/mol στους 1200 K. Οι αντίστοιχες τιμές για τη μεταβολή της εντροπίας στο εσωτερικό της κυψέλης καυσίμου είναι 2,88 J/K mol στους 300 K και 0,58 J/K mol στους 1200 K. Το συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι το ηλεκτρικό δυναμικό ισορροπίας των 1,02 V καθώς και η ηλεκτρική απόδοση της κυψέλης Π_{cell} είναι ανεξάρτητα της θερμοκρασίας. Η τάση ανοικτού κυκλώματος (OCV, open circuit voltage) δηλαδή η ηλεκτρική τάση κάθε κυψέλης ανέρχεται σε 1.022V και υπολογίζεται από το πηλίκο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs δια το γινόμενο $n \times F$, όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που απελευθερώνονται κατά το σχηματισμό ενός mole νερού, ενώ F είναι η σταθερά του Faraday:

$$E^0 = \Delta G/n \times F = 1.022\text{V} \quad (20)$$

Το σημαντικότερο συμπέρασμα που εξάγεται λόγω της μικρής αλλαγής της τιμής της εντροπίας σε σύγκριση με τις τιμές της ενθαλπίας και της ενέργειας Gibbs είναι ότι η θεωρητική απόδοση στην εξίσωση (14) μπορεί να φτάσει ακόμα και το 100% σε λογικές θερμοκρασίες λειτουργίας. Φυσικά αυτή η τιμή της απόδοσης είναι θεωρητική αλλά και μη επιτεύξιμη, όμως αυτό προσδίδει μία πολύ μεγάλη δυναμική και ένα σημαντικό πλεονέκτημα στη διαδικασία ηλεκτροχημικής μετατροπής του άνθρακα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους.

Στους κοινούς τύπους κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούν καύσιμα σε αέρια μορφή όπως το υδρογόνο μπορεί να υπολογιστεί ο βαθμός μετατροπής (κατανάλωσης) του καυσίμου με την καταγραφή του εισερχόμενου καυσίμου και των αέριων προϊόντων που εξέρχονται. Σε αυτές τις κυψέλες καυσίμου ο βαθμός απόδοσης υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\Pi_{\text{cell}} = (\Pi_{\text{th}})(\Pi_{\text{voltage}})(\Pi_{\text{current}})(\Pi_{\text{fuel}}) \quad (21)$$

όπου Π_{th} είναι η θεωρητική απόδοση, Π_{voltage} είναι η απόδοση της τάσης, Π_{current} είναι η απόδοση του ρεύματος και τέλος Π_{fuel} είναι ο βαθμός κατανάλωσης του καυσίμου. Η παραπάνω σχέση δεν ισχύει στις κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν στερεό άνθρακα, καθόσον η συγκέντρωση του άνθρακα δεν μεταβάλλεται ανάλογα με το βαθμό κατανάλωσής του. Το αντίθετο συμβαίνει με τα καύσιμα σε αέρια μορφή όπου έχει σημασία η συγκέντρωσή τους στο εσωτερικό. Η σχέση που διέπει την απόδοση στις DCFC κυψέλες είναι η ακόλουθη:

$$\Pi_{\text{cell}} = \Pi_{\text{out}} / m_{\text{char}} \text{HHV}_{\text{char}} \quad (22)$$

όπου Π_{char} είναι η ισχύς εξόδου της κυψέλης, m_{char} είναι ο ρυθμός κατανάλωσης του καυσίμου και HHV_{char} είναι η τιμή υψηλής θερμογόνου δύναμης του άνθρακα. Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως, κυρίως όπου χρησιμοποιείται τηγμένο μέταλλο ή τετηγμένος ηλεκτρολύτης στην άνοδο δεν είναι εύκολος ο διαχωρισμός και ο ακριβής προσδιορισμός της ποσότητας του άνθρακα που καταναλώθηκε. Η πλήρης οξείδωση του άνθρακα σε CO_2 δεν είναι η μοναδική αντίδραση που πραγματοποιείται στο εσωτερικό της κυψέλης. Τα καυσάεiria που εκλύονται από την άνοδο συνήθως εκτός από CO_2 περιέχουν επιπλέον CO ως αποτέλεσμα της μερικής οξείδωσης του άνθρακα. Η γενική έκφραση για την ηλεκτρική απόδοση της κυψέλης, η οποία λαμβάνει υπόψη τη σύσταση των προϊόντων από τα καυσάεiria της ανόδου είναι η ακόλουθη [46]:

$$(x_{\text{C, char}} m_{\text{char}} / M_{\text{c}}) [2(x_{\text{CO}} + 2x_{\text{CO}_2}) / 4(x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2})] = I / 2F \quad (23)$$

Η σχέση αυτή προσδιορίζει το ρυθμό κατανάλωσης του άνθρακα στην κυψέλη, ή αντίστροφα, το ρυθμό με τον οποίο πρέπει να παρέχεται καύσιμο σε αυτήν για τη συνεχή λειτουργία της. Το $x_{\text{C, char}}$ δηλώνει το κλάσμα του άνθρακα στο στερεό καύσιμο, M_{c} είναι το μοριακό βάρος του άνθρακα, το x_{CO} και το x_{CO_2} δηλώνουν αντίστοιχα τα μοριακά κλάσματα των CO και CO_2 στα παραγόμενα αέρια της ανόδου και F είναι η σταθερά του Faraday. Ιδανικά επιθυμείται μεγάλη αποδοτικότητα στο βαθμό κατανάλωσης. Έχει παρατηρηθεί υψηλός βαθμός της τάξεως του 80% [47].

Η πραγματική διαδικασία που συμβαίνει στο εσωτερικό των κυψελών είναι διαφορετική από αυτή που περιγράφεται στις εξισώσεις της ιδανικής DCFC κυψέλης. Η απευθείας ηλεκτροχημική αντίδραση του στερεού άνθρακα με το ανιόν οξυγόνου O^{2-} είναι δύσκολο να επιτευχθεί σύμφωνα με τις ιδανικές αντιδράσεις. Πρακτικά το οξυγόνο μπορεί να παρέχεται ως ένα ιόν όπως τα OH^- και CO_3^{2-} , ως οξείδιο κάποιου μετάλλου ή αλλιώς ο άνθρακας μπορεί να προέρχεται από κάποιο αέριο καύσιμο όπως το CO .

Η επιθυμητή αντίδραση στην άνοδο η οποία είναι προφανώς αυτή που επιτρέπει τη μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων για κάθε άτομο άνθρακα δεν πραγματοποιείται σε ένα μόνο βήμα, αλλά τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται διαδοχικά μέσω ενδιάμεσων αντιδράσεων.

Η μεγαλύτερη πρόκληση που συναντάται στις DCFC κυψέλες είναι ο τρόπος με τον οποίο θα έρθουν σε επαφή με αποτελεσματικό τρόπο τα αντιδρώντα της συνολικής αντίδρασης (18), δηλαδή τα σωματίδια του στερεού άνθρακα με το οξυγόνο. Οι περισσότερες από τις ερευνητικές προσπάθειες στον τομέα των DCFC εστιάζουν στην εξεύρεση λύσεων ώστε να βρεθεί είτε ο στερεός άνθρακας, είτε το αέριο οξυγόνο σε τέτοια χημική μορφή στο σημείο της διεπιφάνειας του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου όπου είναι δυνατή η ηλεκτροχημική οξείδωση ώστε να είναι εφικτός μεγάλος ρυθμός μετατροπής [48]-[49].

Το ηλεκτρικό δυναμικό ισορροπίας της κυψέλης θεωρητικά παραμένει ανεξάρτητο της θερμοκρασίας όπως αναφέρθηκε ήδη. Στις πρακτικές εφαρμογές όμως ποτέ δεν επιβεβαιώθηκε αυτό για ευρύ θερμοκρασιακό φάσμα. Οι περισσότερες πρακτικές εφαρμογές στα αποτελέσματά τους αναφέρουν τάσεις ανοιχτού κυκλώματος πολύ διαφορετικές από τα 1,02V της θεωρητικής. Μελέτες που βασίστηκαν σε κυψέλες καυσίμου DCFC με χρήση ανθρακικών αλάτων έδειξαν τιμές της τάξεως του 1,4V [50]-[51]. Ακόμα και στις περιπτώσεις εκείνες όπου καταγράφηκε απευθείας ηλεκτροχημική οξείδωση, μετρήθηκαν δυναμικά ανοιχτού κυκλώματος της τάξεως των 0,3-0,7V σε θερμοκρασία 900-1000 °C [52] και 0,83V και 0,65V στους 600 και 800 °C [53] αντίστοιχα.

Πίνακας 4-1: Βαθμός απόδοσης κυψελών καυσίμου [54].

Καύσιμο	Θεωρητικό Όριο Βαθμού Απόδοσης	Βαθμός Κατανάλωσης Καυσίμου	Ηλεκτρικός Βαθμός Απόδοσης	Συνολικός Βαθμός Απόδοσης
C	1.003	1.0	0.80	0.80
CH ₄	0.895	0.80	0.80	0.57
H ₂	0.70	0.80	0.80	0.45

4.2.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΤΙΣ DCFC ΚΥΨΕΛΕΣ

Στις κυψέλες καυσίμου η ηλεκτροχημική αντίδραση είναι εφικτή μόνο στην περιοχή της διεπιφάνειας μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Αυτός ο περιορισμός αποτελεί μία πρόκληση για την ηλεκτροχημική μετατροπή του στερεού άνθρακα. Η περιοχή αυτή δεν είναι καθόλου εύκολα προσβάσιμη ούτε από τα σωματίδια του άνθρακα αλλά ούτε από αυτά του οξυγόνου. Συνεπώς όλες οι πρακτικές εφαρμογές DCFC κυψελών έχουν ως στόχο να υπερπηδήσουν τα φυσικά εμπόδια που παρουσιάζονται σε σχέση με την πραγματοποίηση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης, παρέχοντας αποτελεσματικούς μηχανισμούς μεταφοράς του οξυγόνου και του άνθρακα στην περιοχή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης [48]-[49].

Υπάρχουν δύο στρατηγικές για τους μηχανισμούς μεταφοράς. Η πρώτη στρατηγική περιλαμβάνει τη μεταφορά του οξειδωτικού μέσου με τη μορφή χημικής ένωσης στα σωματίδια άνθρακα στην περιοχή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Η δεύτερη στρατηγική περιλαμβάνει τη μεταφορά του άνθρακα προς το οξυγόνο που βρίσκεται στην περιοχή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Η δεύτερη στρατηγική συνήθως χρησιμοποιείται με έναν ηλεκτρολύτη στερεού οξειδίου σε μία κατάλληλα τροποποιημένη SOFC κυψέλη και τοποθετεί την περιοχή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στη διεπιφάνεια αερίου- στερεού

μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του άνθρακα σε αέρια μορφή ώστε να μπορεί να προσεγγιστεί εύκολα το σύνορό των τριών φάσεων (TPB, triple phase boundary) μέσω διάχυσης του αερίου.

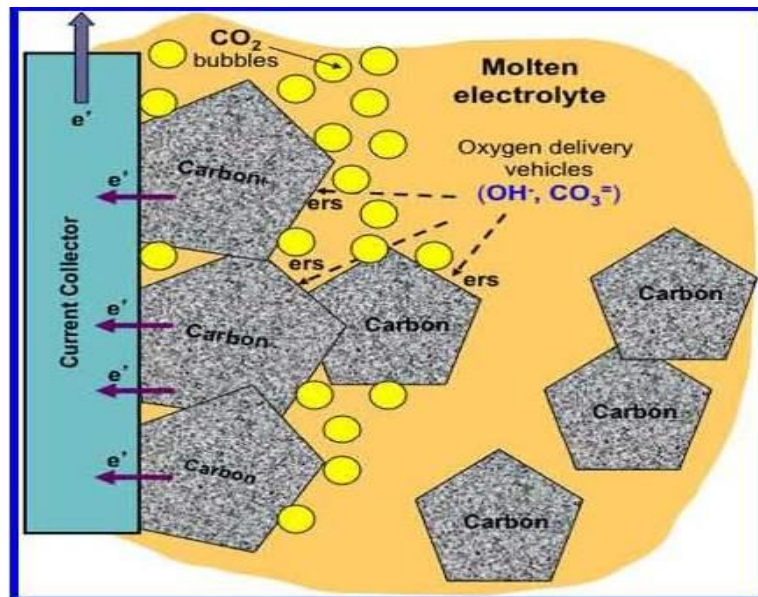
Πίνακας 4-2: Χημικός τύπος του οξυγόνου και η μορφή του άνθρακα στις δύο στρατηγικές για την επίτευξη της μετατροπής του άνθρακα σε κυψέλες άμεσης τροφοδοσίας άνθρακα [45].

<u>Χημικός Τύπος Καυσίμου</u>	<u>Χημικός Τύπος Οξυγόνου</u>	
Στερεός Άνθρακας	CO_3^{2-}	MC DCFC
Στερεός Άνθρακας	OH^-	MH DCFC
Στερεός Άνθρακας	MO_x	MA DCFC
C	O^{2-}	DC-SOFC
$\text{CO}+\text{H}_2$	O^{2-}	DC SOFC
2CO	O^{2-}	DC SOFC

Για την κατανόηση των μηχανισμών των ημιαντιδράσεων στις DCFC κυψέλες επιβάλλεται η λεπτομερής ανάλυση του αερίου καθώς και η πραγματοποίηση φασματοσκοπικών αναλύσεων που συνοδεύουν τα ηλεκτροχημικά πειράματα. Οι αναλύσεις αυτές μπορούν να περιλαμβάνουν φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR), φασματοσκοπία Raman και φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων με ακτίνες X (XPS), έτσι ώστε να μπορεί να αναλυθεί επί τόπου η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου και των αντιδράσεων στην διεπιφάνεια στις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στις DC SOFC κυψέλες [55]-[57]. Επιπλέον, μεγάλη χρησιμότητα θα έχει η χρήση υπολογιστικών μεθόδων και μεθόδων προσομοίωσης για τη μελέτη της κινητικής των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια και τη διεπιφάνεια [58]-[59]. Η χρήση αυτών των εργαλείων μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για την οξείδωση αέριων καυσίμων σε SOFC κυψέλες καθώς και στην έρευνα για την ανάπτυξη βελτιωμένων καταλυτών [60]-[61].

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Στις DCFC εφαρμογές που χρησιμοποιούνται τηγμένοι ηλεκτρολύτες η περιοχή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης μπορεί να μην είναι άμεσα προσβάσιμη είτε από το οξυγόνο, είτε από τα ηλεκτρόνια. Αναλυτικότερα: το οξυγόνο μπορεί να μην είναι συμβατό χημικά με τον ηλεκτρολύτη, ενώ τα ηλεκτρόνια μπορεί να συναντούν δυσκολία πρόσβασης επειδή ο ηλεκτρολύτης είναι μονωτικό υλικό, μπορεί να υπάρχει έλλειψη συνεκτικότητας μεταξύ των σωματιδίων του άνθρακα, να είναι ανεπαρκής η ηλεκτρική αγωγιμότητα από τα σωματίδια του άνθρακα, να υπάρχει απώλεια της ηλεκτρικής επαφής ανάμεσα στα σωματίδια του άνθρακα λόγω της οξείδωσής του, ή τέλος ανεπαρκής διαποτισμός των σωματιδίων του άνθρακα από τον ηλεκτρολύτη. Στην Εικόνα 4-3 φαίνεται σχηματικά ο μηχανισμός μεταφοράς οξυγόνου στην περιοχή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης.

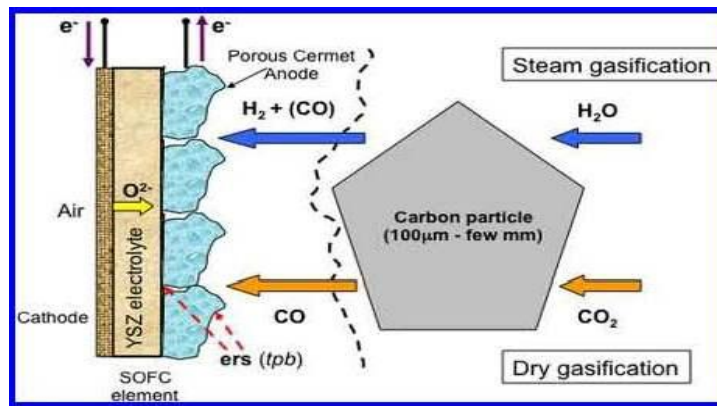


Εικόνα 4-3: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς του οξυγόνου στην περιοχή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης από τον ηλεκτρολύτη τηγμένου υδροξειδίου ή τηγμένων ανθρακικών αλάτων με καύσιμο άνθρακα [45].

Οι κυψέλες καυσίμου DCFC που υιοθετούν τη στρατηγική αυτή χρησιμοποιούν ένα τηγμένο ηλεκτρολύτη σε απευθείας επαφή με τον άνθρακα. Υπό αυτές τις συνθήκες, το οξυγόνο του αέρα μειώνεται στην κάθοδο, καθώς έχει μετατραπεί σε δότη οξυγόνου όπως ανθρακικής ρίζας (CO_3^{2-}) ή υδροξυλίου (OH^-) ή ως οξείδιο (O^{2-}) στη μορφή ενός οξειδίου μετάλλου, το οποίο είναι συμβατό με το τύπο του τηγμένου ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Το ιόν που γίνεται δότης οξυγόνου παρέχεται στο σημείο της ηλεκτροχημικής οξείδωσης και παραμένει στην διεπιφάνεια του άνθρακα με το τηγμένο μέσο, αντιδρώντας με τον άνθρακα και παρέχοντας ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η αγωγιμότητα είναι μικρότερη όταν ο άνθρακας της ανόδου είναι σε συμπαγή μορφή από ότι όταν ο άνθρακας διασπείρεται σε σωματίδια στο τηγμένο μέσο.

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Στην περίπτωση των SOFC κυψελών, η περιοχή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης και το όριο των τριών φάσεων είναι ίδια και υποδηλώνουν την περιοχή όπου μπορεί να γίνει η μεταφορά του φορτίου. Ακόμα και τα μικρότερα σωματίδια άνθρακα μεγέθους 1 μm μπορεί να συναντήσουν περιορισμό κατά την πρόσβαση στην περιοχή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Στην Εικόνα 4-4 παρουσιάζεται σχηματικά ο μηχανισμός μεταφοράς του καυσίμου άνθρακα στην περιοχή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης.



Εικόνα 4-4: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς καυσίμου στην περιοχή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης και του ορίου των τριών φάσεων σε SOFC κυψέλη [45].

Η στρατηγική αυτή περιλαμβάνει τη μετατροπή των σωματιδίων του άνθρακα σε κατάλληλο αεριοποιημένο καύσιμο το οποίο παρέχεται μέσω διάχυσης. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η άρση της αργής κινητικής της ηλεκτροοξείδωσης του στερεού άνθρακα, αφού επιτυγχάνεται η άμεση πρόσβαση του αερίου καυσίμου στην περιοχή της ηλεκτροχημικής μετατροπής. Αυτή είναι η πιο κοινή προσέγγιση που χρησιμοποιείται στις DC SOFC κυψέλες για να αποφεύγεται η ελλιπής επαφή στερεού με στερεό. Επιτυγχάνεται με την αεριοποίηση του στερεού καυσίμου και την μετατροπή του σε αέριο σύνθεσης (H_2 και CO) το οποίο αν υπάρχει ανάγκη μπορεί επιπλέον να καθαριστεί και να τροφοδοτηθεί στην κυψέλη χωρίς να είναι δηλητηριασμένο.

Σε άλλες εφαρμογές [62]-[64] πραγματοποιήθηκε ξηρή αεριοποίηση με χρήση του CO_2 για την αεριοποίηση του άνθρακα [65]-[70], του γαιάνθρακα [65], [71] και της βιομάζας [72]-[73] με σκοπό την παραγωγή CO , το οποίο έπειτα παρέχεται στο όριο των τριών φάσεων στην άνοδο της κυψέλης για την πραγματοποίηση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης.

4.2.2 ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ DCFC ΚΥΨΕΛΕΣ

Η έρευνα για την εξέλιξη των DCFC κυψελών έχει αποδείξει ότι ως καύσιμο μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλές διαφορετικές μορφές του άνθρακα όπως ο ενεργός άνθρακας, ο συνθετικός άνθρακας, ο άμορφος άνθρακας, η αιθάλη ή μαύρος άνθρακας, άνθρακες από πυρόλυση, γραφίτης και πολλές μορφές ακόμα.

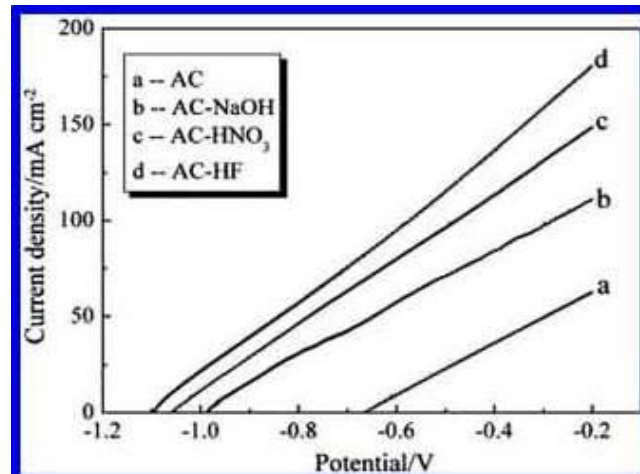
Επιπλέον έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές μέθοδοι προεπεξεργασίας του καυσίμου με σκοπό τη βελτίωση των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων του, με σκοπό την αύξηση της δραστηριότητας του για την πιο εύκολη ηλεκτροχημική μετατροπή.

Για παράδειγμα, ο ενεργός άνθρακας που προέρχεται κυρίως από δασικά απόβλητα όπως το ξύλο περιέχει πολλά ανόργανα συστατικά, μεταξύ αυτών πυρίτιο (Si), αργίλιο (Al), ή και μέταλλα όπως ασβέστιο (Ca), μαγνήσιο (Mg), σίδηρο (Fe) και μαγγάνιο (Mn). Πολλά από αυτά τα συστατικά είναι ευαίσθητα στην προεπεξεργασία και μπορούν να επηρεάσουν το πορώδες και την ειδική επιφάνεια του άνθρακα. Έχει δειχθεί πειραματικά ότι ο ενεργός άνθρακας αν υποστεί προεπεξεργασία με υδροχλωρίο (HCl) αποκτά ουδέτερα χαρακτηριστικά, ενώ όταν προεπεξεργαστεί με νιτρικό οξύ (HNO_3) αποκτά όξινα χαρακτηριστικά [74].

Έρευνα που επικεντρώθηκε στη δομή και τη δραστηριότητα πολλών νανοδομημένων ανθράκων με βάση το γραφένιο, ανέδειξε τη σημαντικότητα των οξυγονομένων ειδών της

επιφάνειας στο σχηματισμό CO_2 [75]. Είναι γενικότερα αποδεκτό ότι η φύση και τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας επηρεάζουν τη χημική δραστηριότητα και τις φυσικές ιδιότητες του άνθρακα.

Άλλη μελέτη έδειξε ότι η χημική προεπεξεργασία του άνθρακα με ισχυρά οξέα όπως το υδροφθόριο (HF) και το νιτρικό οξύ (HNO_3), ή βασική ένωση όπως το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), βελτιώνει τη διαβροχή του άνθρακα από τήγματα όπως το ανθρακικό λίθιο (Li_2CO_3) και το ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3) [76]. Στην Εικόνα 4-5 παρουσιάζονται σχηματικά τα πειραματικά αποτελέσματα της προεπεξεργασίας του άνθρακα με ισχυρά οξέα.



Εικόνα 4-5: Διάγραμμα δυναμικού-τάσης του ενεργού άνθρακα (AC) που καταδεικνύει την σημαντικότητα της προεπεξεργασίας, αφού παρουσιάζεται σημαντική βελτίωση στην απώλεια πόλωσης, μεγαλύτερη από 0,4V σε σύγκριση με το μη προεπεξεργασμένο άνθρακα [45].

Η επεξεργασία με οξέα αποδείχθηκε πιο αποτελεσματική από ότι η επεξεργασία με το βασικό υδροξείδιο του νατρίου. Η βελτίωση αυτή προκύπτει από την αύξηση τόσο στην επιφάνεια όσο και στον όγκο των πόρων του άνθρακα. Επιπλέον η επεξεργασία του άνθρακα με οξέα ή βάσεις απομακρύνει άλλες ανόργανες προσμείξεις της επιφάνειας του άνθρακα, μπορεί να μεταβάλει τη μικροδομή των πόρων αλλά και να αλλάξει τις χημικές ιδιότητες των εσωτερικών και εξωτερικών επιφανειών των σωματιδίων του άνθρακα. Σε πρόσφατη μελέτη όπου ενεργός και μαύρος άνθρακας (black carbon) υπέστησαν προεπεξεργασία με νιτρικό οξύ, αναφέρθηκε αυξημένη ηλεκτροχημική δραστηριότητα [77]. Επίσης το μέγεθος και το πορώδες των σωματιδίων του άνθρακα επηρεάζει σημαντικά την ηλεκτροχημική δραστηριότητα, κάτι που αποδεικνύεται από τη γραμμική αύξηση της μέγιστης πυκνότητας ισχύος με την αύξηση της επιφάνειας του πορώδους [78]. Μία ακόμα πιθανή επίδραση είναι η προεπεξεργασία με οξέα ή βάσεις να έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία επιφάνειας άνθρακα με υψηλή δραστηριότητα.

Αν και είναι κοινά αποδεκτό ότι η προεπεξεργασία του ενεργού άνθρακα επιφέρει κάποια οφέλη στη δραστηριότητά του, έρευνες σε DC SOFC κυψέλες έδειξαν ότι ο άνθρακας και η βιομάζα χωρίς προεπεξεργασία, ίσως είναι πιο δραστήρια από τον ενεργό άνθρακα σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας [71].

Είναι προφανές ότι εκτός από τα αποτελέσματα που επιφέρει η προεπεξεργασία του άνθρακα θα πρέπει να γίνουν και έρευνες που να εξηγούν την επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας σε σχέση με τη δραστηριότητα του άνθρακα. Κάποιες μελέτες

αναφέρουν ότι η υψηλότερη θερμοκρασία και ο ρυθμός αύξησης της σχετίζεται με αυξημένη δραστικότητα [79]-[80].

4.2.3 ΚΑΥΣΙΜΑ ΠΡΟΣ ΧΡΗΣΗ ΣΕ DCFC ΚΥΨΕΛΕΣ

Μία DCFC κυψέλη όπως αναφέρθηκε ήδη, καταναλώνει άνθρακα σε στερεά μορφή. Τα δομικά και χημικά χαρακτηριστικά του άνθρακα έχουν μεγάλη σημασία για την απόδοση της κυψέλης. Τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες του κάθε στερεού άνθρακα, διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με την προέλευσή του καθώς και την μέθοδο προεπεξεργασίας του. Οι DCFC κυψέλες έχουν λειτουργήσει αποτελεσματικά με μια ευρεία λίστα διαφορετικών καυσίμων, όπως γαιάνθρακες [81]-[83],[56], υγροί υδρογονάνθρακες [84]-[85], βιομάζα [86], οργανικά απόβλητα [87] και άλλα. Σε αρκετές περιπτώσεις τα καύσιμα αυτά χρησιμοποιήθηκαν απευθείας στην κυψέλη, είτε με ελάχιστη προεπεξεργασία, ενώ σε άλλες περιπτώσεις είχαν υποστεί αρκετή προεπεξεργασία και καθαρισμό ώστε το καύσιμο να μετατραπεί σε καθαρό άνθρακα.

Από άλλη έρευνα στην οποία χρησιμοποιήθηκαν πολλά διαφορετικά είδη άνθρακα όπως ο λιγνίτης και ο μαύρος άνθρακας, έγινε γνωστό ότι οι τάσεις που παρατηρούνται στη χημική δραστικότητα του άνθρακα συνδέονται και με την ηλεκτροχημική δραστικότητα [88]. Ο μαύρος άνθρακας επέδειξε την υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος, ενώ ο άνθρακας με διαμαντοειδή διάταξη στο εσωτερικό του τη χαμηλότερη. Μελετήθηκε η επιρροή της απαιτούμενης ενέργειας ενεργοποίησης για διάφορα είδη άνθρακα που χρησιμοποιούνται σε κυψέλες καυσίμου DCFC [89]. Προτάθηκε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης του εκάστοτε άνθρακα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κρυσταλλικότητά του

Η χρήση του άνθρακα σε μορφή καταναλισκόμενης ανόδου, λόγω των ωμικών αντιστάσεων που αυτό προκαλεί, είναι ακόμα μία παράμετρος που επηρεάζει την απόδοση της κυψέλης. Άλλη έρευνα έδειξε ότι η άνοδος από γραφίτη συμπεριφέρεται καλύτερα από ότι η άνοδος από άνθρακα λόγω της υψηλότερης ηλεκτρικής αγωγιμότητας του γραφίτη [90]. Για το γραφίτη η πυκνότητα ισχύος που καταγράφηκε ήταν 84 mW/cm^2 ενώ για το κάρβουνο μόλις 33 mW/cm^2 σε θερμοκρασία 675°C . Αυτά τα αποτελέσματα ίσως καταδεικνύουν ότι η δραστικότητα των καυσίμων να μην είναι τόσο σημαντική, όσο η αγωγιμότητα της ανόδου σε αυτού του είδους τις εφαρμογές.

Οι ακόλουθοι παράγοντες αποτελούν τη σύνοψη των παραγόντων που πιστεύεται ότι είναι πολύ σημαντικοί για την επίτευξη υψηλής απόδοσης σε μία κυψέλη καυσίμου DCFC [31]:

- Η δομή του άνθρακα καθώς και ο βαθμός κρυσταλλικότητάς του
- Βαθμός εμβάπτισης στην περίπτωση DCFC τετηγμένου ηλεκτρολύτη
- Μέγεθος των σωματιδίων, μέγεθος των πόρων, και επιφανειακή δομή
- Οι ενεργές ομάδες στην επιφάνεια (η φύση τους και ο βαθμός δραστικότητάς τους)
- Είδος ακαθαρσιών και ο βαθμός συγκέντρωσής τους

Εάν γίνει κατανοητή η επίδραση των παραπάνω παραγόντων τα αποτελέσματα θα μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν έτσι ώστε να αναπτυχθούν συγκεκριμένες διαδικασίες προεπεξεργασίας με χαμηλό κόστος για την κατασκευή μίας σειράς κυψελών καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας άνθρακα που θα παρουσιάζουν μεγάλη αποδοτικότητα.

4.3 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΜΕ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΑΝΘΡΑΚΑ (DC-SOFC, direct carbon solid oxide fuel cell)

Υπάρχουν τέσσερις βασικές διαφορετικές κατηγορίες DCFC υπό εξέλιξη: οι κυψέλες καυσίμου που βασίζονται σε ηλεκτρολύτες τηγμένου υδροξειδίου (MHFC, molten hydroxide fuel cell), σε ηλεκτρολύτες τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC, molten carbonate fuel cell) και η κατηγορία των κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου άμεσης τροφοδοσίας άνθρακα (DC SOFC, direct carbon solid oxide fuel cell), η οποία χωρίζεται σε πολλές διαφορετικές υποκατηγορίες. Οι πιο σημαντικές είναι οι ακόλουθες: ρευστοποιημένης κλίνης (fluidized bed DC SOFC), άμεσης επαφής (physical contact type DC SOFC), μη-άμεσης επαφής (Detached-Type Direct Carbon SOFC), εξωτερικής αεριοποίησης (Gasification-Driven SOFC). Υπάρχει τέλος και η υβριδική κυψέλη καυσίμου (Hybrid DCFC, HDCFC) που ονομάζεται έτσι από το συνδυασμό των χαρακτηριστικών κυψέλης στερεού οξειδίου με την κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC).

Για κάθε ένα από τα παραπάνω είδη υπάρχει μεγάλος αριθμός εναλλακτικών εφαρμογών, με διαφορετικά τεχνικά χαρακτηριστικά και συνεπώς διαφορετική απόδοση.

Η διεθνής προσπάθεια για την έρευνα και την εξέλιξη των DCFC κυψελών είναι περιορισμένη σε σύγκριση με την αντίστοιχη έρευνα που αφορά είδη κυψελών όπως οι MCFC, SOFC και PEMFC. Η έρευνα για την εξέλιξη των DCFC στηρίζεται σε μεγάλο βαθμό σε πανεπιστήμια και ερευνητικούς οργανισμούς και μόνο ελάχιστες εταιρίες στηρίζουν την προσπάθεια αυτή [31].

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου εξαλείφουν και απλουστεύουν πολλά από τα προβλήματα που προκύπτουν στα συστήματα τηγμένου ηλεκτρολύτη και τηγμένης ανόδου, όπως της δημιουργίας φυσαλίδων, της διάβρωσης των διεπιφανειών, της σταθερότητας των υλικών και τους περιορισμούς στην μεταφορά μάζας σε μέσα χαμηλού ιξώδους.

Η μετατροπή στις κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη πραγματοποιείται μέσω της αλληλεπίδρασης αερίων και στερεών ή στερεών με στερεά και είναι εύκολο να μελετηθούν σε αντίθεση με τις διεπιφάνειες αερίων, στερεών και υγρών που συναντώνται στις κυψέλες τηγμένων μέσων που προαναφέρθηκαν. Ένα επιπλέον πρόβλημα που δεν συναντάται στις DC SOFC κυψέλες είναι ότι η περιοχή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης δεν γεμίζει με σωματίδια τηγμένου μέσου, ούτε με φυσαλίδες CO και CO₂ που σχηματίζονται στο κολλώδες λόγω υψηλού ιξώδους μέσο. Οι φυσαλίδες αυτές φράζουν τις ενεργές περιοχές με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης μετατροπής καθώς και της συνολικής απόδοσης της κυψέλης.

Οι SOFC κυψέλες πέρα από τα προβλήματα που λύνουν εισάγουν νέες προκλήσεις και αδυναμίες. Μία από αυτές είναι ο περιορισμός της επαφής μεταξύ στερεού και στερεού, δηλαδή των σωματιδίων καυσίμου και της επιφάνειας της ανόδου. Η ροή ρεύματος περιορίζεται έτσι σε διακριτά σημεία επαφής και συχνά εντοπίζονται μεγάλες απώλειες πόλωσης. Μία άλλη πρόκληση προκύπτει από την ασυμβατότητα μεταξύ του μεγέθους των στερεών σωματιδίων του καυσίμου, που μπορεί να είναι από μερικές δεκάδες μικρόμετρα έως αρκετά χιλιοστά, με τα κέντρα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης και το όριο των τριών φάσεων που είναι σε διαστάσεις νανοκλίμακας.

Physical Contact-Type Direct Carbon SOFC (κυψέλες άμεσης επαφής)

Σε αυτή την κατηγορία συστημάτων το καύσιμο βρίσκεται σε φυσική επαφή με το τμήμα της ανόδου, όπως είναι φανερό και από την ονομασία. Αυτό επιτυγχάνεται τοποθετώντας το καύσιμο στο εσωτερικό της κυψέλης ανάμεσα σε μία λεπτή πορώδη επιφάνεια [91]-[92], ή τοποθετώντας τον άνθρακα ανάμεσα στην άνοδο και τον ηλεκτρολύτη [93]. Σε κυψέλες καυσίμου σωληνοειδούς κατασκευής (tubular SOFC) το καύσιμο μπορεί να τοποθετηθεί στην εσωτερική επιφάνεια της ανόδου [94].

Η αποδοτικότητα των συγκεκριμένων διατάξεων όμως είναι ακόμα αμφισβητήσιμη, όπως αμφισβητήσιμη είναι και η πραγματοποίηση της άμεσης ηλεκτροχημικής οξείδωσης του άνθρακα. Αυτό που φαίνεται να είναι κοινά αποδεκτό είναι το ότι ακόμα και αν πραγματοποιείται άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση του άνθρακα, αυτός δεν είναι ο μοναδικός μηχανισμός ο οποίος οδηγεί στην κατανάλωσή του [95]-[96].

Οι μηχανισμοί των αντιδράσεων που παρουσιάζονται από τους ερευνητές διαφέρουν κατά περίπτωση και εξαρτώνται τόσο από την επιλεγμένη διάταξη της κυψέλης, όσο και από το περιβάλλον στο οποίο πραγματοποιείται η κατανάλωση του καυσίμου.

Detached-Type Direct Carbon SOFC

Η περιορισμένη και συνεπώς ανεπαρκής επαφή των σωματιδίων του άνθρακα και της ανόδου οδήγησε στο σχεδιασμό συστημάτων που οδηγούν το καύσιμο στο όριο των τριών φάσεων πιο αποδοτικά. Στις κυψέλες καυσίμου αυτής της ομάδας, τα σωματίδια του άνθρακα είναι διαχωρισμένα από την επιφάνεια της ανόδου, ενώ το καύσιμο παρέχεται με τη μορφή αερίου (CO ή CO και H_2). Η απουσία της φυσικής επαφής μπορεί να προστατεύει την επιφάνεια της ανόδου από την υποβάθμιση που μπορεί να προκληθεί από την άμεση επαφή με τα συστατικά του στερεού καυσίμου (π.χ τέφρα).

Έχει παρουσιαστεί κυψέλη SOFC με σωληνοειδή διάταξη στην οποία ο άνθρακας και η άνοδος βρίσκονταν σε ανεξάρτητες ελεγχόμενες θερμοκρασιακές ζώνες [97]. Επετεύχθη μέγιστη πυκνότητα ρεύματος 320 A/m^2 και τάσεις ανοιχτού κυκλώματος από 1-1,1 V σε θερμοκρασίες λειτουργίας που ξεπερνούσαν τους 800°C . Πιστεύεται ότι μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard, το CO οξειδωνόταν ηλεκτροχημικά σε CO_2 στο τμήμα της ανόδου που ήταν κατασκευασμένο από λευκόχρυσο (Pt).

Σε άλλη εφαρμογή, χρησιμοποιήθηκε ένας κύβος 4 mm από ξυλάνθρακα ως καύσιμο σε SOFC κυψέλη, ενώ ο ξυλάνθρακας απείχε 5 mm από τον YSZ ηλεκτρολύτη με πορώδη ηλεκτρόδια από λευκόχρυσο [98]. Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης βρισκόταν ανάμεσα στους 800 και 1000°C με την τάση ανοιχτού κυκλώματος να ανέρχεται σε 0,936-1,10 V. Η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος 223 A/m^2 παρατηρήθηκε στους 1002°C ενώ η ανάλυση των καυσαερίων έδειξε συγκέντρωση 98,4% σε CO και 0,2% σε CO_2 με το υπόλοιπο να είναι άζωτο (N_2).

Σε μία σωληνοειδή SOFC διάταξη με ηλεκτρολύτη YSZ πάχους 1,5 mm και ηλεκτρόδια από λευκόχρυσο χρησιμοποιήθηκε σκόνη γραφίτη ως καύσιμο. Ο γραφίτης δεν ήταν σε επαφή με την επιφάνεια της ανόδου. Το αντίκτυπο του μεγέθους των σωματιδίων του γραφίτη σε σχέση με την απόδοση της κυψέλης για τις πειραματικές θερμοκρασίες λειτουργίας (650 - 950°C) ήταν αισθητό. Παρατηρήθηκε ότι η απόδοση της κυψέλης ήταν βελτιωμένη όταν τα σωματίδια ήταν μεγέθους 32 μm έως 90 μm σε σχέση με τα σωματίδια

μεγέθους 90-150 μm και 150-180 μm που δοκιμάστηκαν αντίστοιχα. Η μέγιστη πυκνότητα ενέργειας 168W/m^2 και τάσης ανοιχτού κυκλώματος $1,115\text{ V}$ καταγράφηκε στους $950\text{ }^\circ\text{C}$ με τη χρήση των μικρότερων σε μέγεθος σωματιδίων (32-90 μm) [99].

Σε μία ακόμα μελέτη χρησιμοποιήθηκε άνθρακας εμποτισμένος με κάλιο (K), ασβέστιο (Ca) και νικέλιο (Ni) σε αναλογία 10:1 κατά όγκο ανάμεσα στα άτομα του άνθρακα και των μετάλλων, το οποίο μεταφράζεται αντίστοιχα σε 7-8% αναλογία βάρους. Για καθαρό άνθρακα οι μετρήσεις που καταγράφηκαν ήταν $0,7\text{ V}$ και 976 W/m^2 στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ και 1543 W/m^2 στους $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Αντίστοιχα με καταγεγραμμένη τάση $0,7\text{ V}$ στους $750\text{ }^\circ\text{C}$ με χρήση καταλυτών K, Ni και Ca καταγράφηκαν 1477 W/m^2 , 1123 W/m^2 , 1034 W/m^2 . Η αποδοτικότητα των καταλυτών σχετικά με την αεριοποίηση του CO_2 σε φθίνουσα σειρά καταγράφηκε ως εξής: $\text{K} > \text{Ni} > \text{Ca}$. Η σύγκριση της πυκνότητας ενέργειας που καταγράφηκε έδειξε ότι το K κατάφερε να μειώσει τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης κατά $200\text{ }^\circ\text{C}$. Αντίστοιχα η παρουσία Ni επέφερε μείωση κατά $150\text{ }^\circ\text{C}$ και του Ca $130\text{ }^\circ\text{C}$. Το συμπέρασμα είναι ότι με τη χρήση κατάλληλων καταλυτών μπορεί να μειωθεί αισθητά η θερμοκρασία λειτουργίας και να αυξηθεί η απόδοση της κυψέλης [95].

Fluidized Bed Direct Carbon Fuel Cell (κυψέλη καυσίμου ρευστοποιημένης κλίνης)

Η δυνατότητα να μετατραπεί στερεός άνθρακας σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω μίας κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου ρευστοποιημένης κλίνης έχει προταθεί ήδη εδώ και δύο δεκαετίες [62-64]. Πρόσφατα η υλοποίηση αυτή διερευνήθηκε σε σχέση με τη δυνατότητα χρήσης διάφορων καυσίμων με βάση τον άνθρακα [66-70], γαιάνθρακες [71] και διάφορα είδη βιομάζας [73]. Στις κυψέλες ρευστοποιημένης κλίνης χρησιμοποιείται μία SOFC διάταξη ταυτόχρονα με έναν ξηρό αεριοποιητή [63-64]. Το CO_2 που είναι το προϊόν της αντίδρασης στην άνοδο επαναπροωθείται διαμέσου της κλίνης άνθρακα, ρευστοποιώντας τα σωματίδια του άνθρακα ενώ ταυτόχρονα παράγεται CO μέσω της αντίδρασης Boudouard. Το CO ενώ διαπερνάει την κλίνη του άνθρακα αλληλεπιδρά ελάχιστα με το στερεό καύσιμο. Προς επιβεβαίωση σε θερμοσταθμικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν μεταξύ 250 και $1100\text{ }^\circ\text{C}$ δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του CO και του άνθρακα [100]. Το στοιχείο της κυψέλης καυσίμου κατασκευάζεται συνήθως από YSZ ηλεκτρολύτη με μία καταλυτική κεραμομεταλλική άνοδο όπως Ni/YSZ και μία αγώγιμη κάθοδο από μαγγανίτη λανθανίου στροντίου (lanthanum strontium manganite, LSM). Οξυγόνο από τον ατμοσφαιρικό αέρα μετατρέπεται σε ιόντα στην κάθοδο, μεταφέρεται διαμέσου του YSZ και αντιδρά ηλεκτροχημικά με το CO στο όριο τριών φάσεων της ανόδου. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι ακόλουθες:



Η αντίδραση που πραγματοποιείται στην κάθοδο είναι:



Ενώ η συνολική αντίδραση της κυψέλης είναι:



Ο θάλαμος αντίδρασης όπου φιλοξενείται η κυψέλη καυσίμου και ο αεριοποιητής συνήθως λειτουργεί σε θερμοκρασίες από 800-900 °C. Με ενεργή επιφάνεια καθόδου 5 cm², η μέγιστη πυκνότητα ενέργειας που επετεύχθη ήταν 2200 W/m² με δυναμικό 0,68 V σε θερμοκρασία 905 °C [68]. Σε παρόμοια διάταξη με ενεργή επιφάνεια καθόδου 24 cm², καταγράφηκε πυκνότητα ενέργειας 4500 W/m² και ισχύ κυψέλης ίση με 11 W. Η τάση της κυψέλης που καταγράφηκε ήταν 0,64 V, ενώ η θερμοκρασία λειτουργίας ήταν 850 °C. Ως καύσιμο χρησιμοποιήθηκε ανεπεξέργαστη σκόνη από γαιάνθρακα [71]. Η ηλεκτρική απόδοση που καταγράφηκε άγγιξε το 50% [65,71].

Η θερμοδυναμική ανάλυση σε διαφορετικούς τύπους στερεών καυσίμων που περιλαμβάνει γαιάνθρακες, βιομάζα και απόβλητα προέβλεψε αποδόσεις μετατροπής της τάξεως του 50-58%. Είναι αναμφισβήτητο ότι οι αποδόσεις αυτές είναι δυνατόν να θέσουν τις βάσεις για περαιτέρω έρευνα στον συγκεκριμένο τομέα.

Οι εφαρμογές ρευστοποιημένης κλίνης, μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κατηγορίες: στην εμβαπτισμένη κλίνη (immersed bed) και την ανεξάρτητη κλίνη (detached bed). Στην πρώτη κατηγορία τα στοιχεία της κυψέλης στερεού οξειδίου βρίσκονται πλήρως εμβαπτισμένα στην κλίνη του άνθρακα στο εσωτερικό του αεριοποιητή της αντίδρασης Boudouard, με τέτοιο τρόπο ώστε η κλίνη του άνθρακα να βρίσκεται σε φυσική επαφή με την επιφάνεια της ανόδου. Στη δεύτερη περίπτωση, η κλίνη του άνθρακα είναι απομονωμένη και διαχωρισμένη από το στοιχείο της SOFC κυψέλης, ενώ και τα δύο συνεχίζουν να βρίσκονται στην ίδια θερμική ζώνη. Η κάθε μία από αυτές τις υλοποιήσεις έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

Στην απομονωμένη κλίνη δεν υπάρχει κίνδυνος καταστροφής της μικροδομής της ανόδου από την τριβή μεταξύ της επιφάνειας της ανόδου και των σωματιδίων του στερεού καυσίμου. Είναι αναγκαία όμως η συνεχής παροχή θερμότητας ώστε να υποστηριχθεί η ενδόθερμη αντίδραση Boudouard που πρέπει να συνεχίσει να πραγματοποιείται. Και στις δύο υλοποιήσεις η ενθαλπία της εξώθερμης οξείδωσης του CO στην άνοδο είναι μεγαλύτερη από αυτήν που απαιτείται για την πραγματοποίηση της αντίδρασης Boudouard (-560 kJ/mol έναντι 170 kJ/mol αντίστοιχα).

Επιπλέον είναι σημαντικό η διαδικασία της αεριοποίησης να πραγματοποιείται κοντά στη θερμοκρασία ισορροπίας της αντίδρασης Boudouard, η οποία ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Για να παραμείνει η θερμοκρασία του αεριοποιητή ανάμεσα στους 800-1000 °C θα πρέπει να επιτυγχάνεται η αποτελεσματική μεταφορά του θερμικού περιεχομένου των αέριων προϊόντων της ανόδου.

Η παρουσία του στερεού άνθρακα βοηθά στην αύξηση της αναλογίας CO/CO₂ στην άνοδο, η οποία οδηγεί σε υψηλότερες τάσεις ανοιχτού κυκλώματος. Στην περίπτωση της ανεξάρτητης κλίνης, όπου μόνο αέρια σωματίδια προκαλούν την ισορροπία στην άνοδο, η αναλογία CO/CO₂ μειώνεται μονότονα προς τη διεύθυνση της ροής των αερίων στην επιφάνεια της ανόδου. Αυτές οι παραδοχές ισχύουν για τις πραγματικές συνθήκες ισορροπίας, ενώ η πραγματική απόδοση της κυψέλης, καθώς και η τάση ανοιχτού κυκλώματος που επιτυγχάνεται εξαρτώνται από τις σχετικές τιμές της αεριοποίησης και τις διεργασίες που συμβαίνουν στην περιοχή της ανόδου.

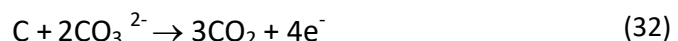
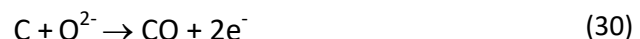
Υβριδικές κυψέλες καυσίμου (Hybrid DCFC)

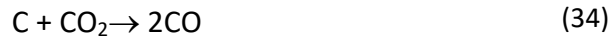
Οι υβριδικές κυψέλες καυσίμου αποτελούν στην ουσία μία διάταξη η οποία συνδυάζει τα χαρακτηριστικά των SOFC κυψελών με της MCFC (κυψέλες τήγματος ανθρακικών αλάτων), έτσι ώστε οι ηλεκτρολύτες στερεού οξειδίου να βρίσκονται σε άμεση επαφή με τα τηγμένα ανθρακικά άλατα. Σε αντίθεση με τις MCFC κυψέλες, όπου στην αντίδραση που πραγματοποιείται στην κάθοδο είναι απαραίτητη η επίτευξη αναλογίας 2:1 ανάμεσα στο CO₂ και το CO, η αντίδραση της καθόδου δημιουργεί ιόντα O²⁻ από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Στη συνέχεια τα ιόντα αυτά ενσωματώνονται στον YSZ ηλεκτρολύτη ο οποίος είναι γνωστός για την αγωγιμότητα των ιόντων. Τα ιόντα οξειδίου μεταφέρονται από τον ηλεκτρολύτη προς το τήγμα συγκρατώντας τα σωματίδια του άνθρακα στο τμήμα της ανόδου.

Υπάρχουν δύο διαφορετικές στρατηγικές για την σύνδεση μεταξύ των δύο ηλεκτρολυτών. Η πρώτη στρατηγική αφορά στην σειριακή σύνδεση των δύο ηλεκτρολυτών κατά μήκος της διόδου των ιόντων, έτσι ώστε το φορτίο να μεταφέρεται πρώτα από τα ιόντα οξειδίου και στη συνέχεια από τα ανθρακικά ιόντα. Η σύνδεση των δύο ηλεκτρολυτών με το συγκεκριμένο τρόπο παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα. Ο αέρας στην κάθοδο δρα ως προμηθευτής οξυγόνου με αποτέλεσμα την απλοποίηση της αντίδρασης στο τμήμα αυτό, χωρίς πλέον να χρειάζεται τα 2/3 του CO₂ της ανόδου να ανακυκλώνονται στην κάθοδο όπως συμβαίνει στις MCFC κυψέλες. Επιπλέον ο φυσικός διαχωρισμός της ανόδου και της καθόδου από την κεραμική μεμβράνη του YSZ αποτρέπει την πιθανότητα διάβρωσης της καθόδου από τον τηγμένο ανθρακικό ηλεκτρολύτη [101]. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να διευρυνθεί ο κατάλογος των πιθανών υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κάθοδο. Στις περισσότερες μελέτες όπου εξετάστηκε η χρήση της συγκεκριμένης διάταξη κατεγράφησαν μέγιστες τιμές 500-600 W/m² με τη χρήση διαφόρων ειδών άνθρακα [50,51,102-105]. Η αντίδραση στην κάθοδο είναι η ακόλουθη:

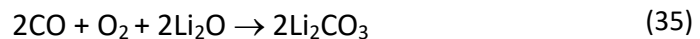


Οι αντιδράσεις στην άνοδο είναι πολύπλοκες και τα βήματα του μηχανισμού τους δεν είναι πλήρως κατανοητά ακόμα. Πρόσφατα προτάθηκαν οι ακόλουθες αντιδράσεις [106]:





Σε πολλές εφαρμογές αναφέρθηκαν υψηλές τιμές τάσης ανοιχτού κυκλώματος της τάξεως των 1,2-1,5 V, αρκετά υψηλότερες από της θερμοδυναμικά αναμενόμενες τιμές κοντά στο 1,0 V [51,102,104]. Οι υψηλές αυτές τιμές υποδηλώνουν την ανάμειξη του CO και των αλκαλικών ιόντων του τηγμένου ανθρακικού ηλεκτρολύτη στην αντίδραση της ανόδου. Επιπλέον καταγράφηκε τάση ανοιχτού κυκλώματος 1,42 V στους 700 °C για την ακόλουθη αντίδραση [102]:

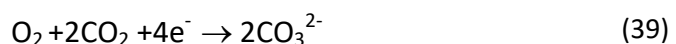


Αν και γενικά οι καταγεγραμμένες αποδόσεις των υβριδικών κυψελών καυσίμου δεν ήταν ιδιαίτερα υψηλές, έχει καταγραφεί πυκνότητα ενέργειας 8780 W/m² στους 750 °C [107]. Αυτή η τιμή καταγράφηκε με τη χρήση άνθρακα και Li₂CO₃ - K₂CO₃ ηλεκτρολύτη σε αναλογία 4:1. Η κάθοδος είχε κατασκευαστεί από κοβαλτίτη λανθανίου στροντίου (lanthanum strontium cobaltite, LSC), διαχωρισμένη από τον YSZ ηλεκτρολύτη μέσω λεπτής στρώσης από οξείδιο του δημητρίου ενισχυμένο με γαδολίνια (gadolinia doped ceria, GDC) ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση μεταξύ του YSZ και του LSC.

Η δεύτερη στρατηγική στις υβριδικές κυψέλες καυσίμου βασίζεται στην κατασκευή μίας παράλληλης διάταξης μεταξύ των δύο ηλεκτρολυτών [108]. Ο σκοπός της παράλληλης διάταξης ήταν η αύξηση της επαφής μεταξύ των σωματιδίων άνθρακα και του ηλεκτρολύτη αυξάνοντας τις περιοχές της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Οι αντιδράσεις ανόδου είναι οι ακόλουθες:



Ενώ οι αντιδράσεις της καθόδου:



Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε θερμοκρασίες μεταξύ 600-750 °C με χρήση διαφορετικών αερίων στην κάθοδο, όπως μίγματα CO₂/O₂ με αναλογίες 2:1 και 1:1 κατά mol, όπως επίσης και με τη χρήση αέρα ή καθαρού O₂. Το είδος του αερίου της καθόδου είχε μεγάλη επίπτωση στην απόδοση της κυψέλης. Οι ανώτατες πυκνότητες ενέργειας που καταγράφηκαν για αέρα, O₂ και 2:1 CO₂/O₂ στην κάθοδο ήταν 250 W/m², 400 W/m² και

1000 W/m² αντίστοιχα, στους 700 °C. Το μίγμα 1:1 CO₂/O₂ απέδωσε 900 W/m² στην ίδια θερμοκρασία.

Πίνακας 4-3: Η εξάρτηση της σταθεράς Boudouard K_B από τη θερμοκρασία και οι πιέσεις ισορροπίας για το διοξείδιο και το μονοξείδιο του άνθρακα υπό πίεση μίας ατμόσφαιρας [109].

Θερμοκρασία (K)	K_B (atm)	P_{CO_2} (atm)	P_{CO} (atm)
800	0.01	0.91	0.09
1000	1.76	0.29	0.71
1200	53.75	0.02	0.98

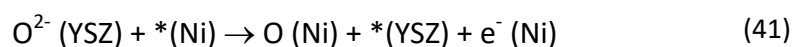
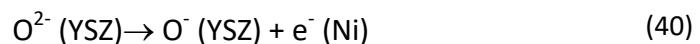
4.4 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (CO)

Το υδρογόνο είναι το πιο σύνηθες καύσιμο σε κυψέλες καυσίμου και η συμπεριφορά του έχει αναλυθεί διεξοδικά. Οι μηχανισμοί οξείδωσης του υδρογόνου θεωρούνται πολύ πιο άμεσοι και αποδοτικοί από αυτούς του CO. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στις μεγαλύτερες απώλειες ενεργοποίησης που είναι αναγκαίες για την ανοδική οξείδωση του CO [110-112]. Κάποιες από τις μελέτες που υποστηρίζουν αυτό το συμπέρασμα και που κατέγραψαν έως και δύο φορές μεγαλύτερη πυκνότητα ενέργειας για το υδρογόνο από ότι για το CO, πραγματοποιήθηκαν σε κυψέλες καυσίμου πολύ μικρών διαστάσεων με ενεργή επιφάνεια ηλεκτροδίου μικρότερη από 1 cm² [111]. Αντίθετα, πρόσφατη μελέτη, χρησιμοποιώντας την ίδια ακριβώς σωληνοειδή SOFC διάταξη και στις δύο περιπτώσεις, με επιφάνεια ηλεκτροδίου 24 cm² κατέγραψε 6700 W/m² για το CO και 7400 W/m² για το H₂ στους 850 °C [113]. Είναι χαρακτηριστικό ότι διαφορά αυτή στην απόδοση αγγίζει μόλις το 10%.

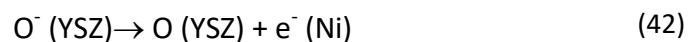
Σε μία άλλη αντίστοιχη μελέτη καταγράφηκαν 2468 W/m² για το υδρογόνο και 1630 W/m² για το CO στους 850 °C, δηλαδή παρατηρήθηκε διαφορά σχεδόν 50% στην απόδοση υπέρ του υδρογόνου [95]. Η διαφορά αυτή όμως είναι πολύ μικρότερη από αυτή που καταγράφηκε σε μικρές κυψέλες. Η καταγραφή υψηλών απωλειών τάσης είναι συνήθης σε μεγάλες κυψέλες καυσίμου. Αυτού του είδους οι απώλειες σε μεγάλο μέγεθος κυψέλες, είναι πιθανό να υπερκαλύπτουν τις απώλειες από την ενέργεια ενεργοποίησης που είναι αναγκαία για την έναρξη της διαδικασίας οξείδωσης για κάθε ένα από τα δύο είδη καυσίμου. Σε μία άλλη μελέτη όπου εξετάστηκε η οξείδωση υδρογόνου και CO σε άνοδο από χαλκό και κεραμομεταλλικό δημήτριο (Cu/ceria cermet) καταγράφηκαν ίδιες πυκνότητες ενέργειας ίσες με 3050 W/m² στους 700 °C και για τα δύο καύσιμα, καταδεικνύοντας το γεγονός ότι οι καταλυτικές ιδιότητες του υλικού της ανόδου διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο [114]. Σε μελέτες ετερογενούς οξείδωσης του CO σε CO₂ με χρήση μεταλλικών καταλυτών της ομάδας του λευκοχρύσου, η οξείδωση του CO παρουσία λευκόχρυσου (Pt), ροδίου (Rh), και παλλαδίου (Pd) πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού Langmuir-Hinschelwood (L-H), σύμφωνα με τον οποίο το CO και το οξυγόνο σε αέρια φάση χημορροφούνται στην επιφάνεια του καταλύτη πριν από την αντίδραση οξείδωσης [115-118]. Στην περίπτωση που ο μεταλλικός καταλύτης υποστηρίζεται σε ένα οξειδωτικό υπόστρωμα όπως το δημήτριο, το οποίο έχει τη δυνατότητα να προμηθεύει οξυγόνο στην περιοχή του καταλύτη για την οξείδωση του CO, ο καταλύτης είναι πιθανόν

να εμπλέκεται και να επηρεάζει άμεσα τους μηχανισμούς της αντίδρασης. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός που ονομάζεται Mars-van Krevelen (M-K), σχετίζεται με τις κεραμικές SOFC ανόδους όπου οξυγόνο παρέχεται στις περιοχές του καταλύτη. Γενικότερα, οι μηχανισμοί και τα βήματα κατά τα οποία είναι εφικτή η οξείδωση του CO σε κεραμομεταλλικές ανόδους δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητοί.

Σε μία προσπάθεια για την καλύτερη κατανόηση της κινητικής της οξείδωσης του CO σε κεραμικές ανόδους Ni/YSZ μία μελέτη μοντελοποίησης, εξέτασε λεπτομερειακά το μηχανισμό οξείδωσης, συμπεριλαμβανομένων των αντιδράσεων στην επιφάνεια του Ni, του YSZ και τις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου [119]. Η μελέτη πρότεινε τα ακόλουθα βήματα για την οξείδωση του CO σε υψηλές θερμοκρασίες:



όπου τα σύμβολα υποδηλώνουν τις ελεύθερες θέσεις στις επιφάνειες των Ni και YSZ. Η πρώτη αντίδραση αναπαριστά τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου και η δεύτερη τη διάχυση του O_{YSZ}^- ιόντος στην επιφάνεια του Ni με την ταυτόχρονη μεταφορά του ηλεκτρονίου στο Ni. Όταν το CO βρίσκεται σε χαμηλή μερική πίεση ο ρυθμός της δεύτερης αντίδρασης μειώνεται και η διαδικασία περιγράφεται από την πρώτη αντίδραση μαζί με το πρόσθετο βήμα της ίδιας αντίδρασης:



Είναι αναγκαία επιπλέον και η πειραματική απόδειξη του προτεινόμενου μηχανισμού οξείδωσης του CO. Παρόλα αυτά, τέτοιου είδους υπολογιστικές μέθοδοι μπορούν να φανούν χρήσιμες σε σχέση με την πρόβλεψη των πιθανών μονοπατιών που μπορεί να ακολουθήσουν οι αντιδράσεις.

4.5 ΟΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΠΟΥ ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΤΟΥΝ

Η εξέλιξη των DCFCs προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα και μπορεί να δώσει μία λύση προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης βιώσιμων λύσεων για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών και την προώθηση περιβαλλοντικά φιλικών μεθόδων παραγωγής ενέργειας. Είναι γεγονός όμως πως υπάρχουν πολλά κενά στην κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν τη λειτουργία αυτών των διατάξεων και συνεπώς, υφίστανται πολλές τεχνικές προκλήσεις και ζητήματα μηχανικής φύσεως, τα οποία θα πρέπει να γίνουν κατανοητά και να επιλυθούν. Οι DCFC κυψέλες καυσίμου έχουν ιδιαιτερότητες και προβλήματα που πρέπει να εξεταστούν, να κατανοηθούν και εν τέλει να επιλυθούν προκειμένου να καταστεί δυνατή η ευρεία χρήση και διάδοση των συστημάτων αυτών. Στον πίνακα 4-4 παρουσιάζονται συνοπτικά οι τρέχουσες εξελίξεις στον τομέα των DCFCs σε σχέση με τα βασικά χαρακτηριστικά των κυψελών.

Πίνακας 4-4: Πρόοδος και σημαντικά χαρακτηριστικά σε σχέση με τα διάφορα είδη DCFC κυψελών [45].

Πρόοδος και σημαντικά ζητήματα		MH DCFC	MC DCFC	Hybrid DCFC	MA DCFC	DC SOFC
Στερεά καύσιμα που έχουν χρησιμοποιηθεί	Άνθρακας	NAI	NAI	NAI	NAI	NAI
	Γαιάνθρακας	OXI	OXI	OXI	NAI	NAI
	Βιομάζα	OXI	OXI	NAI	NAI	NAI
Τέφρα στον ηλεκτρολύτη	απομάκρυνση	δύσκολη	δύσκολη	δύσκολη	δύσκολη	εύκολη
	αλληλεπίδραση	πιθανή	πιθανή	πιθανή	απίθανη	απίθανη
Διαβροχή του άνθρακα		υπό εξέταση	υπό εξέταση	υπό εξέταση	υπό εξέταση	
Ανοχή σε προσμείξεις	θειώδεις	άγνωστο	υψηλή	υψηλή	υψηλή	χαμηλή
	άλλες	άγνωστο	υψηλή	υψηλή	υψηλή	χαμηλή
Σταθερότητα ηλεκτρολύτη		χαμηλή	μέση	μέση	υψηλή	υψηλή
Αναγκαιότητα διήθησης			υψηλή	υψηλή		
Απόδοση κυψέλης		χαμηλή	χαμηλή	μέση	μέση	υψηλή
Ηλεκτρική απόδοση κυψέλης		μέση	υψηλή	υψηλή	μέση	μέση

4.5.1 ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΤΗΓΜΑΤΟΣ

Τα ιοντικά άλατα που χρησιμοποιούνται στις DCFC κυψέλες, τα οποία βασίζονται σε τηγμένα ανθρακικά, και τηγμένα υδροξείδια, δημιουργούν πολλά προβλήματα σε σχέση με τη χημική σταθερότητα του τήγματος αλλά και των γειτονικών υλικών με τα οποία βρίσκονται σε επαφή. Τα τηγμένα άλατα λειτουργούν ως διαλύτες για τα παρακείμενα υλικά, αλλά και για τα αέρια που βρίσκονται στην περιοχή. Αυτό οφείλεται στην ιοντική φύση του τήγματος. Τα προβλήματα διάβρωσης, διαλυτότητας και πιθανής χημικής αντίδρασης με τα παρακείμενα υλικά περιορίζουν σημαντικά τα τήγματα που είναι κατάλληλα για χρήση σε κυψέλες καυσίμου. Ο περιορισμός αυτός οδηγεί συνήθως στην επιλογή ειδικών και ακριβών υλικών. Εκτός από αυτό τα τήγματα μπορεί να αλληλεπιδράσουν χημικά με ορισμένα συστατικά που περιέχονται στους στερεούς άνθρακες. Οι χημικές μεταβολές που είναι αποτέλεσμα όλων αυτών των πιθανών αλληλεπιδράσεων μπορεί να οδηγήσουν σε μεταβολή των χημικών ιδιοτήτων του τήγματος και στην καταστροφή των εξαρτημάτων της κυψέλης με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης. Η διάλυση αερίων, όπως το οξυγόνο ή το νερό, μπορεί να οδηγήσει στη

δημιουργία σωματιδίων υψηλής δραστηριότητας. Για παράδειγμα, όταν αντιδρά τον νερό ή το οξυγόνο με υδροξείδια αλκαλικών μετάλλων όπως τα NaOH (υδροξείδιο του νατρίου) ή KOH (υδροξείδιο του καλίου) δημιουργούνται ιόντα υπεροξειδίου που μπορούν να καταστρέψουν ακόμα και ευγενή μέταλλα ή κεραμικά υλικά.

4.5.2 ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΔΙΑΒΡΟΧΗΣ

Σε πολλές υλοποιήσεις, η φύση και η μικροδομή των επιφανειών έχει μεγάλη σημασία για τη διαβροχή των πόρων και των εξωτερικών επιφανειών των σωματιδίων του άνθρακα. Η πλήρης διαβροχή είναι σημαντική για τη σωστή δημιουργία του διπλού ηλεκτρικού στρώματος μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του άνθρακα. Το στρώμα αυτό είναι πολύ σημαντικό για την πραγματοποίηση της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου που πραγματοποιείται μεταξύ του άνθρακα και του CO_3^{2-} ιόντος. Η σωστή διαβροχή του στερεού καυσίμου από το τηγμένο μέσο είναι απαραίτητη για την επίτευξη υψηλής απόδοσης. Η διαβροχή σε αυτά τα συστήματα πραγματοποιείται σταδιακά με την πάροδο του χρόνου, ενώ έχουν καταγραφεί χρόνοι αναμονής έως και εικοσιτεσσάρων ωρών προκειμένου η διαβροχή να φτάσει στα επιθυμητά επίπεδα [108,120,121]. Έχει καταγραφεί πειραματικά ότι η προσθήκη ανθρακικών αλάτων Rb (ρουβίδιο) και Cs (καίσιο) σε τηγμένους ηλεκτρολύτες είναι δυνατόν να βελτιώσει τη διαβροχή [121,122].

Ανεξάρτητα από το είδος του ηλεκτρολύτη η αντίδραση της μεταφοράς φορτίου πραγματοποιείται στη διεπαφή μεταξύ των σωματιδίων άνθρακα και του τηγμένου ηλεκτρολύτη, δεδομένου ότι είναι εφικτή η ροή των ηλεκτρονίων. Η δομή του στρώματος στη διεπαφή άνθρακα και ηλεκτρολύτη καθώς και η αποτελεσματικότητα της μεταφοράς φορτίου, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το πόσο καλή διαβροχή έχει πραγματοποιηθεί στην επιφάνεια του καυσίμου από τον ηλεκτρολύτη.

Πραγματοποιήθηκε προσπάθεια ποσοτικοποίησης των διαβροχικών ιδιοτήτων των Li_2CO_3 - K_2CO_3 (ανθρακικό λίθιο, ανθρακικό κάλιο) σε σχέση με τα ανθρακικά Li-Na και παρατηρήθηκαν καλύτερα χαρακτηριστικά διαβροχής σε άνοδο από χρυσό (Au) για τα Li_2CO_3 - K_2CO_3 [123]. Σε παρόμοια μελέτη σχετικά με την ηλεκτροχημική συμπεριφορά σε άνοδο από κράμα νικελίου, η δυνατότητα διαβροχής του Li_2CO_3 - K_2CO_3 ήταν ξανά υψηλότερη από αυτή των Li/Na ανθρακικών [124].

Μία άλλη μελέτη, έδειξε ότι η χημική προεπεξεργασία με ισχυρά οξέα (HF , HNO_3 , υδροφθόριο, νιτρικό οξύ) ή βάσεις (NaOH, υδροξείδιο του νατρίου) βελτιώνει τη διαβροχή του άνθρακα από τα τήγματα Li_2CO_3 - K_2CO_3 [76].

Επιπλέον σε άλλη μελέτη, παρατηρήθηκε μείωση έως και 10 φορές της αντίστασης στην μεταφορά φορτίου, μετά από την εμβάπτιση για 24 ώρες της ανόδου από γραφίτη σε ανθρακικό Li/K 62/38 mol % σε θερμοκρασία 650-750 °C [109].

Οι δυσκολίες στην διαβροχή των στερεών καυσίμων είναι σημαντικό ζήτημα και για τις ανόδους από τηγμένα μέταλλα. Οι ιδιότητες του άνθρακα σε σχέση με τη διαβροχή του από τηγμένα μέταλλα δεν έχουν ερευνηθεί διεξοδικά. Μία επιπλέον πρόκληση αποτελεί η διαβροχή των επιφανειών των κεραμικών υλικών που χρησιμοποιούνται στις DC SOFC εφαρμογές. Σε πειράματα, καταγράφηκε αδυναμία διείσδυσης του Sn (κασσίτερος) σε υγρή μορφή σε πόρους κεραμικού υλικού, μικρότερους από 100 μm [125]. Παρόμοια αποτελέσματα καταγράφηκαν και για τηγμένη άνοδο από Sn στην προσπάθεια διαβροχής της επιφάνειας YSZ ηλεκτρολύτη [126]. Το αντίθετο συνέβη με χρήση Sb (αντιμόνιο) [127].

4.5.3 ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΜΕ ΘΕΙΟ ΚΑΙ ΑΛΛΕΣ ΑΚΑΘΑΡΣΙΕΣ

Ο στερεός άνθρακας ανάλογα με την προέλευσή του μπορεί να περιέχει προσμίξεις, συμπεριλαμβανομένων θειούχων και πυριτικών ενώσεων. Αυτές οι ενώσεις μπορούν να δηλητηριάσουν τον καταλύτη της ανόδου με αποτέλεσμα να επηρεαστεί αρνητικά η αντοχή και η σταθερή λειτουργία της DCFC.

Κάποιες μελέτες κάνουν λόγο για τους μηχανισμούς υποβάθμισης που επικρατούν και στην προσπάθεια για την εύρεση ανθεκτικών υλικών ανόδου προς χρήση στις κυψέλες στερεού οξειδίου, στις οποίες χρησιμοποιούνται ως καύσιμα αέριοι και υγροί υδρογονάνθρακες που περιέχουν προσμίξεις θείου [128,129]. Εκτός από το θείο υπάρχουν και άλλα δηλητήρια, συμπεριλαμβανομένων του As (αρσενικό) και του P (φώσφορος), τα οποία διασπούν σε σύντομο χρονικό διάστημα τις ανόδους από Ni [130-137]. Υπάρχουν επίσης στοιχεία για φαινόμενα συνέργειας στην παρουσία του θείου, υπό μορφή H_2S , το οποίο μεγεθύνει και επιταχύνει τις καταστροφικές επιπτώσεις του As και του P στην επίδοση της κυψέλης μέσω της υποβάθμισης της ανόδου από Ni [138,139].

Στο περιβάλλον της αεριοποίησης με ατμό, ο σχηματισμός των αεριοποιημένων προσμίξεων κυρίως με τη μορφή πτητικών στοιχείων όπως AsH_3 (αρσίνη) και PH_3 (φωσφίνη) έχουν επίσης επιβλαβή επίδραση στην άνοδο Ni. Αυτές οι μελέτες έχουν δείξει ότι τα AsH_3 και PH_3 αντιδρούν με το Ni για να σχηματίσουν διάφορες Ni-φωσφορούχες και Ni-αρσενικούχες ενώσεις, οι οποίες απενεργοποιούν την άνοδο [130-135]. Στην περίπτωση της ξηρής αεριοποίησης όμως δεν είναι πιθανός ο σχηματισμός των πτητικών ενώσεων. Έτσι, ο μόνος μηχανισμός ώστε να περάσουν αυτές οι προσμίξεις στην αέρια φάση και να μην συγκρατηθούν στην άνοδο είναι αυτός της εξάτμισης.

Σε μια σχετική μελέτη ερευνήθηκαν οι επιπτώσεις των προσμίξεων του άνθρακα, διαλυμένες σε τηγμένο άλας από κασσίτερο (Sn) [140]. Οι άνοδοι από τηγμένο μέταλλο σε συστήματα DCFC, δείχνουν να έχουν μικρότερο πρόβλημα απέναντι στο θείο, συγκριτικά με ανόδους τηγμένων ανθρακικών και τηγμένου υδροξειδίου. Αυτό οφείλεται εν μέρει επειδή το θείο, όπως και το οξυγόνο, έχει υψηλή διαλυτότητα στο τηγμένο μέταλλο σε αυξημένες θερμοκρασίες (8% διαλυτότητα σε Sn στους $1000^\circ C$). Αν και μέρος του θείου τείνει να λαμβάνει τη μορφή θειούχων μετάλλων μέσω χημικής αντίδρασης, το μεγαλύτερο μέρος του θείου διαλύεται στο άλας του τηγμένου μετάλλου και οξειδώνεται ηλεκτροχημικά σε αέριο SO_2 , εξυπηρετώντας έτσι περισσότερο ως καύσιμο και όχι ως δηλητήριο.

4.5.4 ΔΙΗΘΗΣΗ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Οι ηλεκτρολύτες από τηγμένα ανθρακικά και υδροξείδια, είναι αγωγοί των ιόντων, αλλά μονωτές του ηλεκτρικού ρεύματος. Για αυτό το λόγο, είναι απαραίτητος ένας συλλέκτης ρεύματος ο οποίος είναι συνήθως κατασκευασμένος από νικέλιο, έτσι ώστε να μεταφέρονται τα ηλεκτρόνια και να είναι δυνατή η αντίδραση οξείδωσης του άνθρακα στην άνοδο. Το νικέλιο όμως στο διαβρωτικό περιβάλλον των ανθρακικών αποσυντίθεται. Επιπλέον είναι απαραίτητη η ανεμπόδιστη ηλεκτρική συνδεσιμότητα και η διηθητικότητα ανάμεσα στα σωματίδια του άνθρακα ώστε να επιτυγχάνονται υψηλά επίπεδα μετατροπής του καυσίμου. Όσο πραγματοποιείται η οξειδωτική αντίδραση και ο άνθρακας καταναλώνεται, τα σωματίδια άνθρακα μικραίνουν σε μέγεθος και μπορεί να βρεθούν αποκομμένα, με επακόλουθο την απώλεια της ηλεκτρικής συνδεσιμότητας ανάμεσα στον

άνθρακα και τον ηλεκτρολύτη. Τα σωματίδια άνθρακα που δεν είναι συνδεδεμένα ηλεκτρικά δεν μπορούν να συμμετάσχουν στην ηλεκτροχημική αντίδραση. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να αποφευχθεί με τη χρήση ανθράκων με υψηλή αγωγιμότητα όπως ο γραφίτης. Η χρήση τηγμένης μεταλλικής ανόδου παρέχει εξαιρετική ηλεκτρική συνδεσιμότητα. Επιπλέον ο έλεγχος της ροής των φυσαλίδων CO₂ που δημιουργούνται στις ηλεκτροχημικές διεπαφές και δημιουργούν προβλήματα στη μεταφορά μάζας και ηλεκτρικής ενέργειας δημιουργεί πολλά πρακτικά ζητήματα. Η φύση του ίδιου του συστήματος το οποίο εμπλέκει αέριο CO₂, στερεό καύσιμο από άνθρακα και τηγμένα ανθρακικά, δηλαδή συστατικά και στις τρεις φάσεις, αυξάνει την πολυπλοκότητα, και τη δυσκολία στην κατανόηση, το χαρακτηρισμό και την εξήγηση των φαινομένων στο εσωτερικό της κυψέλης.

4.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΙΣ DCFC ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Από τη στιγμή που η χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της ανθρωπότητας, η έρευνα για την βελτίωση του τρόπου παραγωγής της δεν θα πάψει να αναπτύσσεται. Ο άνθρακας με βάση τα σημερινά δεδομένα θα παραμείνει ο βασικός πόρος προς εκμετάλλευση με σκοπό την παραγωγή ενέργειας τουλάχιστον για τις επόμενες δεκαετίες. Το ποσοστό της τάξεως του 40% που κατέχει στο ισοζύγιο παραγωγής δύσκολα θα αλλάξει δραστικά νωρίτερα από το 2030 [141]. Με δεδομένη την εξάρτηση της ανθρωπότητας από τον άνθρακα, η αποτελεσματική και αποδοτική χρήση των στερεών καυσίμων έχει αναδειχθεί σε μείζον ζήτημα. Αυτό το ζήτημα συνδέεται άμεσα και με την ανάγκη μείωσης των εκπομπών CO₂ σε συνδυασμό με την ανάγκη ύπαρξης παγκόσμιας ενεργειακής ασφάλειας. Η πρόοδος που συντελείται στον τομέα της αποδοτικής εκμετάλλευσης του άνθρακα, ίσως οδηγήσει σε μία καθαρότερη περιβαλλοντικά χρήση του για την παραγωγή ενέργειας. Η πρόοδος στον τομέα των κυψελών καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας άνθρακα αποτελεί την κατάλληλη τεχνολογία για τον παραπάνω σκοπό και η ανάπτυξη της θα οδηγήσει στα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- Υψηλός βαθμός απόδοσης, περίπου 60-70%
- Σημαντικά μειωμένες εκπομπές CO₂
- Συγκέντρωση των καυσαερίων CO₂ και εύκολη συλλογή τους
- Αμελητέες εκπομπές μονοξειδίων του αζώτου (NO_x)
- Μειωμένες ανάγκες σε νερό
- Κατάλληλες για συγκεντρωμένη και για αποκεντρωμένη παραγωγή ενέργειας
- Δυνατότητα χρήσης πολλών διαφορετικών καυσίμων με βάση τον άνθρακα
- Απορριπτόμενη θερμότητα, κατάλληλη για συμπαραγωγή ενέργειας

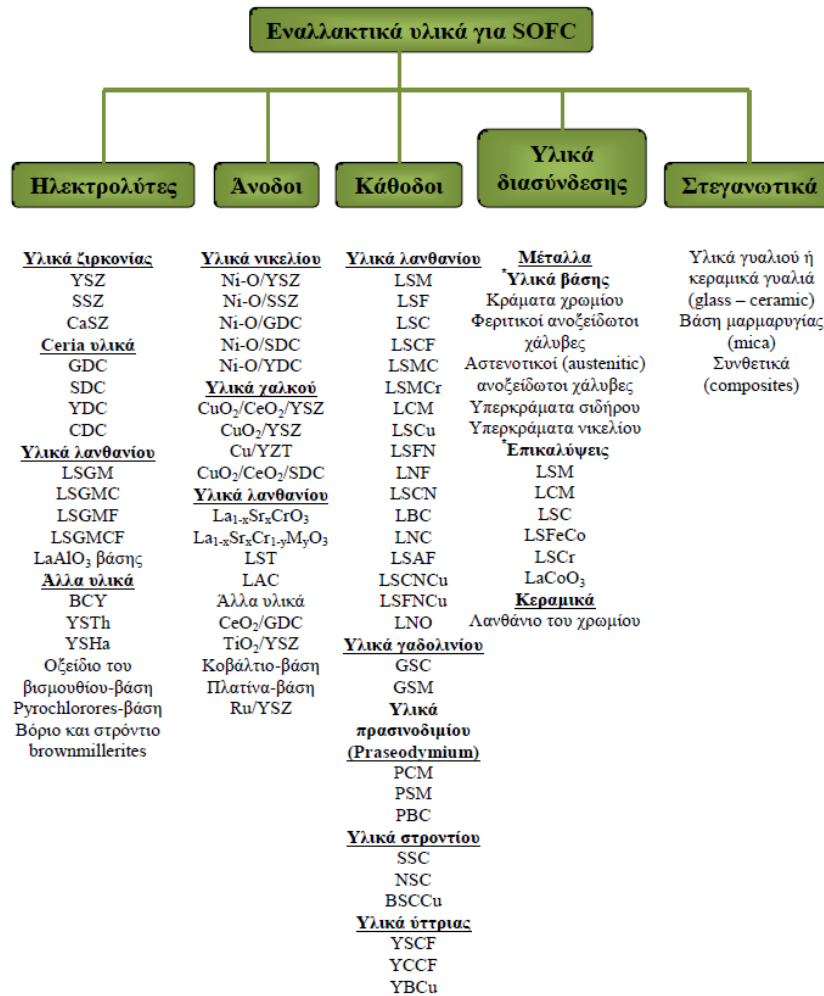
Η κατανόηση και η βελτιστοποίηση των μηχανισμών μετατροπής του άνθρακα στις κυψέλες καυσίμου DCFC είναι το πρώτο μέλημα ώστε να γίνει εφικτή η ανάπτυξη στρατηγικών για την αποδοτική χρήση και μετατροπή του άνθρακα. Είναι ακόμα δύσκολη η πρόβλεψη για το ποιά από όλες τις διαφορετικές εφαρμογές DCFC έχει τα χαρακτηριστικά και τα πλεονεκτήματα εκείνα που θα την αναδείξουν κατάλληλη για μαζική χρήση σε

πρακτικές εφαρμογές. Σε κάθε διαφορετική υλοποίηση υπάρχουν πολλά προβλήματα, πολυπλοκότητες και προκλήσεις που πρέπει να ξεπεραστούν ή να γίνουν κατανοητές μέσω της περαιτέρω έρευνας. Είναι γεγονός ότι έχει συντελεστεί μεγάλη πρόοδος στον τομέα των DCFCs τα τελευταία χρόνια. Είναι όμως ακόμα αναγκαία η στοχευμένη μελέτη ώστε να αποκαλυφθούν τα τεχνολογικά όρια των υλοποιήσεων αυτών.

Τα τελευταία αποτελέσματα στον τομέα των DC SOFC είναι ενθαρρυντικά. Έχει καταγραφεί ήδη πυκνότητα ενέργειας της τάξεως των 4500 W/m^2 με δυναμικό $0,64 \text{ V}$ και χρήση ακατέργαστων γαιανθράκων. Η απόδοση της κυψέλης ανήλθε περίπου στο 50% [65,71]. Σε παρόμοια διάταξη με τη χρήση ενεργού άνθρακα η πυκνότητα που καταγράφηκε ήταν 4650 W/m^2 [142]. Σε διάταξη hybrid DCFC έχει χρησιμοποιηθεί πυρολυτικός άνθρακας με αποτέλεσμα ακόμα υψηλότερη πυκνότητα ενέργειας 8780 W/m^2 [107]. Σχετικά με την απόδοση, σε μελέτες μοντελοποίησης και πρόβλεψης, αποδόσεις 78-80 % θεωρήθηκαν εφικτές [47,143,144]. Εκτός από όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως, οι DCFC κυψέλες θεωρούνται ασυναγώνιστες και στον οικονομικό τομέα αποτελώντας μία λύση με μεγάλες εμπορικές προοπτικές [145-147]. Όπως όμως ήδη αναφέρθηκε, για να γίνει εφικτή η εμπορική προοπτική των DCFC κυψελών πρέπει να ξεπεραστούν τα τωρινά εμπόδια. Ο μόνος τρόπος να πραγματοποιηθεί αυτό είναι η υποστήριξη της έρευνας από όλους τους εμπλεκόμενους και άμεσα ενδιαφερόμενους.

Τελειώνοντας, υπάρχει ένα μεγάλο πλήθος θεμελιωδών θεμάτων και γνώσεων σχετικά με τις DCFC, για τα οποία υπάρχει μεγάλη άγνοια. Οι λεπτομέρειες και οι κανόνες που διέπουν τους μηχανισμούς της ηλεκτροχημικής αντίδρασης για κάθε είδος υλοποίησης, είναι πολύ διαφορετικές αλλά και δυσνόητες. Είναι αναγκαίο να μελετηθεί το θέμα των προς χρήση υλικών σχετικά με την επίτευξη χημικής ισορροπίας αλλά και αξιοπιστίας σε βάθος χρόνου. Η ανάπτυξη νέων υλικών για την κατασκευή των εξαρτημάτων της κυψέλης με βελτιωμένες ιδιότητες θα εξαλείψει αρκετά από αυτά τα τεχνικά προβλήματα. Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστεί, είναι το φαινόμενο της δηλητηρίασης των εξαρτημάτων της κυψέλης από τις προσμείξεις που συναντώνται σε στερεούς άνθρακες. Κυρίως το τμήμα της ανόδου θα πρέπει να είναι προφυλαγμένο από τέτοιου είδους δηλητηριάσεις, αφού αποτελεί βασικό εξάρτημα για τη σωστή απόδοση, σταθερότητα και λειτουργία της κυψέλης. Για να επιτευχθεί πρόοδος σε αυτόν τον τομέα, θα πρέπει να μελετηθούν οι επιπτώσεις αυτών των προσμείξεων καθώς και η ταυτόχρονη ανάπτυξη νέων ανθεκτικότερων υλικών για την κατασκευή των εξαρτημάτων της κυψέλης. Ίσως ακόμα να είναι αναγκαία η ανάπτυξη μεθόδων που να απομακρύνουν τις βλαβερές αυτές προσμείξεις πριν φτάσουν στα ευαίσθητα αυτά σημεία. Μεγάλης σημαντικότητας είναι και η κατανόηση των μηχανισμών των αντιδράσεων για τα διαφορετικά είδη στερεών ανθράκων και ηλεκτρολυτών. Η έρευνα δεν θα πρέπει να περιορίζεται στους άνθρακες, αλλά και σε άλλα πιθανά καύσιμα που περιέχουν άνθρακα, όπως η βιομάζα, τα αγροτικά απόβλητα, τα αστικά απόβλητα κ.α.

Συνοψίζοντας, η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας άνθρακα, έχει όλα τα απαραίτητα χαρακτηριστικά ώστε να κάνει εφικτή την αποδοτική μετατροπή στερεών καυσίμων όπως οι άνθρακες, η βιομάζα, ή τα απόβλητα σε ηλεκτρική ενέργεια, σε κεντρικές ή αποκεντρωμένες διατάξεις και να βοηθήσει να επιλυθούν τα πολύ σημαντικά προβλήματα της κλιματικής αλλαγής και της ενεργειακής ασφάλειας. Στη συνέχεια, στην Εικόνα 4-6 παρουσιάζονται διαγραμματικά, τα υλικά που έχουν δοκιμαστεί και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις διαφορετικές DC-SOFC υλοποιήσεις



Εικόνα 4-6: Υλικά κατάλληλα για χρήση σε DC SOFC κυψέλες [148].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΟΥ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Έπειτα από όσα αναφέρθηκαν σχετικά με την παρούσα κατάσταση του παγκόσμιου αλλά και τοπικού ενεργειακού προβλήματος και την προσπάθεια που καταβάλλεται για την ανάπτυξη βιώσιμων και αειφόρων λύσεων, κυρίως μέσω της εκμετάλλευσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η βιομάζα, και της ανάπτυξης προηγμένων ενεργειακών τεχνολογιών, όπως οι DCFCs, είναι εύλογη η πρακτική διερεύνηση αυτής της δυνατότητας που παρουσιάζεται.

Στη συνέχεια, αναλύεται η προσπάθεια που καταβλήθηκε προκειμένου να διερευνηθεί η δυνατότητα απευθείας μετατροπής βιομάζας σε ηλεκτρική ενέργεια σε κυψέλες καυσίμου τύπου DCFCs. Ως καύσιμο επιλέχθηκε ελαιοπυρήνας από την εταιρεία Μύλοι Κρήτης που εδρεύει στα Χανιά της Κρήτης [149]. Η εν λόγω πηγή βιομάζας βρίσκεται εν αφθονία στη Κρήτη, όπως αναλύθηκε διεξοδικά σε προηγούμενο κεφάλαιο, και μπορεί να αποτελέσει σημαντικό ενεργειακό φορέα για το νησί.

5.2 ΣΚΟΠΙΜΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

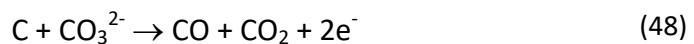
Η βιομάζα όπως αναφέρθηκε ήδη αποτελεί μία εν δυνάμει, ανανεώσιμη, με μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα και ταυτόχρονα φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας. Η αξιοποίησή της ενεργειακά μπορεί να συμβάλλει στην κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων αποκεντρωμένων συστημάτων. Η ανάπτυξη αποδοτικών τεχνολογιών για την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας μπορεί να αποτελέσει ένα σημαντικό βήμα προς τη μετάβαση σε μία αειφόρο ενεργειακή οικονομία [150].

Συγχρόνως η ανάπτυξη της τεχνολογίας και η διεύρυνση της γνώσης σχετικά με τις κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας άνθρακα (DCFC), προσφέρει το φορέα για την μετατροπή ανθρακούχων πρώτων υλών, όπως η βιομάζα σε ηλεκτρική ενέργεια. Τα πλεονεκτήματα των DCFC κυψελών συνοψίζονται στην μετατροπή της χημικής ενέργειας ανθρακούχων στερεών καυσίμων σε ηλεκτρική, με υψηλές αποδόσεις που αγγίζουν σε θεωρητικό επίπεδο το 100%, ενώ ταυτόχρονα οι εκπομπές ρύπων παραμένουν σε χαμηλά, σε σχέση με την αποδιδόμενη ισχύ επίπεδα [45],[151]. Σχετικά με τη χρήση στερεής βιομάζας και οργανικών αποβλήτων σε κυψέλες DCFC υπάρχουν επιπλέον οφέλη, τόσο περιβαλλοντικά, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας αυτών των πρώτων υλών σε άζωτο (N), θείο (S) και βαρέα μέταλλα με αποτέλεσμα σχεδόν μηδενικές εκπομπές οξειδίων του θείου και του αζώτου (SO_x , NO_x), αλλά και οικονομικά που απορρέουν από την ευκολία μεταφοράς και αποθήκευσης των ποσοτήτων των πρώτων υλών σε τοπικό επίπεδο.

Η αρχή λειτουργίας των DCFC κυψελών βασίζεται στις ακόλουθες αντιδράσεις:



όπου η αντιδράσεις (43) και (44) περιγράφουν την ηλεκτροχημική οξείδωση του άνθρακα από τα ιόντα οξυγόνου, τα οποία μεταφέρονται από την κάθοδο μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη προς το ηλεκτρόδιο της ανόδου εκλύοντας CO_2 και CO αντίστοιχα. Η αντίδραση (45) περιγράφει την μη ηλεκτροχημική αντίδραση Boudouard, ενώ η αντίδραση (46), την ηλεκτροχημική οξείδωση του CO που παράγεται. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η πραγματοποίηση των αντιδράσεων (43) και (44) εξαρτάται από την ποιότητα της διεπαφής ανάμεσα στον στερεό άνθρακα και το στερεό ηλεκτρολύτη. Η χρήση τήγματος ανθρακικών αλάτων στην κυψέλη, βοηθάει τη διάχυση του άνθρακα στην περιοχή της ηλεκτροχημικής ζώνης της ανόδου και συνεπώς στην αύξηση της κατανάλωσης του άνθρακα. Οι παρακάτω αντιδράσεις πραγματοποιούνται ταυτόχρονα με τις αντιδράσεις (43)-(46) λόγω της προσθήκης του τήγματος ανθρακικών αλάτων:



Η ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας άνθρακα, είναι μία ευκαιρία για την ανάπτυξη βιώσιμων και αποτελεσματικών μεθόδων, τόσο από περιβαλλοντικής σκοπιάς, όσο και από οικονομικής, για την ενεργειακή αξιοποίηση της παραγόμενης βιομάζας. Η ενεργειακή αξιοποίηση της τοπικής βιομάζας για την κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων στο αποκεντρωμένο ενεργειακό σύστημα της Κρήτης θα επέφερε πολλαπλά οφέλη στην τοπική κοινωνία. Τα γεωργικά υποπροϊόντα που προέρχονται από την επεξεργασία του ελαιόκαρπου έχουν τη δυνατότητα να καλύψουν μεγάλο μέρος των ενεργειακών απαιτήσεων του νησιού. Υπολογίζεται ότι τα πυρηνελαιουργεία του νησιού επεξεργάζονται περισσότερους από 200.000 τόνους ελαιοπυρήνα κάθε χρόνο από τους οποίους παράγονται περίπου 110.000 τόνοι ελαιοπυρηνόξυλο [152].

5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Εξετάζεται για πρώτη φορά στην Ελλάδα η δυνατότητα απευθείας μετατροπής σε ηλεκτρική ενέργεια του ελαιοπυρηνόξυλου, το οποίο στη συγκεκριμένη περίπτωση προέρχεται από την εταιρία ΜΥΛΟΙ ΚΡΗΤΗΣ με έδρα τα Χανιά, σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, απευθείας τροφοδοσίας άνθρακα (DC SOFC) της μορφής ελαιοπυρήνας|Co-CeO₂|YSZ|Ag|αέρα.

ΚΑΥΣΙΜΟ: Η βιομάζα που προέρχεται από την επεξεργασία της ελιάς είναι στην ουσία το πυρηνόξυλο, δηλαδή το κουκούτσι της ελιάς, το οποίο υπόκειται σε ειδική επεξεργασία, ώστε να επιτευχθεί ο πλήρης διαχωρισμός του ελαιοπυρήνα από τη σάρκα της ελιάς που καλείται ελαιόπιτα. Γενικότερα ο ελαιοπυρήνας μπορεί να αποτελέσει ένα καύσιμο χαμηλού κόστους (0,05 €/kg), ειδικά αν συνυπολογιστεί η θερμιδική του αξία (3500-4000 kcal/kg) [153]. Ως καύσιμο σε όλα τα πειράματα που διενεργήθηκαν χρησιμοποιήθηκε ελαιοπυρήνας από τις εγκαταστάσεις της εταιρίας ΜΥΛΟΙ ΚΡΗΤΗΣ. Η στοιχειακή ανάλυση του καυσίμου υπέδειξε τις ακόλουθες περιεκτικότητες κατά βάρος: άνθρακας (C) 43%, υδρογόνο (H) 5,6%, άζωτο (N) 0,4%, θείο (S) 0,15%.

ΣΤΕΡΕΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ: Ως στερεός ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε ένας σωλήνας κατασκευασμένος από YSZ (yttria-stabilized zirconia, ζirkόνια σταθεροποιημένη με ύττρια), με κλειστό το ένα του άκρο. Το YSZ είναι ένα κεραμικό υλικό με υψηλή θερμοδυναμική και χημική σταθερότητα, ενώ επιτρέπει τη μεταφορά των ιόντων οξυγόνου, αλλά αποτρέπει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό της SOFC κυψέλης.

ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ: Ως κάθοδος χρησιμοποιήθηκε άργυρος (Ag) ο οποίος παρασκευάστηκε από οργανομεταλλικό αιώρημα αργύρου έπειτα από πύρωση, παρουσία αέρα επί 2 ώρες στους 800 °C. Για το ηλεκτρόδιο της ανόδου χρησιμοποιήθηκε καταλύτης Co/CeO₂ με 20% κατά βάρος περιεκτικότητα σε κοβάλτιο (Co). Ο καταλύτης παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις τα νιτρικά άλατα Ce(NO₃)₃•6H₂O για το δημήτριο και Co(NO₃)₂•6H₂O για το κοβάλτιο, ενώ υπέστη πύρωση στους 600 °C για δύο ώρες. Για την παρασκευή του ηλεκτροδίου της ανόδου αναμίχθηκε αρχικά η απαιτούμενη ποσότητα καταλύτη σε μορφή σκόνης, με αιθυλενογλυκόλη (C₂H₆O₂), με αναλογία βάρους 1:2. Στη συνέχεια το διάλυμα θερμάνθηκε υπό ανάδευση στους 200 °C, μέχρι την εξάτμιση της μισής ποσότητας κατά όγκο. Το παχύρευστο αιώρημα που παρασκευάστηκε εναποτέθηκε με πινέλο στον εσωτερικό πυθμένα του σωλήνα από YSZ. Στη συνέχεια πυρώθηκε υπό ατμοσφαιρικό αέρα στους 850 °C επί δύο ώρες, με ρυθμό 4 °C/min. Η κυψέλη ψύχεται στους 200 °C ενώ το ηλεκτρόδιο ανάγεται υπό ροή H₂ με ροή 30 cm³/min για δύο ώρες. Η ποσότητα του ανοδικού ηλεκτροδίου που εναποτέθηκε στην επιφάνεια του YSZ σε κάθε πείραμα ήταν ίση με 115 mg. Οι ηλεκτρικές συνδέσεις στην κυψέλη κατασκευάστηκαν με χρήση σύρματος από άργυρο.

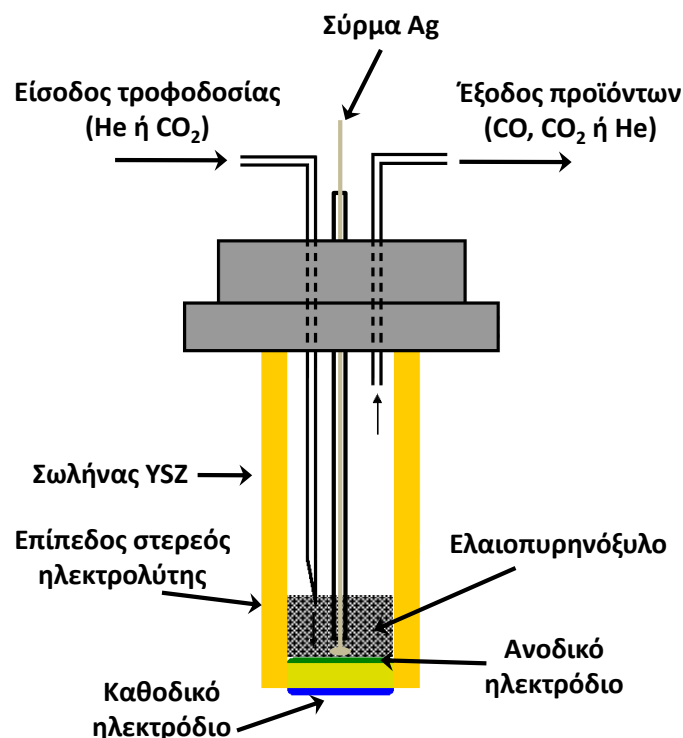
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ: Σε κάθε πείραμα η κυψέλη καυσίμου δέχεται 800 mg ελαιοπυρήνα ως καύσιμο. Εξετάστηκε η επίδραση του καταλύτη (20% κ.β. Co/CeO₂) και ελέγχθηκε μέσω της ανάμειξης 400 mg καταλύτη στην ποσότητα του ελαιοπυρήνα. Εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης ευτηκτικού μείγματος ανθρακικών αλάτων λιθίου και καλίου (62% mol Li₂CO₃ - 38% mol K₂CO₃) μέσω ανάμειξης 200 mg ανθρακικών αλάτων στην ποσότητα του ελαιοπυρήνα. Εξετάστηκε επιπλέον και η επίδραση της προσθήκης στο καύσιμο ταυτόχρονα ποσότητας 400 mg καταλύτη και 200 mg τήγματος ανθρακικών

αλάτων. Οι ποσότητες του καταλύτη και του τήγματος ανθρακικών αλάτων που προστέθηκαν, επιλέχθηκαν ως οι βέλτιστες με βάση προκαταρκτικά πειράματα που διενεργήθηκαν με σκοπό τον προσδιορισμό του βέλτιστου λόγου ποσοτήτων μεταξύ καυσίμου, καταλύτη και τήγματος ανθρακικών αλάτων.

Η κυψέλη καυσίμου θερμάνθηκε υπό ροή He (ήλιο) στους 700 °C με ρυθμό 4 °C/min. Εξετάστηκε η επίδραση του είδους του φέροντος αερίου με την εισαγωγή έπειτα από τη θέρμανση, στο θάλαμο της ανόδου, είτε He, είτε CO₂ (99,999% από την εταιρία Air Liquide) ως φέροντα αέρια. Η εισαγωγή φέροντος αερίου πραγματοποιήθηκε από την πλευρά της ανόδου με ρυθμό ροής 30 cm³/min υπό κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (STP) [151].

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό ατμοσφαιρική πίεση σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (700 °C, 750 °C, 800 °C), για τον προσδιορισμό της επίδρασης της θερμοκρασίας.

Οι καμπύλες δυναμικού-ρεύματος ελήφθησαν από ψηφιακό πολύμετρο (RE60-69) με χρήση κυτίου αντιστάσεων (Time Electronics 1051). Τα φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης ελήφθησαν με ηλεκτροχημικό σταθμό (Versa Stat 4, Princeton Applied Research) στο εύρος συχνοτήτων από 0,1 Hz - 1 MHz. Η ανάλυση της σύστασης των απαερίων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αερίου χρωματογράφου (SRI 8610B). Η σχηματική διάταξη της κυψέλης καυσίμου στην οποία διενεργήθηκαν τα πειράματα παρουσιάζεται στην Εικόνα 5-1. Να σημειωθεί ότι τα ηλεκτροχημικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας.



Εικόνα 5-1: Σχηματική αναπαράσταση της κυψέλης καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη απευθείας τροφοδοσίας ελαιοπυρήνα [149].

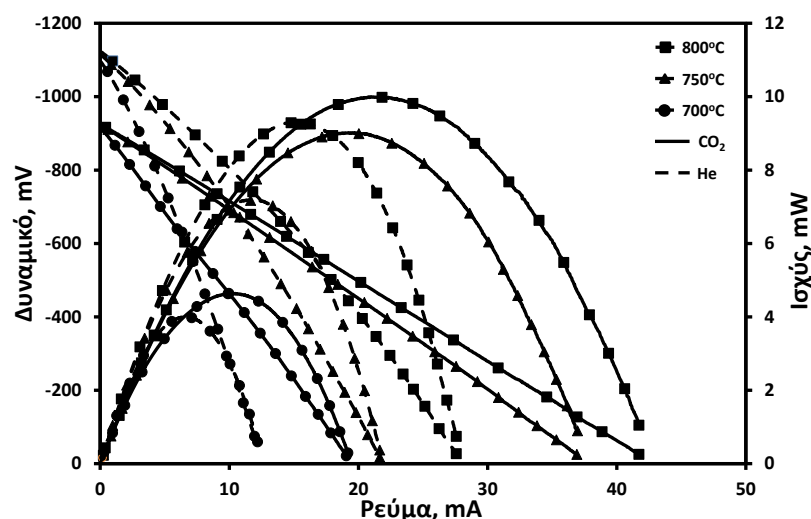
5.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΦΕΡΟΝΤΟΣ ΑΕΡΙΟΥ (He ή CO₂) ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ

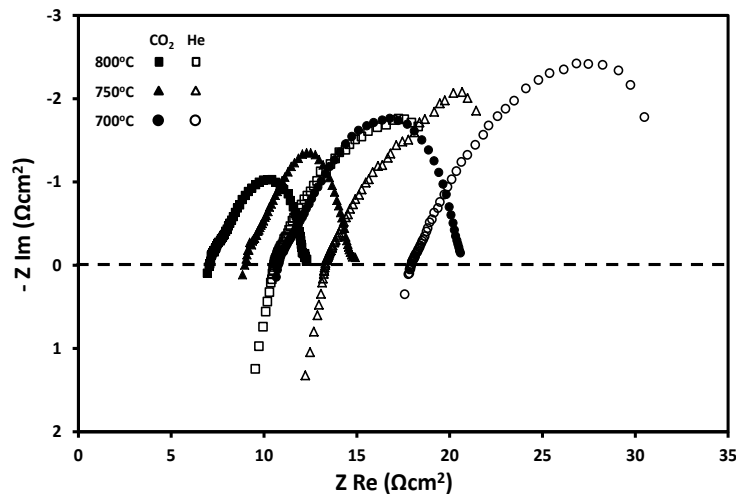
Αρχικά μελετήθηκε η συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου σε σχέση με την απόδοσή της ανάλογα με το είδος του φέροντος αερίου. Μελετήθηκε η συμπεριφορά της κυψέλης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας (700, 750, 800 °C), υπό την επίδραση He και CO₂. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις εικόνες 5-2 και 5-3.

Η απόδοση της κυψέλης υπό ροή CO₂ είναι εμφανώς υψηλότερη σε όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν. Οι τιμές μέγιστης ισχύος που καταγράφηκαν υπό ροή CO₂ ήταν 4,64 mW, 9,0 mW και 10 mW, για θερμοκρασίες λειτουργίας 700 °C, 750 °C και 800 °C, αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τιμές που καταγράφηκαν υπό ροή He ήταν: 4,0 mW, 7,2 mW και 9,3 mW. Οι απόλυτες τιμές του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος ήταν μικρότερες υπό ροή CO₂ σε σχέση με τις τιμές υπό ροή He.

Για τις τιμές του ωμικού τμήματος της σύνθετης αντίστασης (ASR, area specific resistance, Z_{Re} για $Z_{Im} = 0 \Omega cm^2$), υπό ροή CO₂ παρατηρήθηκε μείωση της τιμής της αντίστασης με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας. Τα αποτελέσματα ήταν 10,8 Ωcm^2 σε θερμοκρασία 700 °C και μειώθηκε σε 7 Ωcm^2 στους 800 °C. Η αύξηση της θερμοκρασίας είχε θετικό αντίκτυπο και σε σχέση με τη διεπιφανειακή αντίσταση, δηλαδή την αντίσταση του ηλεκτροδίου, που περιλαμβάνει την μεταφορά φορτίου καθώς και τη διάχυση των ουδέτερων και φορτισμένων χημικών ειδών. Η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας από 700 °C στους 800 °C επέφερε τη μείωση της αντίστασης από 9,9 Ωcm^2 σε 5,3 Ωcm^2 αντίστοιχα. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και με τη χρήση He ως φέροντος αερίου. Η μείωση που παρατηρήθηκε στις τιμές των αντιστάσεων ήταν αντίστοιχη, αλλά τόσο η τιμή του ASR (10,5 Ωcm^2), όσο και η τιμή της αντίστασης του ηλεκτροδίου που παρατηρήθηκαν ήταν πολύ υψηλότερες από ότι οι αντίστοιχες υπό ροή CO₂.



Εικόνα 5-2: Επίδραση του φέροντος αερίου (He ή CO₂) στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου σε θερμοκρασίες λειτουργίας 700 °C, 750 °C και 800 °C. Τροφοδοσία καυσίμου: 800 mg, ροή αερίου τροφοδοσίας (He ή CO₂): 30 cm³/min [149].



Εικόνα 5-3: Φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης υπό ροή He ή CO₂ σε θερμοκρασίες λειτουργίας 700 °C, 750 °C και 800 °C. Τροφοδοσία καυσίμου: 800 mg, ροή αερίου τροφοδοσίας (He ή CO₂): 30 cm³/min [149].

Οι διαφορές στις τιμές των αντιστάσεων οφείλονται κατά κύριο λόγο στη μεγαλύτερη ποσότητα CO που σχηματίζεται υπό ροή CO₂. Το CO παρουσιάζει ταχύτερους μηχανισμούς κινητικής στις διαδικασίες ηλεκτροοξείδωσης και διάχυσης σε σχέση με το στερεό ελαιοπυρήνα, ενώ επιδρά επιπλέον στην οξειδοαναγωγική κατάσταση του ηλεκτροδίου.

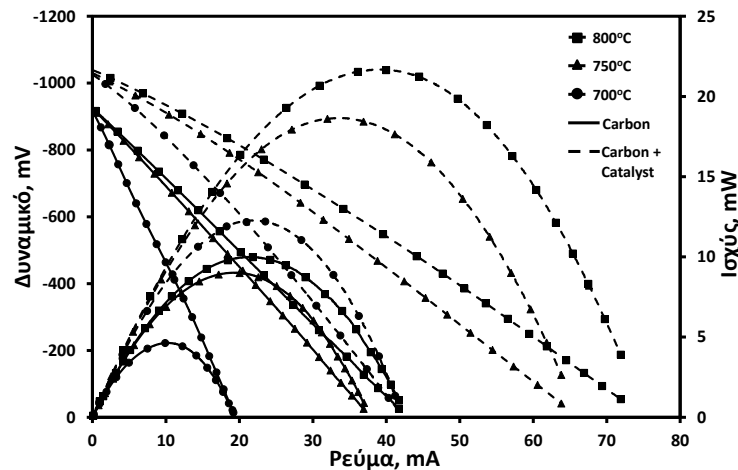
Η βελτιωμένη συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου που παρατηρείται υπό ροή CO₂ θα πρέπει να αποδοθεί στη δυνατότητα που υπάρχει για τον επιτόπιο σχηματισμό CO, μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard, δηλαδή την αντίδραση (51), καθώς και στην μετέπειτα ηλεκτροοξείδωση του CO στην ενεργή επιφάνεια των τριών φάσεων μέσω της αντίδρασης (52). Η παραπάνω εξήγηση συνάδει με την σημαντική αύξηση της ηλεκτροχημικής απόδοσης που παρατηρείται σε θερμοκρασίες ανώτερες των 700 °C και στις οποίες ευνοείται η πραγματοποίηση της αντίδρασης (51).

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ (20% κ.β. Co/CeO₂) ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ

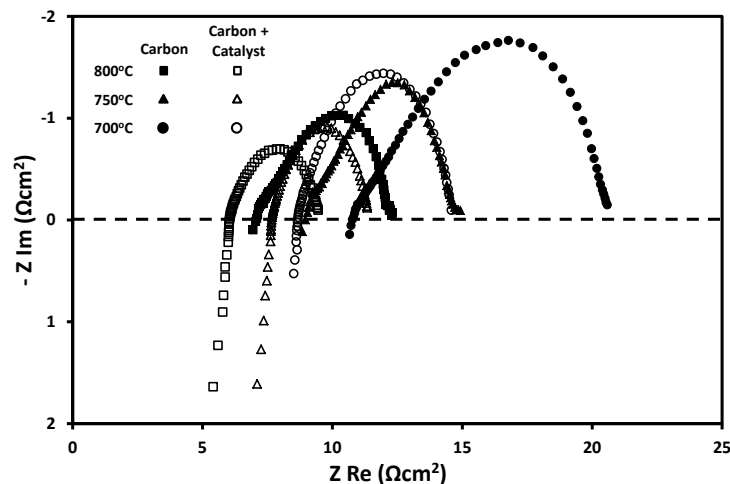
Στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης καταλύτη στο καύσιμο τροφοδοσίας (400mg 20% κ.β. Co/CeO₂) υπό ροή CO₂ ως αέριο τροφοδοσίας. Η επίδραση εξετάστηκε σε σχέση με τις καμπύλες δυναμικού-ρεύματος-ισχύος συναρτήσει της θερμοκρασίας. Επίσης εξετάστηκαν και τα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 700 °C, 750 °C, 800 °C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις Εικόνες 5-4 και 5-5.

Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που καταγράφηκε ήταν 21,7 mW σε θερμοκρασία 800 °C, με προσθήκη καταλύτη και υπό ροή CO₂. Οι τιμές του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος, αυξάνονταν σε απόλυτες τιμές με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας, το σημείο τομής της καμπύλης με τον πραγματικό άξονα που αντιστοιχεί στο ωμικό τμήμα της σύνθετης αντίστασης (ASR), μετακινείται από 8,7 Ωcm² στους 700 °C σε 6,0 Ωcm² στους 800 °C παρουσία του καταλύτη.



Εικόνα 5-4: Επίδραση της προσθήκης καταλύτη (20% κ.β. Co/CeO₂) στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου σε θερμοκρασίες λειτουργίας 700 °C, 750 °C και 800 °C. Τροφοδοσία καυσίμου: 800 mg ελαιοπυρήνα + 400 mg καταλύτη, ροή αερίου τροφοδοσίας CO₂: 30 cm³/min [149].



Εικόνα 5-5: Φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης υπό ροή CO₂ σε θερμοκρασίες λειτουργίας 700 °C, 750 °C και 800 °C. Τροφοδοσία καυσίμου: 800 mg ελαιοπυρήνα + 400 mg καταλύτη, ροή αερίου τροφοδοσίας CO₂: 30 cm³/min [149].

Από τα διαγράμματα γίνεται φανερό ότι τα φάσματα σύνθετης αντίστασης αποτελούνται από ένα τόξο, το οποίο επικεντρώνεται στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων. Δεδομένου ότι η δομή της καθόδου και ο στερεός ηλεκτρολύτης παραμένουν τα ίδια σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, οι αλλαγές στα φάσματα σύνθετης αντίστασης μπορούν να αποδοθούν σε φαινόμενα διάχυσης καθώς και στις ανοδικές ηλεκτροχημικές διεργασίες. Η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης αυξάνεται όσο μειώνεται η θερμοκρασία, από 5,9 Ωcm² στους 700 °C σε 3,4 Ωcm² στους 800 °C. Επιπλέον, όσο η θερμοκρασία μειώνεται, τόσο μεγαλώνουν τα τόξα των αντιστάσεων. Η αντίσταση ASR, όσο και η αντίσταση του ηλεκτροδίου, είναι βελτιωμένες παρουσία καταλύτη σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα.

Τέλος, σε όλες τις περιπτώσεις, παρατηρείται γραμμική συσχέτιση μεταξύ του δυναμικού και της πυκνότητας του ρεύματος. Αυτό υποδηλώνει την επικράτηση της ωμικής υπέρτασης σε σχέση με τις υπερτάσεις ενεργοποίησης και συγκέντρωσης.

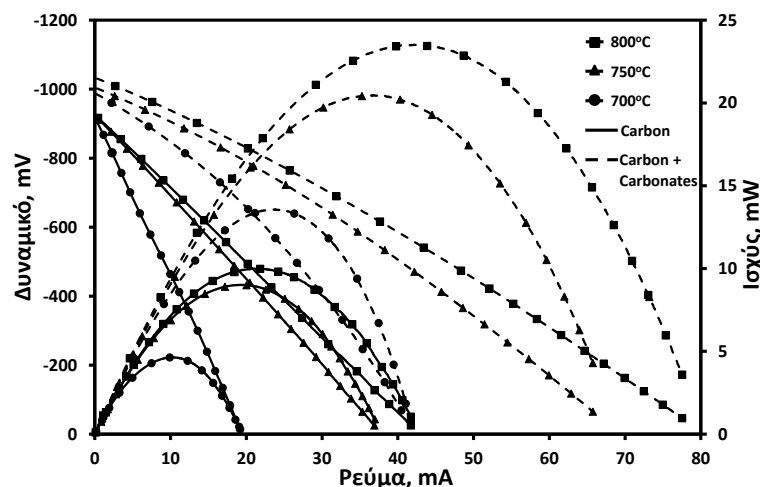
Τα ίδια πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση He ως φέροντος αερίου. Παρατηρήθηκε ότι οι τιμές του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος ήταν υψηλότερες από ότι με τροφοδοσία CO₂. Το ίδιο είχε παρατηρηθεί και στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν

απουσία καταλύτη. Οι τιμές της μέγιστης ισχύος που καταγράφηκαν με τροφοδοσία He ήταν αντίστοιχες με τις τιμές που καταγράφηκαν με τροφοδοσία CO₂.

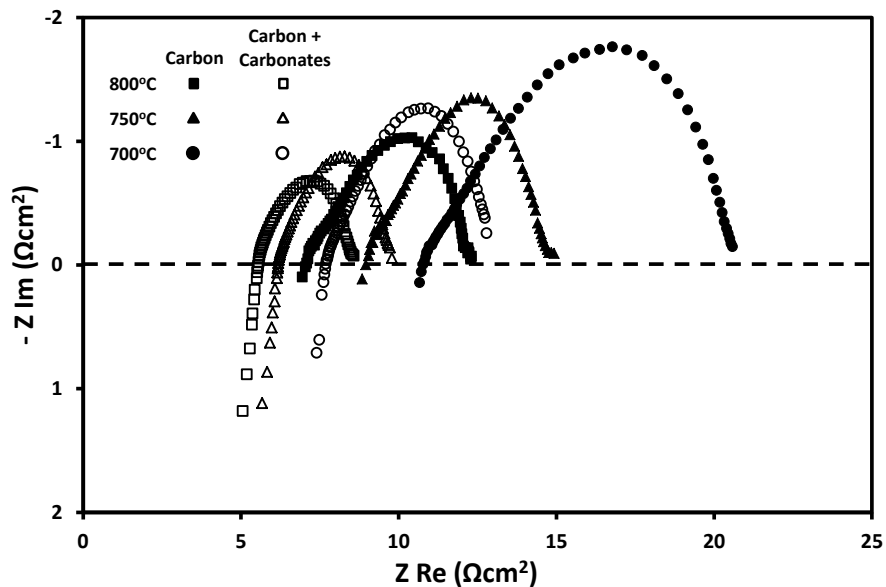
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΗΓΜΑΤΟΣ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ (62% mol Li₂CO₃ - 38% mol K₂CO₃) ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της προσθήκης τήγματος ανθρακικών αλάτων στην απόδοση της κυψέλης, προστέθηκε στο στερεό καύσιμο ένα ευτηκτικό μίγμα ανθρακικών αλάτων λιθίου και καλίου (200 mg 62% mol Li₂CO₃ - 38% mol K₂CO₃). Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στις εικόνες 5-6 και 5-7.

Τα αποτελέσματα φανερώνουν την έντονη επίδραση της προσθήκης των ανθρακικών αλάτων στον ελαιοπυρήνα σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε. Στους 800 °C η προσθήκη ανθρακικών αλάτων επέφερε αύξηση της ισχύος από 10 mW χωρίς την προσθήκη ανθρακικών αλάτων στα 23,5 mW. Οι απόλυτες τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος παρέμειναν σε χαμηλά επίπεδα, χαμηλότερα από ότι με την προσθήκη καταλύτη. Παρατηρώντας τα φάσματα εμπίδησης σύνθετης αντίστασης, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η συνολική αντίσταση της κυψέλης μειώθηκε σημαντικά με την προσθήκη του τήγματος ανθρακικών αλάτων. Η βελτίωση αυτή παρατηρείται πιο έντονα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στους 750 °C, η αντίσταση ASR, μειώθηκε από 9,0 Ωcm² σε 6,2 Ωcm² λόγω της προσθήκης των ανθρακικών αλάτων. Αντίστοιχα, η αντίσταση του ηλεκτροδίου μειώθηκε από 5,8 Ωcm² σε 3,6 Ωcm².



Εικόνα 5-6: Επίδραση της προσθήκης ευτηκτικού μίγματος τήγματος ανθρακικών αλάτων (62% mol Li₂CO₃ - 38% mol K₂CO₃) στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου σε θερμοκρασίες λειτουργίας 700 °C, 750 °C και 800 °C. Τροφοδοσία καυσίμου: 800 mg ελαιοπυρήνα + 200 mg τήγματος ανθρακικών αλάτων, ροή αερίου τροφοδοσίας CO₂: 30 cm³/min [149].



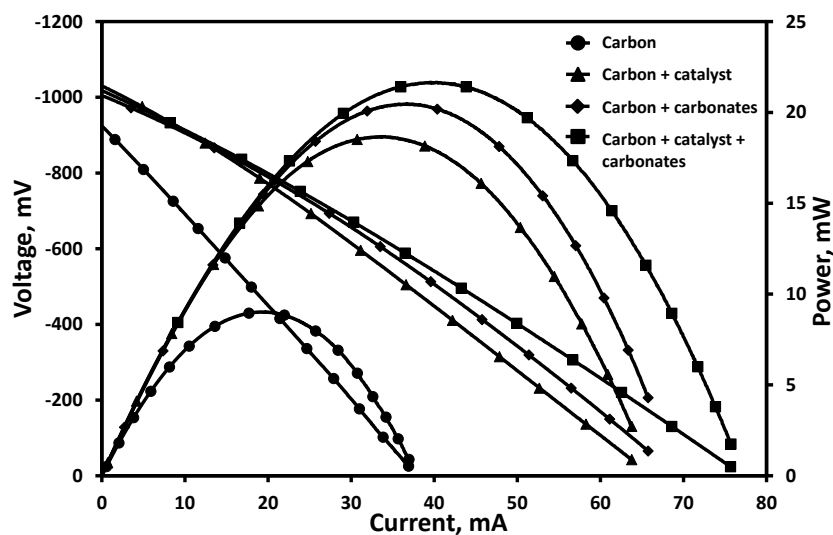
Εικόνα 5-7: Φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης υπό ροή CO_2 σε θερμοκρασίες λειτουργίας 700 °C, 750 °C και 800 °C. Τροφοδοσία καυσίμου: 800 mg ελαιοπυρήνα + 200 mg τήγματος ανθρακικών αλάτων, ροή αερίου τροφοδοσίας CO_2 : $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ [149].

Η προσθήκη ανθρακικών αλάτων ευνοεί τα ποσοστά σχηματισμού CO ενώ παρατηρείται βελτίωση στην απόδοση της κυψέλης. Η ευεργετική επίδραση των ανθρακικών αλάτων μπορεί να αποδοθεί, όχι μόνο στην υψηλή ρευστότητα και τη βελτιωμένη διάχυση που η προσθήκη τους προκαλεί στο καύσιμο στη περιοχή της ανόδου, αλλά και στην αύξηση του ποσοστού σχηματισμού CO, που πραγματοποιείται μέσω των αντιδράσεων (54) και (55), το οποίο στη συνέχεια ηλεκτροοξειδώνεται στην ενεργή επιφάνεια των τριών φάσεων (TPB).

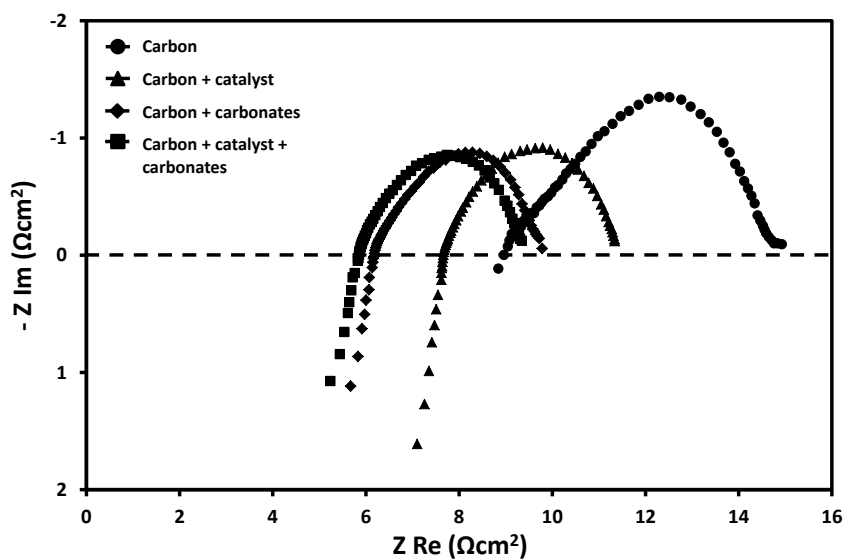
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΗΓΜΑΤΟΣ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ (62% mol Li_2CO_3 - 38% mol K_2CO_3) ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΗ (20% κ.β. Co/CeO₂) ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ

Μελετήθηκε η ταυτόχρονη προσθήκη στον στερεό ελαιοπυρήνα τήγματος ανθρακικών αλάτων λιθίου και καλίου (200 mg 62% mol Li_2CO_3 - 38% mol K_2CO_3) μαζί με καταλύτη (400mg 20% κ.β. Co/CeO₂). Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στις εικόνες 5-8 και 5-9.

Η ευεργετική δράση της ταυτόχρονης προσθήκης ανθρακικών αλάτων και καταλύτη είναι εμφανής. Σε θερμοκρασία 750 °C η τιμή της ισχύος της κυψέλης αυξήθηκε σε 21,7 mW έναντι μόλις 9 mW υπό την τροφοδοσία καθαρού ελαιοπυρήνα, αν και υπό την προσθήκη καταλύτη στο καύσιμο τροφοδοσίας, η ισχύς είχε ανέλθει ήδη στα 18,7 mW. Είναι σημαντική η βελτιωμένη επίδοση της κυψέλης χωρίς την προσθήκη ανθρακικών αλάτων, αφού είναι γνωστό ότι μετά την προσθήκη τους, η κυψέλη οδηγείται σταδιακά σε υποβαθμισμένες αποδόσεις, λόγω των διαβρωτικών ιδιοτήτων τους που επηρεάζουν τα εξαρτήματα της κυψέλης.



Εικόνα 5-8: Επίδραση της προσθήκης εύτηκτου τήγματος ανθρακικών αλάτων, ή καταλύτη, ή ταυτόχρονα τήγματος ανθρακικών αλάτων και καταλύτη στην απόδοση της κυψέλης, σε θερμοκρασία λειτουργίας 750 °C. Τροφοδοσία καυσίμου: 800 mg ελαιοπυρήνα + 200 mg τήγματος ανθρακικών αλάτων + 400 mg καταλύτη, ροή αερίου τροφοδοσίας CO₂: 30 cm³/min [149].



Εικόνα 5-9: Φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης υπό ροή CO₂ σε θερμοκρασία λειτουργίας 750 °C. Τροφοδοσία καυσίμου: 800 mg ελαιοπυρήνα + 200 mg τήγματος ανθρακικών αλάτων + 400 mg καταλύτη, ροή αερίου τροφοδοσίας CO₂: 30 cm³/min [149].

Πίνακας 5-1: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων στα χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας άνθρακα [149].

Στερεή Τροφοδοσία	700 °C		750 °C		800 °C	
	OCV (mV)	P _{max} (mW)	OCV (mV)	P _{max} (mW)	OCV (mV)	P _{max} (mW)
Υπό ροή He						
Ελαιοπυρήνας	-1094	4,0	-1112	7,2	-1121	9,3
Ελαιοπυρήνας + Καταλύτης	-1164	12,0	-1195	16,7	-1245	20,3
Υπό ροή CO ₂						
Ελαιοπυρήνας	-913	4,6	-921	9,0	-923	10,0
Ελαιοπυρήνας + Καταλύτης	-1023	12,3	-1028	18,7	-1037	21,7
Ελαιοπυρήνας + Ανθρακικά	-985	13,6	-1002	20,5	-1030	23,5
Ελαιοπυρήνας + Καταλύτης + Ανθρακικά	-999	16,1	-1015	21,7	-1038	25,7

5.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε για πρώτη φορά στον Ελλαδικό χώρο η δυνατότητα απευθείας χρήσης βιομάζας σε κυψέλες καυσίμου προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, χωρίς τη διαμεσολάβηση διεργασιών καύσης ή αεριοποίησης.

Στο πλαίσιο της εργασίας εξετάστηκαν διεξοδικά οι ακόλουθες παράμετροι: η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης (700 °C, 750 °C, 800 °C), το είδος του φέροντος αερίου (He, CO₂), η επίδραση της προσθήκης τήγματος ανθρακικών αλάτων (62% mol Li₂CO₃ - 38% mol K₂CO₃), η επίδραση της προσθήκης καταλύτη (20% κ.β. Co/CeO₂), καθώς και η ταυτόχρονη προσθήκη καταλύτη και τήγματος ανθρακικών αλάτων. Τα συνοπτικά αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 5-1.

Από τα αποτελέσματα προέκυψε η ανωτερότητα του CO₂ ως αέριο τροφοδοσίας, αφού υπό ροή CO₂ μεγιστοποιήθηκε η απόδοση. Επιπλέον, η προσθήκη καταλύτη καθώς και ανθρακικών αλάτων, οδήγησε σε αύξηση της τάξεως του 300% της ηλεκτροχημικής απόδοσης σε θερμοκρασία λειτουργίας 700 °C. Οι μέγιστες τιμές της ισχύος καταγράφηκαν με θερμοκρασία λειτουργίας 800 °C για κάθε μία από τις εξεταζόμενες περιπτώσεις. Οι μέγιστες τιμές που καταγράφηκαν ανήλθαν σε 10 mW, 21,7 mW, 23,5 mW και 25,7 mW

κατά την τροφοδοσία της κυψέλης με ελαιοπυρήνα, ελαιοπυρήνα + καταλύτη, ελαιοπυρήνα + ανθρακικά άλατα, ελαιοπυρήνα + καταλύτη + ανθρακικά άλατα αντίστοιχα.

Η εξήγηση της συμπεριφοράς της κυψέλης καυσίμου σε σχέση με τις παραμέτρους που εξετάστηκαν, δίνεται από το γεγονός του επιτόπιου σχηματισμού CO μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard, που ευνοείται τόσο από την παρουσία του CO₂ ως φέροντος αερίου, όσο και από την παρουσία καταλύτη. Επιπλέον το CO που σχηματίζεται επιδρά θετικά και στην αντίσταση της κυψέλης, βελτιώνοντας την ηλεκτροκινητική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου και αντιμετωπίζοντας τα προβλήματα που δημιουργούνται από την περιορισμένη διάχυση του ελαιοπυρήνα στην ενεργή επιφάνεια των τριών φάσεων.

Μία ακόμα πολύ σημαντική παρατήρηση αφορά την επίδραση στα χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου της προσθήκης του καταλύτη. Η απόδοση της κυψέλης βελτιώθηκε σημαντικά υπό την προσθήκη καταλύτη και αυτό είναι πολύ σημαντικό για την έρευνα στον τομέα της ανάπτυξη κυψελών καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας άνθρακα. Ίσως είναι δυνατή η επίτευξη υψηλών βαθμών απόδοσης χωρίς τη χρήση τήγματος ανθρακικών αλάτων, το οποίο σταδιακά οδηγεί σε μειωμένες αποδόσεις της κυψέλης λόγω της διάβρωσης που προκαλεί.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Αναστασοπούλου Α., Παραγωγή Ενέργειας από Λιγνίτη με Μηδενική Έκλυση Αερίων Θερμοκηπίου και Σύγκριση με Άλλες Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας για την Ελλάδα, Αθήνα (2011)
- [2] ExxonMobil, 2005 Financial & Operating Review, (2005)
- [3] BP, BP Statistical Review of World Energy 2014, (2015)
- [4] Wikipedia, ορυκτά καύσιμα
- [5] Υπουργείο Εσωτερικών & Διοικητικής Ανασυγκρότησης, Εθνικός Ενεργειακός Σχεδιασμός, Οδικός Χάρτης για το 2050, Συνοπτική Παρουσίαση, (2012)
- [6] International Energy Agency, Energy Policies of IEA countries, Greece 2006 Review, IEA Head of Publication Service, Paris (2006)
- [7] International Energy Agency, Energy Policies of IEA countries, Greece 2011 Review, IEA Head of Publication Service, Paris (2011)
- [8] ΠΟΡΙΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΙΣΗΓΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΗΜΕΡΙΔΑΣ: ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΙΑΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ, Ακαδημία Αθηνών, <http://www.academyofathens.gr/el/node/1159> (20/2/2017)
- [9] Γκίκα Ε., Ιωαννίδου Α., Κάτσαρης Α., Λαζαρίδης Γ., Ενεργειακό Ζήτημα, Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Βιολογίας, Αθήνα
- [10] <http://antigoldgr.org/> (20/2/2017)
- [11] Δρ. Καρακούλιας Β., Έρευνα & Παραγωγή Υ/Α στην Ελλάδα σήμερα, Ελληνικό Ινστιτούτο Υδρογονανθράκων, (2012)
- [12] Ρυθμιστική Αρχή Ενέργειας (ΡΑΕ), Ομάδα Εργασίας, Μελέτη Ανάπτυξης του Ηλεκτρικού Συστήματος της Κρήτης, Διασύνδεση με το Ηπειρωτικό Σύστημα, Αθήνα (2011)
- [13] Καμάρας Γ., Κάπρος Π., Παπαδόπουλος Μ., Ασλάνογλου Μ., Κανναβού Μ., Νάνου Σ., Ντελκής Κ., Περονικολής Δ., Πολυμενόπουλος Γ., Ενεργειακός Σχεδιασμός Περιφέρειας Κρήτης, Τελική Έκθεση Προόδου, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, ΕΜΠ, Αθήνα (2016)
- [14] International Energy Agency, Key World Energy Statistics 2015, Head of Publication Service, Paris (2015)
- [15] Ladanai S., Vinterbäck J., Global Potential of Sustainable Biomass for Energy, Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Energy and Technology, Uppsala (2009)
- [16] European Council, Decision 2002/358/EC, The Council of the European Union Official Journal, L130
- [17] Slade R., Saunders R., Gross R., Bauen A., Energy from biomass: the size of the global resource 2011, Imperial College, Centre for Energy Policy and Technology & UK Energy Research Centre, London (2011)
- [18] Kojima M., Mitchell D., Ward W., Considering Trade Policies for Liquid Biofuels, Energy Sector Management Assistance Program, Renewable Energy Special Report 004/07, (2007)
- [19] Wikipedia, Renewable Energy
- [20] Βουρδουμπάς Γ., Χρήση της Βιομάζας για Παραγωγή Ενέργειας, ΤΕΙ Κρήτης, Χανιά (1998)
- [21] Καραμπέρης Χ., Η Φυτική Παραγωγή ως Πηγή Πρώτων Υλών της Χημικής Βιομηχανίας, ΔιΧηNET, Θεσσαλονίκη (2004)

- [22] Μπαρμπετσέα Ι., Ενέργεια από Βιομάζα και Εφαρμογές, ΤΕΙ Κρήτης, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Χανιά (2014)
- [23] Κώστας Ιωάννης Ε., Οφέλη και Πρόθεση των Γεωργών του Νομού Καβάλας για Καλλιέργεια Αγριαγγινάρας για Ενεργειακούς Σκοπούς, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Καβάλα (2014)
- [24] www.agroenergy.gr (20/2/2017)
- [25] Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, Εθνικό Σχέδιο Δράσης για τις ΑΠΕ, Αθήνα (2009)
- [26] Ρομπόλας Α., Βιβλιογραφική Επισκόπηση Τεχνολογιών Παραγωγής Ενέργειας από Οργανικά Απορρίματα και Βιομάζα με Καύση Βιοαερίου ή Βιομάζας, ΤΕΙ Καβάλας, Καβάλα (2008)
- [27] Ζαμπανιώτου Α., Διερεύνηση της Θερμοχημικής Μετατροπής Βιομάζας για Παραγωγή Βιοκαυσίμων, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.
- [28] Vamvouka D., Tsoutsos D.T. Energy exploitation of agricultural residues in Crete, Energy Exploration & Exploitation vol.20 (2002).
- [29] Τζινευράκης Μ., Τζαβάρα Ι., Τσούτσος Θ., Βάμβουκα Δ., Ξιφαράς Κ., Δυναμικό Βιομάζας για Ενεργειακή Αξιοποίηση στην Κρήτη, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- [30] Βουρδουμπάς Γ., Εφαρμογές της Βιομάζας στην Κρήτη, ΤΕΙ Κρήτης, Χανιά (1998)
- [31] S. Giddey, S.P.S. Badwal, A. Kulkarni, C. Munnings, A Comprehensive Review of Direct Carbon Fuel Cell Technology, Progress in Energy and Combustion Science 38(2012)360-399
- [32] Wikipedia, Alkaline Fuel Cell
- [33] Wikipedia, Proton Exchange Membrane Fuel Cell
- [34] www.fuelcellmarkets.com, Phosphoric Acid Fuel Cells
- [35] Wikipedia, Molten Carbonate Fuel Cell
- [36] Encyclopedia of Alternative Energy, Direct Methanol Fuel Cell
- [37] www.fuelcellmarkets.com, Solid Oxide Fuel Cells
- [38] Τσακαλάκης Κ., Παραγωγή Ενέργειας από Συμβατικά Ορυκτά Καύσιμα και από Εναλλακτικές Πηγές Ενέργειας, Σχολή Μηχ. Μεταλλείων Μεταλλουργών ΕΜΠ, Αθήνα
- [39] Defra UK, The 2014 Government Greenhouse Gas Conversion Factors for Company Reporting, U.K. Department for Environmental , Food and Rural Affairs, London (2014)
- [40] International Energy Agency, CO₂ Emissions from Fuel Combustion 2012, IEA Head of Publication Service, Paris (2011)
- [41] Dr Katzer J. et al., The Future of Coal, Options for a Carbon Constrained World, Massachusetts Institute of Technology, ISBN 13: 978-0-615-14092-6, (2007)
- [42] United States Environmental Protection Agency (EPA), Proposed Carbon Pollution Standard for New Power Plants, (2012)
- [43] J. William W., Method of Converting Potential Energy of Carbon into Electrical Energy, US Patent, US555511 A 3 March (1896)
- [44] Giddey S., Badwal S. P. S., Kulkarni A., Munnings C., Performance Evaluation of a Tubular Direct Carbon Fuel Cell Operating in a Packed Bed of Carbon, Energy 68, 538-547 (2014)
- [45] Gür T. M., Critical Review of Carbon Conversion in "Carbon Fuel Cells", Chemical Reviews 113 (8), 6179 (2013).
- [46] Alexander B. R., Mitchell R. E., Gür T. M., ECS Transactions 41 (14), 45 (2012)
- [47] Cooper J. F., Direct Conversion of Coal Derived Carbon in Fuel Cells, Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Basu S., Ed., Anamaya Publishers, New Delhi, India, (2007)
- [48] Gür T. M., ECS Transactions 25 (2), 1099 (2009)
- [49] Gür T. M., Journal of Electrochemical Society 157 (5), B571 (2010)

- [50] Nabae Y., Pointon K. D., Irvine J. T. S., *Energy & Environmental Science* 1, 148 (2008)
- [51] Balachov I., Dubois L., Hornbostel M., Heydorn B., Weaver R., *Direct Carbon Fuel Cells: Clean Electricity from Coal and Carbon based Fuels, Direct Carbon Conversion Workshop, Fuel Cell Seminar, Palm Springs* (2005)
- [52] Nürnberger S., Bussar R., Desclaux P., Franke B., Rzepka M., Stimming U., *Energy & Environmental Science* 3, 150 (2010)
- [53] Kulkarni A., Giddey S., Badwal S. P. S., *Solid State Ionics* 194, 46 (2011)
- [54] Dianxue Cao, Yong Sun, Guiling Wang, *Direct carbon fuel cell: Fundamentals and recent developments, Journal of Power Sources* 167 (2007) 250.
- [55] Zhang C., Grass M. E., McDaniel A. H., DeCaluwe S. C., El Gbaly F., Liu, Z., McCarty K. F., Farrow R. L., Linne M. A., Hussain Z., Jackson G. S., Bluhm H., Eichhorn B. W., *Nat. Mater.* 9, 944 (2010)
- [56] Lu X., Faguy P. W., Liu M., *Journal of Electrochemical Society* 149 (12), A1293 (2002)
- [57] Cheng Z., Liu M., *Solid State Ionics* 178 (13–14), 925 (2007)
- [58] Hummelshøj J. S., Abild-Pedersen F., Studt F., Bligaard T., Nørskov J. K. *Angew. Chem.* 124 (1), 278 (2012)
- [59] Greeley J., Mavrikakis M., *Nat. Mater.* 3, 810 (2004)
- [60] Kleis J., Jones G., Abild-Pedersen F., Tripkovic V., Bilgaard T., Rossmeisl J., *J. Electrochem. Soc.* 156 (14), B1447 (2009)
- [61] Nørskov J. K., Bligaard T., Rossmeisl J., Christensen C. H., *Journal Natural Chemistry* 1,37 (2009)
- [62] Gür T. M., Huggins, R. A., U.S. Patent 5,376,469, (1994)
- [63] Gür T. M., U.S. Patent 7,799,472 B2, (2010)
- [64] Gür T. M., Mitchell R. E., Lee A. C., Li S., U.S. Patent 2009/ 0004529 A1, (2009)
- [65] Lee A. C., Li S., Mitchell R. E., Gür T. M., *Electrochem. Solid State Lett.* 11 (2), B20 (2008)
- [66] Lee A. C., Mitchell R. E., Gür T. M., *AIChE J.* 55 (4), 983 (2009)
- [67] Lee A. C., Mitchell R. E., Gür T. M., “Modeling of CO₂ Gasification of Carbon for Integration with Solid Oxide Fuel Cells.”, *Proceedings of the 2008 Spring meeting of the Western States Section of the Combustion Institute, University of Southern California: Los Angeles CA* (2008)
- [68] Lee A. C., Mitchell R. E., Gür T. M., *J. Power Sources* 194, 774 (2009)
- [69] Gür T. M., Huggins R. A., *J. Electrochem. Soc.* 132 (12), L95 (1992)
- [70] Li S., Lee A. C., Mitchell R. E., Gür T. M., *Solid State Ionics* 179, 1549 (2008)
- [71] Gür T. M., Homel M., Virkar A. V., *J. Power Sources* 195, 1085 (2010)
- [72] Alexander B. R., Mitchell R. E., Gür T. M., *Proc. Combust. Inst.* 34, 3445 (2013)
- [73] Alexander B. R., Mitchell R. E., Gür T. M., *ECS Trans.* 35 (1), 2685 (2011)
- [74] Zhu Z. H., Radovic L. R., Lu G. Q., *Carbon* 38, 451 (2000)
- [75] Gallagher K. G., Yushin G., Fuller T. F., *J. Electrochem. Soc.* 157 (6), B820 (2010)
- [76] Cao D., Wang G., Wang C., Wang J., Lu T., *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 1778 (2010)
- [77] Li X., Zhu Z., Chen J., De Marco R., Dicks A., Bardley J., Lu G., *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 9670 (2008)

- [78] Li X., Zhu Z., Chen J., De Marco R., Dicks A., Bardley J., Lu G., J. Power Sources 186, 1 (2009)
- [79] Cai H.-Y., Guell A. J., Chatzakis I. N., Lim J.-Y., Dugwell D. R., Kandiyoti R., Fuel 75, 15 (1996)
- [80] Fukuda K., Dugwell D. D., Herod A. A., Kandiyoti R., Energy Fuels 18, 1140 (2004)
- [81] Cherepy N., Krueger R., Fiet K., Jankowski A., Cooper J., Direct Conversion of Carbon Fuels in a Molten Carbonate Fuel Cell, Journal of the Electrochemical Society 152 A80-7 (2005)
- [82] Predtechenskii M., Varlamov Y., Ul'yankin S., Dubov Y., Direct Conversion of Solid Hydrocarbons in a Molten Carbonate Fuel Cell, Thermophysics and Aeromechanics 16, 601-10 (2009)
- [83] Cooper J. F., Direct Conversion of Coal and Coal-Derived Carbon in Fuel Cells, ASME Conference Proceedings 2004, 375-85 (2004)
- [84] Koslowske M. T., McPhee W. A., Bateman L. S., Slaney M. J., Bentley J., Tao T. T., Advanced Cell Development for Increased Direct JP -8 Performance in the Liquide Tin Anode SOFC, 33rd International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, Florida (2009)
- [85] Koslowske M. T., McPhee W. A., Bateman L. S., Slaney M. J., Bentley J., Tao T. T., Performance of the Gen. 3. 1 Liquid Tin Anode SOFC on Direct JP-8 Fuel, 32rd International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, Florida (2008)
- [86] McPhee W. A. G., Boucher M., Stuart J., Parnas R. S., Koslowske M., Tao T., et al, Demonstration of a Liquid-Tin Anode Solid-Oxide Fuel Cell (ITA-SOFC) Operating from Biodiesel Fuel, Energy & Fuels 23,5036-41 (2009)
- [87] Jain S. L., Lakeman J. B., Pointon K. D., Marshall R., Irvine J. T. S., Electrochemical Performance of a Hybrid Direct Carbon Fuel Cell Powered by Pyrolysed MDF, Energy and Environmental Science 2,687-93 (2009)
- [88] Vutetakis D. G., Skidmore D. R., Byker H. J., Electrochemical Oxidation of Molten Carbonate-Coal Slurries, Journal of the Electrochemical Society 134, 3027-35 (1987)
- [89] Li X., Zhu Z. H., De Marco R., Bradley J., Dicks A., Evaluation of Raw Coals as Fuels for Direct Carbon Fuel Cells, Journal of Power Sources 195, 4051-8 (2010)
- [90] Hackett G. A., Zondlo J. W., Svensson R., Evaluation of Carbon Materials for Use in a Direct Carbon Fuel Cell, Journal of Power Sources 168, 111-8 (2007)
- [91] Kulkarni A., Giddey S., Badwal S. P. S., Electrochemical Performance of Ceria-Gadolinia Electrolyte Based Direct Carbon Fuel Cells, Solid State Ionics 194. 46-52 (2011)
- [92] Li C., Shi Y., Cai N., Effect of Contact Type Between Anode and Carbonaceous Fuels on Direct Carbon Fuel Cell Reaction Characteristics, J. Power Sources 196 (10), 4588-4593 (2011)
- [93] Desclaux P., Nürnberger S., Rzepka M., Stimming U., Investigation of Direct Carbon Conversion at the Surface of a YSZ Electrolyte in a SOFC, Int. J. Hydrogen Energy 36 (16), 10278-10281 (2010)
- [94] Tang Y., Liu J., Effect of Anode and Boudouard Reaction Catalysts on the Performance of Direct Carbon Solid Oxide Fuel Cells, Int. J. Hydrogen Energy 35 (20), 11188-11193 (2010)
- [95] Li C., Shi Y., Cai N., Performane Improvement of Direct Carbon Fuel Cell by Introducing Catalytic Gasification Process, J. Power Sources 195 (15), 4660-4666 (2010)
- [96] Liu R., Zhao C., Li J., Zeng F., Wang S., Wen T., Wen Z., A Novel Direct Carbon Fuel Cell by Approach of Tubular Solid Oxide Fuel Cells, J. Power Sources 195 (2), 480-482 (2010)
- [97] Gür T. M., Huggins R. A., J. Electrochem. Soc. 132 (12), L95 (1992)
- [98] Nakagawa N., Ishida M., Ind. Eng. Chem. Res. 27, 1181 (1988)
- [99] Kim J. P., Lim H., Jeon C. H., Chang Y. J., Koh K. N., Choi S. M., Song J. H., J. Power Sources 195, 7568 (2010)
- [100] Brown T. C., Haynes B. S., Energy Fuel 6, 154 (1992)

- [101] Cassir M., Olivry M., Albin V., Malinowska B., Devynck J., J. Electroanal. Chem. 452, 127 (1998)
- [102] Nabae Y., Pointon K. D., Irvine J. T. S., Energy Environ. Sci. 1, 148 (2008)
- [103] Pointon K., Lakeman B., Irvine J., Bradley J., Jain S., J. Power Sources 162, 750 (2006)
- [104] Jain S. L., Nabae Y., Lakeman B. J., Pointon K. D., Irvine J. T. S., Solid State Ionics 179, 1417 (2008)
- [105] Jain S. L., Lakeman B. J., Pointon K. D., Marshall R., Irvine J. T. S., Energy Environ. Sci. 2, 687 (2009)
- [106] Jiang C., Irvine J. T. S., J. Power Sources 196, 7318 (2011)
- [107] Jiang C., Ma J., Bonaccorso A. D., Irvine J. T. S., Energy Environ. Sci. 5, 6973 (2012)
- [108] Jia L., Tian Y., Liu Q., Xia C., Yu J., Wang Z., Zhao Y., Li Y., J. Power Sources 195, 5581 (2010)
- [109] Peelen W. H. A., Olivry M., Au S. F., Fehribach J. D., Hemmes K. J. Appl. Electrochem. 30, 1389 (2000)
- [110] Etsell T. H., Flengas S. N., J Electrochem. Soc. 118 (14), 1890 (1971)
- [111] Jiang Y., Virkar A. V., J. Electrochem. Soc. 150 (7), A942 (2003)
- [112] Hottapels P., De Haart L. G. J., Stimming U., Vinke I. C., Mogensen M., J. Appl. Electrochem. 29, 561 (1999)
- [113] Homel M., Gür T. M., Virkar A. V., J. Power Sources 195, 6367 (2010)
- [114] Costa-Nunes O., Gorte R. J., Vohs J. M., J. Power Sources 141, 241 (2005)
- [115] Engel T., Ertl G., Advanced Catalysis 28, 1 (1979)
- [116] Meyer R., Shaikhutdinov Sh. K., Freund H.-J. Z., Phys. Chem. 218, 905 (2004)
- [117] Salo P., Honkala K., Alatalo M., Laasonen K., Surf. Sci. 516, 247 (2002)
- [118] Alavi A., Hu P., Deutsch T., Silvestrelli P. L., Hutter J., Phys. Rev. Lett. 80 (18), 3650 (1998)
- [119] Yukiv V., Utz A., Weber A., Ivers-Tiffée E., Volpp H.-R., Bessler W. G., ECS Trans. 35 (1), 1743 (2011)
- [120] Cooper J. F., Selman J. R., ECS Trans. 19 (16), 15 (2009)
- [121] Kouchachvili L., Ikura M., Int. J. Hydrogen Energy 36, 10263 (2011)
- [122] Kojima T. Y., Tanimoto K., Tamiya Y., Matsumoto H., Miyazaki Y., Electrochemistry 67 (6), 593 (1999)
- [123] Hong S.-G., Selman R. J., Electrochem. Soc. 151 (1), A77 (2004)
- [124] Yoshikawa M., Boden A., Sparr M., Lindbergh G., J. Power Sources 158, 94 (2006)
- [125] Tao T., Slaney M., Bateman L., Bentley J., ECS Trans. 7 (1), 1389 (2007)
- [126] Jayakumar A., Lee S., Hornes A., Vohs J. M., Gorte R. J., J. Electrochem. Soc. 157 (3), B365 (2010)
- [127] Jayakumar A., Küngas R., Roy S., Javadekar A., Buttrey D. J., Vohs J. M., Gorte R., J. Energy & Environ. Sci. 10.1039/clee01863a
- [128] Gong M., Liu X., Tremblay J., Johnson C., J. Power Sources 168, 289 (2007)
- [129] Cheng Z., Wang J.-H., Choi Y.-M., Yang L., Lin M. C., Liu M., Energy Environ. Sci. 10.1039/clee01758f
- [130] Bao J., Krishnan G. N., Jayaweera P., Perez-Mariano J., Sanjurjo A., J. Power Sources 193, 607 (2009)
- [131] Bao J., Krishnan G. N., Jayaweera P., Lau K.-H., Sanjurjo A., J. Power Sources 193, 617 (2009)
- [132] Kishimoto H., Kamaji K., Brito M. E., Horita T., Yokokawa H., J. Mining Metall. 44B, 39 (2008)
- [133] Coyle C. A., Marina O. A., Thomsen E. C., Edwards D. J., Cramer C. D., Coffey G. W., Pederson L. R., J. Power Sources 193, 730 (2009)
- [134] Marina O. A., Pederson L. R., Coyle C. A., Thomsen E. C., Nachimuthu P., Edwards D. J., J. Power Sources 196, 4911 (2011)

- [135] Marina O. A., Pederson L. R., Coyle C. A., Edwards D., Chou Y.-S., Cramer C. N. J., J. Power Sources 196, 636 (2011)
- [136] Marina O. A., Pederson L. R., Thomsen E. C., Coyle C. A., Yoon K. J., J. Power Sources 195, 7033 (2010)
- [137] Trembly J. P., Gemmen R. S., Bayless D. J., J. Power Sources 169, 347 (2007)
- [138] Bao J., Krishnan G. N., Jayaweera P., Lau K.-H., Sanjurjo A., J. Power Sources 195, 1316 (2010)
- [139] Bao J., Krishnan G. N., Jayaweera P., Lau K.-H., Sanjurjo A., J. Electrochem. Soc. 157 (3), B415 (2010)
- [140] Tao T. T., McPhee W., Koslowske M., Bentley J., Slaney M. L., ECS Trans. 25 (2), 1115 (2009)
- [141] Energy Information Administration Report, International Energy Outlook, Washington DC (2009)
- [142] Bai Y., Liu Y., Tang Y., Xie Y., Liu J., Int. J. Hydrogen Energy 36, 9189 (2011)
- [143] Cao D., Sun Y., Wang G., J. Power Sources 167, 250 (2007)
- [144] Predtechensky M. R., Varmalov Y. D., Bobrenok O. F., Ulyankin S. N., J. Engr. Thermophys. 18 (2), 93 (2009)
- [145] Surdowal W., Clean Economic Energy in a Carbon Challenged World, International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh PA (2008)
- [146] Rastler D., Chen T. P., Systems Assessment of Direct Carbon Fuel Cells, FuelCell Seminar, Phoenix AZ (2008)
- [147] Gerdes K., Grol E., Keairns D., Newby R., Integrated Gasification Fuel Cell Performance and Cost Assessment, DOE/NETL2009/1361, March 27 (2009)
- [148] Στρογγύλης Β., Τσομπανάκη Ν., Μελέτη Ανοδικών Ηλεκτροδίων για Χρήση σε Κυψέλες Καυσίμου Απευθείας Τροφοδοσίας με Άνθρακα, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη (2014)
- [149] Ν. Κακλίδης, Μ. Νεοφύτου, Γ. Ε. Μαρνέλλος, Μ. Κονσολάκης. Ανάπτυξη Καινοτόμου Διεργασίας Μετατροπής Ελαιοπυρήνα σε Ηλεκτρική Ενέργεια σε Κυψέλες Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη, 10^ο Εθνικό Συνέδριο για τις Ήπιες Μορφές Ενέργειας, Θεσσαλονίκη 26-27 Νοεμβρίου (2014)
- [150] Dudek M., Tomczyk P., Socha R., Skrzypkiewicz M., Jewulski J., Int. J. Electrochem. Sci. 8, 3229–3253 (2013)
- [151] Kaklidis N., Kyriakou V., Garagounis I., Arenillas A., Menendez J. A., Marnellos G. E., Konsolakis M., Royal Society Chemistry, Advances 4, 18792 (2014)
- [152] Vamvuka D., Tsoutsos T. D., Energy Exploitation of Agricultural Residues in Crete, Energy Exploration and Exploitation 20 (1), 113-121 (2002)
- [153] Βουρδουμπάς Γ., Γεωργουσάκης Α., Τα Πυρηνελαιουργεία της Κρήτης σαν Εργοστάσια Παραγωγής Στερεών Καυσίμων, Γεωργία-Κτηνοτροφία 5 (2009)