

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ
ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗ ΜΟΝΑΔΑ
ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ**

ΛΟΥΚΑΪΔΟΥ ΠΩΛΙΝΑ

ΑΕΜ: 355

ΣΑΒΒΙΔΟΥ ΜΑΡΙΑ-ΘΕΟΓΝΩΣΙΑ

ΑΕΜ:316

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ

**Π.Δ.Μ. ΤΜΗΜΑ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ**

Αριθ. Εισαγ.:.....**1822**.....

Ημερομηνία:.....**29/9/06**.....

ΚΟΖΑΝΗ 2006

I. Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε κάτω από την καθοδήγηση του επιβλέποντα καθηγητή κ. Μαρνέλλου Γεώργιου στον οποίο εκφράζουμε τις θερμές μας ευχαριστίες. Επίσης από την θέση αυτή θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε για την πολύτιμη βοήθειά τους, τον κ. Αθανασίου Κωνσταντίνο και την κα. Βακουφτσή Ελένη. Τέλος, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τις οικογένειές μας, για την σωστή καθοδήγησή και συμπαράστασή τους σε όλα τα χρόνια της φοιτητικής μας ζωής.

II. Πρόλογος

Το φυσικό αέριο, η βενζίνη και το πετρέλαιο είναι τα σημαντικότερα καύσιμα για την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας, τόσο λόγω της πρόσβασης που υπάρχει σε αυτά όσο και λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που αυτά παρουσιάζουν. Η σοβαρή ρύπανση του περιβάλλοντος, που προκαλεί η συνεχώς αυξανόμενη χρήση των ορυκτών καυσίμων, καθώς και η προοπτική εξάντλησή τους σε μερικές δεκαετίες, υπήρξαν η αφορμή για να στραφεί το ενδιαφέρον των επιστημόνων σε τεχνολογίες εναλλακτικών, ανανεώσιμων και περιβαλλοντικά φιλικών καυσίμων, όπως είναι η βιομάζα η οποία αποτελεί, σε σχέση με άλλα καύσιμα, έναν από τους ιδανικότερους φορείς ενέργειας, τόσο για κινητές, όσο και για σταθερές εφαρμογές. Για το λόγο αυτό, η Ε.Ε. δαπανά τεράστια ποσά στην έρευνα για την αξιοποίηση της βιομάζας και την ανάπτυξη των βιοκαυσίμων στις περιθωριοποιούμενες εκτάσεις.

Εκτός από την καύση της, η βιομάζα μπορεί επίσης να "τροφοδοτήσει" τους αεριοποιητές και έπειτα να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια μέσω μιας κυψέλης καυσίμου. Οι κυψέλες καυσίμων είναι μια καθαρή και αξιόπιστη τεχνολογία που θα διαδραματίσει έναν σημαντικό ρόλο στο εγγύς μέλλον. Η βασική προϋπόθεση για το επίτευγμα αυτού του σχεδίου είναι η συνεχής έρευνα της τεχνολογίας των κυψέλων καυσίμου στερεών οξειδίων αλλά και η πρόθεση της παγκόσμιας κοινότητας στην αλλαγή του σχεδίου ενεργειακής παραγωγής.

Κύριος στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η θερμοδυναμική ανάλυση της ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας σε συνδυασμένη μονάδα αεριοποίησης και κυψέλης καυσίμου. Η εργασία αποτελείται από τέσσερα κεφάλαια. Στο πρώτο και δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μια γενική αναφορά γύρω από το ενεργειακό δυναμικό, τις πηγές βιομάζας και τις τεχνολογίες μετατροπής της καθώς επίσης και την εξέλιξη αυτής. Στο τρίτο κεφάλαιο μελετώνται τα συστήματα αεριοποιητή, στροβίλου, αναμορφωτή, εναλλακτών θερμότητας, καυστήρα και κυψέλης καυσίμου. Στο τέταρτο και τελευταίο κεφάλαιο, πραγματοποιείται η

Θερμοδυναμική ανάλυση της ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας, μεταβάλλοντας κάποιες παραμέτρους που έχουν να κάνουν με τον λόγο του οξυγόνου που τροφοδοτείται στον αεριοποιητή προς το οξυγόνο που απαιτείται για πλήρη καύση, τον συντελεστή αναμόρφωσης και την κατανάλωση του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα.

III. Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	1
Ενεργειακό δυναμικό	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Παγκόσμιο και Ελληνικό Δυναμικό	3
1.3 Μέθοδοι παραγωγής ενέργειας από βιομάζα	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	6
Βιομάζα	6
2.1 Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας	6
2.2 Πηγές Βιομάζας	8
2.3 Τεχνολογίες Μετατροπής της Βιομάζας	15
2.4 Εξέλιξη της βιομάζας	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο	23
Περιγραφή συστημάτων του βασικού εξοπλισμού	23
3.1 Αεριοποιητής	23
3.1.1 Βασική χημεία	24
3.1.2 Επεξεργασία τροφοδοσίας	25
3.1.3 Τύποι αεριοποιητών	26
3.1.3.1 Αεριοποιητής σταθερής κλίνης	26
3.1.3.2 Αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης	34
3.2 Στρόβιλος	43
3.2.1 Πλεονεκτήματα συνδυασμένου κύκλου κυψέλων καυσίμου-αεροστροβίλου	44
3.2.2 Βασικά χαρακτηριστικά συστήματος κυψέλης καυσίμου – αεροστροβίλου	45
3.2.3 Περιγραφή συστήματος κυψέλης καυσίμου - αεριοστρόβιλο	46
3.2.4 Λειτουργία SOFC- αεριοστροβίλου	47
3.3 Αναμορφωτής	48
3.3.1 Αναμόρφωση Μεθανίου με Ατμό	48
3.3.2 Μερική Οξείδωση	54
3.3.3 Αυτοθερμική Αναμόρφωση	57
3.3.4 Θερμοκαταλυτική Διάσπαση Μεθανίου	58
3.3.5 Πρωτότυπες Τεχνολογίες Αναμόρφωσης	58
3.4 Εναλλάκτες θερμότητας	60
3.5 Καυστήρες- Λέβητες	64
3.6 Κυψέλες καυσίμου	70
3.6.1 Βασική Δομή Μιας Κυψέλης Καυσίμου	70
3.6.2 Τύποι κυψέλων καυσίμου	72
3.6.2.1 Κυψέλες Καυσίμου Μembrάνης Πολυμερούς (PEMFC)	73
3.6.2.2 Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου (AFC)	74
3.6.2.3 Κυψέλες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέους (PAFC)	75

3.6.2.4	Κυψέλες καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (DMFC).....	77
3.6.2.5	Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC) ..	78
3.6.2.6	Κελιά Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (SOFCS).....	78
3.6.3	Εφαρμογές και πλεονεκτήματα των κυψελών καυσίμου...	81
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο		83
Θερμοδυναμική ανάλυση προτεινόμενης διεργασίας		83
4.1	Περιγραφή Διεργασίας.....	83
4.2	Θερμοδυναμική μελέτη των χημικών αντιδράσεων	87
4.3	Συμπεράσματα.....	98
Βιβλιογραφία		126

IV. Καταλόγοι

α) Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1. Ενεργειακή κατανάλωση στην Ευρωπαϊκή Ένωση.....	2
Σχήμα 2. Η συμμετοχή της βιομάζας (%) στην παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας.....	3
Σχήμα 3. Σταθμός μεγάλης κλίμακας για παραγωγή θερμότητας από υπολείμματα Ξύλου.....	13
Σχήμα 4. Εγκατάσταση καύσης αστικών απορριμάτων.....	14
Σχήμα 5. Παραγωγή ηλεκτρισμού με βιοαέριο από ΧΥΤΑ.....	15
Σχήμα 6. Φωτογραφία σταθμού παραγωγής ηλεκτρισμού, McNeil, Vermont.....	17
Σχήμα 7. Σχηματικό διάγραμμα αεριοποιητή ανερχόμενης ροής.....	28
Σχήμα 8. Σχηματικό διάγραμμα αεριοποιητή κατερχόμενης ροής.....	32
Σχήμα 9. Αεριοποιητής διασταυρωμένης ροής σταθερής κλίνης.....	33
Σχήμα 10. Αεριοποιητής ρευστοποιημένης κλίνης.....	36
Σχήμα 11. Διάγραμμα ροής σε έναν εναλλάκτη θερμότητας.....	64
Σχήμα 12. Βασική λειτουργία λέβητα.....	67
Σχήμα 13. Σχηματική απεικόνιση φούρνου (με φυσικό ελκυσμό).....	70
Σχήμα 14: Διάταξη κυψέλης καυσίμου.....	73
Σχήμα 15. Λειτουργία κυψέλης καυσίμου PEM.....	75
Σχήμα 16. Λειτουργία κυψέλης καυσίμου AFC.....	76
Σχήμα 17. Λειτουργία της κυψέλης καυσίμου PAFC.....	77
Σχήμα 18. Λειτουργία κυψέλης καυσίμου DMFC.....	79
Σχήμα 19. Λειτουργία της κυψέλης καυσίμου MCFC.....	80
Σχήμα 20. Λειτουργία των κυψελών καυσίμου SOFC.....	82
Σχήμα 21. Διάγραμμα ροής της διεργασίας.....	88

β) Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1. Το ενεργειακό περιεχόμενο μερικών ενεργειακών καρπών.....	10
Πίνακας 2. Ιδιότητες των διάφορων αεριοποιητών.....	42
Πίνακας 3. Τεχνικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά συστημάτων σταθερής και ρευστοποιημένης κλίνης.....	43

γ) Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Moles CO και H ₂ σε σχέση με το ποσοστό αεριοποίησης για αεριοποίηση με αέρα	100
Διάγραμμα 2. Moles CO και H ₂ σε σχέση με το ποσοστό αεριοποίησης για αεριοποίηση με 100% O ₂	101
Διάγραμμα 3. Γραμμομοριακό κλάσμα του H ₂ σε σχέση με το ποσοστό αεριοποίησης για αεριοποίηση με αέρα.....	102
Διάγραμμα 4. Γραμμομοριακό κλάσμα του H ₂ σε σχέση με το ποσοστό αεριοποίησης για αεριοποίηση με 100% O ₂	102
Διάγραμμα 5. Γραμμομοριακό κλάσμα του CO σε σχέση με το ποσοστό αεριοποίησης για αεριοποίηση με αέρα.....	103
Διάγραμμα 6. Γραμμομοριακό κλάσμα του CO σε σχέση με το ποσοστό αεριοποίησης για αεριοποίηση με 100% O ₂	104
Διάγραμμα 7. Θερμότητα αεριοποίησης σε σχέση με το ποσοστό αεριοποίησης για αεριοποίηση με αέρα και με 100% O ₂	104
Διάγραμμα 8. Θερμότητα αεριοποίησης σε σχέση με τη θερμοκρασία αεριοποιητή για	

αεριοποίηση με αέρα.....	105
Διάγραμμα 9. Θερμότητα αεριοποίησης σε σχέση με τη θερμοκρασία αεριοποιητή για αεριοποίηση με 100% O ₂	106
Διάγραμμα 10. Moles CO και H ₂ σε σχέση με τον συντελεστή αναμόρφωσης για αεριοποίηση με αέρα και για λόγο O/OTC=10%.....	106
Διάγραμμα 11. Moles CO και H ₂ σε σχέση με τον συντελεστή αναμόρφωσης για αεριοποίηση με 100% O ₂ και για λόγο O/OTC=10%.....	107
Διάγραμμα 12. Γραμμομοριακό κλάσμα του CO και H ₂ σε σχέση με τον συντελεστή αναμόρφωσης για αεριοποίηση με αέρα και για λόγο O/OTC=10%.....	108
Διάγραμμα 13. Γραμμομοριακό κλάσμα του CO και H ₂ σε σχέση με τον συντελεστή αναμόρφωσης για αεριοποίηση με 100% O ₂ και για λόγο O/OTC=10%.....	108
Διάγραμμα 14. Θερμότητα αεριοποίησης σε σχέση με τον συντελεστή αναμόρφωσης για αεριοποίηση με 100% O ₂ και με αέρα και για λόγο O/OTC=10%.....	109
Διάγραμμα 15. Moles CO και H ₂ σε σχέση με τον συντελεστή αναμόρφωσης για αεριοποίηση με αέρα και για λόγο O/OTC=25%.....	110
Διάγραμμα 16. Moles CO και H ₂ σε σχέση με τον συντελεστή αναμόρφωσης για αεριοποίηση με 100% O ₂ και για λόγο O/OTC=25%.....	110
Διάγραμμα 17. Γραμμομοριακό κλάσμα του CO και H ₂ σε σχέση με τον συντελεστή αναμόρφωσης για αεριοποίηση με αέρα και για λόγο O/OTC=25%.....	111
Διάγραμμα 18. Γραμμομοριακό κλάσμα του CO και H ₂ σε σχέση με τον συντελεστή αναμόρφωσης για αεριοποίηση με 100% O ₂ και για λόγο O/OTC=25%.....	112
Διάγραμμα 19. Θερμότητα αεριοποίησης σε σχέση με τον συντελεστή αναμόρφωσης για αεριοποίηση με 100% O ₂ και με αέρα και για λόγο O/OTC=25%.....	112
Διάγραμμα 20. EMF σε σχέση με την επιφάνεια της κυψέλης S (u _f =85% H ₂).....	113
Διάγραμμα 21. V _{κυψέλης} και V _{απωλειών} σε σχέση με την επιφάνεια της κυψέλης καυσίμου S (u _f =85% H ₂).....	114
Διάγραμμα 22. I/S σε σχέση με την επιφάνεια της κυψέλης καυσίμου S (u _f =85% H ₂).....	115
Διάγραμμα 23. W _{el} σε σχέση με την επιφάνεια της κυψέλης καυσίμου S (u _f =85% H ₂).....	116
Διάγραμμα 24. Θερμότητα κυψέλης καυσίμου με την επιφάνεια της κυψέλης καυσίμου S (u _f =85% H ₂).....	117
Διάγραμμα 25. Απόδοση σε σχέση με την επιφάνεια της κυψέλης καυσίμου S (u _f =85% H ₂).....	118
Διάγραμμα 26. Συνολική απόδοση σε σχέση με την επιφάνεια της κυψέλης καυσίμου S (u _f =85% H ₂)	119
Διάγραμμα 27. EMF σε σχέση με την επιφάνεια της κυψέλης S (u _f =85% H ₂ + 85% CO).....	120
Διάγραμμα 28. V _{κυψέλης} και V _{απωλειών} σε σχέση με την επιφάνεια της κυψέλης καυσίμου S (u _f =85% H ₂ +85% CO).....	121
Διάγραμμα 29. I/S σε σχέση με την επιφάνεια της κυψέλης καυσίμου S (u _f =85% H ₂ + 85% CO).....	122
Διάγραμμα 30. W _{el} σε σχέση με την επιφάνεια της κυψέλης καυσίμου S (u _f =85% H ₂ + 85% CO).....	123
Διάγραμμα 31. Θερμότητα κυψέλης καυσίμου με την επιφάνεια της κυψέλης καυσίμου S (u _f =85% H ₂ +85% CO).....	124
Διάγραμμα 32. Απόδοση σε σχέση με την επιφάνεια της κυψέλης καυσίμου S (u _f =85% H ₂ +85% CO).....	125
Διάγραμμα 33. Συνολική απόδοση σε σχέση με την επιφάνεια της κυψέλης καυσίμου S (u _f =85% H ₂ +85% CO).....	126

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1⁰

Ενεργειακό δυναμικό

1.1 Εισαγωγή

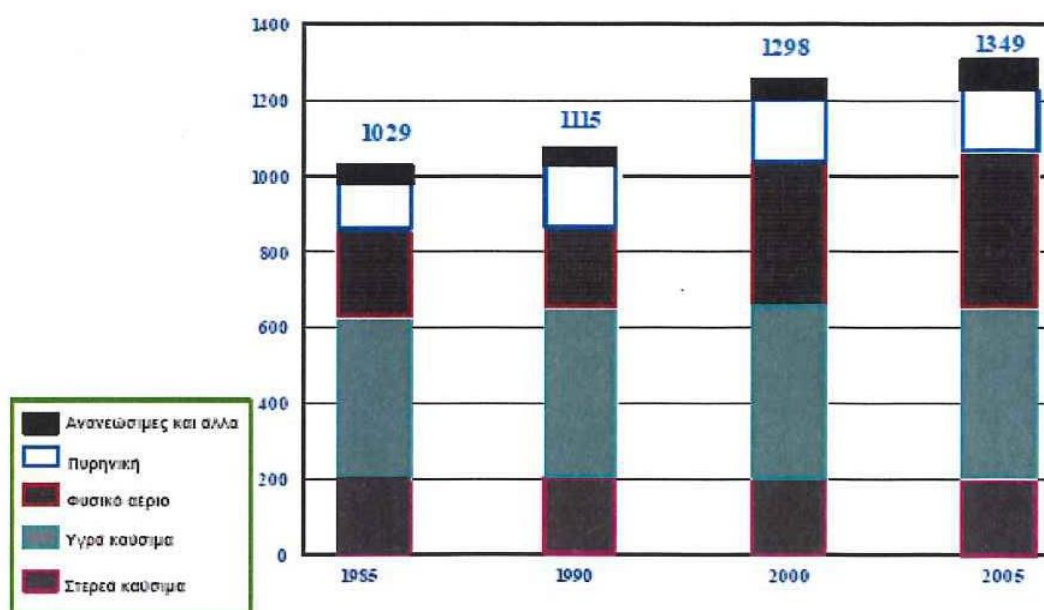
Σύμφωνα με τα διάφορα σενάρια, τα αποθέματα των συμβατικών πηγών ενέργειας (πετρελαίου, άνθρακα κ.α.) πλησιάζουν στην εξάντλησή τους, ενώ και οι διαθέσιμες ποσότητες των πυρηνικών καυσίμων είναι οπωσδήποτε περιορισμένες, πέραν του ότι η χρήση τους εγκυμονεί τεράστιους κινδύνους. Στο ενδιάμεσο διάστημα, μέχρι δηλαδή να εξαντληθούν τα γνωστά αποθέματα καύσιμων υλών, προβλέπεται ο διπλασιασμός των κατοίκων του πλανήτη και ο πολλαπλασιασμός των ενεργειακών τους αναγκών [1].

Τα κοιτάσματα ορυκτών καυσίμων, στερεών, υγρών και αέριων, που προήλθαν από το φυτικό κόσμο, ο οποίος χρειάστηκε πολλές χιλιετίες για να δημιουργηθεί με τη φωτοσύνθεση, εξορύσσονται με ξέφρενους ρυθμούς και καίγονται. Το αποτέλεσμα είναι, μέσα σε διάστημα δύο μόνο αιώνων, να κοντεύει να εξαντληθεί το προϊόν του μακροχρόνιου έργου της φύσης, καθώς επίσης να έχει ήδη επιβαρυνθεί σοβαρά το περιβάλλον. Το τελευταίο αυτό γεγονός εγκυμονεί τεράστιους οικολογικούς κινδύνους για τον πλανήτη (φαινόμενο θερμοκηπίου, όξινη βροχή κ.λ.π.).

Επιδίωξη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.) είναι οι εκπομπές CO₂ των χωρών μελών της να έχουν σταθεροποιηθεί το έτος 2000 στα επίπεδα του 1990, με περαιτέρω στόχο τη μείωσή τους μέχρι το 2010. Υπάρχουν δε σχέδια για την επιβολή φορολογίας CO₂, η οποία θα είναι ανάλογη των εκπομπών ρύπων που προκαλεί η κατανάλωση ενέργειας από το βιομηχανικό τομέα. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, οι οποίες δεν εμφανίζουν τον κίνδυνο εξάντλησής τους και είναι φιλικές προς το περιβάλλον, προβάλλουν σήμερα ως η μόνη ελπίδα, η οποία διαγράφεται στο ζοφερό ενεργειακό και περιβαλλοντικό ορίζοντα του πλανήτη.

Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι, η νέα Κοινή Αγροτική Πολιτική (Κ.Α.Π.) της Ε.Ε. θα δημιουργήσει σοβαρότατα προβλήματα διάθεσης των αγροτικών προϊόντων που προορίζονται για διατροφή και παραγωγή βιομηχανικών πρώτων υλών. Σύμφωνα με τις προβλέψεις, 150 εκατομμύρια στρέμματα γόνιμων και άλλα τόσα στρέμματα περιθωριακών εκτάσεων είναι πιθανό να περιέλθουν σε αγρανάπαυση, εκτός εάν οι εκτάσεις αυτές χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας. Για το λόγο αυτό, η Ε.Ε. δαπανά τεράστια ποσά στην έρευνα για την αξιοποίηση της βιομάζας και την ανάπτυξη των βιοκαυσίμων στις περιθωριοποιούμενες εκτάσεις.

Στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 1) παρατίθενται ορισμένα στοιχεία σχετικά με την πορεία των ενεργειακών καταναλώσεων των χωρών της Ε.Ε., μέχρι το έτος 2005. Ο στόχος, τέλος, της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όσον αφορά το έτος 2010, είναι να γίνουν εκείνα τα βήματα που θα επιτρέψουν να καλυφθεί από ανανεώσιμες πηγές το 12% των ενεργειακών αναγκών των χωρών-μελών της, με προβλεπόμενη ενισχυμένη συμμετοχή της βιομάζας στην προσπάθεια αυτή.

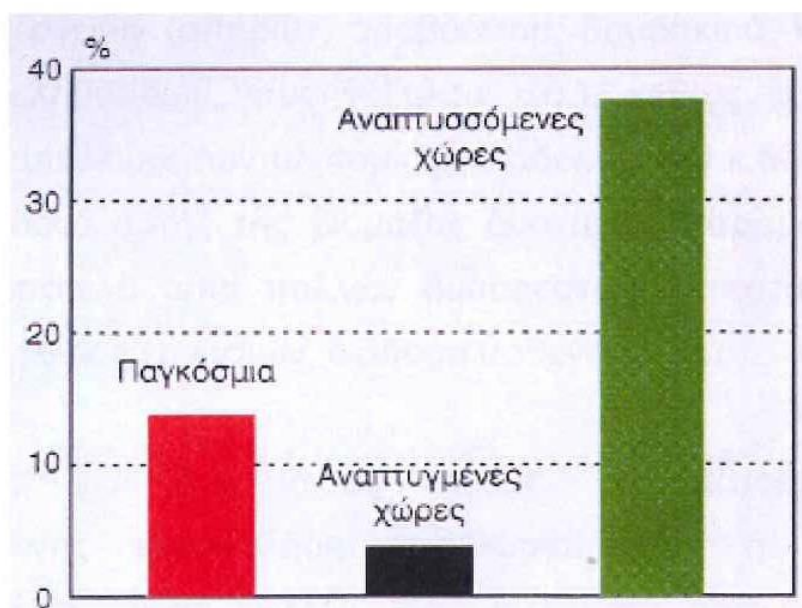


Σχήμα 1. Ενεργειακή κατανάλωση στην Ευρωπαϊκή Ένωση

1.2 Παγκόσμιο και Ελληνικό Δυναμικό

Η βιομάζα που παράγεται κάθε χρόνο στον πλανήτη μας υπολογίζεται ότι ανέρχεται σε 172 δισεκ. τόνους ξηρού υλικού, με ενεργειακό περιεχόμενο δεκαπλάσιο της ενέργειας που καταναλώνεται παγκοσμίως στο ίδιο διάστημα. Το τεράστιο αυτό ενεργειακό δυναμικό παραμένει κατά το μεγαλύτερο μέρος του ανεκμετάλλευτο, καθώς, σύμφωνα με πρόσφατες εκτιμήσεις, μόνο το 1/7 της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας καλύπτεται από τη βιομάζα (Σχήμα 2) και αφορά κυρίως τις παραδοσιακές χρήσεις της (καυσόξυλα κλπ.).

Στην Ελλάδα, τα κατ' έτος διαθέσιμα γεωργικά και δασικά υπολείμματα ισοδυναμούν ενεργειακά με 3-4 εκατ. τόνους πετρελαίου, ενώ το δυναμικό των ενεργειακών καλλιεργειών μπορεί, με τα σημερινά δεδομένα, να ξεπεράσει άνετα εκείνο των γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων. Το ποσό αυτό αντιστοιχεί ενεργειακά στο 30- 40% της ποσότητας του πετρελαίου που καταναλώνεται ετησίως στη χώρα μας. Σημειώνεται ότι 1 τόνος βιομάζας ισοδυναμεί με περίπου 0,4 τόνους πετρελαίου.



Σχήμα 2. Η συμμετοχή της βιομάζας (%) στην παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας

Εντούτοις, με τα σημερινά δεδομένα, καλύπτεται μόλις το 3% περίπου των ενεργειακών αναγκών της με τη χρήση της διαθέσιμης βιομάζας. Η βιομάζα στη χώρα μας χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή, κατά τον παραδοσιακό

τρόπο, θερμότητας στον οικιακό τομέα (μαγειρική, θέρμανση), για τη θέρμανση θερμοκηπίων, σε ελαιουργεία, καθώς και, με τη χρήση πιο εξελιγμένων τεχνολογιών, στη βιομηχανία (εκκοκκιστήρια βαμβακιού, παραγωγή προϊόντων ξυλείας, ασβεστοκάμινοι κ.ά.), σε περιορισμένη, όμως, κλίμακα. Ως πρώτη ύλη σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούνται υποπροϊόντα της βιομηχανίας ξύλου, ελαιοπυρηνόξυλα, κουκούτσια ροδακίνων και άλλων φρούτων, τσόφλια αμυγδάλων, βιομάζα δασικής προέλευσης, άχυρο σιτηρών, υπολείμματα εκκοκκισμού κ.ά.

Παρ' όλα αυτά, οι προοπτικές αξιοποίησης της βιομάζας στη χώρα μας είναι εξαιρετικά ευοίωνες, καθώς υπάρχει σημαντικό δυναμικό, μεγάλο μέρος του οποίου είναι άμεσα διαθέσιμο. Παράλληλα, η ενέργεια που μπορεί να παραχθεί είναι, σε πολλές περιπτώσεις, οικονομικά ανταγωνιστική αυτής που παράγεται από τις συμβατικές πηγές ενέργειας.

Από πρόσφατη απογραφή, έχει εκτιμηθεί ότι το σύνολο της άμεσα διαθέσιμης βιομάζας στην Ελλάδα συνίσταται από 7.500.000 περίπου τόνους υπολειμμάτων γεωργικών καλλιεργειών (σιτηρών, αραβόσιτου, βαμβακιού, καπνού, ηλίανθου, κλαδοδεμάτων, κληματίδων, πυρηνόξυλου κ.ά.), καθώς και από 2.700.000 τόνους δασικών υπολειμμάτων υλοτομίας (κλάδοι, φλοιοί κ.ά.). Πέραν του ότι το μεγαλύτερο ποσοστό αυτής της βιομάζας δυστυχώς παραμένει αναξιοποίητο, πολλές φορές αποτελεί αιτία πολλών δυσάρεστων καταστάσεων (πυρκαγιές, δυσκολία στην εκτέλεση εργασιών, διάδοση ασθενειών κ.ά.).

Στη χώρα μας, για τους ίδιους λόγους, 10 εκατομμύρια στρέμματα καλλιεργήσιμης γης έχουν ήδη περιθωριοποιηθεί ή προβλέπεται να εγκαταλειφθούν στο άμεσο μέλλον. Εάν η έκταση αυτή αποδοθεί για την ανάπτυξη ενεργειακών καλλιεργειών, το καθαρό όφελος σε ενέργεια που μπορεί να αναμένεται υπολογίζεται σε 5-6 ΜΤΙΠ (1 ΜΤΙΠ= 106 ΤΙΠ, όπου ΤΙΠ σημαίνει: Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου) δηλαδή στο 50-60% της ετήσιας κατανάλωσης πετρελαίου στην Ελλάδα.

Στον ελληνικό χώρο έχει αποκτηθεί σημαντική εμπειρία στον τομέα των ενεργειακών καλλιεργειών. Από την πραγματοποίηση σχετικών πειραμάτων και πιλοτικών εφαρμογών, προέκυψαν τα εξής σημαντικά στοιχεία:

- Η ποσότητα βιομάζας που μπορεί να παραχθεί ανά ποτιστικό στρέμμα ανέρχεται σε 3-4 τόνους ξηρής ουσίας, ήτοι 1-1,6 ΤΙΠ.
- Η ποσότητα βιομάζας, που μπορεί να παραχθεί ανά ξηρικό στρέμμα μπορεί να φτάσει τους 2-3 τόνους ξηρής ουσίας, ήτοι 0,7-1,2 ΤΙΠ.

1.3 Μέθοδοι παραγωγής ενέργειας από βιομάζα

Επειδή η αξιοποίηση της βιομάζας αντιμετωπίζει συνήθως τα μειονεκτήματα της μεγάλης διασποράς, του μεγάλου όγκου και των δυσχερειών συλλογής-μεταποίησης - μεταφοράς - αποθήκευσης, επιβάλλεται η αξιοποίησή της να γίνεται όσο το δυνατόν πλησιέστερα στον τόπο παραγωγής της. Οι μέθοδοι παραγωγής ενέργειας από βιομάζα είναι οι εξής[1]:

1. Πυρόλυση
2. Αεριοποίηση
3. Παραγωγή Ξυλοκάρβουνου
4. Παράλληλη Καύση
5. Παραγωγή Αιθανόλης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Βιομάζα

2.1 Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας

Η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας γίνεται όλο και περισσότερο σημαντική, εάν πρόκειται να επιτευχθούν οι αλλαγές που απαιτούνται από την επίδραση της παγκόσμιας αύξησης της θερμοκρασίας λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου. Η βιομάζα είναι η πιο κοινή ανανεώσιμη μορφή ενέργειας, που χρησιμοποιείται ευρέως στα υποανάπτυκτα κράτη αλλά μέχρι σήμερα, λιγότερο στο Δυτικό κόσμο. Τελευταία έχει δοθεί μεγάλη σημασία στο προσδιορισμό κατάλληλων ειδών βιομάζας, που να παρέχει μεγάλα ενεργειακά ποσά, για να αντικαταστήσουν τις συμβατικές πηγές ενέργειας ορυκτών καυσίμων. Ο τύπος βιομάζας που απαιτείται καθορίζεται κατά ένα μεγάλο μέρος από τη διαδικασία ενεργειακής μετατροπής και τη μορφή στην οποία απαιτείται η ενέργεια [2].

Η βιομάζα είναι ένας όρος για όλο το οργανικό υλικό που προέρχεται από τα φυτά. Η ενέργεια της βιομάζας προέρχεται από φυτικό ή ζωικό υλικό, όπως π.χ. ξύλα από δάση, υπολείμματα από αγροτικές και δασικές καλλιέργειες, καθώς και βιομηχανικά, αστικά και ζωικά απόβλητα. Η ενεργειακή αξία της βιομάζας από φυτική ύλη προέρχεται αρχικά από την ηλιακή ενέργεια η οποία δεσμεύεται μέσω της φωτοσύνθεσης.

Η μετατροπή της βιομάζας σε ενέργεια μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους. Για τη παροχή ενός καυσίμου κατάλληλο για την απευθείας χρήση σε μηχανές αερίου στιγμιαίας ανάφλεξης σπινθήρων, το καύσιμο πρέπει να παρέχεται σε αέρια ή σε υγρή μορφή. Παραγωγή αερίου καυσίμου από βιομάζα μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή διαφόρων τεχνολογιών, η κάθε μια με συγκεκριμένες απαιτήσεις, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

Πιο αναλυτικά η βιομάζα αποτελεί το φυτικό υλικό που προέρχεται από την αντίδραση μεταξύ του διοξειδίου του άνθρακα με τον αέρα, το νερό και το φως

του ήλιου, μέσω φωτοσύνθεσης, για να παράγει υδρογονάνθρακες που διαμορφώνουν τις δομικές μονάδες της βιομάζας. Η ενέργεια από το φως του ήλιου αποθηκεύεται στους χημικούς δεσμούς. Όταν οι δεσμοί μεταξύ γειτονικών μορίων άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου σπάσουν από τη πέψη, τη καύση ή την αποσύνθεση, αυτές οι ουσίες απελευθερώνουν την αποθηκευμένη τους χημική ενέργειά. Η βιομάζα ήταν πάντα μια σημαντική πηγή ενέργειας για την ανθρωπότητα και υπολογίζεται ότι θα συμβάλει το 10 με 14% του ανεφοδιασμού της παγκόσμιας ενέργειας.

Τυπικά η φωτοσύνθεση μετατρέπει λιγότερο από 1% του διαθέσιμου φωτός σε αποθηκευμένη, χημική ενέργεια. Εάν η βιομάζα επεξεργαστεί αποδοτικά, είτε χημικά, είτε βιολογικά, με την εξαγωγή της αποθηκευμένης ενέργειας στους χημικούς δεσμούς και τα προϊόντα «ενέργειας» με ένωση τους με το οξυγόνο, ο άνθρακας οξειδώνεται για να παράγει διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η διεργασία είναι κυκλική, καθώς το διοξείδιο του άνθρακα είναι έπειτα διαθέσιμο να παράγει νέα βιομάζα.

Η αξία ενός ιδιαίτερου τύπου βιομάζας εξαρτάται από τις χημικές και τις φυσικές ιδιότητες των μεγάλων μορίων από τα οποία γίνεται. Ο άνθρωπος για χιλιετίες έχει εκμεταλλευτεί την ενέργεια που αποθηκεύεται σε αυτούς τους χημικούς δεσμούς, καίγοντας τη βιομάζα ως καύσιμο και τρώγοντας φυτά για το θρεπτικό περιεχόμενο των σακχάρων και του αμύλου τους. Εντούτοις, δεδομένου ότι η μετατροπή της βιομάζας σε ορυκτά καύσιμα χρειάζεται εκατομμύρια χρόνια, αυτά δεν είναι ανανεώσιμα μέσα σε ένα χρονοδιάγραμμα που μπορεί να χρησιμοποιήσει η ανθρωπότητα. Η καύση ορυκτών καυσίμων χρησιμοποιεί «παλιά» βιομάζα και την μετατρέπει σε «νέο» CO₂ το οποίο συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και μειώνει έναν μη ανανεώσιμο πόρο. Η καύση της νέας βιομάζας δεν συνεισφέρει νέο διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, επειδή η επαναφύτευση της συγκομισμένης (harvested) βιομάζας εξασφαλίζει ότι το CO₂ απορροφάται και επιστρέφεται για έναν νέο κύκλο ανάπτυξης.

Ένας σημαντικός παράγοντας που αγνοείται συχνά όταν λαμβάνεται υπόψη η χρήση βιομάζας για να βοηθήσει στην ελάττωση της παγκόσμιας αύξησης της θερμοκρασίας λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου, είναι η χρονική καθυστέρηση μεταξύ της στιγμιαίας απελευθέρωσης του CO₂ από τη καύση των ορυκτών καυσίμων και της ενδεχόμενης λήψης του ως βιομάζα, η οποία μπορεί να πάρει πολλά έτη.

Έχουν προταθεί ή εξετάζονται πολυάριθμες καλλιέργειες για εμπορική ενεργειακή καλλιέργεια. Οι πιθανές ενεργειακές καλλιέργειες περιλαμβάνουν τις δασικές καλλιέργειες, τη χλωρίδα, τα φυλλώδη φυτά, το άμυλο τα ζαχαρότευτλα, και τους ελαιόσπορους.

Γενικά, τα χαρακτηριστικά μιας ιδανικής ενεργειακής καλλιέργειας είναι:

- υψηλή παραγωγή (μέγιστη παραγωγή της ξερής ουσίας ανά εκτάριο),
- χαμηλή ενεργειακή εισροή για παραγωγή,
- χαμηλότερο κόστος,
- σύνθεση με λιγότερο μολυσματικούς παράγοντες,
- χαμηλές θρεπτικές απαιτήσεις.

Τα επιθυμητά χαρακτηριστικά θα εξαρτηθούν επίσης από το τοπικό κλίμα και τις συνθήκες του χώματος. Η κατανάλωση ύδατος μπορεί να είναι ένας σημαντικός περιορισμός σε πολλές περιοχές του κόσμου και κάνει την αντοχή ξηρασίας της καλλιέργειας έναν σημαντικό παράγοντα. Άλλα σημαντικά χαρακτηριστικά είναι η αντοχή παρασίτων και οι απαιτήσεις σε λίπασμα [2].

2.2 Πηγές Βιομάζας

Οι πιθανές πηγές βιομάζας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ενεργειακή μετατροπή καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα υλικών. Η χρήση της βιομάζας μπορεί να διαχωριστεί σε δύο κατηγορίες [3]:

- σύγχρονη βιομάζα,
- παραδοσιακή βιομάζα.

Η σύγχρονη βιομάζα αναφέρεται σε μεγάλης κλίμακας χρήση και στόχο έχει να υποκαταστήσει τα παραδοσιακά καύσιμα. Περιλαμβάνει δασική ξυλεία και αγροτικά υπολείμματα, αστικά απόβλητα, και ενεργειακές φυτείες. Η παραδοσιακή βιομάζα περιορίζεται σε μικρής κλίμακας χρήσεις και σε αναπτυσσόμενες περιοχές και κράτη. Περιλαμβάνει ξυλεία και ξυλοκάρβουνα για οικιακή χρήση, υπολείμματα κλαδεμάτων, καθώς και απόβλητα ζώων.

- Αγροτικές φυτείες

Υπάρχουν πολλές αγροτικές καλλιέργειες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενεργειακοί πόροι, όπως το ζαχαροκάλαμο, το καλαμπόκι, ο ηλίανθος, η σόγια κλπ. Η πλειονότητα αυτών καλλιεργούνται ως υγρά καύσιμα, δηλαδή παράγουν τελικά αιθανόλη ή βιοπετρέλαιο. Το πλέον γνωστό είναι το ζαχαροκάλαμο και το καλαμπόκι.

Τυπικό παράδειγμα είναι η Βραζιλία όπου 4 εκατομμύρια αυτοκίνητα χρησιμοποιούν αιθανόλη για την κίνηση τους. Μεγάλης κλίμακας χρήση αυτών των καλλιεργειών γίνεται και στην Ευρώπη, ΗΠΑ, Αυστραλία, όπου η παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων ενισχύεται οικονομικά.

Υπάρχουν επίσης καρποί (σπόροι, κουκούτσια κλπ.), που περιέχουν ένα μεγάλο ποσοστό ελαίου και με την σύνθλιψη μπορεί αυτό να εξαχθεί άμεσα και να χρησιμοποιηθεί ως βιοκαύσιμο ή ως θερμαντικό καύσιμο. Τέτοιοι καρποί είναι ο ελαιόκαρπος, ο ηλιόσπορος, κλπ. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται το ενεργειακό περιεχόμενο μερικών εξ αυτών.

Πίνακας 1. Το ενεργειακό περιεχόμενο μερικών ενεργειακών καρπών.

Ελαιόκαρπος	Ενεργειακό περιεχόμενο (GJ/t)
Κανόλα	40.4
Κάρδαμο	39.7
Ηλίανθος	39.7
Ντίζελ	38.5

Η χρήση του βιοκαυσίμου έχει μιά σειρά από πλεονεκτήματα, όπως η μείωση των αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου (περίπου 3.2 kg ισοδυνάμου διοξειδίου του άνθρακα ανά κιλό βιοκαυσίμου), η κατά 99 % μείωση των εκπομπών διοξειδίου του θείου, η κατά 39% μείωση των αιωρούμενων σωματιδίων και η ασφάλεια της ενεργειακής προσφοράς, καθώς υπάρχει τοπική παραγωγή.

- **Αγροτικά Υπολείμματα**

Ετησίως παράγονται μεγάλες ποσότητες υπολειμμάτων από σπαρτά και καλλιέργειες οι οποίες γίνονται αντικείμενο πολύ μικρής εκμετάλλευσης. Τέτοιου είδους υπολείμματα είναι ο φλοιός από το ρύζι, ο οποίος αποτελείται από το 25 % του ρυζιού κατά μάζα. Άλλα υπολείμματα είναι τα ζαχαροκάλαμα, φλοιοί καρύδων, ξηρών καρπών, και δημητριακών. Στην Ελλάδα τέτοια υπόλοιμα είναι τα πυρηνόξυλο τα οποία παράγονται στις μεγάλες ελαιοπαραγωγούς περιοχές (Λέσβος, Πελοπόννησος, κλπ.). Μια σειρά από μελέτες έχουν όμως δείξει ότι είναι αποδοτικότερο να χρησιμοποιούνται για παραγωγή ενέργειας με μικρό κόστος. Η μετατροπή μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή θερμότητας ή/και ηλεκτρισμού.

- **Ζωικά Απόβλητα**

Υπάρχει μια ευρεία γκάμα ζωικών αποβλήτων τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγές βιομάζας. Οι πλέον συνήθεις είναι κοπριά από γουρούνια, κοτόπουλα και βοοειδή, καθώς αυτά τα ζώα μεγαλώνουν σε

περιορισμένους χώρους και παράγουν μεγάλες ποσότητες αποβλήτων μέσα σε μικρή επιφάνεια. Στο παρελθόν γινόταν ανάκτηση αυτών των αποβλήτων και επωλούντο ως λιπάσματα, ή απλώς απλώνονταν σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις. Η εισαγωγή όμως αυστηρότερων περιβαλλοντικών ελέγχων, όσον αφορά τις οσμές και την ρύπανση των νερών, σημαίνει ότι θα πρέπει πλέον να γίνεται κάποιας μορφής διαχείριση αυτών των αποβλήτων, η οποία ανοίγει τον δρόμο για πιθανή εκμετάλλευση της παραγωγής ενέργειας από απόβλητα.

Η συνηθισμένη διαδικασία μετατροπής αυτών των αποβλήτων είναι μέσω της αναερόβιας ζύμωσης. Το προϊόν από την αναερόβια ζύμωση είναι ένα «βιοαέριο» που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για μηχανές εσωτερικής καύσης και παραγωγή ηλεκτρισμού, ή για άμεση καύση για μαγείρεμα και θέρμανση νερού και χώρων. Απόβλητα από την βιομηχανία τροφίμων και από βιολογικούς καθαρισμούς είναι επίσης μια πιθανή πρώτη ύλη για αναερόβια ζύμωση.

- Μαύρο ρευστό

Το μαύρο ρευστό είναι ένα προϊόν αποβλήτων που παράγεται από την βιομηχανία χαρτιού. Το ρευστό αυτό μπορεί να πυρολυθεί ή να αεριοποιηθεί και να χρησιμοποιηθεί ως βιομάζα. Ερευνητικές προσπάθειες έχουν αναπτύξει μια διεργασία αεριοποίησης με ρευστοποιημένη κλίνη με ταχεία πυρόλυση που μπορεί να μετατρέψει το μαύρο υγρό σε βιοκαύσιμο. Στην συνέχεια μπορεί να μετατραπεί σε καύσιμο κατάλληλο για τις μηχανές των αυτοκινήτων.

- Απόβλητα της βιομηχανίας ζαχάρεως

Η βιομηχανία ζαχάρεως από ζαχαροκάλαμο παράγει μεγάλους όγκους μπαγκάσσας (το υπόλειμμα του ζαχαροκάλαμου) που είναι εν δυνάμει μια μεγάλη ενεργειακή πηγή βιομάζας καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για παραγωγή ατμού και ηλεκτρισμού. Οι περισσότεροι μύλοι ζάχαρης στην

Αυστραλία και στις ΗΠΑ παράγουν ηλεκτρισμό με τον τρόπο αυτό, αλλά έχουν και την δυνατότητα να εξάγουν μεγάλες ποσότητες ηλεκτρισμού από αυτή την ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.

- Δασικές Φυτείες

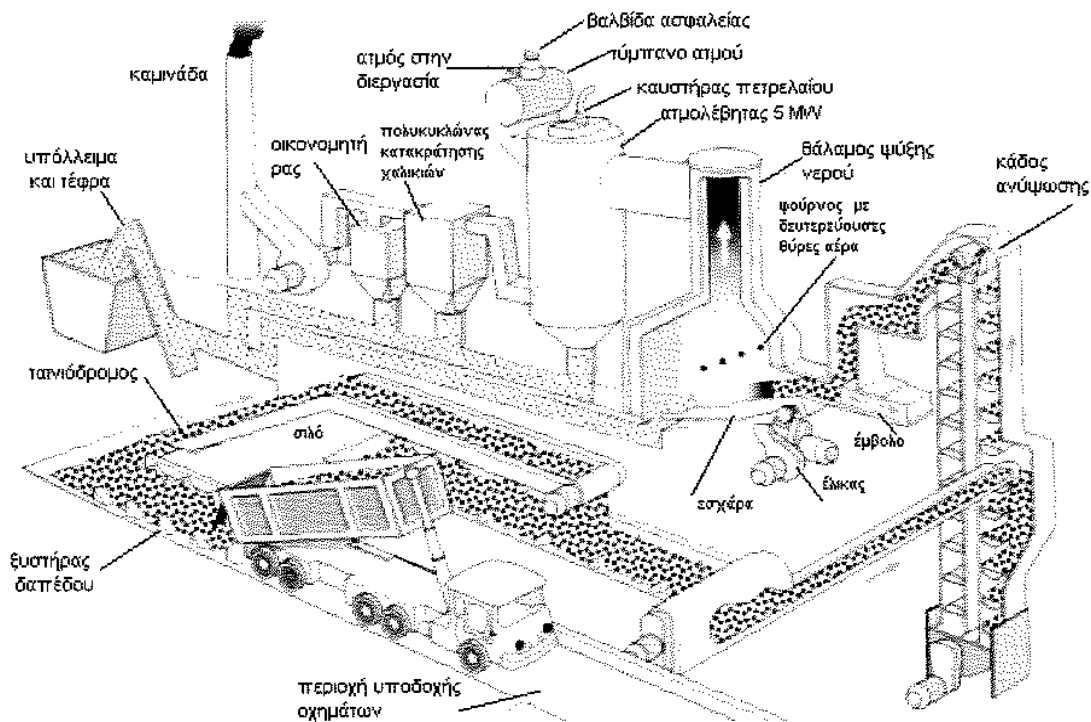
Το ξύλο είναι μια σημαντική ενεργειακή πηγή σε πολλές χώρες του κόσμου, ιδίως στην Ασία, την Αφρική, και την Νότια Αμερική και υπάρχει το δυναμικό για να γίνει μια σημαντική ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και σε άλλα μέρη του κόσμου. Τα πλέον κατάλληλα δένδρα για αυτές τις δασικές φυτείες είναι εκείνα που αναπτύσσονται με γρήγορους ρυθμούς και που μετά την κοπή ξαναμεγαλώνουν με εκβλαστήματα από την ρίζα. Το ξύλο μπορεί να καεί για παραγωγή ατμού και ηλεκτρισμού, για θέρμανση στο μαγείρεμα, για θέρμανση νερού και χώρων ή να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ξυλοκάρβουνου.

- Δασικά Υπολείμματα

Τα δασικά υπολείμματα παράγονται από εργασίες όπως αραίωμα των δένδρων, εκχέρσωση για διάνοιξη δρόμων, απογύμνωση κορμών, καθώς και φυσική φθορά. Η επεξεργασία του ξύλου επίσης παράγει σημαντικές ποσότητες υπολειμμάτων συνήθως με την μορφή απορριμάτων και φλοιών. Αυτά τα απόβλητα τις περισσότερες φορές δεν χρησιμοποιούνται, όμως είναι δυνατόν να συλλεγούν και να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμη ύλη.

- Βιομηχανικά Απόβλητα

Η βιομηχανία τροφίμων παράγει ένα μεγάλο όγκο αποβλήτων και παραπροϊόντων τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιομάζα. Αυτά τα απόβλητα παράγονται από όλους τους τομείς της βιομηχανίας τροφίμων από την παραγωγή κρέατος μέχρι την παραγωγή γλυκών και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενεργειακή πηγή.



Σχήμα 3. Σταθμός μεγάλης κλίμακας για παραγωγή θερμότητας από υπολείμματα ξύλου.

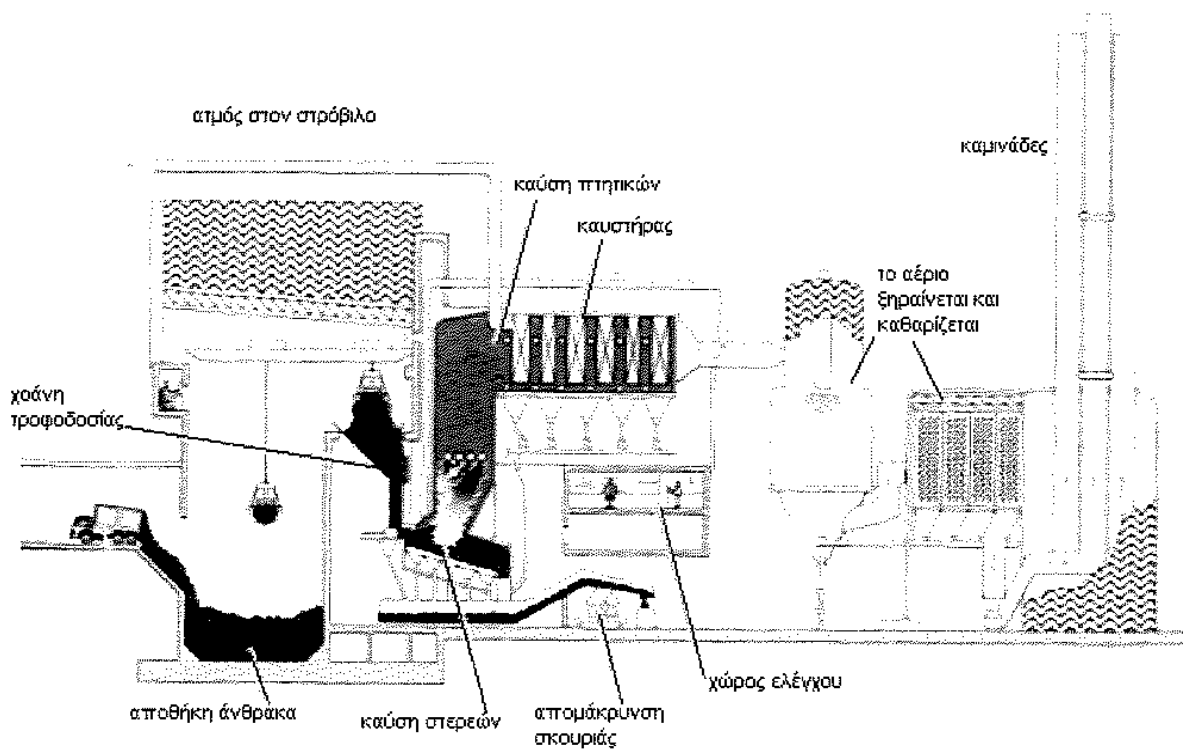
Στα στερεά απόβλητα περιλαμβάνονται φλοιοί και κομμάτια από φρούτα και λαχανικά, τρόφιμα τα οποία κρίνονται ακατάλληλα για βρώση και δεν περνούν τους ποιοτικούς ελέγχους, ιζήματα από φίλτρα κλπ. Συνήθως καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής και επιβαρύνουν τον προϋπολογισμό της ίδιας της βιομηχανίας τροφίμων.

Κατά την διάρκεια του πλυσίματος του κρέατος, των φρούτων και των λαχανικών, της αποφλοιώσης των καρπών, την προπαρασκευή του μαγειρέματος του κρέατος, των ψαριών, καθώς και κατά την διάρκεια της οινοπαραγωγής παράγονται μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων. Αυτά περιέχουν σάκχαρες, άμυλο και άλλη διαλυμένη και στερεά οργανική ύλη σε αρκετά αραιή μορφή. Για αυτά τα βιομηχανικά απόβλητα υπάρχει το δυναμικό να χωνευτούν αναερόβια προς παραγωγή βιοαερίου ή να ζυμωθούν για παραγωγή αιθανόλης.

- Αστικά Στερεά Απόβλητα

Κάθε χρόνο συλλέγονται και οδηγούνται στους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμάτων (ΧΥΤΑ) εκατομμύρια τόννων αστικών αποβλήτων. Η σύσταση τους

ποικίλλει ανάλογα με τον τόπο, την εποχή καθώς και με τον τρόπο και επιλογή της συλλογής των. Τα αστικά απόβλητα μπορούν να μετατραπούν σε ενέργεια με καύση ή με φυσική αναερόβια ζύμωση στους ΧΥΤΑ. Στις βιομηχανικές χώρες υπάρχουν επίσης αρκετοί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρισμού με καύση του βιοαερίου (μεθάνιο κυρίως) που εκλύεται ως αποτέλεσμα της φυσικής αποσύνθεσης. Αυτό πριν οδηγηθεί προς καύση στις μηχανές εσωτερικής καύσης ή αεριοστροβίλους για παραγωγή θερμότητας ή/και ηλεκτρισμού καθαρίζεται και απομακρύνεται το διοξείδιο του θείου που πιθανώς να περιέχει.



Σχήμα 4. Εγκατάσταση καύσης αστικών απορριμάτων.

- Υγρά Απόβλητα

Τα υγρά απόβλητα είναι μια πηγή βιομάζας παρόμοια με αυτή που προέρχεται από τα ζωικά απόβλητα και έχει χρησιμοποιηθεί σε αρκετές χώρες. Συνήθως εξάγεται από τα απόβλητα με αναερόβια ζύμωση προς παραγωγή βιοαερίου.

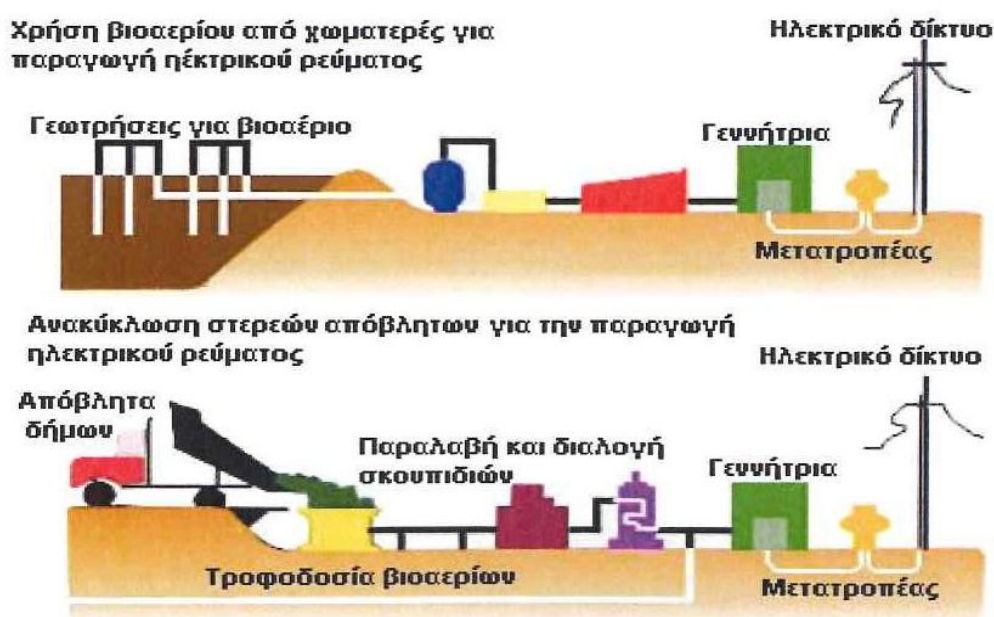
Μια τέτοια μονάδα λειτουργεί στην Ψυτάλλεια και εκμεταλλευόμενη τα απόβλητα του λεκανοπεδίου της Αθήνας παράγει ηλεκτρισμό που οδηγείται στο κεντρικό

δίκτυο της ΔΕΗ. Η λάσπη που παραμένει μπορεί στην συνέχεια να καεί ή να πυρολυθεί για περαιτέρω παραγωγή βιοαερίου ή βιοπετρελαίου [3].

2.3 Τεχνολογίες Μετατροπής της Βιομάζας

- Αναερόβια Ζύμωση

Η αναερόβια ζύμωση είναι η αποσύνθεση της υγρής και πράσινης βιομάζας με την βοήθεια βακτηριακής δράσης και απουσία οξυγόνου προς παραγωγή ενός αερίου μείγματος που αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα και είναι γνωστό ως βιοαέριο. Η αναερόβια ζύμωση των αστικών στερεών αποβλήτων που αποθέτονται στους ΧΥΤΑ παράγει το αέριο που είναι γνωστό ως αέριο των ΧΥΤΑ μέσω της φυσικής διαδικασίας της βακτηριακής αποσύνθεσης της οργανικής ύλης που εξελίσσεται με την πάροδο του χρόνου. Αυτό το μεθάνιο εκλύεται στην ατμόσφαιρα και συνεισφέρει τελικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Είναι δυνατόν όμως να συλλεγεί με την χρησιμοποίηση διάτρητων σωλήνων που έχουν εισαχθεί μέσα στον όγκο των αποβλήτων και με αυτό τον τρόπο να οδηγηθεί, μέσω της φυσικής διαφοράς πίεσης, για ενεργειακή εκμετάλλευση (Σχήμα 5).



Σχήμα 5. Παραγωγή ηλεκτρισμού με βιοαέριο από ΧΥΤΑ.

Το βιοαέριο παράγεται συνήθως από τα ζωικά απόβλητα, με ανάμιξη νερού, που θερμαίνονται και αναμιγνύονται μέσα σε αεροστεγείς αντιδραστήρες. Αυτοί μπορεί να έχουν διάφορα μεγέθη, από 1 m³ για μικρές οικιακές μονάδες μέχρι μονάδες μέχρι 2000 m³ για μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Το βιοαέριο μπορεί στην συνέχεια να καεί για μαγείρεμα ή θέρμανση χώρων, ή να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές εσωτερικής καύσης για παραγωγή ηλεκτρισμού.

Εναλλακτικά είναι δυνατόν οι νέοι ΧΥΤΑ να σχεδιαστούν με τέτοιο τρόπο που να ενθαρρύνουν την αναερόβια ζύμωση. Σε αυτούς το σύστημα των σωληνώσεων για την συλλογή του βιοαερίου τοποθετείται στην αρχή, βελτιώνοντας με αυτό τον τρόπο το όλο σύστημα, και επιτυγχάνοντας αποδόσεις που μπορεί να φθάσουν και 1000 m³/hr για μια περίοδο ζωής της τάξεως των 20 ετών. Μια τέτοια μεγάλη εγκατάσταση βρίσκεται στην Καλιφόρνια με ισχύ 46MWe. Θα πρέπει να σημειωθεί όμως ότι η έμφαση είναι πλέον στην ανακύκλωση που σημαίνει ότι αναμένεται μείωση του όγκου των αποβλήτων και συνεπώς μείωση αυτού του ενεργειακού πόρου.

- Παραγωγή Μπρικεττών και Σφαιριδίων

Οι μπρικέττες και τα σφαιρίδια παράγονται από την συμπίεση βιομάζας σε πολύ μεγάλες πιέσεις. Αυτή η συμπίεση γίνεται σε ειδικά καλούπια και τα προϊόντα έχουν πολύ μικρότερο όγκο από τον αρχικό και συνεπώς μεγαλύτερη σχέση ενεργειακού περιεχομένου προς όγκο. Είναι συνεπώς ευκολότερα στην αποθήκευση, στην μεταφορά και στην οδήγηση προς την καύση. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα ως καύσιμη ύλη ή σε μικρή κλίμακα για την τροφοδοσία λεβήτων. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ξυλανθράκων.

- Άμεση Καύση και Συμπαγωγή

Η άμεση καύση είναι η κύρια διεργασία για την εκμετάλλευση της βιομάζας. Η

ενέργεια που απελευθερώνεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση ή ηλεκτρισμό, για μαγείρεμα, για θέρμανση χώρων και στην βιομηχανία.

Εφαρμογές μικρής κλίμακας, όπως μαγείρεμα και θέρμανση χώρων, είναι συνήθως μικρής απόδοσης με απώλειες στην μεταφορά θερμότητας της τάξης του 30-90% από την αρχική ενέργεια. Μικρές βελτιώσεις μπορεί να έχουμε με την χρήση αποδοτικών συσκευών, καλά μονωμένων.

Σε μεγαλύτερη κλίμακα η βιομάζα από τα υπολείμματα των δασών και των αστικών στερεών αποβλήτων μπορεί να καεί σε φούρνους για παραγωγή θερμότητας και παραγωγή ατμού σε σύστημα ατμοστροβίλου - γεννήτριας. Στην Ελλάδα υπάρχει ένα χωριό στην Αρκαδία το οποίο διαθέτει σύστημα παραγωγής θερμότητας από τα υπολείμματα της δασικής εκμετάλλευσης της περιοχής. Η θερμότητα μεταφέρεται με δίκτυο σωληνώσεων μέσα στο χωριό και διανέμεται στα κτίρια για κάλυψη των θερμικών αναγκών.



Σχήμα 6. Φωτογραφία σταθμού παραγωγής ηλεκτρισμού, McNeil, Vermont.

Οι μεγάλοι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρισμού με βιομάζα έχουν παραπλήσιο βαθμό απόδοσης με εκείνον των συμβατικών σταθμών με υδρογονάνθρακες, όμως το κόστος κατασκευής τους είναι υψηλότερο διότι θα πρέπει ο καυστήρας να σχεδιάζεται για υψηλότερο ποσοστό υγρασίας της βιομάζας. Η οικονομικότητα του συστήματος όμως βελτιώνεται στην περίπτωση συμπαραγωγής θερμότητας και ηλεκτρισμού.

- Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι μιά βασική θερμοχημική διεργασία για την μετατροπή στερεάς βιομάζας σε ένα πιο χρήσιμο υγρό καύσιμο. Η βιομάζα θερμαίνεται απουσία οξυγόνου, ή καίγεται μερικώς με περιορισμένη παροχή οξυγόνου. Παράγεται τότε ένα αέριο μίγμα πλούσιο σε υδρογονάνθρακες, ένα υγρό παρόμοιο με πετρέλαιο και ένα στερεό υπόλειμμα πλούσιο σε άνθρακα, το ξυλοκάρβουνο.

Παραδοσιακά η παραγωγή του ξυλοκάρβουνο γίνεται σε σωρούς στην ύπαιθρο καλυμμένους με χώμα. Η διεργασία είναι πολύ αργή και με μικρό βαθμό απόδοσης. Νέες τεχνικές, βιομηχανικής κλίμακας επιτρέπουν στην αύξηση της παραγωγής και την εκμετάλλευση υγρού προϊόντος.

- Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση είναι μια μορφή πυρόλυσης, απαιτεί μεγαλύτερη παροχή αέρα και υψηλότερες θερμοκρασίες για την βελτίωση της παραγωγής του βιοαερίου. Αυτό αποτελείται από μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και μεθάνιο, μαζί με άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα. Το αέριο είναι πιο χρήσιμο από την αρχική στερεά βιομάζα (συνήθως ξύλο ή ξυλοκάρβουνο) γιατί μπορεί να καεί για παραγωγή θερμότητας και ατμού ή να τροφοδοτήσει αεριοστρόβιλους για παραγωγή ηλεκτρισμού.

Η αεριοποίηση της βιομάζας είναι η πλέον σύγχρονη μέθοδος παραγωγής ενέργειας από βιομάζα και έχουν σχεδιαστεί σταθμοί ισχύος μέχρι 50 MWe. Οι σταθμοί αυτοί έχουν υψηλούς βαθμούς απόδοσης, μέχρι 50%, καθώς χρησιμοποιούν συνδυασμένο κύκλο αεριοστροβίλων. Πρόβλημα εξακολουθεί να αποτελεί ο καθαρισμός του αερίου ώστε να μην υπάρχει περιβαλλοντικό πρόβλημα.

- Παραγωγή Ξυλοκάρβουνου

Η παραγωγή ξυλοκάρβουνου είναι μια μορφή πυρόλυσης με μειωμένη παροχή οξυγόνου, όπου απομακρύνονται τα αέρια και οι υδρατμοί. Οι σύγχρονοι κλίβανοι ξυλοκάρβουνου λειτουργούν σε θερμοκρασίες 600⁰C και παράγουν ξυλοκάρβουνο με βαθμό απόδοσης 25-35% της αρχικής ποσότητας βιομάζας, ενώ τα θερμά αέρια χρησιμοποιούνται για την ξήρανση της πρώτης ύλης. Το παραγόμενο ξυλόκαρβουνο έχει περιεκτικότητα σε άνθρακα της τάξεως του 75-85% και είναι χρήσιμο για θέρμανση.

- Παράλληλη Καύση

Πολλές φορές η βιομάζα χρησιμοποιείται σε κάποιο ποσοστό ως τροφοδοτικό καύσιμο μαζί με το κάρβουνο μέσα στον κλίβανο. Η όλη διεργασία είναι αντικείμενο γενικότερης ερευνητικής προσπάθειας, οικονομικής, τεχνολογικής και περιβαλλοντικής, καθώς υπάρχει ελπίδα να χρησιμοποιηθεί στο μέλλον η βιομάζα για μερική τροφοδοσία συμβατικών σταθμών κάρβουνου (λιγνίτη, ανθρακίτη, κλπ.)

- Παραγωγή Αιθανόλης

Η αιθανόλη παράγεται από ορισμένου τύπου βιομάζα που περιέχει σάκχαρες, άμυλο ή κυτταρίνη. Το πλέον γνωστό υλικό για την παραγωγή αιθανόλης είναι τα σακχαροκάλαμα, αλλά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν το άμυλο και άλλα

δημητριακά, καθώς και το ξύλο. Η επιλογή της βιομάζας είναι κρίσιμο στοιχείο διότι από αυτήν προέρχεται ένα 55-80% του κόστους της αιθανόλης. Η αιθανόλη παράγεται από μια διεργασία που είναι γνωστή ως ζύμωση. Το σάκχαρο εξάγεται από την βιομάζα με σύνθλιψη, ανάμιξη με νερό και μαγιά, και παραμονή σε μεγάλους, θερμαινόμενους αντιδραστήρες. Η μαγιά διασπά το σάκχαρο και το μετατρέπει σε αιθανόλη. Στην συνέχεια απαιτείται απόσταξη για την απομάκρυνση του νερού και άλλων ακαθαρσιών από το αραιωμένο αλκοολούχο προϊόν (10-15% αιθανόλη). Η συμπυκνωμένη αιθανόλη (95% κ.ό.) αφαιρείται και υγροποιείται για χρήση σε μηχανές εσωτερικής καύσης.

Η Βραζιλία είναι η πλέον χαρακτηριστική περίπτωση επιτυχημένου προγράμματος αιθανόλης σε βιομηχανική κλίμακα, παράγοντας αιθανόλη από σακχαροκάλαμα. Το υπόλοιπο του φυτού μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως εξωτερική θερμότητα για την όλη διεργασία. Το στάδιο της απόσταξης διακρίνεται από μεγάλη ενεργειακή απώλεια, ιδιαίτερα το σύνθετο δευτερογενές στάδιο της απόσταξης που απαιτείται για την επίτευξη αιθανόλης με συμπύκνωση 99% ή μεγαλύτερη. Αυτό όμως αντισταθμίζεται με το γεγονός ότι το υγρό καύσιμο είναι εύκολο στην χρήση και η απαιτούμενη τεχνολογία σχετικά φθηνή και ώριμη. Το κόστος παραγωγής αιθανόλης είναι σήμερα της τάξεως του 1\$ το λίτρο [3].

2.4 Εξέλιξη της βιομάζας

Τα τελευταία 10 χρόνια υπάρχει ένα παγκόσμιο ενδιαφέρον για τη βιομάζα ως μια ενεργειακή πηγή. Υπάρχουν διάφοροι λόγοι για αυτήν την κατάσταση:

- Αρχικά, τεχνολογικές εξελίξεις σχετικές με τη μετατροπή, την παραγωγή καλλιεργειών, κ.λπ. υπόσχονται εφαρμογή της βιομάζας με χαμηλότερο κόστος και με υψηλότερη απόδοση μετατροπής από ότι ήταν προηγουμένως δυνατό.
- Το δεύτερο κύριο κίνητρο είναι ο γεωργικός τομέας στη Δυτική Ευρώπη και στις ΗΠΑ, οι οποίες παράγουν πλεονάσματα τροφίμων. Αυτή η κατάσταση

έχει οδηγήσει σε μια πολιτική στην οποία το έδαφος τίθεται κατά μέρος προκειμένου να μειωθούν τα πλεονάσματα.

- Τρίτον, η πιθανή απειλή που τίθεται από την αλλαγή κλίματος, λόγω των υψηλών εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου (το σημαντικότερο είναι το CO₂), έχει προκαλέσει σημαντικό κίνητρο για τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Όταν παράγεται με βιώσιμα μέσα, η βιομάζα εκπέμπει κατά προσέγγιση το ίδιο ποσό άνθρακα κατά τη διάρκεια της μετατροπής όπως λαμβάνεται κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των φυτών. Η χρήση της βιομάζας επομένως δεν συμβάλλει στη συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα.

Αυτά τα τρία κύρια ζητήματα όμως δεν είναι τα μόνα κίνητρα. Η βιομάζα είναι επίσης μια γηγενής πηγή ενέργειας, διαθέσιμη στις περισσότερες χώρες και η χρήση της μπορεί να διαφοροποιήσει τον ανεφοδιασμό καυσίμου σε πολλές καταστάσεις, οι οποίες μπορούν στη συνέχεια να οδηγήσουν σε έναν πιο σταθερό ενεργειακό ανεφοδιασμό.

Η βιομάζα είναι διαθέσιμη σε ανανεώσιμη βάση, είτε μέσω φυσικών διαδικασιών, ή μπορεί να γίνει διαθέσιμη ως υποπροϊόν από ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως οργανικά απόβλητα. Η δυνατότητα παραγωγής ενέργειας που θα προέρχεται από δασικά και γεωργικά υπολείμματα παγκοσμίως, υπολογίζεται σε περίπου 30 EJ/έτος, έναντι μιας ετήσιας παγκόσμιας ενεργειακής απαίτησης πάνω από 400 EJ. Εάν η βιομάζα πρόκειται να συμβάλει, σε μεγαλύτερη έκταση, στον ανεφοδιασμό της παγκόσμιας ενέργειας, τότε θα απαιτηθεί ενεργειακή εκμετάλλευση, ή καλλιέργεια για ενεργειακούς σκοπούς, χρησιμοποιώντας το έδαφος που βρίσκεται σε αγρανάπαυση και οριακά εδάφη, τα οποία είναι κατά ένα μεγάλο μέρος ακατάλληλα για καλλιέργεια τροφίμων. Όταν οι ενεργειακές καλλιέργειες θεωρηθούν ως πηγή βιομάζας, η συνολική ενεργειακή δυνατότητα της βιομάζας για ενεργειακή παραγωγή μπορεί να είναι αρκετά μεγαλύτερη από την ενεργειακή δυνατότητα των υπολειμμάτων βιομάζας. Το 1992 στη διάσκεψη του Ρίο - Ηνωμένα Έθνη, σχετικά με το περιβάλλον και την ανάπτυξη, προτάθηκε

ότι, μέχρι το 2050, περίπου η μισή κατανάλωση της παγκόσμιας αρχικής ενέργειας, περίπου 400 EJ/έτος, θα μπορούσε να καλυφτεί από τη βιομάζα και ότι 60% της παγκόσμιας αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας θα μπορούσε να εφοδιαστεί από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, των οποίων η βιομάζα είναι ένα σημαντικό συστατικό [4].

Στο Ηνωμένο Βασίλειο, ο στόχος της Κυβέρνησης είναι η παραγωγή 10% της ανάγκης ηλεκτρικής ενέργειας 60 GW/έτος από ανανεώσιμες πηγές, εκ των οποίων η βιομάζα θα αποτελέσει ένα σημαντικό μέρος. Μέχρι σήμερα, τα 10 περίπου προγράμματα βιομάζας που λειτουργούν ή είναι υπό κατασκευή θα παραγάγουν περίπου 100 MW.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Περιγραφή συστημάτων του βασικού εξοπλισμού

3.1 Αεριοποιητής

Αεριοποίηση, είναι η μετατροπή της βιομάζας σε αέριο καύσιμο, θερμαίνοντας την με ένα μέσο αεριοποίησης όπως ο αέρας, το οξυγόνο ή ο ατμός. Αντίθετα από την καύση, όπου η οξείδωση ολοκληρώνεται σε μια διαδικασία, η αεριοποίηση μετατρέπει την εγγενή χημική ενέργεια του άνθρακα στη βιομάζα σε ένα αέριο καύσιμο σε δύο στάδια. Το αέριο που παράγεται είναι ευκολότερο και πιο ευπροσάρμοστο να χρησιμοποιηθεί από ότι η αρχική βιομάζα π.χ. μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές αερίου και σε αεροστρόβιλους, ή ως τροφοδοτικό για παραγωγή υγρών καυσίμων [6].

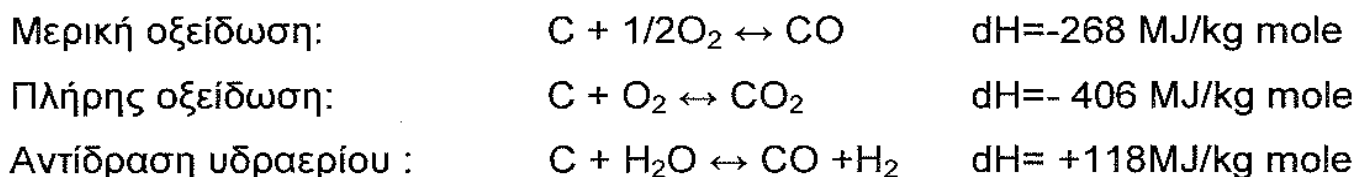
Η αεριοποίηση είναι μια τεχνολογία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως ένα απλό σύστημα βασισμένο σε έναν αεροποιητή σταθερής κλίνης, είτε ως ένα περιπλοκότερο σύστημα χρησιμοποιώντας αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης. Οι ιδιότητες της βιομάζας και η προετοιμασία της είναι βασικές παράμετροι κατά την επιλογή του συστήματος αεροποιητή. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, χρησιμοποιώντας μια μηχανή καυσίμου που λειτουργεί με αέριο, που παράχθηκε από την αεριοποίηση της βιομάζας, χρησιμοποιείται και στον αναπτυσσόμενο κόσμο (ως ένα μέσο μείωσης των εκπομπών αερίου του θερμοκηπίου με την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων) αλλά και στον αναπτυσσόμενο κόσμο (παρέχοντας ηλεκτρική ενέργεια σε αγροτικές περιοχές προερχόμενη από την παραδοσιακή βιομάζα).

Η αεριοποίηση περιλαμβάνει βιοχημικές και θερμοχημικές διεργασίες. Στις βιοχημικές περιλαμβάνονται μικροοργανισμοί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό αναερόβιες συνθήκες όπως αναερόβια ζύμωση, ενώ στις θερμοχημικές χρησιμοποιείται αέρας, οξυγόνο ή ατμός σε θερμοκρασίες $> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Παρακάτω,

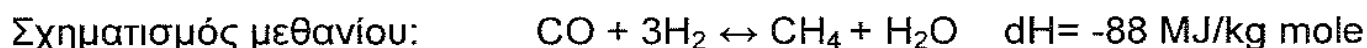
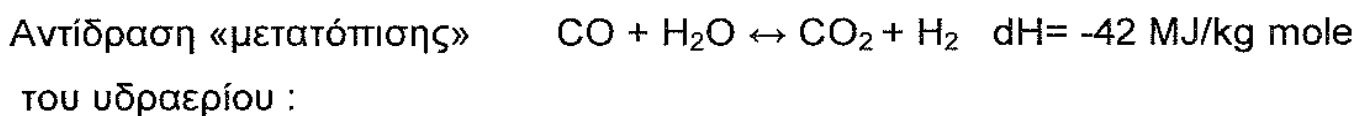
για πρακτικούς λόγους ο όρος «αεριοποίηση» θα αναφέρεται μόνο στη θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας.

3.1.1 Βασική χημεία

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μέσα στον αεροποιητή μπορούν να συνοψιστούν όπως υποδεικνύονται κατωτέρω:



Η θερμότητα της αντίδρασης και για τις τρεις διεργασίες δείχνουν ότι η μέγιστη ενέργεια που απελευθερώνεται προέρχεται από την πλήρη οξείδωση του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα, δηλαδή η καύση, ενώ η μερική οξείδωση του άνθρακα σε μονοξείδιο του άνθρακα αποτελεί μόνο το 65% της ενέργειας που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της πλήρους οξείδωσης. Σε αντίθεση από την καύση που παράγει μόνο ένα καυτό αέριο προϊόν, το μονοξείδιο του άνθρακα, το υδρογόνο και ο ατμός μπορούν να υποβληθούν σε περαιτέρω αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης ως εξής:



Τα βέλη δείχνουν ότι οι αντιδράσεις είναι σε ισορροπία και μπορούν να προχωρήσουν σε καθεμία κατεύθυνση, ανάλογα με τη θερμοκρασία, την πίεση και τη συγκέντρωση των αντιδρώντων. Το αέριο προϊόν από την αεριοποίηση αποτελείται από ένα μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του άνθρακα, μεθανίου, υδρογόνου και υδρατμού.

Από την αεριοποίηση μπορούν να παραχθούν τρεις ιδιότητες του αέριου μεταβάλλοντας τον παράγοντα αεριοποίησης, τη μέθοδο λειτουργία και τη κατάσταση της λειτουργικής διεργασίας. Ο κύριος παράγοντας αεριοποίησης είναι συνήθως ο αέρας αλλά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν αεριοποίηση οξυγόνου / ατμού και υδρογόνωση. Η καταλυτική αεριοποίηση του ατμού είναι ένας άλλος τρόπος λειτουργίας που επηρεάζει τη γενική απόδοση και την αποδοτικότητα.

3.1.2 Επεξεργασία τροφοδοσίας

Ο βαθμός επεξεργασίας της τροφοδοτούμενης βιομάζας εξαρτάται από την τεχνολογία αεριοποίησης που χρησιμοποιείται. Τα κύρια προβλήματα είναι:

Ξήρανση: Η περιεκτικότητα σε υγρή βιομάζα πρέπει να είναι κάτω από 10–15% πριν την αεριοποίηση.

Μέγεθος μορίων: Στους περισσότερους αεριοποιητές, το αέριο πρέπει να περάσει μέσω της βιομάζας και η τροφοδοσία πρέπει να έχει ικανοποιητική συμπιεστική δύναμη για να αντέξει το βάρος της τροφοδοσίας από επάνω. Τυπικά είναι τα μεγέθη μορίων της τροφοδοσίας που κυμαίνονται μεταξύ 20 –80 mm.

Διαχωρισμός: Το περιεχόμενο της βιομάζας σε άζωτο και αλκάλια είναι κρίσιμο, καθώς μεταφέρονται, μερικώς, μέσα στο ρεύμα αέρα. Μικρά μόρια τείνουν να περιέχουν λιγότερο άζωτο και αλκάλια, έτσι ο διαχωρισμός σε λεπτά μόρια βοηθά στη παραγωγή ενός αερίου με λιγότερες ακαθαρσίες.

Διύλιση: Το περιεχόμενο της βιομάζας σε άζωτο και αλκάλια μπορεί να μειωθεί με την προγενέστερη διύλιση με νερό. Ξηραίνοντας το ξύλο από 50% σε 60%, ή χρησιμοποιώντας ξύλο ξηρού αέρα με περιεκτικότητα σε υγρασία 20%, στο απαραίτητο επίπεδο 10- 15% υγρασίας απαιτείται χρήση ξηραντήρων. Οι

ξηραντήρες μπορούν να είναι άμεσα θερμαινόμενοι περιστροφικοί ξηραντήρες, χρησιμοποιώντας καυσαέρια ή έμμεσα θερμαινόμενοι, ρευστοστερεάς κλίνης ξηραντήρες, χρησιμοποιώντας ατμό για να θερμανθεί το τροφοδοτικό υλικό. Οι ατμοί που εξατμίζονται κατά τη διάρκεια της ξήρανσης περιέχουν διάφορες πτητικές ενώσεις (VOCs), κυρίως τερπένια, τα οποία απαιτούν κατάλληλο σύστημα ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

3.1.3 Τύποι αεριοποιητών

Οι αεριοποιητές είναι κυρίως δύο τύπων, σταθερής κλίνης και ρευστοποιημένης κλίνης, με παραλλαγές σε κάθε τύπο [6γ]. Ένας τρίτος τύπος, entrained suspension gasifier, έχει αναπτυχθεί για την αεριοποίηση του άνθρακα αλλά η ανάγκη για ένα εξαιρετικά διαμερισμένο τροφοδοτικό υλικό (< 0,1–0,4 mm.) παρουσιάζει προβλήματα για σκληρά υλικά όπως το ξύλο, τα οποία καθιστούν τη διαδικασία κατά ένα μεγάλο μέρος ακατάλληλη για τα περισσότερα υλικά βιομάζας και επομένως η διεργασία δεν εξετάζεται περαιτέρω.

3.1.3.1 Αεριοποιητής σταθερής κλίνης

Ο αεριοποιητής σταθερής κλίνης ήταν και παραμένει η παραδοσιακή διεργασία που χρησιμοποιείται για την αεριοποίηση, λειτουργώντας σε θερμοκρασίες περίπου 1000°C. Ανάλογα με την κατεύθυνση της ροής του αέρα, οι αεριοποιητές είναι ταξινομημένοι ως ανερχόμενης ροής, κατερχόμενης ροής ή διασταυρωμένης ροής.

- Ανερχόμενης ροής

Στους αεριοποιητές ανερχόμενης ροής η τροφοδοσία εισέρχεται από την κορυφή και ο αέρας από το κατώτατο σημείο της μονάδας μέσω μιας σχάρας (Σχήμα 7). Αμέσως επάνω από τη σχάρα το στερεό υπόλειμμα (το οποίο παραμένει μετά από την απελευθέρωση των πτητικών ουσιών) που δημιουργείται στο πάνω μέρος του αεροποιητή καίγεται και η θερμοκρασία φθάνει σε περίπου 1000 °C. Η



τέφρα πέφτει μέσω της σχάρας στο κατώτατο σημείο και τα καυτά αέρια περνούν προς τα πάνω και ανάγονται.

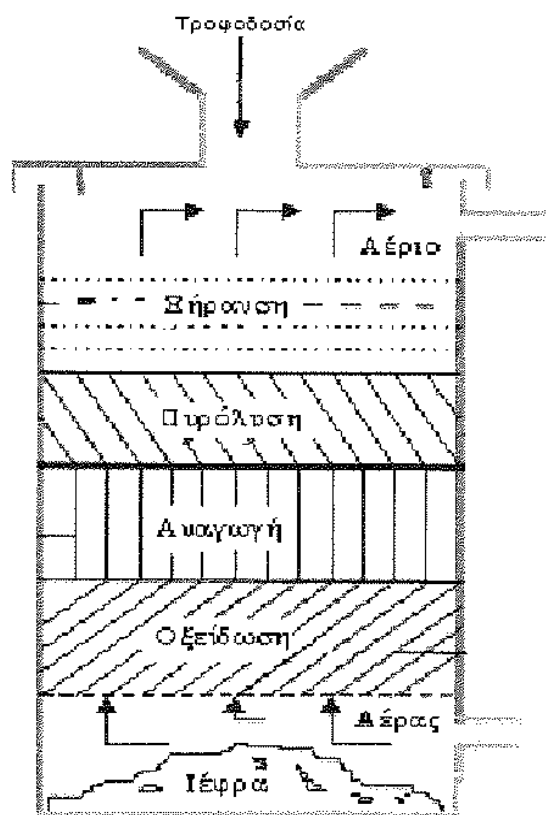
Η βιομάζα κινείται αντίθετα από τη ροή του αερίου και διαπερνά διαδοχικά τις ζώνες ξήρανσης, απόσταξης/ πυρόλυσης, αναγωγής και οξειδωσης. Στη ζώνη ξήρανσης η τροφοδοσία ξηραίνεται, ψύχοντας τα αέρια στους 200–300 °C απομακρύνοντας την υγρασία από τη βιομάζα. Στη ζώνη απόσταξης ή πυρόλυσης, πραγματοποιείται διάσπαση της βιομάζας σε πτητικά αέρια και στερεά υπολείμματα άνθρακα. Δημιουργούνται όμως σημαντικές ποσότητες πίσσας όπου συμπυκνώνονται εν μέρη στη βιομάζα, επάνω ψηλά, και διαφεύγει εν μέρει από τον αεριοποιητή με το αέριο προϊόν. Η θερμότητα για την πυρόλυση και την ξήρανση παρέχεται κυρίως από το ανερχόμενο παραγόμενο αέριο και μερικώς από την ακτινοβολία στη ζώνη οξειδωσης. Στη ζώνη αναγωγής πραγματοποιούνται αντιδράσεις στις οποίες ο άνθρακας μετατρέπεται και παράγονται μονοξείδιο του άνθρακα καθώς και υδρογόνο ως τα κύρια συστατικά του παραγόμενου αερίου.

Η θερμοκρασία στη ζώνη αεριοποίησης ελέγχεται με την προσθήκη ατμού στον αέρα, που χρησιμοποιείται για την αεριοποίηση, ή υγροποιώντας τον αέρα. Λόγω του ότι τα αέρια που εγκαταλείπουν τον αεριοποιητή έχουν χαμηλή θερμοκρασία, η γενική ενεργειακή αποδοτικότητα της διεργασίας είναι υψηλή αλλά τόσο επίσης υψηλό είναι και το περιεχόμενο του αερίου σε πίσσα. Η επίδραση φιλτραρίσματος της τροφοδοσίας βοηθά στη παραγωγή ενός αερίου με χαμηλό μοριακό περιεχόμενο.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα αυτού του τύπου αεριοποιητή είναι η απλότητα του, η υψηλή καύση των στερεών υπολειμμάτων άνθρακα και η εσωτερική εναλλαγή θερμότητας που οδηγεί σε χαμηλές θερμοκρασίες εξόδου του αερίου και σε υψηλής απόδοσης αεριοποίηση. Εξαιτίας της εσωτερικής εναλλαγής θερμότητας, το καύσιμο ξηραίνεται στην κορυφή του αεριοποιητή. Επομένως, καύσιμα με υψηλά ποσά υγρασίας (60 %) μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Επιπλέον, αυτό το

είδος αεριοποιητή μπορεί να λειτουργήσει με σχετικά μικρά σωματίδια καυσίμου και με μεγάλη ποικιλία στο σχήμα του τροφοδοτούμενου καυσίμου. Ο αεριοποιητής ανερχόμενης ροής επιτυγχάνει την υψηλότερη απόδοση καθώς το θερμό αέριο διαπερνά την κλίνη καυσίμου και απομακρύνεται σε χαμηλή θερμοκρασία. Η αισθητή θερμότητα που προσδίδεται από το αέριο χρησιμοποιείται για την προθέρμανση και ξήρανση του καυσίμου.

Τα κυριότερα μειονεκτήματα του είναι τα υψηλά ποσά πίσσας (λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας) και τα προϊόντα πυρόλυσης, αφού το αέριο πυρόλυσης δεν διαπερνά τη ζώνη οξείδωσης και επομένως δεν αναφλέγεται. Το παραπάνω είναι μηδαμινής σημασίας εφόσον το παραγόμενο αέριο χρησιμοποιείται για απευθείας καύση στην οποία η πίσσα καίγεται. Έτσι, το αέριο προσφέρεται σχεδόν αποκλειστικά για απευθείας καύση ενώ είναι πρακτικά αδύνατη η χρησιμοποίησή του σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Όταν το καύσιμο χρησιμοποιείται σε μηχανές απαιτείται εκτεταμένος καθαρισμός.



Σχήμα 7. Σχηματικό διάγραμμα αεριοποιητή ανερχόμενης ροής

- Κατερχόμενη ροής

Στον αεριοποιητή κατερχόμενη ροής, η τροφοδοσία και ο αέρας κινούνται στην ίδια κατεύθυνση (Σχήμα 8). Τα αέρια προϊόντα εγκαταλείπουν τον αεριοποιητή αφού περάσουν μέσω της θερμής ζώνης, διευκολύνοντας έτσι την μερική διάσπαση της πίσσας που δημιουργείται κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης, παρέχοντας ένα αέριο με χαμηλό περιεχόμενο σε πίσσα.

Επειδή τα αέρια εγκαταλείπουν την μονάδα του αεριοποιητή στους 900–1000 °C περίπου, η γενική ενεργειακή απόδοση του αεριοποιητή κατερχόμενη ροής είναι χαμηλή, λόγω του υψηλού περιεχομένου θερμότητας που μεταφέρεται από το θερμό αέριο. Το περιεχόμενο του αερίου σε πίσσα είναι πιο χαμηλό για ένα αεριοποιητή ανερχόμενη ροής αλλά το περιεχόμενο σε σωματίδια είναι υψηλό.

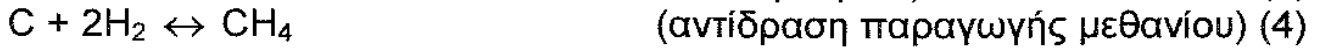
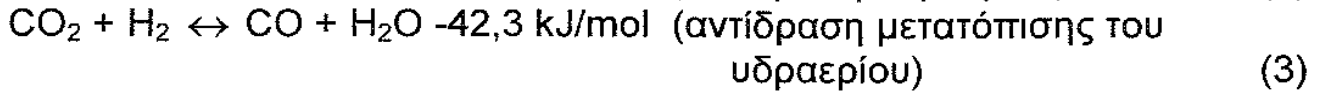
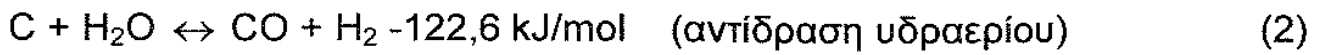
Οι ζώνες είναι παρόμοιες με τις ζώνες του αντιδραστήρα ανερχόμενη ροής αλλά με διαφορετική σειρά. Η βιομάζα αρχικά ξηραίνεται στη ζώνη ξήρανσης και στη συνέχεια πυρολύεται. Αυτές οι ζώνες θερμαίνονται κυρίως από ακτινοβολία (και μερικώς από συναγωγή) της ζώνης οξειδωσης, όπου τμήμα του υπολείμματος του άνθρακα καίγεται. Τα αέρια της πυρόλυσης διαπερνούν αυτή τη ζώνη και καίγονται επίσης. Ο βαθμός καύσης τους εξαρτάται από το σχεδιασμό, την τροφοδοσία της βιομάζας και τις ικανότητες του χειριστή, όσον αφορά στην απομάκρυνση της τέφρας. Μετά τη ζώνη οξειδωσης, τα εναπομείναντα υπολείμματα άνθρακα και τα προϊόντα καύσης- διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμοί – περνούν στη ζώνη αναγωγής όπου μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο σχηματίζονται.

1. Ζώνη ξήρανσης (Drying zone): Το στερεό καύσιμο (με ποσοστό υγρασίας 5 έως 35%) εισάγεται στην κορυφή του αεριοποιητή και ως αποτέλεσμα της μεταφοράς θερμότητας από τα κατώτερα τμήματά του πραγματοποιείται ξήρανση της βιομάζας. Σε υψηλότερη θερμοκρασία από 100°C, η υγρασία απομακρύνεται και μετατρέπεται σε υδρατμούς. Οι

υδρατμοί κατέρχονται και προστίθενται σε εκείνους της ζώνης οξειδωσης. Ένα μέρος τους ανάγεται σε υδρογόνο και το υπόλοιπο καταλήγει ως υγρασία στο παραγόμενο αέριο. Στη ζώνη ξήρανσης δεν πραγματοποιείται χημική διάσπαση του καυσίμου.

2. Ζώνη πυρόλυσης (Pyrolysis zone): Σε θερμοκρασίες άνω των 250 °C το καύσιμο της βιομάζας πυρολύεται. Πυρόλυση ονομάζεται η θερμική διάσπαση του καυσίμου βιομάζας, απουσία οξυγόνου. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης απελευθερώνονται τρία είδη προϊόντων: στερεά, υγρά και αέρια. Η αναλογία των προϊόντων εξαρτάται από την χημική σύνθεση της βιομάζας και τις συνθήκες λειτουργίας. Τα προϊόντα πυρόλυσης ρέουν στις θερμότερες ζώνες του αεριοποιητή, μέρος αυτών καίγονται στη ζώνη οξειδωσης και τα υπόλοιπα διασπώνται σε άλλα μικρότερα σωματίδια υδρογόνου, μεθανίου, διοξειδίου του άνθρακα, εφόσον παραμείνουν αρκετή ώρα στη ζώνη. Αν ο χρόνος παραμονής τους είναι μικρός ή η θερμοκρασία χαμηλή, τότε τα μεσαίου μεγέθους σωματίδια συμπυκνώνονται σαν πίσσα και έλαια, στα τμήματα χαμηλής θερμοκρασίας του συστήματος. Η θερμογόνος δύναμη του παραγόμενου αερίου είναι χαμηλή (3,5 έως 9 MJ/m³).
3. Ζώνη οξειδωσης (Oxidation/Burning/Hearth zone): Η ζώνη οξειδωσης σχηματίζεται με την εισαγωγή οξυγόνου, αέρα ή ατμού. Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία 700-2000 °C και είναι εξώθερμες. Εκτός από την παραγωγή θερμότητας σκοπός της οξειδωσης είναι η μετατροπή και οξείδωση των συμπυκνώσιμων προϊόντων της πυρόλυσης. Η ταχύτητα εισαγωγής του αέρα καθώς και η γεωμετρία του αντιδραστήρα επιλέγονται προσεκτικά για την αποφυγή ψυχρών σημείων στη ζώνη οξειδωσης.
4. Ζώνη αναγωγής (Reduction zone): Τα προϊόντα οξειδωσης (θερμά αέρια και υπολείμματα άνθρακα) κινούνται στη ζώνη αναγωγής. Η αισθητή θερμότητα μετατρέπεται σε χημική ενέργεια του παραγόμενου αερίου.





Οι στάχτες που προέρχονται από την αεριοποίηση απομακρύνονται περιστασιακά, γι' αυτό απαιτείται συνήθως μια κινούμενη σχάρα στον πυθμένα του αεριοποιητή. Το τελικό προϊόν είναι ένα εύφλεκτο αέριο που χρησιμοποιείται σε μηχανές εσωτερικής καύσης μετά την απομάκρυνση της σκόνης και αφού ψυχθεί.

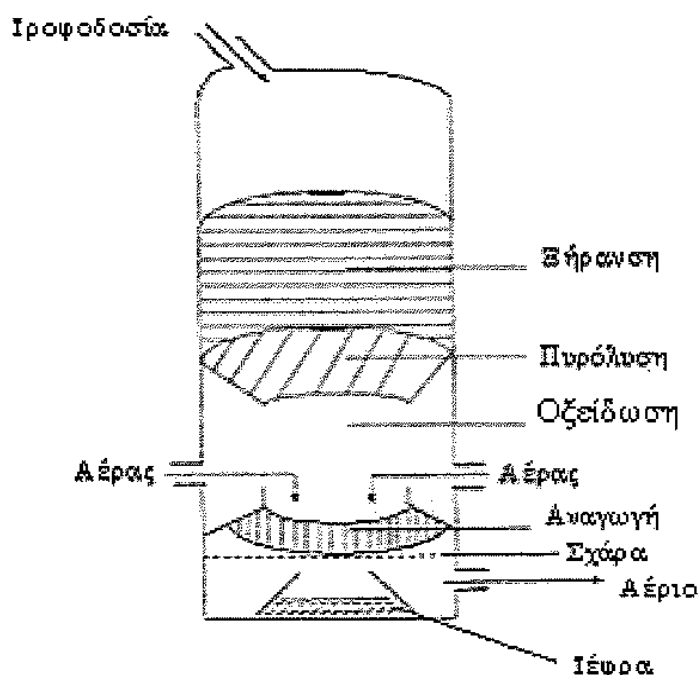
Το κυριότερο πλεονέκτημα του αεριοποιητή κατερχόμενης ροής θεωρείται η παραγωγή αερίου με χαμηλή περιεκτικότητα σε πίσσα. Πρακτικά, σπάνια προκύπτει αέριο απαλλαγμένο από πίσσα. Η κυριότερη αιτία είναι ότι δεν περνούν τις θερμές ζώνες του αεριοποιητή όλα τα αέρια. Επιπλέον, ο χρόνος παραμονής στη ζώνη οξειδωσης μπορεί να είναι πολύ μικρός. Η θερμοκρασία λειτουργίας αυτού του αεριοποιητή είναι υψηλή και έτσι ο σχηματισμός πίσσας πολύ μικρός. Εξαιτίας της πτητικότητας της βιομάζας, της πολύ καλής μεταφοράς θερμότητας, της υψηλής θερμοκρασίας εμφανίζεται βαθμός απόδοσης μετατροπής του άνθρακα περίπου 99 % ενώ ο βαθμός απόδοσης των παραγόμενων θερμών αερίων είναι της τάξης του 80-90 %. Επίσης, η σχεδίαση και η λειτουργία αυτών των αντιδραστήρων σταθερής κλίνης είναι σχετικά απλή.

Τα μειονεκτήματα των αεριοποιητών κατερχόμενης ροής είναι:

1. Υψηλές ποσότητες στάχτης και σωματιδίων σκόνης παραμένουν στο αέριο αφού το αέριο πρέπει να περάσει τη ζώνη οξειδωσης όπου συλλέγονται μικρά σωματίδια καύσης.
2. Οι απαιτήσεις καυσίμου είναι αυστηρές. Το καύσιμο πρέπει να είναι ομοιόμορφα τεμαχισμένο από 4-10 cm έτσι ώστε να μην φράσσεται ο «λαιμός» και να επιτρέπεται στα αέρια πυρόλυσης να θερμαίνονται από τη ζώνη οξειδωσης. Επεξεργασία της βιομάζας για μετατροπή της σε σφαιρική μορφή ή σε μπρικέτες θεωρείται μερικές φορές απαραίτητη.

Έτσι, στην περίπτωση π.χ. των αγροτικών υπολειμμάτων χρειάζεται συμπύκνωση τους αυξάνοντας έτσι το κόστος επεξεργασίας του καυσίμου. Αντίθετα, στην περίπτωση της δασικής βιομάζας αποτελούν μια πολύ καλή λύση.

3. Ανώτατο όριο για την υγρασία της βιομάζας είναι το 25 %.
4. Υψηλή θερμοκρασία εξόδου οδηγεί σε αεριοποίηση χαμηλότερης απόδοσης.

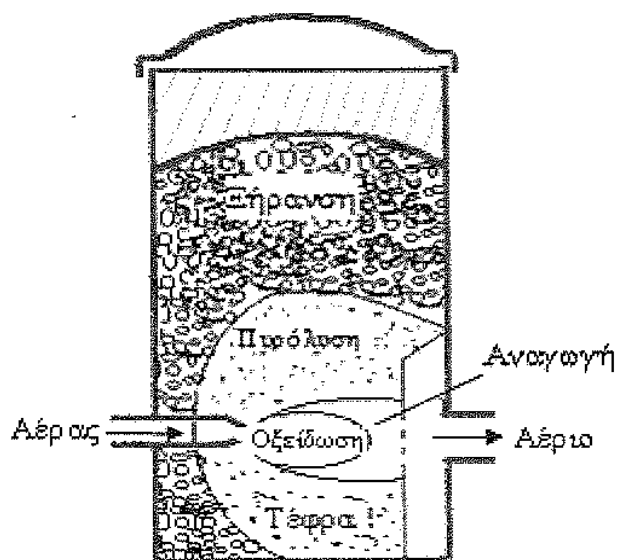


Σχήμα 8. Σχηματικό διάγραμμα αεριοποιητή κατερχόμενης ροής

- Διασταυρωμένης ροής

Σε έναν αεριοποιητή διασταυρωμένης ροής η τροφοδοσία κινείται προς τα κάτω ενώ ο αέρας εισέρχεται από το πλάι, με τα αέρια να εξέρχονται από την αντίθετη πλευρά της μονάδας στο ίδιο επίπεδο (Σχήμα 9). Μια θερμή ζώνη καύσης / αεριοποίησης δημιουργείται γύρω από την είσοδο του αέρα, με τις ζώνες πυρόλυσης και ξήρανσης να δημιουργούνται υψηλότερα στο πάνω μέρος του αεριοποιητή. Η αεριοποίηση των υπολειμμάτων άνθρακα πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (1500 °C) στη ζώνη οξειδωσης και οδηγεί σε τοπικά προβλήματα υλικού. Η τέφρα απομακρύνεται στο κάτω μέρος και η θερμοκρασία

του αερίου που απομακρύνεται από τη μονάδα είναι 800–900 °C περίπου. Κατά συνέπεια αυτό δίνει μια χαμηλή γενική ενεργειακή απόδοση για τη διεργασία και ένα αέριο με υψηλό περιεχόμενο σε πίσσα.



Σχήμα 9: Αεριοποιητής διασταυρωμένης ροής σταθερής κλίνης

Λειτουργία και εκτέλεση αεριοποιητών σταθερής κλίνης

Γενικά οι αεριοποιητές σταθερής κλίνης έχουν το πλεονέκτημα του απλού σχεδιασμού τους αλλά το μειονέκτημα παραγωγής αερίου χαμηλής θερμογόνου δύναμης με υψηλό περιεχόμενο πίσσας. Η σύνθεση του αερίου είναι τυπικά 40-50% N_2 , 15-20% H_2 , 10-15% CO , 10-15% CO_2 και 3-5% CH_4 , με μια καθαρή θερμογόνο δύναμη της τάξης 4 –6 MJ/Nm³. Όταν χρησιμοποιείται αέρας ως μέσο αεριοποίησης, προκύπτει αέριο με υψηλή περιεκτικότητα σε N_2 , διπλασιάζοντας τον όγκο του αερίου και αυξάνοντας το μέγεθος του κατερχόμενου αερίου. Για να ληφθεί ένα αέριο υψηλής θερμογόνου δύναμης η περιεκτικότητα σε υγρασία της τροφοδοσίας πρέπει να είναι < 15–20%, και γι' αυτό το λόγο απαιτείται συνήθως προ-ξηράνση της τροφοδοτούμενης βιομάζας. Το ενεργειακό περιεχόμενο του παραγόμενου αερίου μπορεί να φθάσει και το 75% του ενεργειακού περιεχομένου της βιομάζας. Οι απώλειες αποτελούνται από την αισθητή θερμότητα στο παραγόμενο αέριο, το θερμικό περιεχόμενο της στάχτης και από απώλειες ακτινοβολίας.

Εκτός από την αρχική απελευθέρωση των πτητικών ουσιών, παράγεται και ένα στερεό υπόλειμμα (καλούμενος ξυλάνθρακας εάν παράγεται από ξύλο ή άνθρακα). Οι ρυθμοί αντίδρασης, του στερεού υπολείμματος σε θερμοκρασίες 240 και 260 °C, αυξάνονται γενικά καθώς αυξάνεται η παραγωγή του στερεού υπολείμματος αλλά μειώνονται καθώς το περιεχόμενο του C στο στερεό υπολείμματος αυξάνεται.

Για τη βελτίωση της ποιότητας του αερίου έχει προταθεί η λειτουργία μιας διεργασίας δύο σταδίων, και δύο αντιδραστήρων. Η πυρόλυση της βιομάζας πραγματοποιείται στο πρώτο στάδιο χρησιμοποιώντας εξωτερική θέρμανση στους 600 °C. Τα αέρια που δημιουργούνται στο πρώτο στάδιο αντιδρούν έπειτα με ατμό για να γίνει διάσπαση της πίσσας. Στο δεύτερο στάδιο τα αέρια αντιδρούν με το στερεό υπόλειμμα από το πρώτο στάδιο για να παραχθεί το τελικό αέριο. Μετά από τον καθαρισμό η ποιότητα αερίου είναι ικανοποιητική για τη χρήση σε μια μηχανή στιγμιαίας ανάφλεξης σπινθήρων [6η].

3.1.3.2 Αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης

Η αεριοποίηση ρευστοποιημένης κλίνης έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την αεριοποίηση του άνθρακα, για πολλά χρόνια και το πλεονέκτημά τους σε σχέση με του αεριοποιητές σταθερής κλίνης είναι η ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας που επιτυγχάνεται στη ζώνη αεριοποίησης. Η ομοιομορφία της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας μια κλίνη λεπτόκοκκου υλικού στην οποία εισέρχεται ο αέρας, ρευστοποιώντας το υλικό της κλίνης και εξασφαλίζοντας άμεση μίξη του ζεστού υλικού της κλίνης, του ζεστού αερίου της καύσης και της τροφοδοτούμενης βιομάζας. Σε χρήση, υπάρχουν δύο είδη αεριοποιητών ρευστοποιημένης κλίνης, αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία, αεριοποιητές αναβράζουσας κλίνης.

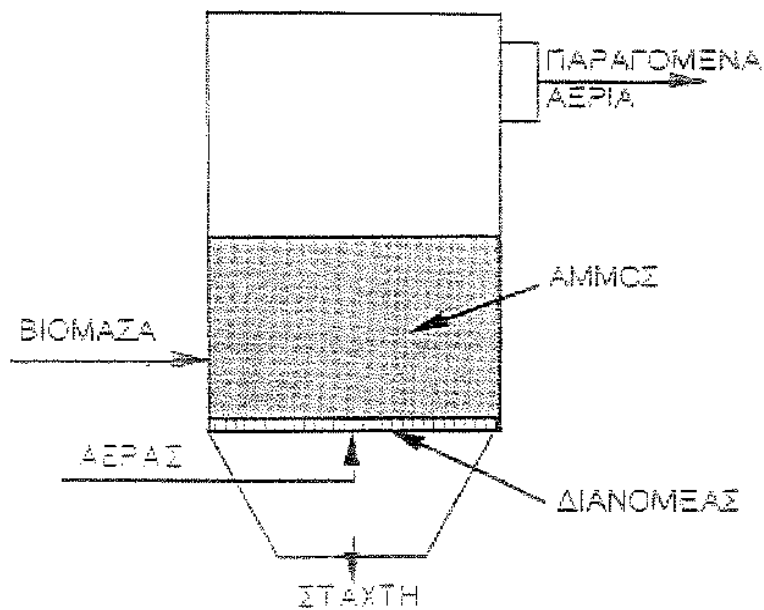
Στη διαδικασία ανάπτυξης βρίσκεται και ένας τρίτος τύπος αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης, που καλείται αεριοποιητής εσωτερικής ανακυκλοφορίας, ο οποίος συνδυάζει τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά των άλλων

δύο τύπων. Ο αντιδραστήρας βρίσκεται ακόμα στο πειραματικό στάδιο της ανάπτυξης.

- Αεριοποιητής ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία

Οι αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης (Σχήμα 10) με ανακυκλοφορία είναι σε θέση να αντιμετωπίσουν υψηλή παραγωγή και χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χαρτιού για την αεριοποίηση του φλοιού και άλλων δασικών υπολειμμάτων. Το υλικό της κλίνης κυκλοφορεί μεταξύ του αντιδραστήρα και ενός διαχωριστικού κυκλώνα, όπου αφαιρείται η τέφρα, το υλικό της κλίνης, το στερεό υπόλειμμα και επιστρέφουν στον αντιδραστήρα. Οι αεριοποιητές μπορούν να λειτουργούν σε υψηλές πιέσεις, γεγονός το οποίο αποτελεί πλεονέκτημα εάν το παραγόμενο αέριο πρόκειται να συμπιεστεί, όπως για παράδειγμα εάν οδηγηθεί σε αεροστρόβιλο.

Η ρύθμιση της θερμοκρασίας της κλίνης στους 700–900 °C διατηρείται ελέγχοντας την αναλογία αέρα / βιομάζας. Σε αντίθεση με τους αεριοποιητές σταθερής κλίνης, δεν διαχωρίζονται οι ζώνες αντίδρασης στους αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης. Ξήρανση, πυρόλυση και αεριοποίηση συμβαίνουν ταυτόχρονα σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα, όπου επικρατεί ομοιόμορφη ανάμειξη και σταθερή θερμοκρασία. Η βιομάζα πυρολύεται στη ζεστή κλίνη για να δημιουργήσει υπόλειμμα με αέριες ενώσεις, ενώ οι ενώσεις με μεγάλο μοριακό βάρος διασπώνται καθώς έρχονται σε επαφή με το ζεστό υλικό της κλίνης, δίνοντας ένα αέριο με χαμηλό περιεχόμενο σε πίσσα, τυπικά <1–3 g/Nm³.



Σχήμα 10: Αεριοποιητής ρευστοποιημένης κλίνης

Λειτουργία και εκτέλεση αεριοποιητών ρευστοποιημένης κλίνης

Η σημαντικότερη λειτουργική δυσκολία των αεριοποιητών ρευστοποιημένης κλίνης είναι η δυνατότητα απομάκρυνσης της απόφραξης υλικού της κλίνης λόγω της περιεκτικότητας της βιομάζας σε τέφρα. Ιδιαίτερης σημασίας είναι η περιεκτικότητα της βιομάζας σε αλκαλικά μέταλλα, τα οποία αποτελούν ένα πρόβλημα όταν η βιομάζα προέρχεται από βοτανοειδή ετήσια φυτά. Για να αποφευχθεί η διαδικασία απομάκρυνσης της απόφραξης, η θερμοκρασία της κλίνης μπορεί να ελαττωθεί, πράγμα που θα οδηγήσει σε μια αυξανόμενη απώλεια στερεού υπολείμματος με την τέφρα που αφαιρείται. Το αέριο που δημιουργείται στον αεριοποιητή περιέχει διάφορες ακαθαρσίες:

α) Σωματίδια

Τα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από πίσσα και στερεό υπόλειμμα, όπου η ποσότητα του μοριακού υλικού που παράγεται εξαρτάται από την τεχνολογία αεριοποίησης που χρησιμοποιείται. Οι αεριοποιητές σταθερής κλίνης παράγουν λιγότερα σωματίδια από τους αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης. Σωματίδια μεγαλύτερα από 10 μm μπορούν να αφαιρεθούν χρησιμοποιώντας συμβατικούς

κυκλώνες και το αφαιρούμενο υλικό μπορεί οδηγηθεί στον αεριοποιητή με ανακύκλωση εάν είναι απαραίτητο. Η αφαίρεση των μικρότερων σωματιδίων απαιτεί τη χρήση συσκευών φιλτραρίσματος, όπως σακόφιλτρα. Αυτές οι συσκευές έχουν γενικά αποδόσεις συγκράτησης 99,8% αλλά ένα πρόβλημα είναι η απόφραξη, λόγω της αιθάλης και της πίσσας που προσκολλούνται στα σωματίδια τέφρας /στερεών υπολειμμάτων. Η απόφραξη μπορεί να μειωθεί λειτουργώντας το φίλτρο σε θερμοκρασία $>500^{\circ}\text{C}$, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η συμπυκνωμένη πίσσα στην επιφάνεια του φίλτρου μπορεί να αφαιρεθεί αποτελεσματικά μόνο από ελεγχόμενη καύση.

β) Πίσσα

Ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους στο αέριο, στο κάτω ρεύμα του αεριοποιητή, αρχίζουν να συμπυκνώνονται σε θερμοκρασίες $< 450^{\circ}\text{C}$. Το συμπυκνωμένο υλικό, ή αλλιώς η πίσσα κατακάθεται εν μέρει στους τοίχους των σωληνώσεων και εν μέρει ως αερόλυμα. Το περιεχόμενο σε πίσσα εμποδίζει την αφαίρεση των σωματιδίων από το αέριο και προκαλεί επίσης προβλήματα με την επαναχρησιμοποίηση του αερίου.

Το είδος της βιομάζας καθορίζει κατά ένα μεγάλο μέρος το είδος της πίσσας που παράγεται, η οποία επηρεάζεται επίσης και από τη διαδικασία αεριοποίησης και την κατάσταση λειτουργίας. Αεριοποίηση με αέρα παράγει πίσσα χαμηλού ιξώδους που αντιδρά σε περιορισμένο βαθμό, ενώ η αεριοποίηση ατμού παράγει υγρή πίσσα με χαμηλό μοριακό βάρος. Η αεριοποίηση σε υψηλές θερμοκρασίες δίνει πίσσα με χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο, που αποτελείται συνήθως από υδρογονάνθρακες. Έρευνα έχει αποδείξει ότι οι αεριοποιητές σταθερής κλίνης κατερχόμενης ροής είναι πιο ικανοί στην παραγωγή αερίου με χαμηλό περιεχόμενο σε πίσσα ή ακόμα και αερίου χωρίς καθόλου πίσσα.

Υπάρχουν δύο τρόποι που μπορούν να εφαρμοστούν για την αφαίρεση της πίσσας:

- βελτίωση της τεχνολογίας αεριοποίησης έτσι ώστε να παράγεται καθόλου / ή λίγη πίσσα,
- ανάπτυξη διεργασιών για αφαίρεση της πίσσας.

Η πίσσα μπορεί να διασπαστεί σε ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους χρησιμοποιώντας είτε καταλυτικές είτε θερμικές διεργασίες. Η καταλυτική διάσπαση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 800–900 °C και η θερμική διάσπαση σε θερμοκρασίες 900–1100 °C. Δεδομένου ότι η αεριοποίηση κυμαίνεται συνήθως σε θερμοκρασίες 800–900 °C, η θερμική διάσπαση απαιτεί πρόσθετη ενέργεια για να θερμανθεί το αέριο, η οποία επιτυγχάνεται συνήθως με την εισαγωγή ενός μικρού όγκου αέρα για να γίνει δυνατή η καύση μέρους του αερίου έτσι ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία. Η θερμική διάσπαση, μειώνει τη γενική απόδοση της μετατροπής της βιομάζας σε ενέργεια κατά τη διαδικασία αεριοποίησης. Επομένως προτιμάται η καταλυτική διάσπαση, χρησιμοποιώντας καταλύτες όπως ενώσεις δολομίτη, ελαιούχων και νικελίου. Ομοιόμορφη και υψηλή θερμοκρασία έχει βρεθεί ότι είναι ένας ιδανικός συνδυασμός για την επίτευξη της ολικής διάσπασης της πίσσας.

Η παραγωγή αερίου με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε πίσσα επιτυγχάνεται καλύτερα ψύχοντας το αέριο στους 60–80 °C με νερό και χρησιμοποιώντας ηλεκτροστατικά φίλτρα για να αιχμαλωτισθούν οποιαδήποτε αερολύματα. Εντούτοις, αυτή η προσέγγιση οδηγεί στη συλλογή νερού που συμπυκνώνεται από την αέρια φάση κατά τη διάρκεια της ψύξης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ακάθαρτου νερού που μολύνεται σημαντικά με διαλυμένες οργανικές ουσίες, οι οποίες απαιτούν κατάλληλη επεξεργασία ή / και διάθεση.

Ανίχνευση ακαθαρσιών

Συνήθως απαιτείται απομάκρυνση του N, του S, του Cl και άλλων ιχνοστοιχείων, που εξατμίζονται από τη βιομάζα κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης, για τη τελική χρήση του αερίου. Οι ενώσεις αζώτου παρουσιάζονται κυρίως ως αμμωνία, με ίχνη υδροκυανίου το οποίο δεν μπορεί να αφαιρεθεί με διήθηση

αλλά απαιτείται καθαρισμός με νερό ή διαλύματα ύδατος, τα οποία ψύχουν το αέριο στους 50 °C. Αντί για καθαρισμό με νερό, η εναλλακτική λύση είναι να αφερευθούν οι ενώσεις N και να χρησιμοποιηθούν τεχνικές με οξειδία του αζώτου κατά τη διάρκεια της καύσης ή εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου στα καυσαέρια.

Το χλώριο που περιέχεται στη βιομάζα είναι παρόν συνήθως ως HCl στο αέριο του αεριοποιητή, και η συγκέντρωση του εξαρτάται από τη τροφοδοσία και τις συνθήκες της αεριοποίησης. Η αφαίρεση του HCl επιτυγχάνεται με υγρό καθαρισμό ή με την απορρόφηση του σε ενεργά υλικά όπως CaO/MgO.

Τα αλκαλικά συστατικά στη βιομάζα, ιδιαίτερα οι ενώσεις Na και K, είναι πτητικά σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά είναι αβέβαιο ποιες ενώσεις είναι πραγματικά παρούσες στο αέριο. Οι αλκαλικές ενώσεις προκαλούν διάβρωση στα κεραμικά φίλτρα και στο δρομέα των στροβίλων και ο καλύτερος τρόπος να μειωθούν οι συγκεντρώσεις τους είναι να ψυχθούν τα αέρια στους 500 °C για να συμπυκνωθούν οι ενώσεις και έπειτα να φιλτραριστεί το αέριο.

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των διάφορων τύπων αντιδραστήρων της αεριοποίησης για την παραγωγή αερίου χαμηλής / μέσης θερμογόνου δύναμης συνοψίζονται στον Πίνακα 2. Η επιλογή του τύπου του αεριοποιητή και ο σχεδιασμός του θα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες συμπεριλαμβανομένων των διεργασιών που προσδιορίζονται στον Πίνακα 1, τις ιδιότητες της τροφοδοσίας (χημικές και φυσικές) τα χαρακτηριστικά του αερίου και τις διάφορες λειτουργικές μεταβλητές.

Παρακάτω απαριθμούνται τα βασικά κριτήρια που πρέπει να εξεταστούν κατά την επιλογή ενός αντιδραστήρα αεριοποιητή:

- Το αρχικό κεφάλαιο του αεριοποιητή και η μονάδα καθαρισμού του αερίου πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερο,
- οι δαπάνες λειτουργίας και συντήρησης πρέπει να είναι χαμηλές,

- ο αεριοποιητής πρέπει να είναι στιβαρός, και χωρίς κινούμενα μέρη,
- η προετοιμασία της τροφοδοσίας, όπως η ξήρανση, ο διαχωρισμός, η μείωση μεγέθους, θα πρέπει να αποφεύγεται.

Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα ενός αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης που τον κάνουν να εμφανίζεται λιγότερο ελκυστικός είναι:

- πολύπλοκος σχεδιασμός και λειτουργία
- απαιτεί το μέγεθος των σωματιδίων της τροφοδοτούμενης βιομάζας να είναι μειωμένα σε μέγεθος,
- η μείωση μεγέθους της τροφοδοσίας παράγει μικρότερα σωματίδια που δεν είναι κατάλληλα για ρευστοποίηση,
- το αέριο έχει υψηλό περιεχόμενο σε πίσσα απαιτώντας εξωτερικό καθαρισμό του αερίου.

Σε σύγκριση με τους αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης, ο αεριοποιητής σταθερής κλίνης εμφανίζει την πιο πρακτική επιλογή για την παραγωγή αερίου χαμηλής θερμογόνου δύναμης για χρήση σε εργοστάσια χαμηλής παραγωγής χρησιμοποιώντας αεριοστροβίλους.

Το εκτιμώμενο κεφάλαιο για εγκατάσταση αεριοποιητή σταθερής κλίνης που θα παρείχε ικανοποιητικό αέριο για παραγωγή 2.5 MW_(e) (δηλ. περίπου 7.5 MW_{th} με 30% απόδοση μετατροπής σε ηλεκτρική ενέργεια) είναι περίπου £2,3 εκατομμύρια. Το κόστος του αεριοποιητή και του στρόβιλου είναι συμπληρωματικό, περίπου £500–600/ kW_(e), ή £1.2–1.5 εκατομμύρια για ένα σύστημα 2.5 MW_(e). Με βάση τα ανωτέρω στοιχεία, το συνολικό κόστος για μια εγκατάσταση 2.5 MW_(e) βιομάζας για παραγωγή ηλεκτρισμού θα ήταν μεταξύ £3.5–3.8 εκατομμύρια.

Οι λειτουργικές δαπάνες της εγκατάστασης θα ήταν περίπου 1p /kWh_(e). Με βάση το κόστος ανά μονάδα που παράγεται, τα πιο σημαντικά στοιχεία κόστους της μονάδας είναι:

• Η παραγωγή της τροφοδοτούμενης βιομάζα	5.7 p/kWh _(e)
• Οι εγκαταστάσεις αεριοποιητή /γεννήτριας	4.3 p/kWh _(e)
• Λειτουργία και συντήρηση	1 p/kWh _(e)
Τελικό κόστος μονάδας	11 p/kWh _(e)

Η βιομάζα της τροφοδοσίας και οι εγκαταστάσεις αεριοποιητή /γεννήτριας κοστίζουν πιο πολύ. Επειδή δεν μπορεί να μειωθεί το κόστος αεριοποιητή /γεννήτριας εάν οι πηγές βιομάζας ήταν διαθέσιμες η συμβολή στο συνολικό κόστος θα ήταν σημαντική. Δασικά και γεωργικά υπολείμματα θα οδηγούσαν αναπόφευκτα σε συμπληρωματικές επεξεργασίες και λειτουργικές δαπάνες λόγω της αυξανόμενης περιεκτικότητας σε υγρασία και μόλυνσης με χώμα. Επιτρέποντας τις συμπληρωματικές λειτουργικές δαπάνες η γενική αποταμίευση στο κόστος μονάδας αναμένεται να είναι της τάξης του 3–5 p/kWh_(e) εξαρτώμενη από το κόστος της μεταφοράς και οποιασδήποτε τιμής πώλησης που μπορεί να πληρωθεί για τα υπολείμματα.

Πίνακας 2. Ιδιότητες των διάφορων αεριοποιητών

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Σταθερή /Κινούμενη κλίση, ανερχόμενης ροής	
Απλή, φθηνή διεργασία	Μεγάλη παραγωγή πίσσας
Θερμοκρασία εξόδου του αερίου περίπου 250 °C	
Λειτουργεί ικανοποιητικά υπό πίεση	Δυνατότητα γεφύρωσης
Υψηλή μετατροπή του άνθρακα	Μικρό μέγεθος τροφοδοσίας
Χαμηλά επίπεδα σκόνης στο αέριο	Δυνατότητα απόφραξης
Υψηλή θερμική απόδοση	
Σταθερή /κινούμενη κλίση, κατερχόμενης ροής	
Απλή διεργασία	Ελάχιστο μέγεθος τροφοδοσίας
Μόνο στο αέριο βρίσκονται ίχνη πίσσας	Μειωμένο επιτρεπτό περιεχόμενο τέφρας στη τροφοδοσία
	Όριο στο μέγεθος της χωρητικότητας
	Δυνατότητα γεφύρωσης και απόφραξη
Ρευστοποιημένη κλίση	
Εύκαμπτος ρυθμός τροφοδοσίας και σύνθεσης	Μείωση λειτουργικής θερμοκρασίας από τη θέρμανση της τέφρας
Αποδεκτά καύσιμα με υψηλό περιεχόμενο τέφρας	
Ικανά να αντέχουν πιέσεις	Υψηλή θερμοκρασία αερίου
Μεγάλη ποσότητα μεθανίου στο παραγόμενο αέριο	Υψηλό περιεχόμενο πίσσας και σωματιδίων στο αέριο
Υψηλή ογκομετρική χωρητικότητα	Πιθανότητα υψηλού περιεχομένου C στην ιπτάμενη τέφρα
Εύκολος έλεγχος θερμοκρασίας	
Ρευστοποιημένη κλίση ανακυκλοφορίας	
Εύκαμπτη διεργασία	Προβλήματα διάβρωσης και φθοράς
Θερμοκρασίες λειτουργίας μέχρι και 850 °C	Φτωχός λειτουργικός έλεγχος με χρήση βιομάζας
Διπλή ρευστοποιημένη κλίση	
Δεν απαιτείται οξυγόνο	Περισσότερη πίσσα λόγω χαμηλών θερμοκρασιών της κλίνης
Υψηλή ποσότητα CH ₄ λόγω της μικρής κλίνης	
Θερμοκρασία	Δυσκολίες στη λειτουργία υπό συνθήκες πίεσης
Όριο θερμοκρασίας στον οξειδωτή	
Entrained κλίση	
Πολύ χαμηλή παραγωγή σε πίσσα και CO ₂	Χαμηλή σε μεθάνιο
Εύκαμπτη στη τροφοδοσία	Χρειάζεται τεράστια μείωση στο μέγεθος της τροφοδοσίας
Θερμοκρασία εξόδου του αερίου	Πολύπλοκος λειτουργικός έλεγχος
	Απώλεια άνθρακα με τη τέφρα
	Συσσωμάτωση τέφρας

Πίνακας 3: Τεχνικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά συστημάτων σταθερής και ρευστοποιημένης κλίνης.

Χαρακτηριστικά	Σταθερή κλίνη	Ρευστοποιημένη κλίνη
Μέγεθος καυσίμου (mm)	10-100	0-20
Στάχτη (% κ.β.)	<6	<25
Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	800-1400	750-950
Έλεγχος	Απλός	Μέτριας δυσκολίας
Υλικό κατασκευής	Ήπιο	Ανθεκτικό ατσάλι
Χωρητικότητα (MW)	<2,5	1-50
Χρόνος εκκίνησης	Λεπτά	ώρες
Πίσσα (gr/Nm ³)	<3	<5
Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/Nm ³)	4,5	5,1

3.2 Στρόβιλος

Η τεχνολογία των αεριοστροβίλων προσφέρει έναν καθαρό, αποδοτικό και οικονομικό τρόπο παραγωγής ισχύος από συμπαραγωγή σε συνδυασμένο κύκλο [7].

Υπάρχουν διάφορα είδη αεριοστροβίλων όπως η ύπαρξη μόνο ενός αεριοστροβίλου, ο συνδυασμός με έναν ατμοστρόβιλο (συνδυασμένος κύκλος), ή ο λιγότερο συνήθης συνδυασμός προς το παρόν με μια κυψέλη καυσίμου. Οι κυριότερες αγορές είναι η βιομηχανία παραγωγής ισχύος, οι 'κινητές' εφαρμογές (στρατιωτικές) και οι σταθμοί άντλησης και μετάβασης αερίου και πετρελαίου.

Τα κυριότερα τεχνικά εμπόδια στην εκτέλεση της τεχνολογίας των αεριοστροβίλων οφείλονται στο ότι κατά την λειτουργία μόνο του αεριοστρόβιλου, η απόδοση είναι χαμηλή στην βασική διαμόρφωση σε αντίθεση με μια μηχανή αντίστοιχης ισχύος. Επιπλέον, η απόδοση μειώνεται σε μερικά φορτία και η

καύση των καυσίμων σε χαμηλή θερμότητα δεν είναι εφικτή (εξαρτάται φυσικά και από τον τύπο του στροβίλου).

Τα κυριότερα μη τεχνικά εμπόδια στην εκτέλεση της τεχνολογίας των αεριοστροβίλων είναι ότι η διατήρησή τους απαιτεί περισσότερα έμπειρο προσωπικό απ' ό,τι μια αντίστοιχη μηχανή και ότι οι μικροί αεριοστροβίλοι είναι πολύ ακριβοί σε σχέση με μια άλλη μηχανή.

Διάφορες τεχνολογίες χρησιμοποιήθηκαν για την βελτίωση του κύκλου απόδοσης ενός αεριοστροβίλου. Έχει προταθεί η χρησιμοποίηση του αεριοστροβίλου με ατμοστροβίλο, η χρήση ενός οξειδωτικού αντιδραστήρα ή ο συνδυασμός με κυψέλη καυσίμου. Στην παρούσα μελέτη θα αναλυθεί ο τελευταίος συνδυασμός.

3.2.1 Πλεονεκτήματα συνδυασμένου κύκλου κυψελών καυσίμου-αεριοστροβίλου

Η ανάλυση αφορά την τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος μιας κυψέλης καυσίμου και ενός αεριοστροβίλου συνδυασμένου κύκλου. Αυτή παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον γιατί προσφέρει χαμηλό κόστος, σχεδόν μηδενικές περιβαλλοντικές εκπομπές (φαινόμενο του θερμοκηπίου), υψηλή αξιοπιστία, χαμηλές απαιτήσεις λειτουργίας και διατήρησης, υψηλή θερμοδυναμική απόδοση (60-70% προβλέπεται με χρήση φυσικού αερίου) [8].

- Γιατί γίνεται χρήση SOFC αντί MCFC σε συνδυασμό με αεριοστροβίλους

Η μελέτη επικεντρώνεται σε κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας, με τις οποίες ο αεριοστροβίλος συνδυάζεται σαν μια αποδοτική χρήση της κυψέλης που απορρίπτει θερμότητα καθώς το αχρησιμοποίητο καύσιμο της κυψέλης καυσίμου εξαντλείται. Συνεπώς, η κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) είναι περισσότερο υποσχόμενη απ' ό,τι η κυψέλη καυσίμου τετηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC) για τους παρακάτω λόγους:

- 1) η θερμοκρασία των SOFC (900-1000°C) είναι υψηλότερη από των MCFC (600-700°C) και είναι καταλληλότερη για τον συνδυασμό με έναν αεριοστρόβιλο, αποφεύγοντας την ανάγκη για έναν ακριβότερο και σύνθετο ατμό-κύκλο Rankine.
- 2) οι κυψέλες καυσίμου SOFC είναι καταλληλότερες από τις MCFC για λειτουργία σε πίεση που απαιτείται σ'έναν αεριοστροβίλο, παρολο που η υψηλή θερμοκρασία κάνει τα υλικά πιο ινώδη.
- 3) ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στις κυψέλες καυσίμου MCFC προκαλεί προβλήματα διάβρωσης σε αντίθεση με τις SOFC.
- 4) οι κυψέλες καυσίμου MCFC είναι πιο πολύπλοκες απ' τις SOFC λόγω του ότι το CO₂ εξαντλείται στην κάθοδο.
- 5) η διάρκεια ζωής και το κόστος των SOFC υπερτερούν σε σχέση με των MCFC. Παρόλο που τα MCFC δίδουν αποδόσεις μέχρι 53%, υστερούν λόγω της πολυπλοκότητας τους.

3.2.2 Βασικά χαρακτηριστικά συστήματος κυψέλης καυσίμου – αεροστροβίλου

- 1) Οι καθαρές ηλεκτρικές αποδόσεις αγγίζουν το 70% με φυσικό αέριο και 60% με αέριο από την καύση άνθρακα.
- 2) Οι εκπομπές που περιλαμβάνουν τα οξείδια του αζώτου NO_x είναι μικρές και το διοξείδιο του άνθρακα που εκπέμπεται στο περιβάλλον είναι μειωμένο.
- 3) Η απλότητα στον σχεδιασμό του συστήματος.
- 4) Η απευθείας εσωτερική αναμόρφωση στην κυψέλη καυσίμου.
- 5) Το ανταγωνιστικό κόστος που υφίσταται στον συνδυασμένο κύκλο.
- 6) Η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί με πίεση ενώ ο αεριοστρόβιλος με λόγο συμπίεσης.

Το σύστημα κυψέλης καυσίμου – αεριοστροβίλου επιτρέπει στον λόγο συμπίεσης του στροβίλου να είναι ανεξάρτητος απ' την πίεση της κυψέλης καυσίμου. Τυπικά, οι μικροστροβίλοι χρησιμοποιούν ένα χαμηλό λόγο συμπίεσης (3 με 5), ενώ οι μεγάλες μονάδες υψηλότερο (9 με 15) [9].

3.2.3 Περιγραφή συστήματος κυψέλης καυσίμου - αεριοστρόβιλο

Το σύστημα κυψέλης καυσίμου – αεριοστροβίλου περιλαμβάνει μια μονάδα ανάκτησης θερμότητας που συνίσταται από εναλλάκτες θερμότητας για την μεγιστοποίηση της ανάκτησης θερμότητας από το αέριο καθόδου. Η μονάδα ανάκτησης θερμότητας έχει διπλή λειτουργία, την προετοιμασία του αερίου ανόδου και την μεταφορά μιας ποσότητας θερμότητας προς τον αέρα του αεριοστροβίλου (σε χαμηλή θερμοκρασία). Η προετοιμασία του αερίου ανόδου περιλαμβάνει την ύγρανση του φυσικού αερίου από το τροφοδοτικό νερό και την προθέρμανση του αερίου ανόδου στην θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου. Η διαδικασία ύγρανσης προμηθεύει τον απαιτούμενο ατμό για την αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Το αναμεμιγμένο καύσιμο και ο ατμός προθερμαίνονται σε θερμοκρασία 550°C ώστε να εισέλθουν στην άνοδο της κυψέλης καυσίμου. Το μεθάνιο του φυσικού αερίου είναι ατμός αναμορφωμένος από κυψέλη καυσίμου ανθρακικού άλατος (εσωτερική αναμόρφωση) σε υδρογόνο, που είναι το πρωταρχικό καύσιμο για μια κυψέλη καυσίμου. Οι αντιδράσεις της κυψέλης καυσίμου είναι οι εξής [10]:

Άνοδος



Κάθοδος



Στην άνοδο, το υδρογόνο αντιδρά ηλεκτροχημικά παράγοντας dc ηλεκτρισμό και προκύπτουν ως παραπροϊόντα το διοξείδιο του άνθρακα και ο ατμός. Η

διαθεσιμότητα του ατμού στην άνοδο σαν προϊόν της ηλεκτροχημικής αντίδρασης βοηθά ώστε να οδηγείται η αντίδραση αναμόρφωσης στην τελειοποίηση και να μειώνεται η ανάγκη για τροφοδοτικό νερό. Η άνοδος περιέχει μερικά καύσιμα που δεν αντιδρούν τα οποία αναμιγνύονται με αέρα και μετά οξειδώνονται εντελώς σε έναν καταλυτικό οξειδωτή.

Στον στρόβιλο, ο αέρας συμπιέζεται ως την πίεση του αεριοστροβίλου και θερμαίνεται στον χαμηλής θερμοκρασίας εναλλάκτη χρησιμοποιώντας θερμότητα από την κυψέλη καυσίμου. Ο συμπιεσμένος αέρας θερμαίνεται περαιτέρω ως την θερμοκρασία του αεριοστροβίλου από έναν υψηλής θερμοκρασίας εναλλακτη που βρίσκεται ανάμεσα στον οξειδωτή και την κυψέλη καυσίμου (κάθοδος). Ο θερμός συμπιεσμένος αέρας διαστέλλεται στον στρόβιλο δίνοντας ηλεκτρισμό. Ο διαστελλόμενος αέρας ρέει μέσα στον οξειδωτή. Ο οξειδωτής περιέχει περίσσεια αέρα, που ρέει στον υψηλής θερμοκρασίας εναλλακτη και ακολούθως μέσα στην κάθοδο της κυψέλης καυσίμου. Στην κάθοδο, το οξυγόνο (του αέρα) και το CO_2 (της ανόδου) αντιδρούν ώστε να συμπληρώσουν την ηλεκτροχημική αντίδραση της κυψέλης καυσίμου. Η θερμότητα παράγεται στη κυψέλη καυσίμου καθώς το παραπροϊόν της ηλεκτροχημικής αντίδρασης χρησιμοποιείται μερικώς για να υποστηρίξει την ενδόθερμη αντίδραση αναμόρφωσης. Η θερμική ολοκλήρωση μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης καυσίμου και οι αντιδράσεις αναμόρφωσης μεθανίου δίδονται από την εσωτερική αναμόρφωση μιας κυψέλης καυσίμου, αυξάνοντας την ηλεκτρική απόδοση της κυψέλης. Η κάθοδος, που περικλείει την θερμότητα από την κυψέλη καυσίμου, προμηθεύει την θερμότητα αυτή για προθέρμανση αέρα και καυσίμου και για παραγωγή ατμού στην μονάδα ανάκτησης θερμότητας προτού εξέλθει από τον ατμοηλεκτρικό σταθμό [10].

3.2.4 Λειτουργία SOFC- αεριοστροβίλου

1) Το καύσιμο οδηγείται στην είσοδο του καυσίμου και έπειτα εισέρχεται στην κυψέλη καυσίμου.

2) Ο αέρας εισέρχεται στον στρόβιλο συμπιεσμένος και θερμαίνεται από τον εναλλάκτη καθώς οδηγείται στην κυψέλη καυσίμου.

3)Με τον αέρα και το καύσιμο στην κυψέλη καυσίμου λαμβάνει χώρα μια ηλεκτροχημική αντίδραση και παράγεται ηλεκτρισμός dc και θερμότητα.

4)Τα εκφεύγοντα αέρια εξέρχονται από την κυψέλη καυσίμου και περνούν στον αεριοστρόβιλο.

5)Ο ηλεκτρισμός που παράγεται από την γεννήτρια οδηγείται στον αεριοστρόβιλο.

6)Τα θερμά αέρια περνούν διαμέσου του εναλλάκτη.

7)Τα καθαρά αέρια φεύγουν στον στρόβιλο [11].

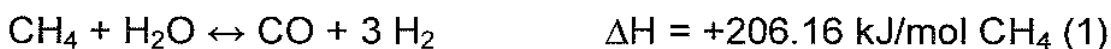
3.3 Αναμορφωτής

3.3.1 Αναμόρφωση Μεθανίου με Ατμό

- Περιγραφή διαδικασίας

Η καταλυτική αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό είναι μια πολύ γνωστή, εμπορικά διαθέσιμη διεργασία για την παραγωγή υδρογόνου [12,13]. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, το περισσότερο υδρογόνο σήμερα (πάνω από 90%) παράγεται μέσω αναμόρφωσης του φυσικού αερίου με ατμό. Η παραγωγή υδρογόνου ολοκληρώνεται σε διάφορα βήματα: με την αναμόρφωση με ατμό, με την αντίδραση «μετατόπισης» του υδραερίου, και με τον καθαρισμό υδρογόνου.

Η αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό



είναι ενδόθερμη και απαιτεί εξωτερική εισροή θερμότητας. Λειτουργία αντιδραστήρων σε πιέσεις 3-25 ατμόσφαιρες και θερμοκρασιών 700⁰C με 850⁰C, είναι οικονομικά ευνοϊκές. Η εξωτερική θερμότητα που απαιτείται για να οδηγήσει την αντίδραση παρέχεται συχνά από την καύση ενός μέρους του εισερχόμενου τροφοδοτικού αερίου (μέχρι 25%) ή από τη καύση των αέριων αποβλήτων, όπως το αέριο καθαρισμού από το σύστημα καθαρισμού υδρογόνου. Η μεταφορά

θερμότητας στα αντιδρώντα ολοκληρώνεται έμμεσα μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας. Το μεθάνιο και ο ατμός αντιδρούν σε σωλήνες που περιέχουν τον καταλύτη. Χαρακτηριστικά, η μαζική αναλογία ατμού-άνθρακα είναι περίπου 3 ή περισσότερο για να αποφευχθεί «η δημιουργία κοκ» ή η συγκέντρωση άνθρακα στους καταλύτες (σε χαμηλότερες αναλογίες ατμού-άνθρακα, ο στερεός άνθρακας μπορεί να παραχθεί μέσω των δευτερεύων αντιδράσεων).

Μετά την αναμόρφωση, τα αέρια στέλνονται σε έναν ή περισσότερους αντιδραστήρες μετατόπισης, όπου το υδρογόνο που εξέρχεται αυξάνεται μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου



η οποία μετατρέπει CO σε H₂. Αυτή η αντίδραση ευνοείται από θερμοκρασίες μικρότερες από περίπου 600⁰C, και μπορεί να πραγματοποιηθεί και στους 200⁰C, με αρκετά ενεργούς καταλύτες. Το αέριο που βγαίνει από τον αντιδραστήρα μετατόπισης περιέχει συνήθως H₂ (70%-80%), CO₂, CH₄, H₂O και μικρές ποσότητες CO. Για την παραγωγή υδρογόνου, η αντίδραση μετατόπισης ολοκληρώνεται σε δύο στάδια. Ένας αντιδραστήρας μετατόπισης υψηλής θερμοκρασίας που λειτουργεί περίπου στους 350-475⁰C ολοκληρώνει ένα μεγάλο μέρος της μετατροπής, που ακολουθείται από έναν αντιδραστήρα μετατόπισης χαμηλότερης θερμοκρασίας (200-250⁰C), ο οποίος μειώνει τη συγκέντρωση του CO σε χαμηλότερα ποσοστά κατ' όγκο.

Το υδρογόνο έπειτα καθαρίζεται. Ο βαθμός καθαρισμού εξαρτάται από την εφαρμογή. Όσον αφορά το βιομηχανικό υδρογόνο, τα συστήματα απορρόφησης ταλάντευσης πίεσης (PSA) ή οι μεμβράνες παλλαδίου χρησιμοποιούνται για να παράγουν υδρογόνο με καθαρότητα 99,999%. Για κυψέλες καυσίμου PEM ή φωσφορικού οξέος που συνδέονται πολύ με τους αναμορφωτές, διαλυτικά όπως το CO₂ και το CH₄ είναι ανεκτά. Εντούτοις, το CO πρέπει να μειωθεί σε λιγότερο

από περίπου 10 ppm για κυψέλες καυσίμου PEM, έτσι ώστε να μπορεί ένα σύστημα αφαίρεσης του CO όπως η προνομιακή οξειδωση να χρησιμοποιηθεί.

Ένα σύστημα οξειδωσης το οποίο προτιμάται είναι εκείνο στο οποίο τα αέρια περνούν πάνω από μια καταλυτική κλίνη, με πρόσθετο αέρα. Σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και σε στοιχειομετρικές καταστάσεις, η αντίδραση



είναι πιο ευνοϊκή από την οξειδωση υδρογόνου, έτσι ώστε το CO να αφαιρείται στο επίπεδο μερικών ppm. Η τεχνολογία εκλεκτικής οξειδωσης αναπτύσσεται για χρήση με αναμορφωτές σε συστήματα συμπαραγωγής κυψελών καυσίμου ή σε οχήματα που λειτουργούν με κυψέλες καυσίμου.

Η απόδοση της ενεργειακής μετατροπής μεγάλης κλίμακας αναμορφωτών μεθανίου με ατμό είναι ίσως 75%-80%, αν και αποδόσεις 85% μπορούν να επιτευχθούν με αποκατάσταση της απορριπτόμενης θερμότητας και αξιοποίηση της.

- Ανάπτυξη / Εμπορευματοποίηση Θέση διάφορων τύπων Αναμόρφωσης Μεθανίου με Ατμό

α) Συμβατικοί Αναμορφωτές Μεθανίου με Ατμό

Οι αναμορφωτές μεθανίου με ατμό έχουν κατασκευαστεί από ένα ευρύ φάσμα μεγεθών. Για χημικές διεργασίες μεγάλης κλίμακας όπως ο καθαρισμός πετρελαίου, οι αναμορφωτές με ατμό παράγουν 25 έως 100 εκατομμύρια τυποποιημένα κυβικά πόδια υδρογόνου ανά ημέρα (με ενεργειακούς όρους, αυτό είναι αρκετό υδρογόνο για να τροφοδοτήσει ένα στόλο περίπου 225.000 έως 900.000 αυτοκινήτων με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου και το κάθε ένα να οδηγείται 11.000 μίλια ετησίως). Αυτά τα συστήματα αποτελούνται από μεγάλους

(12 μέτρα) σωλήνες που περιέχουν καταλύτη, και λειτουργούν σε θερμοκρασίες 850°C και πιέσεις 15-25 atm, τα οποία απαιτούν χρήση ακριβών κραμάτων χάλυβα. Το κόστος κεφαλαίου για εγκαταστάσεις αναμορφωτή με ατμό για 20 εκατομμύρια scf H₂/ημέρα (συμπεριλαμβανομένου του αναμορφωτή, του αντιδραστήρα μετατόπισης και της PSA) είναι περίπου \$200/kW H₂ που παράγεται. Για εγκαταστάσεις 200 εκατομμυρίων scf /ημέρα το κόστος κεφαλαίου υπολογίζεται περίπου \$80/kW H₂ [14].

Αναμορφωτές με μεγάλο μήκος τύπου διυλιστηρίου αναμορφωτές (υψηλής πίεσης, υψηλής θερμοκρασίας) μπορούν να μειωθούν σε μέγεθος τόσο μικρό όσο 0.1-1.0 εκατομμύρια scf/ημέρα (κλίμακα η οποία απαιτείται για την παραγωγή υδρογόνου σε σταθμούς ανεφοδιασμού), αλλά οι κλίμακες οικονομίας στο κόστος κεφαλαίου είναι σημαντικές. Το κόστος κεφαλαίου είναι περίπου \$750/kW H₂ στα 1 εκατομμύρια scf/ημέρα και \$4000/kW H₂ στα 0.1 εκατομμύρια scf/ημέρα.

Οι συμβατικοί, μικρής κλίμακας, αναμορφωτές μεθανίου με ατμό (μεγάλοι σωλήνες, υψηλή θερμοκρασία) είναι εμπορικά διαθέσιμοι από διάφορες επιχειρήσεις, οι οποίες παράγουν συνήθως μεγάλους αναμορφωτές μεθανίου με ατμό για βιομηχανίες χημικών ουσιών και πετρελαίου. Οι κύριοι περιορισμοί σχεδίου για αυτά τα συστήματα είναι η υψηλή παραγωγή, η αξιοπιστία και η καθαρότητα (ανάλογα με την εφαρμογή). Οι επιχειρήσεις που παρέχουν αυτόν τον τύπο αναμορφωτή είναι οι εξής: Haldor-Topsoe, Howe-Baker, Hydrochem, KTI, και Foster Wheeler.

Τα μειονεκτήματα των συμβατικών αναμορφωτών ατμού με μεγάλους σωλήνες για τους σταθμούς ανεφοδιασμού υδρογόνου είναι το μεγάλο μέγεθος τους (12 μέτρα σωλήνες που περιέχουν καταλύτη) , και το υψηλό κόστος (που οφείλεται στις δαπανηρές απαιτήσεις υλικών για να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες, υψηλή λειτουργία πίεσης, και στις δαπάνες μηχανικών /εγκατάστασης). Για αυτούς τους λόγους, πιστεύεται γενικά, ότι θα χρειαστούν αναμορφωτές

χαμηλότερου κόστους για αυτόνομη παραγωγή υδρογόνου σε σταθμούς ανεφοδιασμού[15].

β) Σύνθετοι «Τύπου Κυψελών Καυσίμου» Αναμορφωτές Μεθανίου με Ατμό με ομόκεντρες Δακτυλιοειδής Κλίνες Καταλυτών

Σε μικρά μεγέθη, μια πιο οικονομικά αποδοτική προσέγγιση είναι η χρησιμοποίηση ενός αναμορφωτή χαμηλότερης πίεσης και θερμοκρασίας, με χαμηλού κόστους υλικά. Αναμορφωτές μεθανίου με ατμό που κυμαίνονται μεταξύ 2000-120.000 στο scf H₂ /ημέρα έχουν αναπτυχθεί για χρήση με κυψέλες καυσίμου, και έχουν προσαρμοστεί, πρόσφατα, για αυτόνομη παραγωγή υδρογόνου [16]. Σε αυτά τα συστήματα, η πορεία μεταφοράς θερμότητας είναι κυρτή, για να καταστήσει τη συσκευή συμπαγέστερη, και ο αναμορφωτής λειτουργεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία και πίεση (3 atm, 700°C), η οποία ελαττώνει τις απαιτήσεις υλικών. Σύμφωνα με υπολογισμούς για το κόστος της μάζας που παράγεται για μικρούς «τύπους κυψελών καυσίμου», οι αναμορφωτές μεθανίου με ατμό δείχνουν ότι το κόστος κεφαλαίου για εγκαταστάσεις παραγωγής υδρογόνου που κυμαίνονται μεταξύ 0,1 έως 1,0 εκατομμύρια scf/ημέρα θα ήταν \$150-\$180/kW H₂ υποθέτοντας παραγωγή 1000 μονάδων [14]. Το κόστος κεφαλαίου ανά μονάδα υδρογόνου που παράγεται (\$/kW H₂) είναι παρόμοιο για κυψέλες καυσίμου μικρού τύπου αναμορφωτές και συμβατικούς, μεγάλους αναμορφωτές, υποθέτοντας ότι κατασκευάζονται πολλές μικρές μονάδες. Ενεργειακές αποδόσεις μετατροπής 70%-80% είναι εφικτές για αυτές τις μονάδες.

Αν και η τεχνολογία αυτή έχει εμπορευματοποιηθεί πρόσφατα, υπόσχεται μια μείωση στο κόστος κεφαλαίου σε σύγκριση με τους συμβατικούς, μικρής κλίμακας αναμορφωτές.

γ) Αναμορφωτές «Τύπου Πλάκας» μεθανίου με ατμό

Μια άλλη καινοτομία στο σχεδιασμό των αναμορφωτών μεθανίου με ατμό για συστήματα κυψελών καυσίμου είναι οι αναμορφωτές με πλάκες ("plate-type" reformers). Οι αναμορφωτές με πλάκες είναι συμπαγέστεροι από τους συμβατικούς αναμορφωτές, με μεγάλους σωλήνες που περιέχουν το καταλύτη ή δακτυλιοειδείς αναμορφωτές με κλίνες καταλυτών. Οι πλάκες του αναμορφωτή τακτοποιούνται σε μια στήλη. Η μια πλευρά της κάθε πλάκας είναι επιστρωμένη με καταλύτη αναμόρφωσης υδρογονανθράκων με ατμό και εφοδιάζεται με τα αντιδρώντα (μεθάνιο και ατμός). Στην άλλη πλευρά της πλάκας, το αέριο εξάτμισης της ανόδου από την κυψέλη καυσίμου υποβάλλεται υπό καταλυτική καύση, παρέχοντας θερμότητα για να οδηγήσει την ενδοθερμη αντίδραση αναμόρφωσης ατμού. Τα πιθανά πλεονεκτήματα ενός αναμορφωτή με πλάκες είναι το γεγονός ότι είναι πιο συμπαγές, η διάταξή τους είναι τυποποιημένη (χαμηλό κόστος), έχουν καλύτερη μεταφορά θερμότητας (και επομένως έχουν καλύτερη αποδοτικότητα μετατροπής), και έχουν πιο γρήγορα ξεκίνημα (επειδή κάθε πλάκα έχει χαμηλότερη θερμική αδράνεια από μια συμπαγείς κλίνη καταλυτών).

Αναμορφωτές με πλάκες, μεθανίου με ατμό δεν έχουν εμπορευματοποιηθεί για συστήματα κυψελών καυσίμου, αλλά μπορεί να επιτραπεί με μελλοντική μείωση του κόστους κεφαλαίου απλοποιώντας τη διάταξη του συστήματος.

δ) Αναμόρφωση με ατμό με αντιδραστήρα μεμβράνης

Μια άλλη ελπιδοφόρος τεχνολογία είναι ο αντιδραστήρας μεμβράνης, όπου η αναμόρφωση με ατμό, τα στάδια αντίδρασης «μετατόπισης» του υδραερίου και ο καθαρισμός του υδρογόνου πραγματοποιούνται σε έναν ενιαίο αντιδραστήρα. Το μεθάνιο και ο ατμός τροφοδοτούνται σε αντιδραστήρα που περιέχει καταλύτη, υπό πίεση. Σε μια πλευρά του αντιδραστήρα υπάρχει μια μεμβράνη παλλαδίου υψηλής επιλεκτικότητας που είναι επιλεκτικά διαπερατή στο υδρογόνο. Καθώς η αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό προχωρά, το υδρογόνο οδηγείται πέρα από τη μεμβράνη από τη διαφορά πίεσης. Ανάλογα με τη θερμοκρασία, την πίεση και το

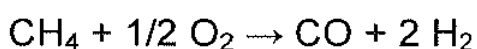
μήκος του αντιδραστήρα, το μεθάνιο μπορεί να μετατραπεί εντελώς, και να παραχθεί πολύ καθαρό υδρογόνο. Το πολύ καθαρό υδρογόνο αφαιρείται καθώς η αντίδραση προχωρά. Αυτό επιτρέπει λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες και υλικά χαμηλότερου κόστους. Ένα πιθανό πλεονέκτημα αυτού του συστήματος είναι η απλοποίηση της διάταξης και η μείωση του κόστους κεφαλαίου, επειδή θα απαιτηθούν λιγότερα δοχεία.

Υπάρχει ένα μεγάλο ποσό βιομηχανικής δραστηριότητας στις τεχνολογίες μεμβρανών για συνθετικά αέρια και παραγωγή υδρογόνου. Ενδιαφέρον από σημαντικές ενεργειακές επιχειρήσεις για την εφαρμογή της τεχνολογίας μεμβρανών στα μεγάλης κλίμακας συνθετικά αέρια και παραγωγή υδρογόνου μπορεί να έχει επίσης σημαντικά εκμεταλλεύσιμα υποπροϊόντα για τη μικρής κλίμακας παραγωγή υδρογόνου. Πρόσφατα έχουν διανεμηθεί πατέντες αναμορφωτών με αντιδραστήρες μεμβρανών σε διάφορες επιχειρήσεις που συμμετέχουν στο σχεδιασμό επεξεργασίας καυσίμου για χρήση σε κυψέλες καυσίμου και μια τεχνολογία σχετική με την χρήση μεμβρανών ανταλλαγής ιόντων στις εταιρίες πετρελαίου, Exxon, BP Amoco, Standard Oil, και σε βιομηχανικές επιχειρήσεις αερίου, Air Products and Praxair.

3.3.2 Μερική Οξείδωση

- Περιγραφή διαδικασίας

Μια άλλη εμπορικά διαθέσιμη μέθοδος για παραγωγή υδρογόνου από υδρογονάνθρακες είναι η μερική οξείδωση. Εδώ, το μεθάνιο (ή κάποιος άλλος τροφοδοτικός υδρογονάνθρακας, όπως το πετρέλαιο) οξειδώνεται για να παραγάγει μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο σύμφωνα με την αντίδραση



$$\Delta h^\circ = -36 \text{ MJ/kmol CH}_4$$

Η αντίδραση είναι εξώθερμη και δεν χρειάζεται απευθείας εναλλαγή θερμότητας. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας δεν απαιτείται καταλύτης. Παρόλα αυτά, η παραγωγή υδρογόνου ανά μόριο του εισερχόμενου μεθανίου (και η απόδοση του συστήματος) μπορούν να ενισχυθούν σημαντικά με χρήση καταλυτών. Μια εγκατάσταση υδρογόνου βασισμένη στη μερική οξειδωση περιλαμβάνει έναν αντιδραστήρα μερικής οξειδωσης, έναν αντιδραστήρα «μετατόπισης» του υδραερίου και εξοπλισμό καθαρισμού του υδρογόνου. Συστήματα μερικής οξειδωσης μεγάλης κλίμακας έχουν χρησιμοποιηθεί εμπορικά για παραγωγή υδρογόνου από υδρογονάνθρακες όπως κατάλοιπα διύλισης πετρελαίου και για εφαρμογές όπως τη διύλιση. Μεγάλα συστήματα έχουν συνήθως εγκαταστάσεις οξυγόνου, επειδή η λειτουργία με καθαρό οξυγόνο, αντί για αέρα, μειώνει το μέγεθος και το κόστος του αντιδραστήρα.

Συστήματα μερικής οξειδωσης μικρής κλίμακας έχουν πρόσφατα διατεθεί στο εμπόριο [35, 36]. Αυτά τα συστήματα έχουν γρήγορο χρόνο απόκρισης, καθιστώντας τα ελκυστικά για να ακολουθούν ποικιλία φορτίων, και μπορούν να χρησιμοποιούν μια ποικιλία καύσιμων, συμπεριλαμβανομένων το μεθάνιο, την αιθανόλη, την μεθανόλη και τη βενζίνη.

Ο αντιδραστήρας μερικής οξειδωσης είναι πιο σύνθετος από έναν αναμορφωτή με ατμό, στον οποίο πρέπει να προστίθεται θερμότητα, έμμεσα μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας. Η απόδοση της μονάδας μερικής οξειδωσης είναι σχετικά υψηλή (70%-80%). Εντούτοις, τα συστήματα μερικής οξειδωσης είναι λιγότερο ενεργειακά αποδοτικά από τα συστήματα αναμόρφωσης με ατμό λόγω υψηλότερων θερμοκρασιών και έχουν πρόβλημα ανάκτησης της θερμότητας. Σε εγκαταστάσεις αναμορφωτή μεθανίου με ατμό, η θερμότητα μπορεί να ανακτηθεί από τα καυσαέρια για να αυξήσει τον ατμό για την αντίδραση, και το 'καθαρισμένο' αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο του καυστήρα του αναμορφωτή για να βοηθήσει στην προμήθεια θερμότητας σε ενδόθερμες αντιδράσεις αναμορφωτών με ατμό. Σε έναν αντιδραστήρα μερικής οξειδωσης, στον οποίο οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες, η ενέργεια του 'καθαρισμένου' αερίου

δεν μπορεί να ανακτηθεί πλήρως. Επειδή είναι πιο σύνθετα και δεν χρειάζονται έμμεση εναλλαγή θερμότητας (όπως στους αναμορφωτές με ατμό), εισηγήθηκε η πρόταση τα συστήματα μερικής οξειδωσης να είναι πιο φθηνά από τους αναμορφωτές με ατμό. Παρόλο που οι αντιδραστήρες μερικής οξειδωσης είναι πιθανό να είναι λιγότερο φθινοί από τους αναμορφωτές με ατμό, η καθοδική πορεία του ρεύματος απομάκρυνσης και τα στάδια καθαρισμού πιθανόν να είναι πιο ακριβά [37].

Ανάπτυξη χαμηλού κόστους στις τεχνολογίες καθαρισμού είναι το κλειδί αν τα συστήματα μερικής οξειδωσης χρησιμοποιηθούν για σταθερή παραγωγή υδρογόνου. Μια άλλη προσέγγιση είναι η χρησιμοποίηση τροφοδοσίας καθαρού οξυγόνου στο σύστημα μερικής οξειδωσης που θα έχει ως συνέπεια υψηλά κόστη κεφαλαίου για μικρής κλίμακας παραγωγή υδρογόνου. Εμπλουτισμός του εισερχόμενου αέρα με οξυγόνο είναι ένας άλλος τρόπος μείωσης, αλλά όχι εξάλειψης, της ποσότητας αζώτου. Τεχνολογίες μεμβρανών όπως η τεχνολογία με χρήση μεμβρανών ανταλλαγής ιόντων να έχουν χαμηλότερο κόστος οξυγόνου για αντιδραστήρες μερικής οξειδωσης [38]. Αυτό ερευνάται από την Air Products για τις μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων [39], και από την Praxair στο πρόγραμμα μεμβρανών ανταλλαγής οξυγόνου [40].

Ανάπτυξη των συστημάτων οξειδωσης

Ένας σημαντικός αριθμός εταιριών συνδέονται με την ανάπτυξη των συστημάτων οξειδωσης:

- Τα μικρά συστήματα οξειδωσης αναπτύχθηκαν για χρήση σε συνδυασμό με τις κυψέλες καυσίμου από τον Arthur D. Little και τις εταιρείες Eryx-Nuvera. Η εταιρεία Nuvera προμήθευσε αναμορφωτές με βενζίνη στις βιομηχανίες αυτοκινήτων.
- Η τεχνολογία καύσης υδρογόνου αναπτύχθηκε με μια ποικιλία συστημάτων παραγωγής υδρογόνου βασιζόμενη στην οξειδωση. Αυτή

περιελάμβανε έναν αναμορφωτή που παρήγαγε H₂. Η τεχνολογία καύσης υδρογόνου εγκατέστησε τους αναμορφωτές φυσικού αερίου για την Sunline Transit. Τέλος, τα Phoenix Gas Systems ανέπτυξαν συστήματα για βιομηχανικές γεννήτριες αερίου υδρογόνου

- Το εθνικό εργαστήριο Argonne ανέπτυξε έναν αναμορφωτή οξείδωσης κατάλληλο για οχήματα.

Πολλές εταιρείες εμπλέκονται στην ανάπτυξη κυψελών καυσίμου 50 KW.

Αυτές περιλαμβάνουν:

- Την κατεργασία καυσίμου από τον Eryx, η οποία επιτεύχθηκε από μια κυψέλη PEM το 1998.
- Την τεχνολογία McDermott που ανέπτυξε μια κατεργασία καυσίμου από μια κυψέλη 50 KW.
- Την τεχνολογία καύσης υδρογόνου που αναπτύχθηκε για μια κυψέλη καυσίμου 50 KW.

3.3.3 Αυτοθερμική Αναμόρφωση

- Περιγραφή διαδικασίας:

Οι αυτοθερμικοί αναμορφωτές συνδυάζουν μερικά από τα καλύτερα χαρακτηριστικά του αναμορφωτή ατμού και των συστημάτων οξείδωσης. Πολλές εταιρείες ανέπτυξαν μικρούς αυτοθερμικούς αναμορφωτές που μετέτρεπαν υγρούς υδρογονάνθρακες σε υδρογόνο με συστήματα κυψελών καυσίμου.

Στην αυτοθερμική αναμόρφωση μια τροφοδοσία υδρογονάνθρακα (μεθάνιο ή υγρό καύσιμο) αντιδρά με ατμό και αέρα ώστε να δώσει ένα πλούσιο αέριο υδρογόνου. Η αναμόρφωση με ατμό και η οξείδωση λαμβάνουν χώρα, για παράδειγμα με μεθάνιο:



Με την σωστή τροφοδοσία καύσιμου, αέρα και ατμού, η αντίδραση της οξειδωσης προμηθεύει την απαιτούμενη ενέργεια. Σε αντίθεση με τον αναμορφωτή ατμού, ο αυτοθερμικός αναμορφωτής δεν απαιτεί εξωτερική θερμότητα από εναλλάκτες θερμότητας. Αυτό κάνει τους αυτοθερμικούς αναμορφωτές πιο απλούς από τους αναμορφωτές ατμού και είναι πιθανό οι αυτοθερμικοί να έχουν χαμηλότερο κόστος. Στους αυτοθερμικούς αναμορφωτές η θερμότητα που παράγεται από τις αντιδράσεις οξειδωσης οδηγεί στις αντιδράσεις αναμόρφωσης με ατμό. Επίσης προσφέρουν υψηλή απόδοση σε σχέση με τα συστήματα οξειδωσης, όπου η περίσσεια θερμότητας δεν ανακτάται εύκολα.

3.3.4 Θερμοκαταλυτική Διάσπαση Μεθανίου

Το μεθάνιο διασπάται σε άνθρακα και υδρογόνο παρουσία καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες (850-1200⁰C), σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίδραση είναι ενδόθερμη και απαιτεί ενέργεια περίπου 10% της τροφοδοσίας φυσικού αερίου. Οι ερευνητές του Solar Energy στην Φλόριδα μελέτησαν την θερμοκαταλυτική διάσπαση του μεθανίου. Η παραπάνω τεχνολογία απέχει απ' την εμπορική χρήση της παραγωγής υδρογόνου. Τα πρόσφατα αποτελέσματα δείχνουν χαμηλή απόδοση της μετατροπής και οπτανθρακοποίηση (ο άνθρακας ρυπαίνεται από τον καταλύτη). Η καταλυτική διάσπαση άλλων υδρογονανθράκων ανακαλύφθηκε από τους ερευνητές Gerhard-Mercator στην Γερμανία.

3.3.5 Πρωτότυπες Τεχνολογίες Αναμόρφωσης

1. Αναμόρφωση με προσθήκη διαλυτικού

Πρόσφατα πολλοί επιστήμονες επεσήμαναν την πιθανότητα αναμόρφωσης ατμού με μεθάνιο με προσθήκη διαλυτικού[45]. Εδώ ένα απορροφητικό μέσο (όπως το οξειδίο του ασβεστίου) ανακατεύεται με τον καταλύτη αναμόρφωσης με ατμό, αφαιρώντας το CO₂ και το CO καθώς η αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό λαμβάνει χώρα. Τα αποτελέσματα αυτής δίδουν ένα υψηλότερο κλάσμα υδρογόνου απ' ότι στην καταλυτική αναμόρφωση με ατμό. Μια ενδεικτική σύσταση αποτελείται από 90% H₂, 10% CH₄, 0.5% CO₂ και <50ppm CO. Αυτό μειώνει την ανάγκη για καθαρισμό, που μπορεί να είναι ακριβή διαδικασία. Όταν το CO₂ αφαιρείται από το διαλυτικό, η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε χαμηλή θερμοκρασία (400-500° C) και πίεση, μειώνοντας τις απώλειες θερμότητας και το κόστος. Τα συστήματα με προσθήκη διαλυτικού είναι σε στάδιο παρουσίασης και υπόσχονται χαμηλό κόστος.

2. Αναμόρφωση με μεταφορά ατόμου με μεμβράνη

Τα Air Products σε συνεργασία με την USDOE ανέπτυξαν μια τεχνολογία κεραμικής μεμβράνης για την παραγωγή H₂. Το επταετές \$86 εκατομμυρίων πρόγραμμα ξεκίνησε το 1997. Οι μεμβράνες είναι μη πορώδη πολυσύνθετα μεταλλικά οξειδία που λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία (>700° C) και έχουν υψηλή ροή οξυγόνου και εκλεκτικότητα. Αυτές είναι γνωστές ως μεμβράνες μεταφοράς ιόντων (ITM). Το οξυγόνο μπορεί να διαχωριστεί από τον αέρα σε πίεση περιβάλλοντος ή σε μέτρια πίεση (1-5 psig) και αντιδρά στην άλλη επιφάνεια με μεθάνιο και ατμό σε υψηλή πίεση (100-500 psig) ώστε να παραχθεί H₂ και CO. Έπειτα μπορεί να επεξεργαστεί για να δώσει υδρογόνο ή υγρά καύσιμα.

3. Αναμόρφωση πλάσματος

Η τεχνολογία θερμικού πλάσματος χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδρογόνου και αέριου υδρογόνου από το μεθάνιο και μια ποικιλία υγρών καυσίμων. Χαρακτηρίζεται από θερμοκρασίες 3000-10000⁰C και χρησιμοποιείται

στην επιτάχυνση των κινητικών αντιδράσεων αναμόρφωσης χωρίς καταλύτη. Το πλάσμα δημιουργείται από ένα ηλεκτρικό τόξο. Το αντιδρών (μεθάνιο με ατμό ή ντίζελ με αέρα και νερό) εισέρχεται στον αντιδραστήρα και παράγονται υδρογονάνθρακες και H_2 .

Ερευνητές στο MIT [46] ανέπτυξαν συστήματα αναμόρφωσης πλάσματος. Το πλάσμα δημιουργείται από ένα ηλεκτρικό τόξο σ'έναν ειδικό χώρο. Ορισμένα πειράματα συνέδεσαν με την αναμόρφωση, την οξειδωση με ντίζελ. Η αναμόρφωση ατμού με μεθάνιο είχε ήδη μελετηθεί. Η καλύτερη αναμόρφωση με ατμό έδειξε 95% απόδοση του μεθανίου και χρήση ενέργειας $14MJ/kg H_2$. Οι ερευνητές του εθνικού εργαστηρίου ενέργειας και περιβάλλοντος στο Idaho μελετούν την αναμόρφωση πλάσματος.

4. Αναμορφωτής με μικροκανάλια

Οι ερευνητές του εθνικού εργαστηρίου στο Pacific Northwest ανακάλυψαν έναν αναμορφωτή ατμού με βενζίνη με μικροκανάλια. Ο σκοπός αυτού είναι να μειωθεί το μέγεθος των αναμορφωτών [47].

3.4 Εναλλάκτες θερμότητας

Σε πολλές πρακτικές εφαρμογές (π.χ συστήματα θέρμανσης, ψύξης και κλιματισμού, σε κύκλους παραγωγής ισχύος και σε ποικίλες θερμικές διεργασίες) απαιτείται η μεταφορά ενέργειας υπό μορφή θερμότητας μεταξύ δύο ρευστών. Η μεταφορά αυτή λαμβάνει χώρα σε συσκευές που καλούνται εναλλάκτες θερμότητας [48].

Σε γενικές γραμμές, εναλλάκτες θερμότητας μπορούν να ταξινομηθούν με βάση την μορφή της ροής των ρευστών και τις κατασκευαστικές ιδιαιτερότητες. Στην απλούστερη περίπτωση έχουμε παράλληλη ροή των δύο ρευστών, π.χ. σε έναν εναλλάκτη διπλού σωλήνα, όπου με βάση την διεύθυνση της ροής μπορεί να

γίνει διάκριση σε ομοροή και αντιροή. Εναλλακτικά, μπορούμε να έχουμε σταυρωτή ροή, π.χ. σε εναλλάκτες δέσμης σωλήνων, όπου κατασκευαστικά μπορεί να επιδιωχθεί ή να αποφευχθεί η ανάμειξη του ρευστού που ρέει γύρω από τους σωλήνες εγκάρσια στην διεύθυνση της ροής. Επίσης υπάρχουν πολλοί τύποι εναλλακτών όπου έχουμε συνδυασμό παράλληλης και σταυρωτής ροής. Τέλος, ιδιαίτερη σημασία έχουν οι λεγόμενοι συμπαγείς εναλλάκτες, στους οποίους με τη βοήθεια των πτερυγίων επιτυγχάνονται υψηλοί συντελεστές θερμοπερατότητας.

Εναλλάκτες θερμότητας στη βιοχημική διαδικασία

Ο κύριος σκοπός ενός εναλλάκτη θερμότητας σε μια βίο-επεξεργασία είναι η αποστείρωση.

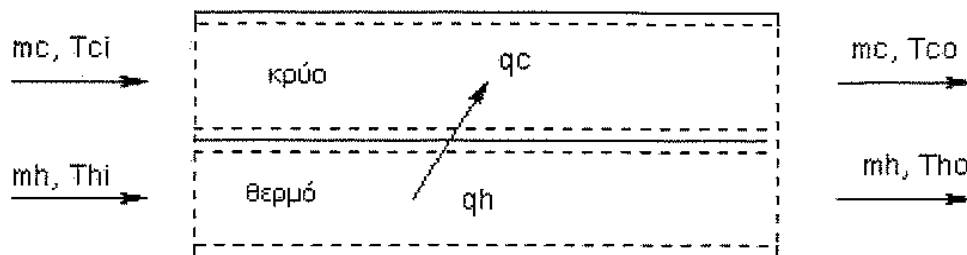
Υπάρχουν και άλλοι τρόποι να απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητοι οργανισμοί (μολυσματικοί παράγοντες), όπως η χρησιμοποίηση χημικών ουσιών και η διήθηση. Εντούτοις, η χρησιμοποίηση θερμικής ενέργειας φαίνεται να είναι ο καλύτερος τρόπος για να αποστειρωθεί η τροφοδοσία πριν εισαχθεί στον αντιδραστήρα[56].

Λειτουργία ενός εναλλάκτη θερμότητας

Ένας εναλλάκτης θερμότητας βασίζεται στο γεγονός ότι η μεταφορά θερμότητας εμφανίζεται όταν υπάρχει μια διαφορά στη θερμοκρασία.

Σε έναν εναλλάκτη θερμότητας, υπάρχει ένα κρύο ρεύμα και ένα ζεστό ρεύμα. Τα δύο ρεύματα χωρίζονται από έναν λεπτό, στερεό τοίχο. Ο τοίχος πρέπει να είναι λεπτός και αγώγιμος για να λάβει χώρα ανταλλαγή θερμότητας. Ακόμα ο τοίχος πρέπει να είναι αρκετά ισχυρός για να αντιστέκεται σε οποιαδήποτε πίεση από το ρευστό. Ο χαλκός φαίνεται να είναι μια καλή επιλογή για την κατασκευή.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα απλό διάγραμμα ροής που επιδεικνύει πώς μεταφέρεται η θερμότητα σε έναν εναλλάκτη θερμότητας[57].



Σχήμα 11: Διάγραμμα ροής σε έναν εναλλάκτη θερμότητας

Από τι εξαρτάται η απόδοση ενός εναλλάκτη θερμότητας

Η μεγιστοποίηση της απόδοσης ενός εναλλάκτη θερμότητας επιφέρει εξοικονόμηση χρημάτων, ειδικά εάν η διαδικασία χιτίζεται για ένα μακροπρόθεσμο πρόγραμμα. Μερικοί τρόποι για να βελτιωθεί η απόδοση ενός εναλλάκτη θερμότητας φαίνονται παρακάτω:

- η επιφάνεια μεταφοράς θερμότητας
- η ταχύτητα ροής του ρευστού
- η θερμοκρασιακή κλίση

Αυτοί οι προτεινόμενοι τρόποι βελτιώσεων είναι βασισμένοι στην εξίσωση του ρυθμού μεταφοράς θερμότητας ενός εναλλάκτη θερμότητας, ο οποίος είναι:

$$Q=U \cdot A \cdot dT_{lm}$$

Όπου:

Q = Ρυθμός μεταφοράς θερμότητας μεταξύ των ρευστών

U = Γενικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας

A = Επιφάνεια μεταφοράς θερμότητας

dT_{lm} = Μέσος λογάριθμος της θερμοκρασιακής διαφοράς του συστήματος

Επιφάνεια μεταφοράς θερμότητας

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εξίσωση, η επιφάνεια μεταφοράς θερμότητας (ή επιφάνεια επαφής) είναι άμεσα ανάλογη προς το ρυθμό μεταφοράς θερμότητας. Εάν η επιφάνεια μεταφοράς θερμότητας αυξηθεί, ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας αυξάνεται επίσης.

Ένας τρόπος για να αυξηθεί η επιφάνεια μεταφοράς θερμότητας είναι να προστεθούν πτερύγια στην επιφάνεια. Η προσθήκη πτερυγίων στην επιφάνεια μεταφοράς θερμότητας είναι φθηνή διαδικασία αλλά τα πτερύγια αυξάνουν επίσης το λέρωμα των σωλήνων, ειδικά στη βίο-επεξεργασία.

Ρυθμός μεταφοράς του ρευστού

Η σημασία της ροής του ρευστού σε έναν εναλλάκτη θερμότητας είναι ότι αλλάζει το γενικό συντελεστή μεταφοράς θερμότητας, U .

Αν η ταχύτητα ροής αυξηθεί μπορεί να δώσει αποτελεσματικότερη μεταφορά θερμότητας, μπορεί όμως να μην είναι και τόσο καλή ιδέα σε κάποιες βίο-επεξεργασίες. Η υψηλή ταχύτητα δημιουργεί υψηλή πίεση στη ροή.

Θερμοκρασιακή κλίση

Η θερμοκρασιακή κλίση παίζει σημαντικό ρόλο στη μεταφορά θερμότητας. Είναι η κατευθυντήρια δύναμη για τη μεταφορά θερμότητας. Εάν μπορούμε να εισαγάγουμε τα ρευστά με τη μεγαλύτερη διαφορά θερμοκρασίας στον εναλλάκτη θερμότητας, ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας (Q) θα είναι μεγαλύτερος.

Ποιά είναι τα κυριότερα προβλήματα ενός εναλλάκτη θερμότητας σε μια βίο-επεξεργασία

- Λέρωμα στους σωλήνες

Το λέρωμα είναι πάντα ένα σημαντικό πρόβλημα στη μεταφορά μάζας ή θερμότητας. Τα υλικά συγκεντρώνονται στην επιφάνεια μεταφοράς και μειώνουν

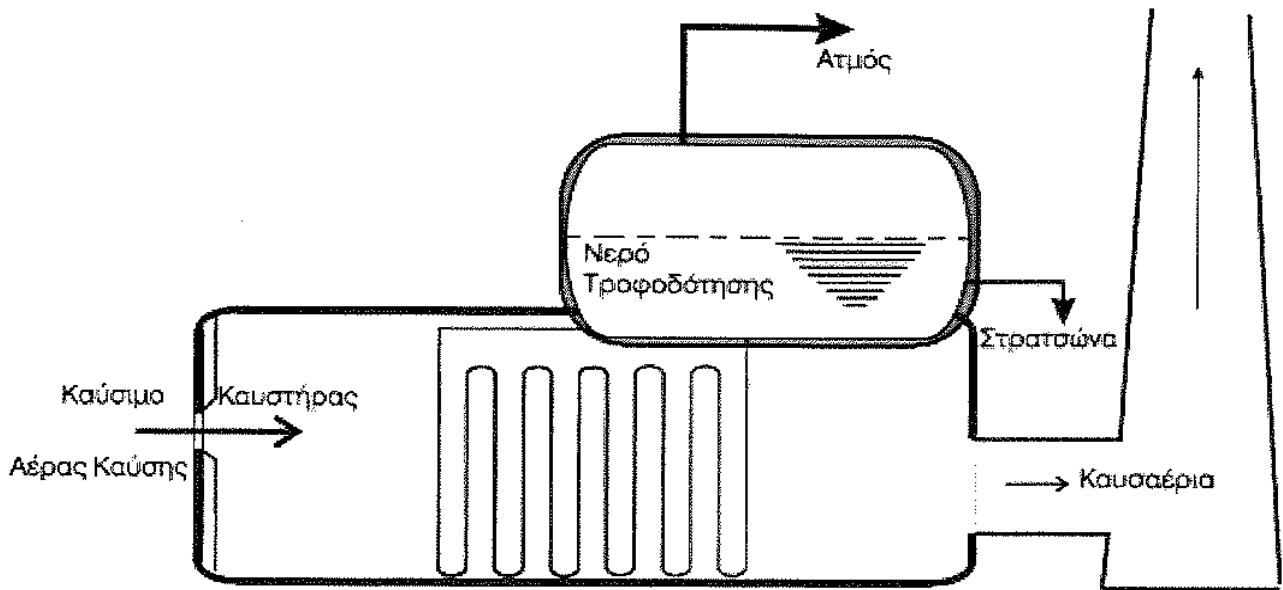
τη ροή. Στη βίο-επεξεργασία, το πρόβλημα είναι προφανέστερο. Πολλά βιολογικά υλικά (όπως οι πρωτεΐνες και βακτηρίδια) μπορούν εύκολα να κολλήσουν στον τοίχο και να προκαλέσουν λέρωμα. Ο καθαρισμός των σωλήνων μπορεί να είναι ένα δύσκολο έργο. Υπάρχουν επιχειρήσεις που ειδικεύονται στον καθαρισμό των σωλήνων.

3.5 Καυστήρες- Λέβητες

A. Λέβητες

Οι λέβητες χρησιμοποιούνται ευρέως στις βιομηχανίες, στις μικρομεσαίες επιχειρήσεις καθώς και στο τριτογενή τομέα για την παραγωγή ατμού ή ζεστού νερού. Η λειτουργία των λεβήτων απαιτεί σημαντικές καταναλώσεις καυσίμων για την παραγωγή θερμικής ενέργειας υπό μορφή ατμού ή ζεστού νερού. Αυτό σημαίνει ότι η λειτουργία τους με υψηλό βαθμό απόδοσης είναι σημαντική παράμετρος για την εξοικονόμηση ενέργειας. Υπάρχουν δύο βασικά είδη λεβήτων: οι υδραυλωτοί και αεριαυλωτοί. Στους υδραυλωτούς το νερό κυκλοφορεί μέσα στους αυλούς και τα καυσαέρια περνούν εξωτερικά, ενώ στους αεριαυλωτούς τα καυσαέρια κινούνται μέσα στους αυλούς που βρίσκονται μέσα σε νερό [49].

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα βασικά στοιχεία ενός λέβητα. Το καύσιμο (με την απαιτούμενη ποσότητα αέρα) καίγεται και αποδίδει την θερμότητα του. Τα παραγόμενα από την καύση θερμά αέρια θερμαίνουν το νερό τροφοδοσίας που μετατρέπεται σε ατμό (ή θερμό νερό). Οι απώλειες από την στρατσώνα, είναι αναγκαία για την επίτευξη ικανοποιητικής απόδοσης του λέβητα για μεγάλο χρονικό διάστημα.



Σχήμα 12. Βασική λειτουργία λέβητα.

Προσδιορισμός απόδοσης λέβητα

Για να προσδιορισθεί ο συντελεστής απόδοσης ενός λέβητα, χρησιμοποιείται μία από τις παρακάτω μεθόδους:

α) Άμεση Μέθοδος:

Η μέθοδος αυτή προσδιορίζει τον συντελεστή απόδοσης με βάση την διαθέσιμη - αξιοποιήσιμη ενέργεια (θερμότητα) προς την προσφερόμενη. Προσδιορίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\text{Απόδοση λέβητα} = \frac{\text{Αποδιδόμενη Θερμότητα Λέβητα}}{\text{Προσφερόμενη Θερμότητα Καυσίμου}} \times 100$$

ή

$$\text{Απόδοση λέβητα} = \frac{\text{Προσφερόμενη θερμότητα στο νερό Παροχής}}{\text{Προσφερόμενη θερμότητα στον λέβητα}} \times 100$$

β) Έμμεση Μέθοδος:

Η έμμεση μέθοδος προσδιορισμού της απόδοσης των λέβητων γίνεται μέσω της ανάλυσης των καυσαερίων και προσδιορίζεται από την περιεκτικότητα των καυσαερίων σε CO₂.

Δυνατότητες Εξοικονόμησης Ενέργειας σε λέβητες

Τα πεδία εξοικονόμησης εντοπίζονται σε:

1. Ορθολογική διαχείριση σε λέβητες.
2. Επεμβάσεις εξοικονόμησης ενέργειας μικρού κόστους.
3. Επεμβάσεις εξοικονόμησης ενέργειας μεγάλης έκτασης.

Ορθολογική διαχείριση ενέργειας σε λέβητες:

Στα πλαίσια της ορθολογικής διαχείρισης ενέργειας ενός λέβητα θα πρέπει να δοθεί προσοχή στα παρακάτω:

- Διαδικασίες για την προετοιμασία του νερού.
- Διατήρηση των διαλυμένων στο νερό στερεών στο μικρότερο χαμηλό επίπεδο.
- Διατήρηση της χαμηλότερης αποδεκτής πίεσης λειτουργίας στο σύστημα, ανάλογα με τις ανάγκες.
- Κατάλληλη προετοιμασία του καυσίμου για την μέγιστη δυνατή απόδοση.
- Περιορισμός μεγάλων διακυμάνσεων του φορτίου.
- Συχνός έλεγχος της αποδοτικότητας του λέβητα.
- Συστηματικός έλεγχος των πραγματικών μεγεθών λειτουργίας σε σύγκριση με τα ιδανικά.
- Περιοδικός έλεγχος της περίσσειας αέρα του καυστήρα.

Επεμβάσεις εξοικονόμησης ενέργειας μικρού κόστους σε λέβητες:

Στα πλαίσια αυτών των επεμβάσεων, επιδιώκεται:

- Βελτίωση και επέκταση του εξοπλισμού ελέγχου.
- Εγκατάσταση και βελτίωση της θερμικής μόνωσης.
- Ανάκτηση θερμότητας από την στρατσώνα.
- Επανατοποθέτηση της εισόδου του αέρα καύσης.
- Περιορισμός της άσκοπης περίσσειας αέρα.

B. Κλίβανοι- Φούρνοι

Οι φούρνοι και οι κλίβανοι βρίσκουν κυρίως εφαρμογές στη βιομηχανία σε:

- Θέρμανση μετάλλων
- Τήξη μετάλλων
- Έψηση τούβλων
- Έψηση κεραμικών
- Αφύγρανση ξύλου
- Ξήρανση βαφής
- Παραγωγή ασβεστού

Τα πιθανά καύσιμα μπορεί να είναι:

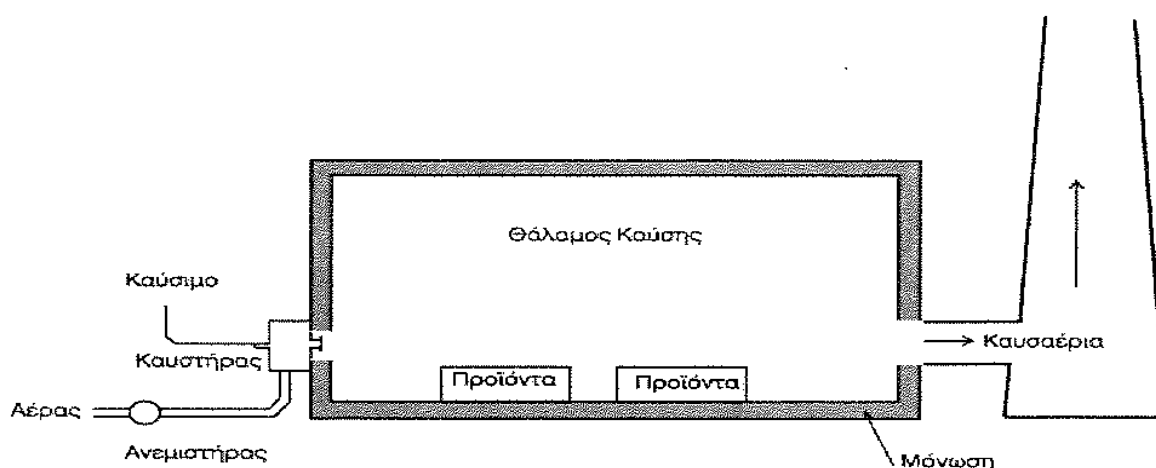
- Μαζούτ
- Φυσικό αέριο
- Κώκ

ενώ το προϊόν μπορεί να θερμαίνεται άμεσα με μετάδοση θερμότητας, μέσω αγωγής, μεταφοράς, ακτινοβολίας ή και με συνδυασμό αυτών.

Μετάδοση θερμότητας με αγωγή παρουσιάζεται μόνο σε φούρνους όπου το προϊόν χωρίζεται από την φλόγα με μια επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας.

Μετάδοση θερμότητας με συναγωγή παρουσιάζεται στα όρια μεταξύ τοιχώματος και ρευστού. Αυτός ο τρόπος μετάδοσης είναι πολύ σημαντικός για φούρνους που λειτουργούν κάτω από 6000°C .

Η μετάδοση θερμότητας με ακτινοβολία είναι σημαντική σε φούρνους που λειτουργούν πάνω από 6000°C . Σε ηλεκτρικό φούρνο για παράδειγμα, τα τοιχώματα τα οποία θερμαίνονται από ηλεκτρόδια εκπέμπουν ακτινοβολία στο περιεχόμενο του φούρνου.



Σχήμα 13. Σχηματική απεικόνιση φούρνου (με φυσικό ελκυσμό)

Δυνατότητες Εξοικονόμησης σε κλιβάνους και φούρνους

Τα πεδία εξοικονόμησης εντοπίζονται για κλιβάνους και φούρνους σε:

1. Ορθολογική διαχείριση ενέργειας.
2. Επεμβάσεις εξοικονόμησης ενέργειας μικρού κόστους
3. Επεμβάσεις εξοικονόμησης ενέργειας μεγάλης έκτασης.

Ορθολογική διαχείριση σε κλιβάνους και φούρνους

Στα πλαίσια της ορθολογικής διαχείρισης θα πρέπει να δοθεί έμφαση στα παρακάτω σημεία:

- Ρυθμίσεις λειτουργίας στον καυστήρα
- Έλεγχος της περισσειας αέρα μέσω ανάλυσης καυσαερίων
- Διατήρηση των επιφανειών των εναλλακτών θερμότητας καθαρών
- Επισκευή ή τοποθέτηση μόνωσης
- Επισκευή ή επανεγκατάσταση θυρών και καλυμμάτων
- Έλεγχος της πίεσης του φούρνου περιοδικά
- Συστηματικός προγραμματισμός της παραγωγής

Στη συνέχεια θα εξετάσουμε την επίδραση μιας τέτοιας επέμβασης όπως, επανατοποθέτηση της εισόδου του αέρα καύσης, υπολογίζοντας τα αναμενόμενα οφέλη.

Επεμβάσεις μικρού κόστους σε κλιβάνους και φούρνους

Στα πλαίσια αυτών των επεμβάσεων, είναι απαραίτητη η περιοδική ή ακόμη και συνεχής παρακολούθηση βασικών παραμέτρων λειτουργίας της μονάδας, όπως μετρήσεις θερμοκρασίας, ανάλυση καυσαερίων, μέτρηση περισσειας αέρα κ.λ.π.

Περιοδικά μία εκτίμηση της απόδοσης της καύσης, με την μέθοδο του έμμεσου προσδιορισμού, θα συμπλήρωνε την παραπάνω εικόνα. Συνοψίζοντας έχουμε:

- Συντήρηση ανοιγμάτων θυρών και καλυμμάτων
- Εγκατάσταση οργάνων παρακολούθησης της καύσης
- Ανάκτηση θερμότητας από την πιθανή εγκατάσταση ψύξης
- Επανατοποθέτηση της εισόδου του αέρα καύσης

Επεμβάσεις μεγάλης έκτασης σε κλιβάνους και φούρνους

Αναφερόμενοι σε ριζικές επεμβάσεις, ειδικά σε φούρνους ή κλιβάνους, θα μπορούσαμε να αντιληφθούμε επεμβάσεις όπως την εγκατάσταση εναλλάκτη θερμότητας για προθέρμανση του αέρα καύσης και την εγκατάσταση θερμικής

μόνωσης σε φούρνο. Το είδος της μόνωσης του φούρνου, καθώς και η κατάσταση στην οποία βρίσκεται η τελευταία, παίζουν μεγάλο ρόλο στον περιορισμό άσκοπων απωλειών, από ακτινοβολίες [49].

3.6 Κυψέλες καυσίμου

Η κυψέλη καυσίμου είναι μια μπαταρία στην οποία μερικά από τα αντιδρώντα ρέουν συνεχώς προς τα μέσα και έξω από το στοιχείο. Για δεδομένο μέγεθος, ένα συμβατικό αντιστρεπτό στοιχείο ή μπαταρία θα αποδίδει μια δεδομένη ποσότητα ηλεκτρισμού ανάμεσα στις φορτίσεις, αλλά η κυψέλη καυσίμου μόνο παράγει ηλεκτρισμό ενώ τα ενεργά αντιδρώντα διαρρέουν το στοιχείο. Μια κυψέλη καυσίμου μπορεί να είναι τμήμα μιας θερμικής μηχανής, στην οποία παράγεται ηλεκτρική ενέργεια αμέσως από τη χημική ενέργεια [50].

Οι κυψέλες καυσίμου έχουν το πλεονέκτημα ότι αν χρησιμοποιηθούν για επιτόπου παραγωγή ενέργειας, οι δηλητηριώδες εκπομπές θα είναι πολύ μικρές, οι αποδόσεις μεγαλύτερες και η λειτουργία πιο αθόρυβη.

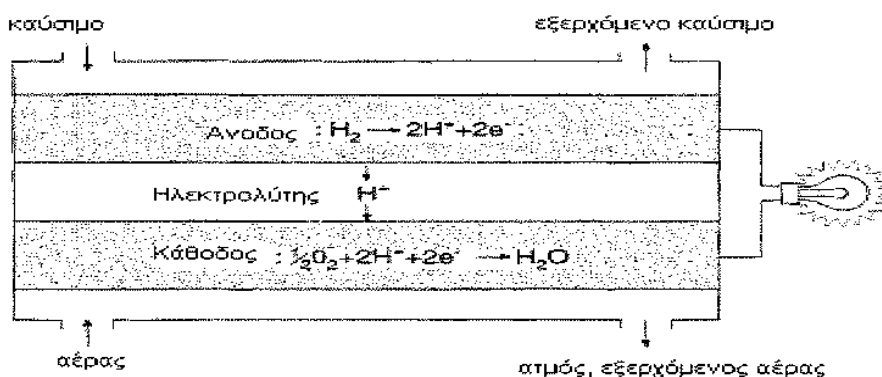
Οι κυψέλες καυσίμου θα κάνουν μια πολύτιμη προσφορά σε μελλοντικά εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Θα βελτιώσουν την ελαστικότητα και θα αυξήσουν τις επιλογές για πολλές εφαρμογές όπως τη κατανομή ενέργειας, το προωθητικό σύστημα των αυτοκινήτων και των φορητών μηχανημάτων. Η κυριότερη ιδιότητα τους είναι η υψηλή αποδοτικότητα τους σε σχέση με άλλες διατάξεις μετατροπής ενέργειας.

3.6.1 Βασική Δομή Μιας Κυψέλης Καυσίμου

Τα κελιά καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια μιας αντίδρασης απ' ευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια. Το κελί περιλαμβάνει δύο ηλεκτρόδια- τα οποία ονομάζονται άνοδος και κάθοδος- που χωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη και που ενώνονται με ένα εξωτερικό ηλεκτρικό

κύκλωμα. Τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι διαπερατά σε αέρια και υγρά, επομένως πρέπει να έχουν πορώδες δομή.

Η κάθοδος τροφοδοτείται συνεχώς με οξειδωτικό (π.χ αέρα) ενώ η άνοδος με το καύσιμο. Το αποτέλεσμα είναι η ολοκλήρωση μιας χημικής αντίδρασης, αποτελούμενης σε δύο επιμέρους ηλεκτροχημικές αντιδράσεις με επακόλουθο την συνεχή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

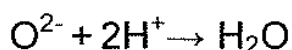


Σχήμα 14: Διάταξη κυψέλης καυσίμου



Το υδρογόνο έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη στην άνοδο και διασπάται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τα πρωτόνια προσκολλούνται στην επιφάνεια του καταλύτη ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσα στο κύκλωμα. Αυτή η ροή των ηλεκτρονίων δημιουργεί ηλεκτρικό ρεύμα. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια φτάνουν στην κάθοδο όπου συνδυάζονται με μόρια οξυγόνου, δημιουργώντας ατομικά ιόντα οξυγόνου O^{2-} τα οποία προσκολλούνται στην κάθοδο. Έπειτα τα ιόντα του οξυγόνου κινούνται μέσα στον στερεό ηλεκτρολύτη φτάνοντας στην άνοδο.

Τα ιόντα του οξυγόνου ανασυνδυάζονται με πρωτόνια για να σχηματίσουν νερό.



Το προϊόν αυτής της αντίδρασης είναι το νερό, το οποίο σχηματίζεται στη κάθοδο της κυψέλης καυσίμου με μεμβράνες που άγουν πρωτόνια.

3.6.2 Τύποι κυψέλων καυσίμου

Καθοριστικοί παράγοντες για την ταξινόμηση των κελιών καυσίμου είναι κυρίως η θερμοκρασία λειτουργίας τους και ο τύπος του ηλεκτρολύτη που αυτά χρησιμοποιούν. Ο λόγος είναι ότι αυτοί οι δύο παράγοντες καθορίζουν κατά ένα μεγάλο ποσοστό τόσο την καταλληλότητα ενός κελιού για μια συγκεκριμένη εφαρμογή, όσο και το κόστος κατασκευής του, στο οποίο ο ηλεκτρολύτης συνεισφέρει σημαντικά. Δεν ενδείκνυται για παράδειγμα η χρήση ενός κελιού καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας (της τάξης των 700-1000⁰C) για την αυτοκίνηση [51].

Οι κυψέλες καυσίμου είναι συσκευές στις οποίες μπορεί να ρυθμιστεί αυτόματα και με πολύ απλό τρόπο το ποσοστό χημικής ενέργειας που θα μετατρέπεται σε ηλεκτρική ή σε θερμότητα. Ακόμη και όταν αυτά λειτουργούν με υψηλές αποδόσεις σε ηλεκτρισμό (50-70%) παράγουν ένα σημαντικό ποσό ενέργειας υπό μορφή θερμότητας που οφείλεται σε θερμότητα Joule προερχόμενη από την εσωτερική αντίσταση του κελιού. Αυτή η θερμική ενέργεια δεν είναι 'χαμένη' υπόθεση. Είναι αυτή που θα διατηρήσει το κελί στην απαιτούμενη υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, αλλά και αυτή που θα αποδώσει την απαιτούμενη ενέργεια στην επιτέλεση της αντίδρασης αναμόρφωσης του υδρογονάνθρακα, που είναι ως γνωστό μια ενδόθερμη αντίδραση, εάν φυσικά αναφερόμαστε στην διεργασία εσωτερικής αναμόρφωσης.

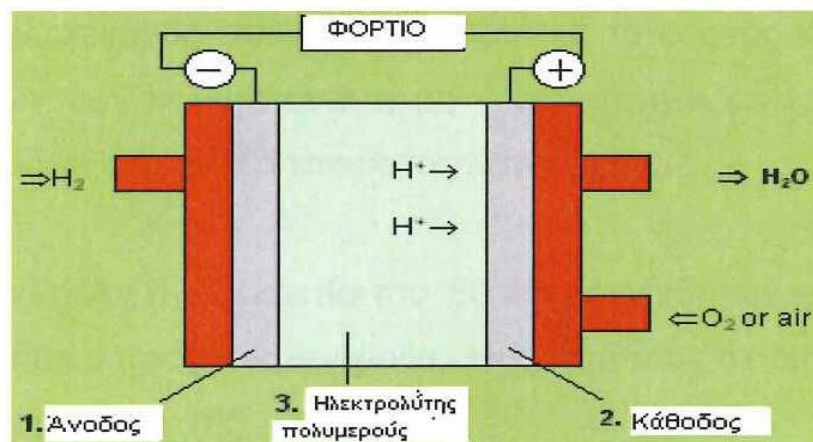
Υπάρχουν δύο είδη κυψέλων καυσίμου, αυτές που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες – οι οποίες έχουν το πλεονέκτημα της γενικά εύκολης διακοπής και επανεκκίνησης της λειτουργίας τους (π.χ για εφαρμογές στα αυτοκίνητα)- και αυτές που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες – οι οποίες έχουν αυξημένες

απαιτήσεις θερμικής αντοχής των υλικών του κελιού και γι' αυτό προτιμούνται στις περιπτώσεις μόνιμης και μακρόχρονης λειτουργίας.

Χαμηλής θερμοκρασίας είναι: τα αλκαλικά κελιά καυσίμου (Alkaline fuel cells, AFC), τα κελιά καυσίμου μεμβράνης πολυμερούς (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC), τα κελιά καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC) και τα κελιά καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC). Τα υψηλής θερμοκρασίας κελιά καυσίμου λειτουργούν σε θερμοκρασίες περίπου 600-1000⁰C και έχουν αναπτυχθεί δύο διαφορετικοί τύποι: τα κελιά καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten carbonate Fuel Cells, MCFC) και τα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs).

3.6.2.1 Κυψέλες Καυσίμου Μεμβράνης Πολυμερούς (PEMFC)

Αυτά τα κελιά χρησιμοποιούν ως στερεό ηλεκτρολύτη μια πολυμερή μεμβράνη που είναι αγωγός ιόντων πρωτονίων (H^+). Συχνά η μεμβράνη αυτή αναφέρεται



Σχήμα 15. Λειτουργία κυψέλης καυσίμου PEM

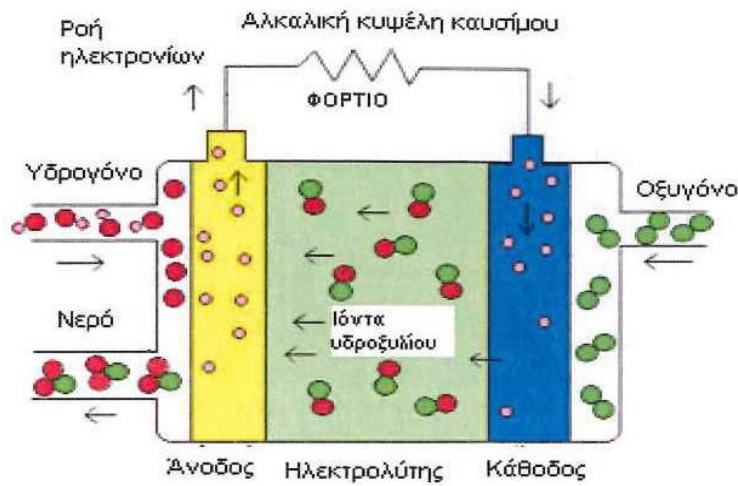
ως ηλεκτρολύτης στερεού πολυμερούς. Η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας αυτού του κελιού και η απουσία άλλων υγρών, ελαχιστοποιούν τα προβλήματα διάβρωσης των υλικών. Τα πρώτα πολυμερή που αποτέλεσαν τον ηλεκτρολύτη σε αυτά τα κελιά ήταν διασταυρωμένα πολυστυρενικά διβινυλοβενζοϊκά σουλφονικά οξέα. Κατασκευάστηκαν από την General Electric και

χρησιμοποιήθηκαν αποτελεσματικά στο διαστημικό πρόγραμμα Gemini. Τα κελιά αυτά βρίσκονται στο στάδιο της επίδειξης / εμπορευματοποίησης. Ζητήματα κλειδιά στην υπόθεση των κελιών αυτών είναι το κόστος της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων – καταλυτών, η ευπάθεια από μικροποσότητες CO και CO₂ που αναπόφευκτα θα περιέχονται στο καύσιμο H₂ που προέρχεται από αναμόρφωση υδρογονανθράκων και τέλος η διαχείριση του νερού και της θερμότητας. Το μεγαλύτερο κόστος των PEM έγκειται στα υλικά κατασκευής: πολυμερή μεμβράνη, ευγενή μέταλλα ηλεκτροδίων κλπ. Ως εκ τούτου αποτελεί στόχο η κατά το δυνατό ελάττωση της ποσότητας αυτών των υλικών στο κελί κατά τη κατασκευή. Η δεύτερη επέμβαση για τη μείωση του κόστους είναι φυσικά η βελτιστοποίηση λειτουργίας / απόδοσης [51].

3.6.2.2 Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου (AFC)

Ο ηλεκτρολύτης στο αλκαλικό κελί καυσίμου είναι πυκνό κρυσταλλικό κάλιο. Τα AFCs χρησιμοποιούν ως καύσιμο το H₂ και ως οξειδωτικό το O₂ κάτω από υψηλή πίεση. Έχουν την δυνατότητα χρήσης μη-ευγενών μετάλλων ως ηλεκτροκαταλυτών, γεγονός που ρίχνει σημαντικά το κόστος κατασκευής. Ένα μειονέκτημα αυτών των κελιών είναι η μη – δυνατότητα απόρριψης του CO₂, γεγονός που ανεβάζει σημαντικά το κόστος λειτουργίας.

Τα AFCs αναπτύχθηκαν την δεκαετία του '60 και επιλέχθηκαν τελικώς έναντι των PEM για το διαστημικό πρόγραμμα Apollo. Η χρήση τους σε διαστημικές πτήσεις αποδείχθηκε πλήρως επιτυχής.



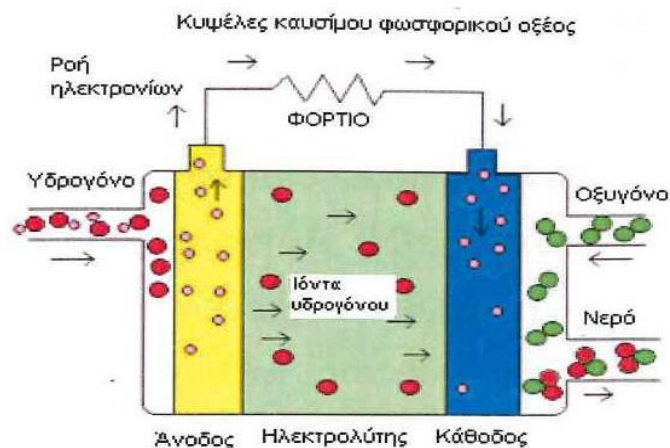
Σχήμα 16. Λειτουργία κυψέλης καυσίμου AFC

Από την Pratt και Whitney Aircraft αναπτύχθηκε ένα αλκαλικό κελί που λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες, 80°C , για χρήση σε διαστημικά λεωφορεία. Πάνω από 100 διαστημικές αποστολές υποστηρίχθηκαν από αυτά τα κελιά. Χρησιμοποιείται ευρέως σ' αυτόν τον ειδικευμένο τομέα εξαιτίας της υψηλής ειδικής πυκνότητας ισχύος και ενέργειας, η οποία επιτυγχάνεται από αυτά.

Παρ' όλα αυτά, επειδή οι αλκαλικού τύπου κυψέλες είναι ευαίσθητες σε περίπτωση «μόλυνσης» άνθρακα, απαιτούν καθαρό υδρογόνο και οξυγόνο ως καύσιμα (απαραίτητη απομάκρυνση μονοξειδίου του άνθρακα, η οποία είναι δαπανηρή διαδικασία) και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται κυρίως σε διαστημικές αποστολές, ενώ οι επίγειες εφαρμογές τους είναι περιορισμένες [51].

3.6.2.3 Κυψέλες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέους (PAFC)

Πυκνό φωσφορικό οξύ αποτελεί τον ηλεκτρολύτη στα κελιά αυτού του τύπου, και η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι μεταξύ $150 - 200^{\circ}\text{C}$. Στα πιο σύγχρονα σχέδια τα ηλεκτρόδια είναι ενσωματωμένα σε Teflon. Τα ηλεκτρόδια – καταλύτες είναι λευκόχρυσος και κράματα λευκόχρυσου υποστηριγμένα σε κατάλληλα επεξεργασμένο άνθρακα.



Σχήμα 17. Λειτουργία της κυψέλης καυσίμου PAFC

Στα μειονεκτήματα αυτού του τύπου κυψελών επισημαίνονται το μεγάλο μέγεθος και βάρος της κατασκευής, η χρησιμοποίηση του λευκόχρυσου ως καταλύτη (αυξημένο κόστος), καθώς και η παραγωγή χαμηλής τιμής ρεύματος και ισχύος. Επίσης απαιτείται χρόνος προθέρμανσης και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται κυρίως σε στατικές εφαρμογές (αεροδρόμια, ΧΥΤΑ, εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας και κατεργασίας αποβλήτων υδάτων).

Εντούτοις, οι κυψέλες φωσφορικού οξέος θεωρούνται ως η «ωριμότερη» τεχνολογία κυψελών καυσίμου, με παραγωγή ισχύος μέχρι και 200 kW , ενώ έχουν εξεταστεί και μονάδες ισχύος 1 MW .

Η ανάπτυξη των PAFCs αναβαθμίστηκε σημαντικά από την εφεύρεση του Teflon στην δεκαετία του '50 και την εισαγωγή των ηλεκτροδίων που είναι μέταλλα υποστηριγμένα και υψηλά διεσπαρμένα σε ειδικά επεξεργασμένο γραφίτη. Η διασπορά του καταλύτη Pt πάνω στον άνθρακα επιτυγχάνει υψηλό εμβαδόν καταλυτικά ενεργής επιφάνειας με ελάχιστο φορτίο ευγενούς μετάλλου και έχει ως αποτέλεσμα την σημαντική μείωση του κόστους κατασκευής της κυψέλης.

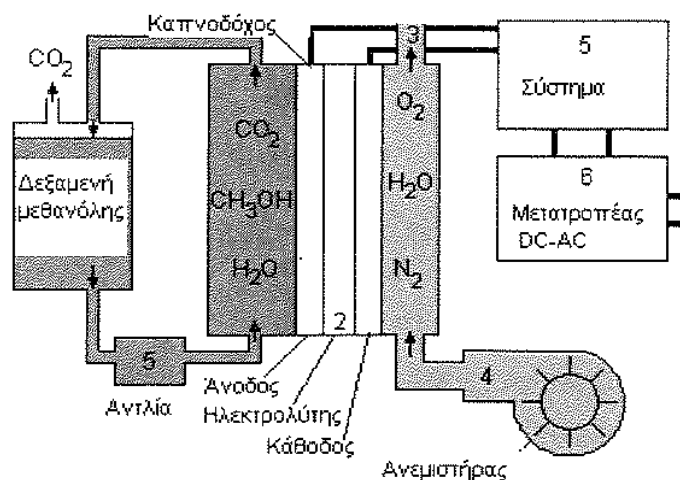
Η σχετικά αναβαθμισμένη θερμοκρασία λειτουργίας τους έχει ως αποτέλεσμα την λήψη του παραγόμενου H_2O υπό μορφή ατμού. Οι αναβαθμισμένες θερμοκρασίες υποβοηθούν την ανεκτικότητα των ηλεκτροδίων στην αναπόφευκτη παρουσία CO στα καύσιμα που προέρχονται από αναμόρφωση [51].

3.6.2.4 Κυψέλες καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (DMFC)

Η κατασκευή ενός κελιού που θα μπορούσε να αναμορφώνει στην άνοδο έναν υδρογονάνθρακα για την παραγωγή H_2 , CO και αέρα τα οποία θα αποτελούσαν αυτομάτως και τα απαραίτητα για την λειτουργία του κελιού καύσιμα θα ήταν η ιδανικότερη λύση. Η ένωση που θα μπορούσε να αντιπροσωπεύει το καύσιμο για μια τέτοια προοπτική μπορεί να είναι η μεθανόλη, η οποία με την απευθείας αναμόρφωση της στην άνοδο θα παράγεται ηλεκτρική ενέργεια.

Τα πλεονεκτήματα αυτών των κελιών μπορούν να συνδεθούν για χρήση στις μεταφορές, καθόσον δεν θα είναι πλέον απαραίτητη η παραγωγή H_2 σε ένα ξεχωριστό αναμορφωτή, αλλά και η μεταφορά της υγρής μεθανόλης είναι ασφαλέστερη και ευκολότερη από την μεταφορά και την αποθήκευση του H_2 . Το θέμα γίνεται ακόμη πιο σοβαρό από τη στιγμή που μιλάμε για αυτοκίνητα με περιορισμένη δυνατότητα μεταφοράς βαρέων εγκαταστάσεων.

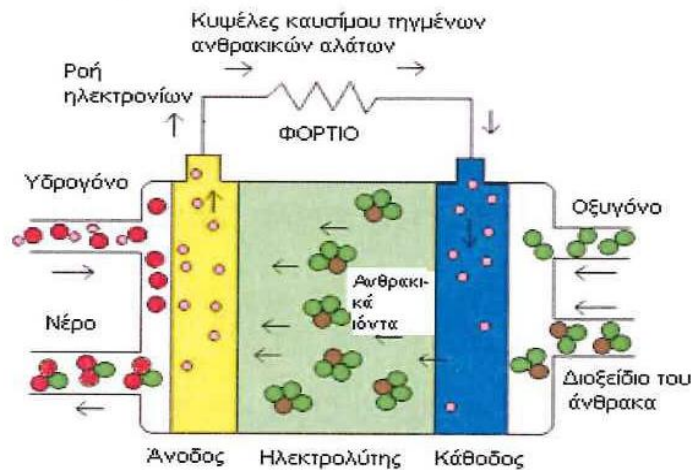
Παρά τα τεράστια πλεονεκτήματα που διαφαίνονται, η εμπορευματοποίηση των DMFCs έχει καθυστερήσει εξαιτίας της φτωχής μέχρι τώρα απόδοσης τους συγκρινόμενα με τα τυπικά κελιά καυσίμου. Οι κύριοι περιορισμοί στην λειτουργικότητα τους προέρχονται από την περιορισμένη απόδοση της ανόδου [51].



Σχήμα 18. Λειτουργία κυψέλης καυσίμου DMFC

3.6.2.5 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC)

Ο ηλεκτρολύτης αυτών των κελιών είναι ένας συνδυασμός ανθρακικών αλάτων που τοποθετούνται σε μια μήτρα LiAlO_2 . Το ρεύμα άγεται μέσω των ιόντων CO_3^{2-} .



Σχήμα 19. Λειτουργία της κυψέλης καυσίμου MCFC

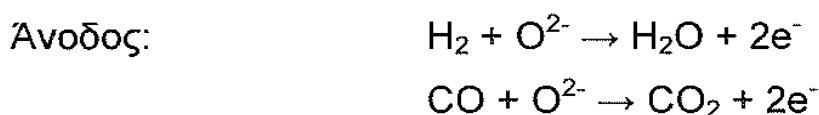
Τα MCFCs λειτουργούν σε θερμοκρασίες της τάξης των 650°C . Αυτό επιτρέπει τη χρήση φθηνών μετάλλων (όχι ευγενών) ως ηλεκτροδιακά υλικά, ελαττώνοντας έτσι σημαντικά το κόστος κατασκευής. Τόσο η άνοδος όσο και η κάθοδος αυτών των κελιών βασίζεται στο Ni.

Δύο Αμερικανικές εταιρείες (η Energy Research Corporation και η MC Power Corporation) έχουν χρηματοδοτηθεί και επενδύσει σημαντικά στα MCFCs. Τα MCFCs χρησιμοποιούν φυσικό αέριο για καύσιμο όπου ο αναμορφωτής μεθανίου είναι εγκατεστημένος μέσα στη μονάδα [51].

3.6.2.6 Κελιά Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (SOFCs)

Είναι τα πλέον υποσχόμενα κελιά παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε μεγάλη κλίμακα. Ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι εν γένει βασισμένος στο οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2) το οποίο σταθεροποιημένο με 8% Y_2O_3 (YSZ) εμφανίζει μεγάλη

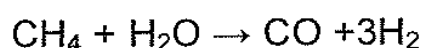
αγωγιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των κελιών αυτών (1000°C) επιτρέπει την χρήση υδρογονανθράκων ως καύσιμο, όπου ειδικός ανοδικός ηλεκτροκαταλύτης αποτελούμενος από 60-70% Ni (του οποίου το μεγαλύτερο μειονέκτημα του, προέρχεται από την διάδοση της καταλυτικής διάσπασης των υδρογονανθράκων) και σκόνη YSZ μπορεί να επιτελέσει αποτελεσματικά την εσωτερική αναμόρφωση του υδρογονάνθρακα προς CO και H₂. Η απομάκρυνση του άνθρακα από το νικέλιο σημαίνει ότι η άμεση οξειδωση του μεθανίου δεν είναι τεχνικώς βιώσιμη στις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων που περιέχουν νικέλιο και σκόνη YSZ. Και τα δύο αυτά αποτελούν άριστα καύσιμα για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις του κελιού που θα έχουν ως ακολούθως:



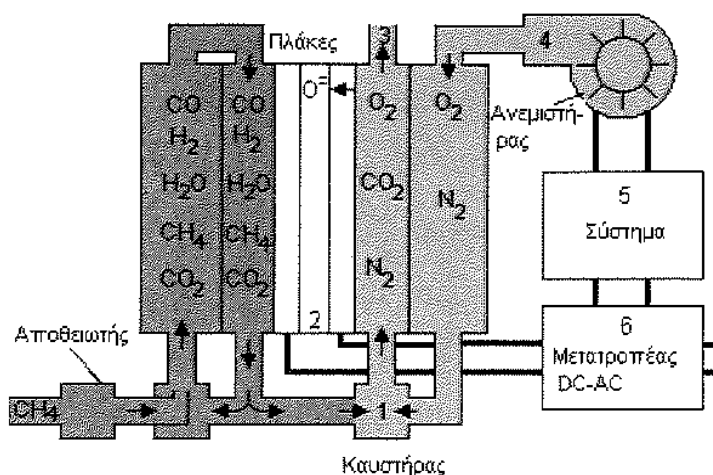
Τα υλικά καθόδου που χρησιμοποιούνται σε αυτά τα κελιά εμφανίζουν πολύ καλή αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των κελιών και είναι ταυτόχρονα άριστοι ιοντικοί και ηλεκτρονιακοί αγωγοί.

Στα συστήματα SOFC οι εγκαταστάσεις λειτουργούν με αέριο μεθάνιο και παράγεται ενέργεια από την απ' ευθείας οξειδωση του μεθανίου σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα SOFC ή σε συνδυασμό με μια άλλη κυψέλη καυσίμου ή επίσης για να παρέχει παραπάνω ενέργεια. Το όλο σύστημα επίσης παρέχει θερμότητα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα στρόβιλο.

Στην άνοδο επιτελείται η αναμόρφωση του CH₄,



η οποία είναι ενδόθερμη και συντηρείται από το εξώθερμο των ανοδικών αντιδράσεων.



Σχήμα 20. Λειτουργία των κυψελών καυσίμου SOFC

Προσοχή δίνεται στις αντιδράσεις διάσπασης υδρογονανθράκων που λαμβάνουν χώρα σε στάδια χαμηλού ατμού. Κάποια καινούργια υλικά, όπως αυτά που βασίζονται στο λανθάνων χρωμικό άλας, προσφέρουν βελτιωμένη ανθεκτικότητα στη διάσπαση των υδρογονανθράκων σε πιέσεις χαμηλού ατμού. Ο ατμός αναγεννάται κατά την διάρκεια της αρχικής οξειδωσης και οδηγεί σε περαιτέρω αντιδράσεις. Τέλος, η οξειδωση λαμβάνει χώρα σε χαμηλές πιέσεις και σε θερμοκρασίες άνω των 700 °C.

Τα SOFC λόγω του ότι χρησιμοποιούν ένα στερεό ηλεκτρολύτη είναι πιο ευσταθείς από τα κελιά καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων, αφού δεν υπάρχουν προβλήματα διαρροής λόγω ενός υγρού ηλεκτρολύτη. Οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου είναι ένα απευθείας διφασικό αέριου-στερεού σύστημα και δεν υπάρχουν προβλήματα με τη διαχείριση νερού, υπερχειλίση του καταλυτικού στρώματος, ή αργή αναγωγική κινηματική του οξυγόνου. Από την άλλη πλευρά όμως είναι δύσκολο να βρεθεί κατάλληλο υλικό που να έχει τις κατάλληλες θερμικές και ευσταθείς ιδιότητες για λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών των αερίων που εξατμίζονται, είναι εφικτός ένας συνδυασμός με άλλα συστήματα που παράγουν ενέργεια (π.χ

στρόβιλος). Με αυτό το τρόπο εξασφαλίζεται μια υψηλή συνολικά ηλεκτρική απόδοση (μέχρι 70% σε ένα σύστημα συνδυασμένου κύκλου).

Τυπικές μορφές SOFCs που έχουν αναπτυχθεί είναι σωληνωτού και επίπεδου τύπου. Η πιο ανεπτυγμένη μορφή είναι η σωληνωτή η οποία έχει τη μορφή ενός σωλήνα κλειστού στο ένα άκρο και ανοικτού στο άλλο. Αυτή η δομή βοηθάει στο να μην εμπλέκονται μεταξύ τους τα αέρια που χρησιμοποιούνται αλλά και για να μην παρεμποδίζεται κατά αυτό το τρόπο η λειτουργία γειτονικών κελιών.

Η επίπεδη μορφή αποτελείται από συστοιχίες κελιών καυσίμου, με κύριο στόχο την αύξηση του λόγου επιφάνειας προς όγκο. Στις επίπεδες διατάξεις μπορεί να εφαρμοστεί διασταυρωτή ροή η οποία παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα.

Παρόλο που οι κυψέλες καυσίμου λειτουργούν με υδρογόνο σαν καύσιμο, υπάρχουν κάποια προβλήματα στην αποδοχή αυτού. Από την άλλη πλευρά, είναι δύσκολο να αποκτηθεί καθαρό ή ανανεώσιμο υδρογόνο. Στο κοντινό μέλλον, τα μοναδικά καύσιμα που θα χρησιμοποιούνται για τις κυψέλες καυσίμου θα είναι οι υδρογονάνθρακες και ειδικότερα το φυσικό αέριο [51].

3.6.3 Εφαρμογές και πλεονεκτήματα των κυψελών καυσίμου

Εφαρμογές

- Χρησιμοποίηση της κυψέλης καυσίμου για συμπαραγωγή ενέργειας (Παραγωγή θερμότητας και ενέργειας για ξενοδοχεία, νοσοκομεία και σπίτια)
- Αποκεντρωμένη παραγωγή ισχύος (Έρευνα και ανάπτυξη στη βιομηχανία)
- Εφαρμογές μικρής ισχύος: Φώτα απομακρυσμένων περιοχών, ταμπέλες δρόμων, σταθμοί επικοινωνιών και μετεωρολογικοί σταθμοί.

- Μεταφορές (Διαστημόπλοια, υποβρύχια, τραίνα, λεωφορεία)
- Φορητές συσκευές ισχύος: Φορητά τηλέφωνα, Laptop , κάμερες και φορητές συσκευές ήχου.

Πλεονεκτήματα

- Ελάχιστες εκπομπές ρύπων. Προστασία της ατμόσφαιρας, φιλικός προς το περιβάλλον ηλεκτρισμός
- Οι κυψέλες δεν έχουν κινητά μέρη. Ήσυχη λειτουργία και μικρή συντήρηση.
- Μεγάλη απόδοση στην μετατροπή ηλεκτρισμού της τάξης του 40-65% ? Εξοικονόμηση ενέργειας.
- Προσαρμοζόμενος σχεδιασμός για εφαρμογές από watt μέχρι megawatt.
- Σαν αέριο ή υγρό, το υδρογόνο μπορεί εύκολα να μεταφερθεί, να φυλαχθεί και τελικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κάθε εφαρμογή όπου χρησιμοποιούνται σήμερα τα καύσιμα .
- Κοστίζει λιγότερο για να μετακινηθεί το υδρογόνο σε άλλες ηπείρους ως συμπιεσμένο αέριο με τη βοήθεια σωλήνων, από ένα ίσο ποσό ηλεκτρικής ενέργειας. Το υγρό υδρογόνο είναι η ασφαλέστερη και πιο οικονομική επιλογή για την κίνηση της ενέργειας από τους ωκεανούς.
- Το υδρογόνο είναι το πιο ασφαλές από όλα τα καύσιμα. Το αέριο υδρογόνο είναι 14 φορές ελαφρύτερο από τον αέρα και για αυτό διαχέεται ταχέως στην ατμόσφαιρα στην περίπτωση ενός ατυχήματος. Ενώ τα άλλα καύσιμα έχουν μεγάλο χρόνο επικινδυνότητας έως ότου αυτά ξεφύγουν από την θέση τους [56].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Θερμοδυναμική ανάλυση προτεινόμενης διεργασίας

4.1 Περιγραφή Διεργασίας

Η ολοκληρωμένη διεργασία αεριοποιητή – κυψέλης καυσίμου παρουσιάζεται απλοποιημένη στο Σχήμα 21. Η διάταξη περιλαμβάνει εκτός από τον αεριοποιητή και την κυψέλη καυσίμου, έναν αντιδραστήρα αναμόρφωσης του βιοαερίου, ένα καυστήρα για το στερεό υπόλειμμα της αεριοποίησης και του άκαυστου αερίου από την κυψέλη καθώς και τους απαραίτητους εναλλάκτες θερμότητας. Τέλος, για την μετατροπή της πλεονάζουσας θερμότητας σε ηλεκτρική ισχύ, η περίσσεια ατμού και η έξοδος θερμών αερίων του καυστήρα τροφοδοτούνται σε συμβατικό αεροστρόβιλο[5].

Η τυπική στοιχειακή ανάλυση της ξηρής τροφοδοτούμενης βιομάζας (1kg) και του υπολείμματος καθώς και η τυπική σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου είναι η εξής:

Στοιχειακή σύσταση βιομάζας		Σύσταση παραγόμενου αερίου		Σύσταση τέφρας και στερεού υπολείμματος	
C	50%	H ₂	12-40%	C	70% w
H	6%	CO	15-40%	H	2% w
O	43%	CO ₂	5-20%	O	28% w
N	1%	HC	3-5%	C	70% w
H ₂ O	10%	H ₂	12-40%	H	2% w

Η ειδική θερμοχωρητικότητα της βιομάζας και του υπολείμματος θεωρήθηκε η τυπική τιμή για το ξύλο (2,3 και 1,01 kJ/kg°C). Η στοιχειακή σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου υπολογίστηκε θεωρώντας τα παραγόμενα mol του μεθανίου σταθερά, ενώ το υπόλοιπο διαθέσιμο υδρογόνο της πρώτης ύλης μετατρέπεται σε υδρογόνο στην έξοδο. Το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα καθορίζεται έτσι ώστε να μην υπάρχει καθόλου οξυγόνο στο βιοαέριο. Το

μονοξείδιο του άνθρακα που παράγεται καθορίζεται από το ισοζύγιο του άνθρακα.

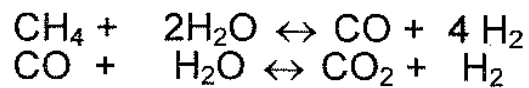
Στην είσοδο του αεριοποιητή τροφοδοτείται βιομάζα τυπικής σύστασης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (298K), ενώ θεωρήθηκε ότι το 5 % της μαζικής παροχής βιομάζας απομακρύνεται μετά τον αεριοποιητή ως υπόλειμμα (στερεό και πίσσα) [5]. Επιπλέον, στον αεριοποιητή εισέρχεται ένα ρεύμα αέρα ή καθαρό οξυγόνο ως μέσο αεριοποίησης από τον εναλλάκτη θερμότητας 1, το οποίο θερμαίνει τη βιομάζα μετατρέποντας την σε βιοαέριο το οποίο είναι πιο ευπροσάρμοστο από ότι η αρχική βιομάζα.

Αέρας ή καθαρό οξυγόνο εισέρχεται στους 298K στον εναλλάκτη θερμότητας 4 και ψύχει το βιοαέριο που προέρχεται από τον αεριοποιητή και κατευθύνεται προς τον αναμορφωτή.

Το ρεύμα καυσαερίων κατευθύνεται από τον εναλλάκτη θερμότητας 2 στον εναλλάκτη θερμότητας 3 για να θερμάνει τον αέρα που εισέρχεται στην κυψέλη καυσίμου. Τα υπόλοιπα καυσαέρια οδηγούνται στον στρόβιλο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Στον εναλλάκτη θερμότητα 2 εισέρχεται καυσαέριο από τον εναλλάκτη θερμότητας 1 και ροή ατμού στους 373K. Η θερμότητα των απαερίων του καυστήρα χρησιμοποιείται για την προθέρμανση του υδρατμού αναμόρφωσης στον εναλλάκτη 2 που προέρχεται από τον εναλλάκτη θερμότητας 1. Από τον εναλλάκτη θερμότητας 2 εξέρχεται καυσαέριο προς τον εναλλάκτη θερμότητας 3 και ατμός προς τον αναμορφωτή.

Στον αναμορφωτή εισέρχεται το βιοαέριο μέσω του εναλλάκτη θερμότητας 4 καθώς επίσης και ατμός από τον εναλλάκτη θερμότητας 3. Ο αναμορφωτής εμπλουτίζει το βιοαέριο σε υδρογόνο το οποίο οδηγείται στην κυψέλη καυσίμου. Στον αναμορφωτή θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις:



οι οποίες βρίσκονται σε ισορροπία, στην θερμοκρασία του αεριοποιητή.

Στην κυψέλη καυσίμου εισέρχεται βιοαέριο πλούσιο σε υδρογόνο, από τον αναμορφωτή, το οποίο τροφοδοτεί την άνοδο, ενώ η κάθοδος τροφοδοτείται με αέρα που προέρχεται από τον εναλλάκτη θερμότητας 3. Το ρεύμα αέρα από το θάλαμο καθόδου της κυψέλης καυσίμου τροφοδοτείται στον αεριοποιητή αφού πρώτα ρυθμιστεί η θερμοκρασία του στον εναλλάκτη θερμότητας 1. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να καλύπτονται μέρος των θερμικών αναγκών του αεριοποιητή εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας των καυσαερίων. Η πλεονάζουσα ποσότητα αέρα και το άκαυστο βιοαέριο οδηγούνται στον καυστήρα. Η συνέπεια είναι η ολοκλήρωση μιας χημικής αντίδρασης με επακόλουθο την συνεχή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Στο καυστήρα οδηγείται το άκαυστο καυσαέριο το οποίο καίγεται εκεί και επιπλέον αέρας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος καθώς επίσης και στερεό υπόλειμμα από τον αεριοποιητή. Αυτά τα καυσαέρια έχουν μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και θερμότητα, γεγονός το οποίο πρέπει να αξιοποιηθεί. Έπειτα οδηγούνται στον αεριοποιητή και χρησιμοποιούνται για τη θέρμανση της βιομάζας. Τα θερμά καυσαέρια ψύχουν τον αέρα ο οποίος οδηγείται στον αεριοποιητή για να θερμάνει τη βιομάζα. Με αυτό το τρόπο αποφεύγεται η προθέρμανση της βιομάζας. Η λειτουργία του καυστήρα συμβάλλει στην παραγωγή θερμικής ενέργειας.

Στον εναλλάκτη θερμότητας 1 εκτός από αέρα σε θερμοκρασία 298K εισέρχεται και καυσαέριο από τον καυστήρα. Τα καυσαέρια στον εναλλάκτη θερμότητας 1 είναι ακόμα θερμά, οπότε χρησιμοποιούνται για να θερμάνουν τον ατμό στον εναλλάκτη θερμότητας 2, που θα οδηγηθεί στον αναμορφωτή.

4.2 Θερμοδυναμική μελέτη των χημικών αντιδράσεων

Πρώτα από όλα υπολογίστηκαν οι σταθερές ισορροπίας, της κάθε χημικής αντίδρασης για θερμοκρασίες από 873K μέχρι 1273K.

Έστω ότι έχουμε την εξής αντίδραση:



όπου v_A, v_B, v_C, v_D είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές [50].

Τότε η σταθερά ισορροπίας μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$K_p = \frac{x_C^{v_C} \times x_D^{v_D}}{x_A^{v_A} \times x_B^{v_B}} (P)^{v_C + v_D - v_A - v_B} \quad (1)$$

Οι μερικές πιέσεις p_A, p_B, p_C, p_D μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των μοριακών κλασμάτων x_A, x_B, x_C, x_D και της συνολικής πίεσης p [50].

$$p_A = x_A p, \quad p_B = x_B p, \quad p_C = x_C p, \quad p_D = x_D p$$

Η σταθερά ισορροπίας K_p που εξαρτάται μόνο από την T , λέγεται «σταθερή» χημικής ισορροπίας. Αριθμητικές τιμές της ΔG και επομένως της K , μπορούν να προσδιοριστούν σε κάθε θερμοκρασία από πίνακες με δεδομένα σχηματισμού ΔG_i και με τιμές θερμοχωρητικότητας.

$$K = e^{\left(\frac{-\Delta G_{\text{reaction}}}{RT}\right)} \quad (2)$$

Όπου:

R = παγκόσμια σταθερά αερίων (0,0083KJ/molK)

G =η ενέργεια Gibbs της αντίδρασης

T =η θερμοκρασία της αντίδρασης

Η πρότυπη ενέργεια σχηματισμού Gibbs μιας αντίδρασης υπολογίζεται από τη διαφορά των τυπικών μοριακών ενεργειών Gibbs των προϊόντων και των αντιδρώντων στις τυπικές τους φάσεις και στις θερμοκρασίες όπου η αντίδραση λαμβάνει χώρα.

$$\Delta G_{\text{reaction}} = \sum_{i=1}^N (v_i \Delta G_i)_{\text{PRODUCTS}} - (v_i \Delta G_i)_{\text{REACTANTS}} \quad (3)$$

Οι ενθαλπίες και οι εντροπίες σχηματισμού μπορούν να συνδυαστούν για τον υπολογισμό της ενέργειας Gibbs σχηματισμού.

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T \Delta S_i \quad (4)$$

Όπου:

ΔH_i : πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης η οποία ορίζεται θερμοδομετρικά

ΔS_i : πρότυπη εντροπία της αντίδρασης

Η ενθαλπία υπολογίζεται ως εξής:

$$\Delta H_i = m \int c_p dT \quad (5)$$

Η μεταβολή της θερμότητας της αντίδρασης με τη θερμοκρασία εξαρτάται από τη διαφορά στη ειδική θερμοχωρητικότητα των προϊόντων και των αντιδρώντων. Η επόμενη εξίσωση συνδέει τη ΔH_i^T σε οποιαδήποτε θερμοκρασία T από μια γνωστή τιμή της μεταβολής της ενθαλπίας, τη ΔH_i^{298} [53]:

$$\Delta H_i^T = \Delta H_i^{298} + \int_{298}^T C_{p_i} dT \quad (6)$$

Το αντιστρεπτό δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου σε κάποια θερμοκρασία T , υπολογίζεται από το ΔG για τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη κυψέλη στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Αυτό το δυναμικό μπορεί να εξαχθεί από την ειδική θερμοχωρητικότητα C_{p_i} , η οποία ακολουθεί τη γενική μορφή:

$$C_{p_i} = a + bT + cT^2 + dT^{-2} \quad (7)$$

Όπου:

a, b, c : είναι οι χαρακτηριστικές σταθερές του κάθε συστατικού [53]

T : η θερμοκρασία της αντίδρασης

Η ενθαλπία της αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής:

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \sum \Delta H_f^{298} - \Delta H_{\text{βιομ, IN}} \quad (8)$$

Οι παραπάνω υπολογισμοί διεξάγονται για κάθε σύστημα.

Η εντροπία ανάμιξης θα είναι:

$$\Delta S_i^T = \Delta S_i^{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (9)$$

(1) Αεριοποιητής

Στον αεριοποιητή αρχικά εισέρχεται 1kg ξηρής βιομάζας. Η στοιχειακή σύσταση της τροφοδοτούμενης βιομάζας είναι:

Στοιχειακή σύσταση βιομάζας	
C	50%
H	6%
O	43%
N	1%
H ₂ O	10%

Η μοριακή αναλογία της τροφοδοτούμενης βιομάζας μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

1kg ξηρής βιομάζας περιέχει:

$$kg_i = 1 \text{ kg ξηρής βιομάζας} \times \frac{\text{Στοιχειακή Σύσταση}_{(i)} \%}{100\%} \quad (10)$$

ή

$$\text{mol}_i = \frac{kg}{MB_i} \quad (11)$$

Όπου:

$i = \text{N, C, O, H, H}_2\text{O}_{(l)}$ (% κ.β)

Από την αναφορά Himmeblau μπορεί να υπολογιστεί η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (ΑΘΔ) της ξηρής βιομάζας:

$$ΑΘΔ = \left[8100 \left(\frac{\% \kappa.\beta 'C'}{100} \right) + 34460 \left(\frac{\% \kappa.\beta 'H'}{100} - \frac{\% \kappa.\beta 'O'}{100 \times 8} \right) \right] \times 4.184 KJ \quad (12)$$

Στη συνέχεια υπολογίζεται η κατώτερη θερμογόνος δύναμη (ΚΘΔ):

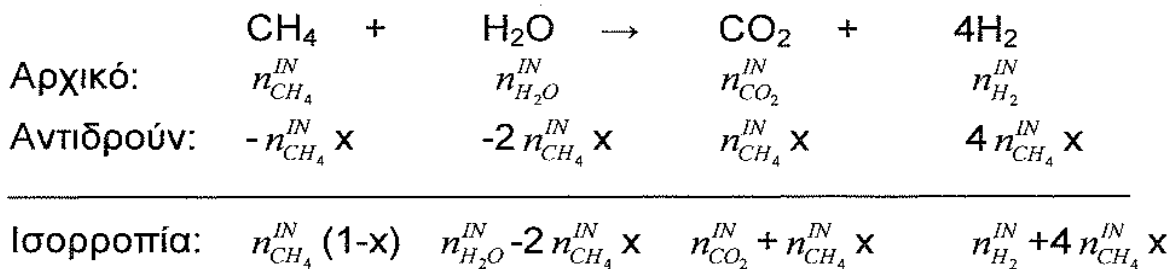
$$ΚΘΔ = ΑΘΔ - 50.6 \times \% \kappa.\beta 'H' \quad (13)$$

(2) Αναμορφωτής

Στον αναμορφωτή λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:



Η επίλυση των ισοζυγίων μάζας μπορεί να δώσει τη σύσταση του παραγόμενου αερίου (θεωρείται ότι πρώτα έρχεται σε ισορροπία η αντίδραση 1 και μετά η 2):



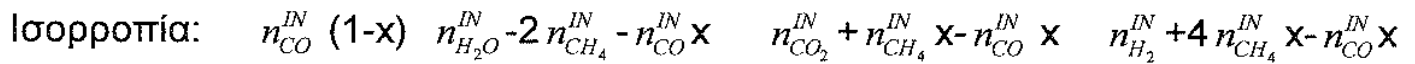
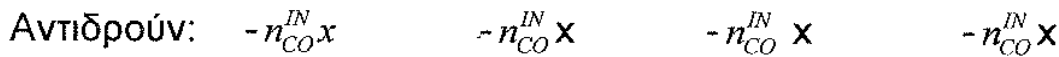
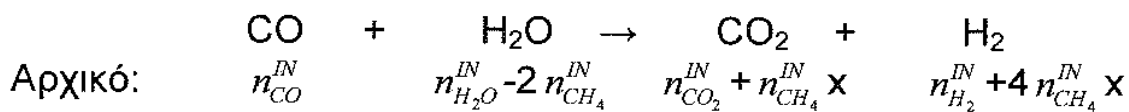
Με αυτό το τρόπο υπολογίζονται τα moles που παράγονται για το κάθε αέριο.

$$n_{CH_4}^{OUT} = n_{CH_4}^{IN} (1-x)$$

$$n_{H_2O}^{OUT} = n_{H_2O}^{IN} - 2 n_{CH_4}^{IN} x$$

$$n_{CO_2}^{OUT} = n_{CO_2}^{IN} + n_{CH_4}^{IN} x$$

$$n_{H_2}^{OUT} = n_{H_2}^{IN} + 4 n_{CH_4}^{IN} x$$



$$n_{CO}^{OUT} = n_{CO}^{IN} (1-x)$$

$$n_{H_2O}^{OUT} = n_{H_2O}^{IN} - 2 n_{CH_4}^{IN} - n_{CO}^{IN} x$$

$$n_{CO_2}^{OUT} = n_{CO_2}^{IN} + n_{CH_4}^{IN} x - n_{CO}^{IN} x$$

$$n_{H_2}^{OUT} = n_{H_2}^{IN} + 4 n_{CH_4}^{IN} x - n_{CO}^{IN} x$$

Η μεταφορά θερμότητας είναι αποτέλεσμα θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος. Η μεταφορά θερμότητας πραγματοποιείται είτε μέσω αγωγής (απλή επαφή), είτε μέσω ακτινοβολίας, είτε μέσω συναγωγής. Τα τοιχώματα των συσκευών θεωρούνται αδιαβατικά ενώ θεωρείται αμελητέα η μεταφορά θερμότητας λόγω ακτινοβολίας. Η σύμβαση προσήμου για τη θερμότητα Q είναι θετική όταν το σύστημα λαμβάνει θερμότητα, ενώ αν απάγεται θερμότητα από το σύστημα αυτή είναι αρνητική. Σε κάθε σύστημα θα πρέπει η θερμότητα να είναι ίση με μηδέν.

Για αυτό το λόγο ρυθμίζονται όλες οι παράμετροι έτσι ώστε το ποσό θερμότητας σε κάθε συσκευή να είναι μηδέν.

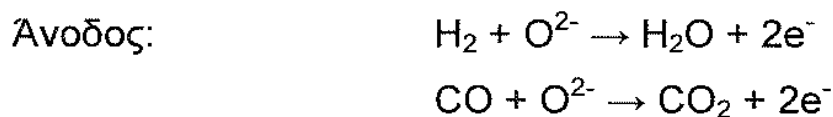
$$Q = \Delta H_{in} - \Delta H_{out} - \Delta H_{rxn} \quad (14)$$

(3) Κυψέλη καυσίμου

Η κυψέλη καυσίμου απαρτίζεται από τρία βασικά μέρη, την κάθοδο, τον ηλεκτρολύτη και την άνοδο. Η κάθοδος τροφοδοτείται συνεχώς με οξειδωτικό μέσο (π.χ., αέρα ή οξυγόνο) ενώ η άνοδος με βιοαέριο, με αποτέλεσμα την ολοκλήρωση μιας χημικής αντίδρασης, επιτελούμενης σε δύο επιμέρους ηλεκτροχημικές αντιδράσεις με επακόλουθο την συνεχή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Ο ηλεκτρολύτης είναι στερεός και εκτός του ότι λειτουργεί ως μια ιοντική γέφυρα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, της ανόδου και της καθόδου, από πρακτική άποψη διαδραματίζει και το ρόλο του διαχωριστή των αντιδρώντων στα δύο μέρη του κελιού και μονώνει ηλεκτρονιακά την άνοδο από την κάθοδο. Δεν είναι δηλαδή σε καμία περίπτωση καλός ηλεκτρονιακός αγωγός [51].

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κυψέλη καυσίμου είναι οι εξής:



Η μεταφορά των ιόντων είναι αυθόρμητη και η κινούσα δύναμη για αυτή τη μεταφορά είναι το διαφορετικό ηλεκτροχημικό δυναμικό των ιόντων στις δύο διεπιφάνειες (καθοδική και ανοδική). Αυτή η προκύπτουσα, κατευθυνόμενη και αυθόρμητη κίνηση ιόντων θα γίνεται εφόσον τα τμήματα του κελιού τροφοδοτούνται συνεχώς με καύσιμο και οξειδωτικό και εφόσον το εξωτερικό κύκλωμα είναι κλειστό με κάποιο εξωτερικό φορτίο αντίστασης (R), ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί ο κύκλος του ηλεκτρονιακού φορτίου. Τονίζεται ότι στο εξωτερικό κύκλωμα θα ρέουν ηλεκτρόνια σε αντίθεση με αυτό που συμβαίνει στο εσωτερικό του κελιού (στον στερεό ηλεκτρολύτη), όπου μετακινούνται ιόντα. Η ηλεκτρεγερτική Δύναμη (EMF-V) μιας κυψέλης είναι το άθροισμα των

υπερτάσεων που αναπτύσσονται στην άνοδο και την κάθοδο εξαιτίας φαινομένων αντίστασης στην μεταφορά μάζας (αργή μεταφορά μάζας) των αντιδρώντων προς τα ηλεκτρόδια[51]. Ο θετικός ακροδέκτης διατηρείται σε υψηλότερο δυναμικό από τον αρνητικό ακροδέκτη. Η EMF της πηγής είναι η ενέργεια ανά μονάδα φορτίου που προσφέρεται από την πηγή κατά της «ανηφορική» μετατόπιση από τον αρνητικό ακροδέκτη προς τον θετικό. Μια ιδανική EMF διατηρεί σταθερή διαφορά δυναμικού μεταξύ των ακροδεκτών της ανεξάρτητα από το ρεύμα που την διαρρέει [54].

$$EMF = \frac{\Delta G}{nF} - \frac{RT}{nF} \left(\ln \left(\frac{Y_{H_2} \times Y_{CO} \times Y_{O_2}}{Y_{H_2O} \times Y_{CO_2}} \right) \right) \quad (15)$$

Όπου

n = ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην συνολική αντίδραση οξειδωσης

F = η σταθερά του Faraday (96484C/mol),

ΔG = μεταβολή της ενέργειας Gibbs (KJ/mol)

R = παγκόσμια σταθερά αερίων

Ως υπέρταση ορίζεται η διαφορά του αντιστρεπτού (ιδανικού) δυναμικού από το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας του κελιού

$$\eta = E_{rev} - E \quad (16)$$

δηλαδή απλούστερα η υπέρταση στέκεται εμπόδιο στο να αποκτηθεί η μέγιστη θερμοδυναμικά ενέργεια από την οξειδωση του καυσίμου. Αν επιτευχθεί η ελαχιστοποίηση των υπερτάσεων, τότε η κυψέλη θα λειτουργεί σε δυναμικό που θα προσεγγίζει το αντιστρεπτό δυναμικό E_{rev} .

Η υπέρταση αποτελείται από τρεις συνιστώσες

1. Υπέρταση ενεργοποίησης (V_{act})

2. Υπέρταση συγκέντρωσης (V_{con})
3. Ωμική υπέρταση (V_{Ω})

Η συνολική υπέρταση που εμφανίζει μια κυψέλη καυσίμου, είναι το αθροιστικό αποτέλεσμα τριών παραγόντων, της υπέρτασης ενεργοποίησης V_{act} , της υπέρτασης συγκέντρωσης (V_{con}) και της ωμικής υπέρτασης (V_{Ω}).

$$V_{cell} = EMF - V_{act} - V_{\Omega} \quad (17)$$

Η υπέρταση ενεργοποίησης V_{act} σχετίζεται με την πυκνότητα ρεύματος I_q και υπολογίζεται από τον εξής τύπο:

$$V_{act} = R_{act} \times I_q \quad (18)$$

Η πυκνότητα ρεύματος υπολογίζεται από το ρεύμα που διαπερνά την κυψέλη ανά μονάδα επιφάνειας,

$$I_q = \frac{I}{S} \quad (19)$$

και

$$I = nF[(uf_{H_2} * mol H_{2, in}) + (uf_{CO} * mol CO_{in})] \quad (A) \quad (20)$$

Όπου

I_q = πυκνότητα ρεύματος (A/m^2)

S = επιφάνεια (m^2)

uf = συντελεστής χρησιμότητας (utilization factor)

n = το φορτίο του ιόντος (αριθμός μεταφερόμενων ηλεκτρονίων ανά κύκλο)

F = η σταθερά Faraday

Η υπέρταση συγκέντρωσης (V_{con}) θεωρείται ότι είναι το 1% της υπέρτασης ενεργοποίησης.

Η ωμική υπέρταση (V_{Ω}) είναι ανάλογη του ρεύματος που διαρρέει τη κυψέλη. Είναι το αποτέλεσμα της συνολικής ηλεκτρικής αντίστασης που εμφανίζει η

κυψέλη εξ αιτίας της ωμικής αντίστασης των ηλεκτροδίων, της αντίστασης του ηλεκτροκαταλύτη στην αγωγή ιόντων και των ηλεκτρικών αντιστάσεων που εμφανίζονται στις επαφές ηλεκτροδίων – ηλεκτρολύτη.

$$V_{\Omega} = \Sigma R_{\Omega} \times I \quad (21)$$

Ενώ η ωμική αντίσταση:

$$R_{\Omega} = \frac{\rho \times L}{S} \quad (22)$$

Όπου:

L= είναι το μήκος της κυψέλης

S= η επιφάνεια της κυψέλης

ρ = ειδική αντίσταση

Η ειδική αντίσταση

$$\rho = A e^{(-B/T_{cell})} \quad (23)$$

Όπου:

A, B= σταθερές

T_{cell} = θερμοκρασία της κυψέλης

ρ = ειδική αντίσταση

Έστω ότι το CO και το H₂ θεωρηθούν ηλεκτροχημικά ενεργά καύσιμα τότε η ισοδύναμη αντίσταση υπολογίζεται:

Για την άνοδο:

$$\frac{1}{R_a} = \frac{1}{R_{a,H_2}} + \frac{1}{R_{a,CO}} \quad (24)$$

Για την κάθοδο:

$$\frac{1}{R_c} = \frac{1}{R_{c,H_2}} + \frac{1}{R_{c,CO}} \quad (25)$$

Είναι κοινό να χρησιμοποιούνται ημιεμπειρικοί συσχετισμοί για να υπολογιστεί η πόλωση που συμβαίνει στη κυψέλη καυσίμου. Οι πιο γνωστοί συσχετισμοί είναι αυτοί που αναφέρονται από τον Achenbach [55].

$$\frac{1}{R_c} = \left(\frac{n \times F}{RT} \right) r_c (n_{O_2}^{out})^m \frac{\exp^{(-E_c^* \times 1000)}}{RT} \quad (26)$$

$$\frac{1}{R_a} = \left(\frac{1}{R_{a,H_2}} \right) + \left(\frac{uf_{CO}}{uf_{H_2}} \times \left(\frac{1}{R_{a,CO}} \right) \right) \quad (27)$$

Η ηλεκτρική απόδοση, η_{el} , υπολογίζεται από το ηλεκτρικό έργο, W_{el} , και την ολική μεταβολή της ενθαλπίας,

$$\eta_{el} = \frac{W_{el}}{\Delta H_t} \quad (28)$$

ενώ, η απόδοση της κυψέλης, η_{cell} , χρησιμοποιώντας την ανώτερη θερμογόνο δύναμη, (HHV), του καυσίμου.

$$\eta_{cell} = \frac{W_{el}}{HHV} \quad (29)$$

Η θερμότητα της κυψέλης υπολογίζεται παρακάτω,

$$Q_{cell} = \Delta H_t - W_{el} \quad (30)$$

Η κίνηση φορτίων αντιπροσωπεύεται από την παραγωγή ηλεκτρικού έργου το οποίο είναι ίσο με:

$$W_{el} = - V_{cell} \times I \text{ (J)} \quad (31)$$

Η ολική μεταβολή της ενθαλπίας,

$$\Delta H_t = \Delta H_{H_2} + \Delta H_{CO} \quad (32)$$

Όπου:

$$\Delta H_{H_2} = (uf_{H_2} \times n_{H_2}^{in})(-\Delta H_{H_2O}^{298}) \quad (33)$$

$$\Delta H_{CO} = (uf_{CO} \times n_{CO}^{in})(-\Delta H_{CO_2}^{298} + \Delta H_{CO}^{298}) \quad (34)$$

Τέλος η ολική θερμότητα της κυψέλης υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο. Παράμετρος των υπολογισμών είναι η θερμότητα στο κάθε σύστημα να είναι ίση με το μηδέν, δηλαδή το κάθε σύστημα θεωρείται ότι δεν αλληλεπιδρά με το περιβάλλον.

$$Q = \Delta H_{t, in} + Q_{cell} - \Delta H_{t, out} + Q_{H_2, ref} + Q_{in} \quad (35)$$

4.3 Συμπεράσματα

Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν στο λογισμικό φύλλο Excel. Τα διαγράμματα είχαν διαφορετικά δεδομένα κάθε φορά. Στην παρούσα εργασία οι αλλαγές που έλαβαν χώρα αφορούσαν το ποσοστό αεριοποίησης, τον λόγο O/OTC, τον συντελεστή αναμόρφωσης, RF, και τη σύσταση του αέρα. Η στοιχειακή σύσταση της ξηρής τροφοδοτούμενης βιομάζας (1kg) ήταν η εξής:

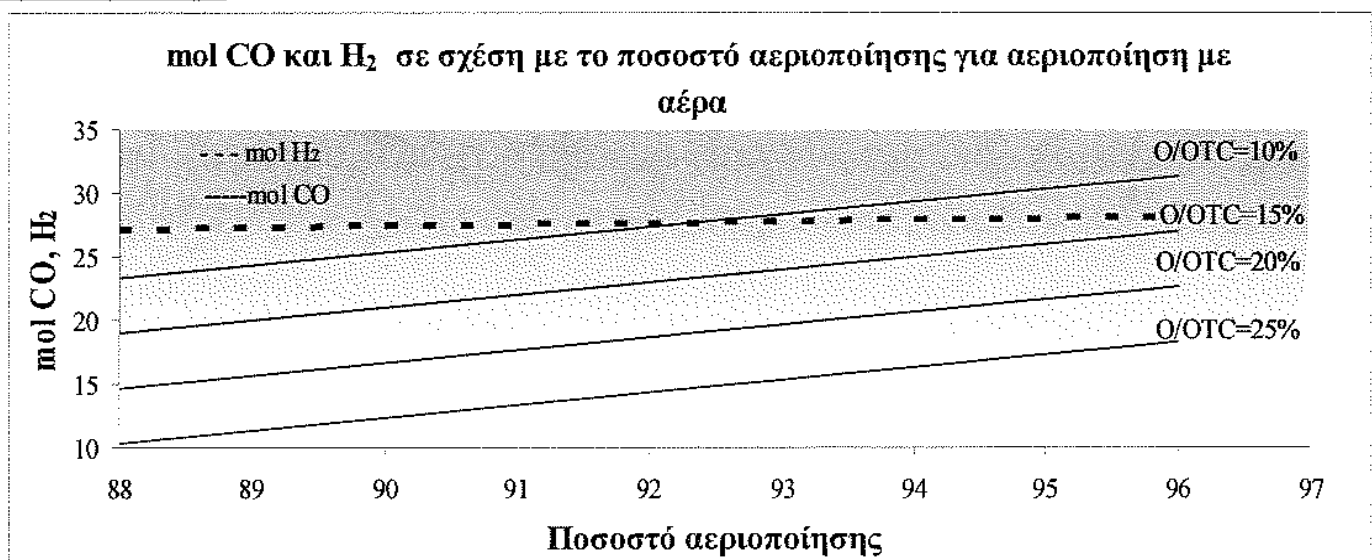
C	50%
H	6%
O	43%
N	1%
H ₂ O	10%

Παραδοχές:

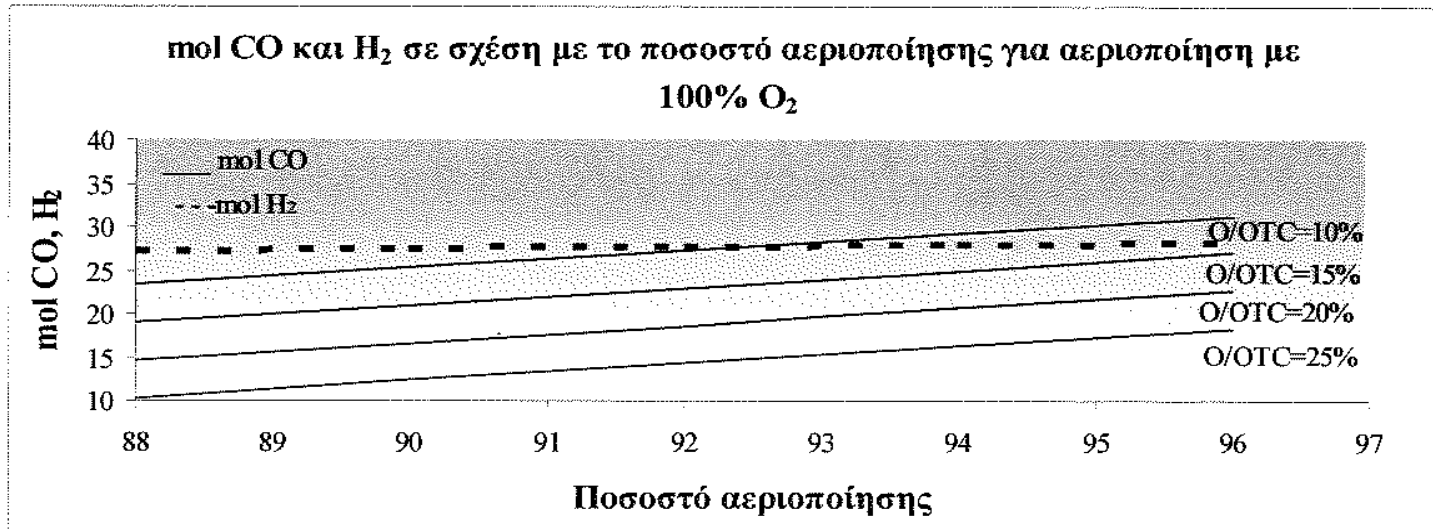
- Οι υδρογονάνθρακες εκφράζονται ως CH₄
- Στην έξοδο του αεριοποιητή εξέρχονται 3.5mol CH₄ (σταθερά)
- Στην έξοδο του αεριοποιητή δεν εξέρχεται νερό
- Στην έξοδο του αεριοποιητή δεν εξέρχεται οξυγόνο

ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΤΗΣ

Διάγραμμα 1



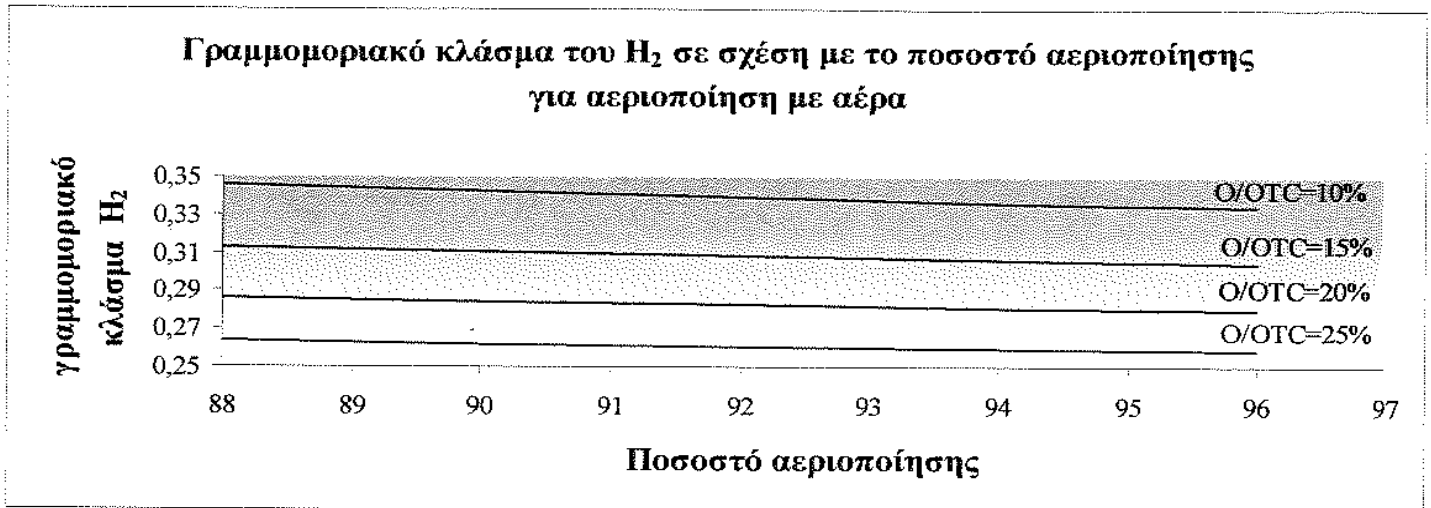
Διάγραμμα 2



Στα διαγράμματα 1 και 2 παριστάνεται η εξάρτηση των mol CO και H₂ ως προς την έκταση της αεριοποίησης και για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του.

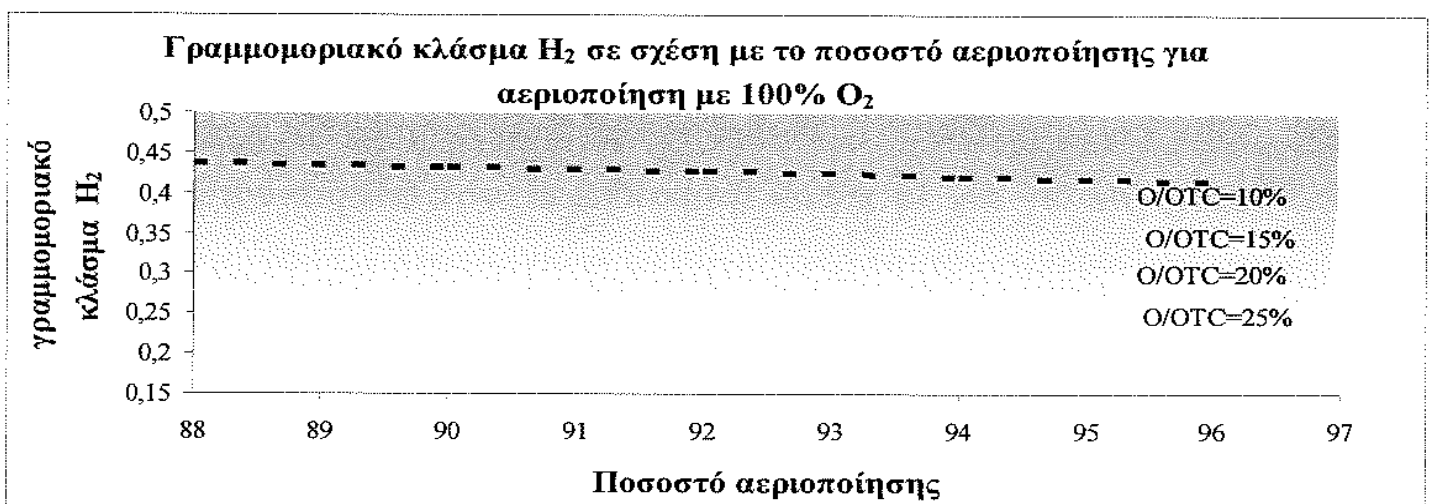
Κατά την αεριοποίηση με αέρα ή με 100% O₂ παρατηρείται ότι τα mol H₂ αυξάνονται ελάχιστα σε οποιοδήποτε λόγο O/OTC, λόγω των παραδοχών (δηλαδή μεθάνιο σταθερό και απουσία νερού). Τα mol CO αυξάνονται με την αύξηση του ποσοστού αεριοποίησης για οποιαδήποτε αναλογία οξυγόνου προς οξυγόνου που απαιτείται για πλήρη καύση (O/OTC). Αυτό συμβαίνει γιατί καθώς αυξάνει το ποσοστό αεριοποίησης, μειώνεται η παραγωγή του στερεού υπολείμματος και αυξάνεται η παραγωγή CO. Η αναλογία O/OTC=10% συνεπάγεται ότι το οξυγόνο που εισέρχεται στον αεριοποιητή είναι λιγότερο από ότι στην αναλογία O/OTC=25% με αποτέλεσμα να παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα CO στην πρώτη περίπτωση. Λόγω των παραδοχών, τα mol CO και H₂ δεν μεταβάλλονται αν η αεριοποίηση γίνει με O₂ ή αέρα.

Διάγραμμα 3



Στο διάγραμμα 3 παριστάνεται η εξάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος Y_{H_2} ως προς την έκταση της αεριοποίησης και για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του σε συνθήκες αέρα. Το γραμμομοριακό κλάσμα ορίζεται σαν το κλάσμα των moles του αερίου που μας ενδιαφέρει (π.χ. του H₂ ή του CO) προς το σύνολο των moles των αερίων στην έξοδο του αεριοποιητή. Καθώς αυξάνεται το ποσοστό αεριοποίησης, το γραμμομοριακό κλάσμα Y_{H_2} μειώνεται για κάθε ποσοστό οξυγόνου στην είσοδο του αεριοποιητή. Επιπλέον για οποιοδήποτε ποσοστό αεριοποίησης το Y_{H_2} ελαττώνεται με την αύξηση του τροφοδοτούμενου, στον αεριοποιητή, οξυγόνου.

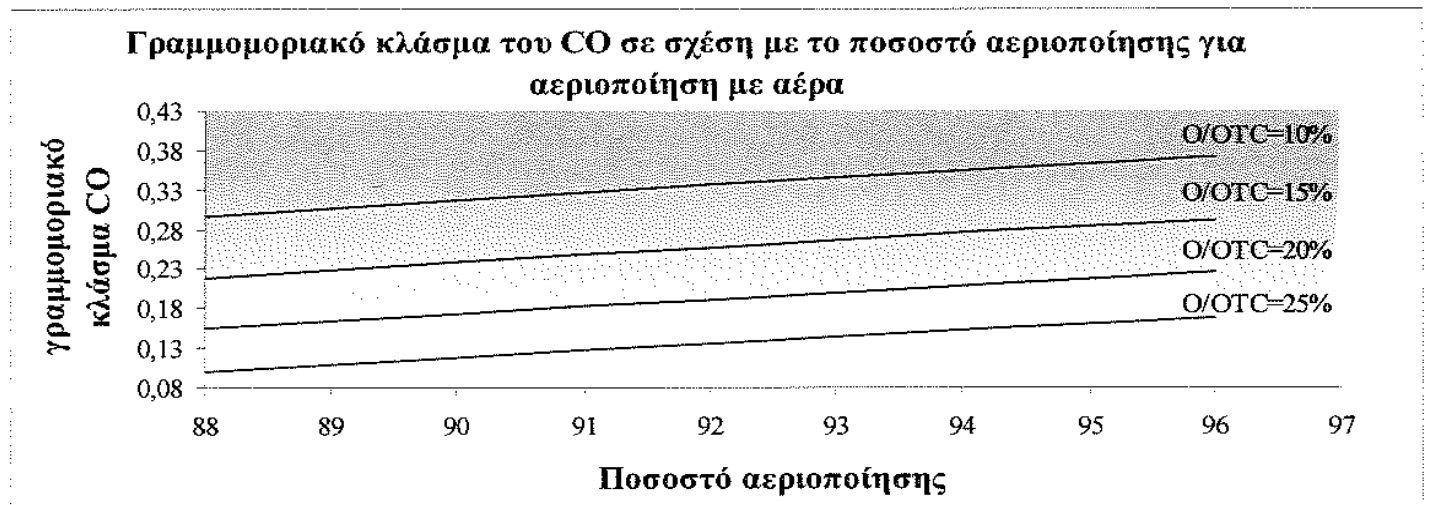
Διάγραμμα 4



Στο διάγραμμα 4 παριστάνεται η εξάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος Y_{H_2} ως προς την έκταση της αεριοποίησης και για διαφορετικές τροφοδοσίες

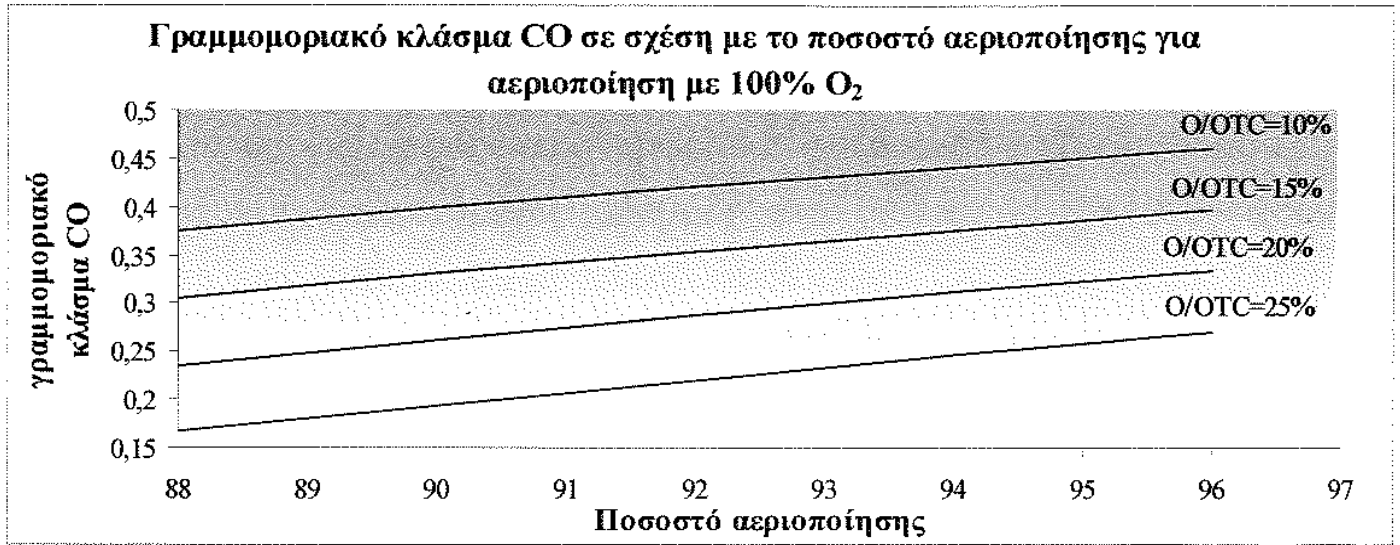
οξυγόνου στην είσοδο του σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου . Η αεριοποίηση με 100% οξυγόνο οδηγεί σε μείωση του γραμμομοριακού κλάσματος του υδρογόνου σε αντίθεση με την αεριοποίηση με αέρα κατά την οποία τα προϊόντα είναι αραιωμένα με άζωτο. Καθώς αυξάνεται το ποσοστό αεριοποίησης, το γραμμομοριακό κλάσμα Y_{H_2} μειώνεται για κάθε ποσοστό οξυγόνου στην είσοδο του αεριοποιητή ενώ για οποιοδήποτε ποσοστό αεριοποίησης το Y_{H_2} ελαττώνεται με την αύξηση του τροφοδοτούμενου, στον αεριοποιητή, οξυγόνου.

Διάγραμμα 5



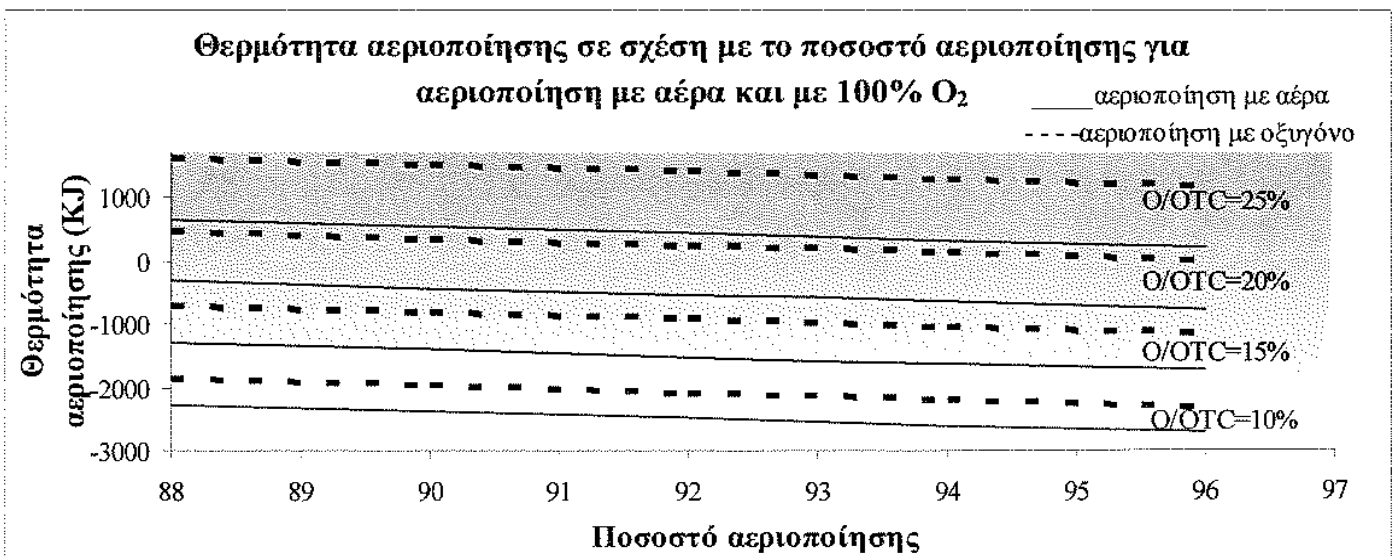
Στο διάγραμμα 5 παριστάνεται η εξάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος Y_{CO} ως προς την έκταση της αεριοποίησης και για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του σε συνθήκες αέρα. Το γραμμομοριακό κλάσμα ορίζεται σαν το κλάσμα των moles του αερίου CO προς το σύνολο των moles των αερίων στην έξοδο του αεριοποιητή. Καθώς αυξάνεται το ποσοστό αεριοποίησης, το γραμμομοριακό κλάσμα Y_{CO} αυξάνεται για κάθε ποσοστό οξυγόνου στην είσοδο του αεριοποιητή. Αντίθετα για οποιοδήποτε ποσοστό αεριοποίησης το Y_{CO} ελαττώνεται με την αύξηση του τροφοδοτούμενου, στον αεριοποιητή, οξυγόνου.

Διάγραμμα 6



Στο διάγραμμα 6 παριστάνεται η εξάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος Y_{CO} ως προς την έκταση της αεριοποίησης και για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου. Επίσης στο διάγραμμα φαίνεται ότι το Y_{CO} αυξάνεται με το ποσοστό αεριοποίησης και ελαττώνεται με την αύξηση του τροφοδοτούμενου οξυγόνου. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 5 και 6 γίνεται φανερό ότι η χρήση του αέρα ως μέσου αεριοποίησης ελαττώνει το Y_{CO} λόγω της παρουσίας του ατμοσφαιρικού αζώτου στο παραγόμενο αέριο στην έξοδο του αεριοποιητή.

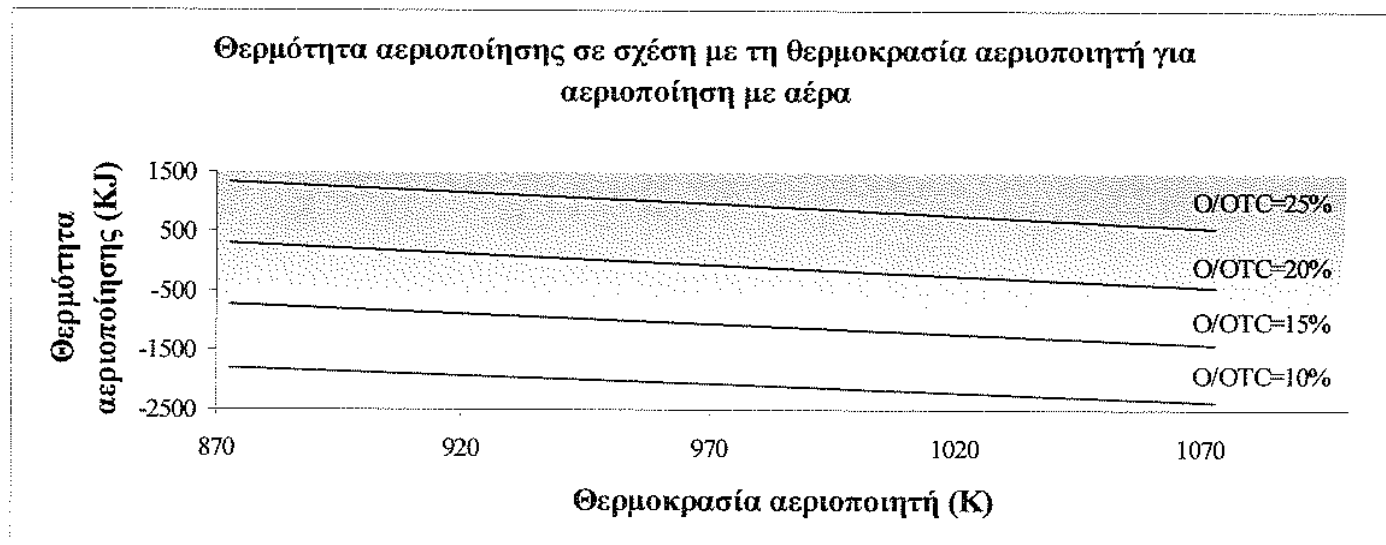
Διάγραμμα 7



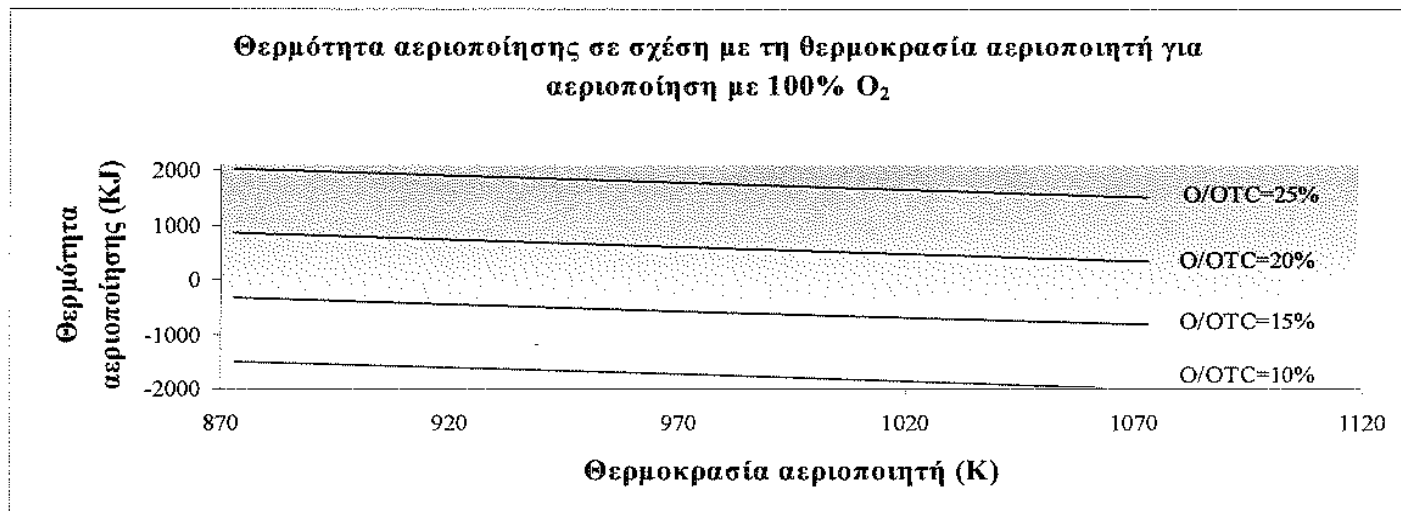
Στο διάγραμμα 7 παριστάνεται η εξάρτηση της θερμότητας που παράγεται (αυτόθερμη αεριοποίηση-θετικές τιμές) ή καταναλώνεται (αλλόθερμη αεριοποίηση-αρνητικές τιμές) στον αεριοποιητή ως προς την έκταση της αεριοποίησης και για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του.

Οι συνεχείς και διακεκομμένες γραμμές στο διάγραμμα 7 αντιστοιχούν σε αεριοποίηση με καθαρό O_2 ή αέρα, αντίστοιχα. Για κάθε λόγο O/OTC η αεριοποίηση με αέρα είναι περισσότερο ενδόθερμη, όπως είναι αναμενόμενο εξαιτίας της παρουσίας του ατμοσφαιρικού αζώτου, το οποίο εισέρχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εξέρχεται στην κατά πολύ υψηλότερη θερμοκρασία του αεριοποιητή. Η διαφορά όσον αφορά στις θερμικές απαιτήσεις της αεριοποίησης με αέρα ή O_2 , αυξάνει με την αύξηση του τροφοδοτούμενου O_2 , γιατί με την αύξηση του O/OTC αυξάνεται και το N_2 όταν το οξυγόνο τροφοδοτείται ως αέρας. Σύμφωνα με το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε, η αεριοποίηση εμφανίζεται να είναι αλλόθερμη για λόγους O/OTC έως 15% και εξώθερμη για λόγο $O/OTC=25\%$. Όπως είναι φυσικό η αύξηση του τροφοδοτούμενου O_2 αυξάνει την πλήρη καύση στον αεριοποιητή, σε βάρος της ατελούς που οδηγεί σε CO και με τον τρόπο αυτό αυξάνει την θερμότητα που παράγεται εκεί. Για $O/OTC=20\%$ η λειτουργία του αεριοποιητή είναι εξώθερμη αν το οξυγόνο τροφοδοτηθεί ως καθαρό και ενδόθερμη αν το οξυγόνο τροφοδοτηθεί με την μορφή αέρα.

Διάγραμμα 8

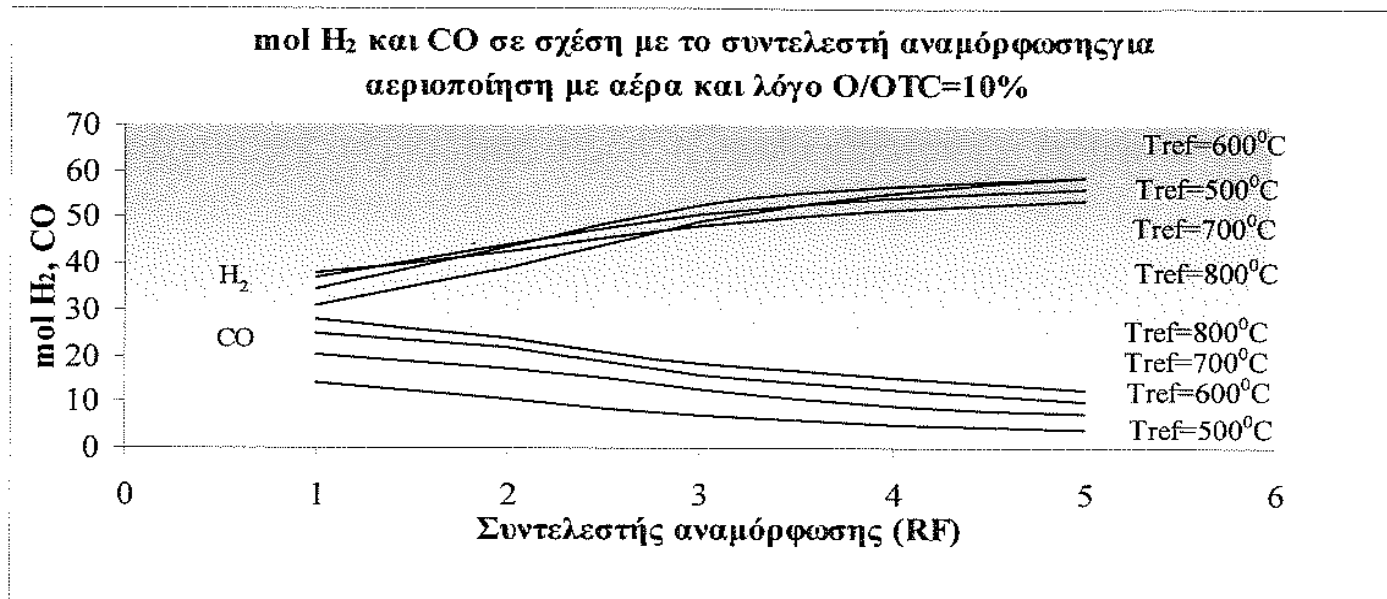


Διάγραμμα 9

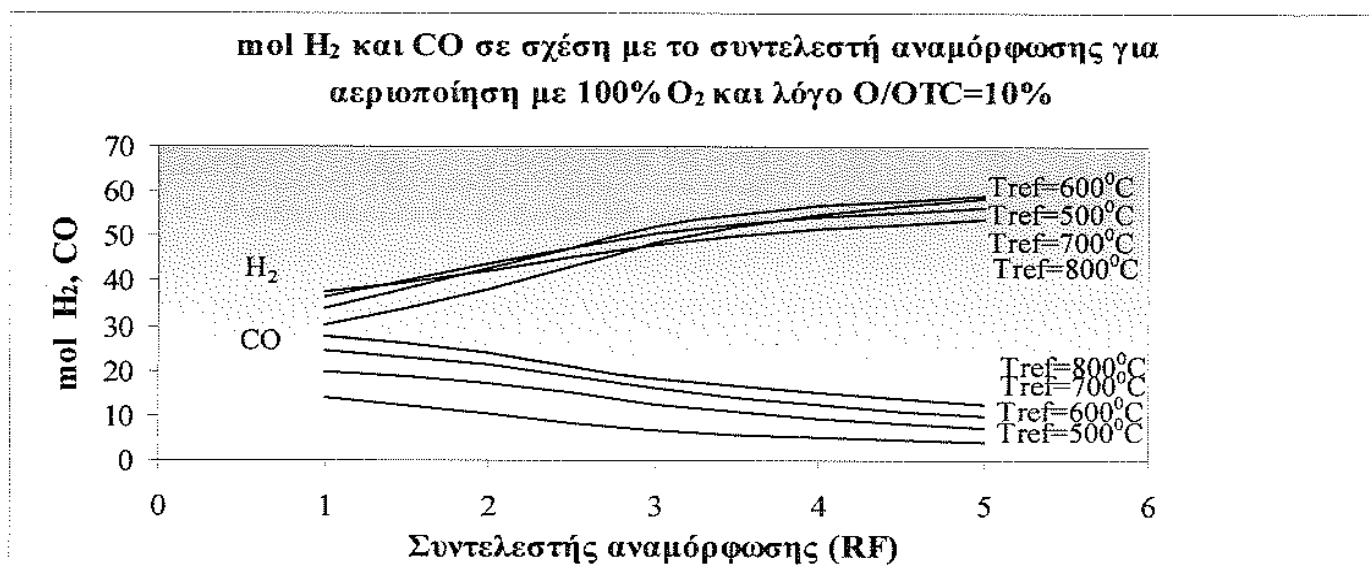


Στα διαγράμματα 8 και 9 παριστάνεται η εξάρτηση της θερμότητας του αεριοποιητή ως προς την έκταση της θερμοκρασίας και για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του. Από τα σχήματα φαίνεται επίσης ότι η αύξηση της θερμοκρασίας εξόδου των αερίων από τον αεριοποιητή, αυξάνει τις θερμικές του απαιτήσεις ή ελατώνει την θερμική του παραγωγή. Σε κάθε περίπτωση η αύξηση της θερμοκρασίας του αεριοποιητή δεν επηρεάζει την ενδοθερμικότητα της λειτουργίας όσο η τροφοδοσία οξυγόνου.

Διάγραμμα 10

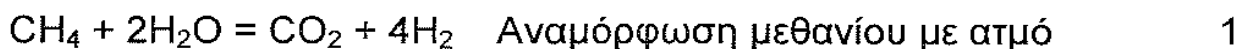


Διάγραμμα 11



Στα διαγράμματα 10 και 11 παριστάνεται η εξάρτηση των mol CO και H₂ ως προς τον συντελεστή αναμόρφωσης RF και για διαφορετικές θερμοκρασίες με λόγο O/OTC= 10%.

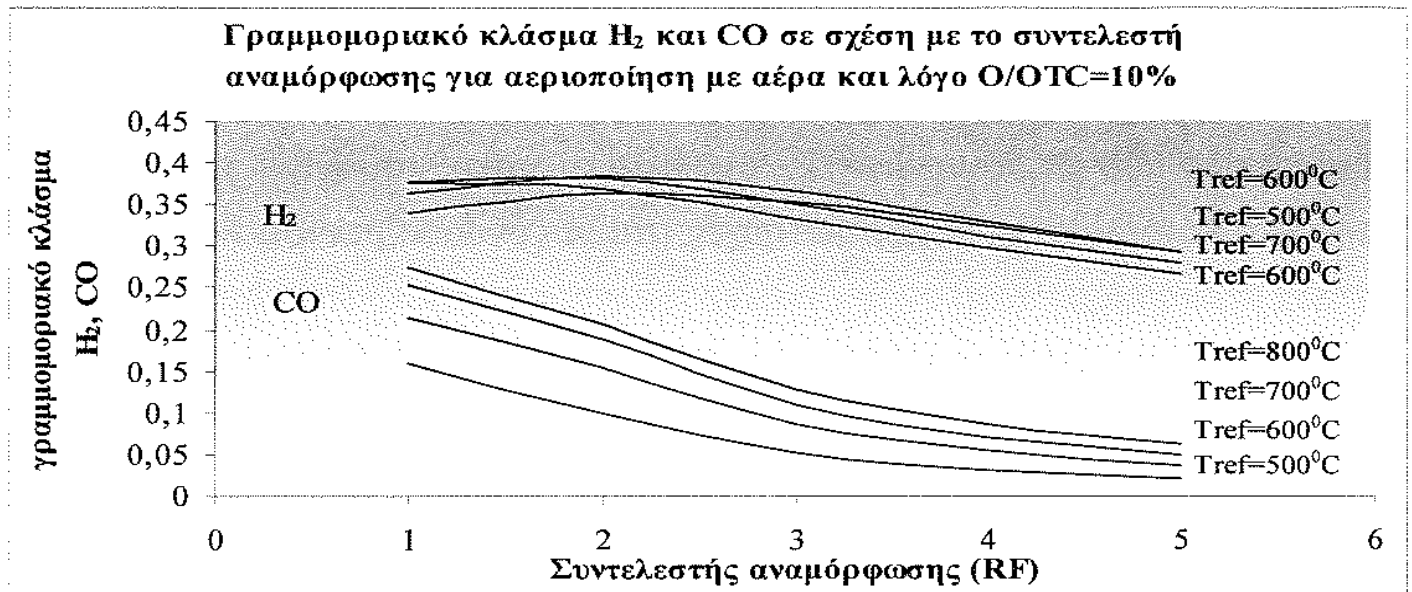
Στον αναμορφωτή λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:



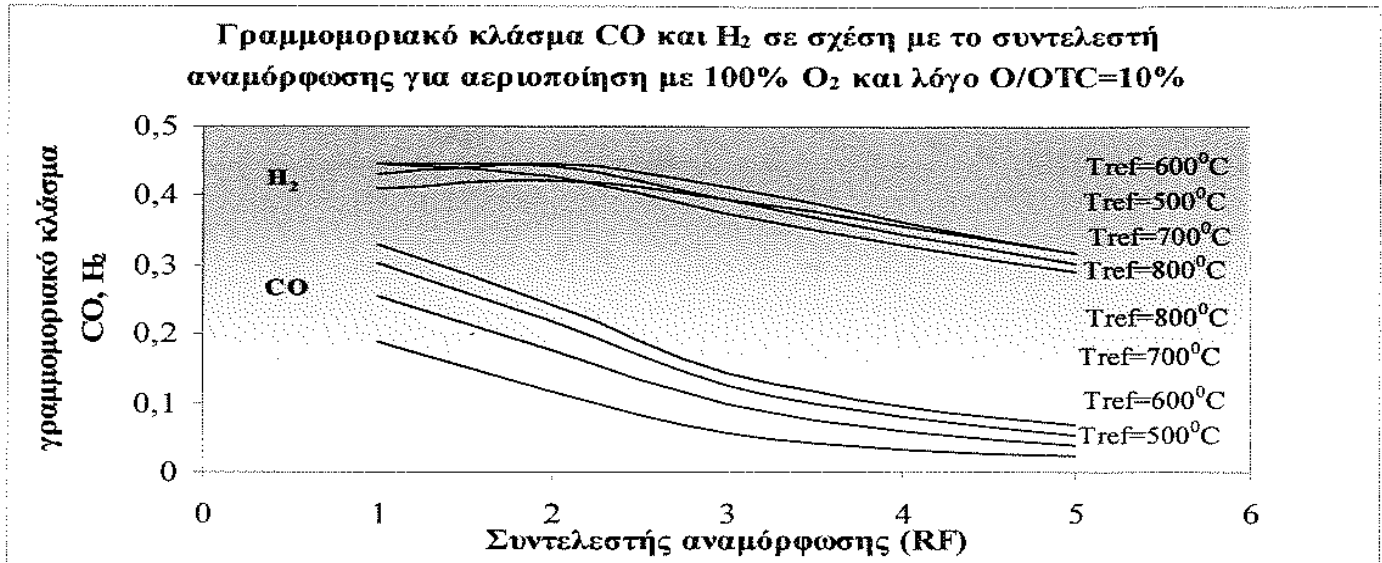
Τα mol H_2 αυξάνονται με την αύξηση του συντελεστή αναμόρφωσης (περίσσεια ατμού που τροφοδοτείται) ενώ αντίθετα τα mol CO μειώνονται. Αυτό συμβαίνει λόγω αύξησης της περίσσειας ατμού, η οποία μετατοπίζει τις αντιδράσεις 1 και 2 προς τα δεξιά. Αντίθετα η αύξηση της θερμοκρασίας έως 600°C συνεπάγεται την αύξηση των mol H_2 ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 600°C προκαλεί την μείωση των mol H_2 , διότι η αντίδραση 2 είναι ελαφρά εξώθερμη, οπότε η αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει την ισορροπία προς τα αριστερά. Έτσι παρά την μετατόπιση της αντίδρασης 1 προς τα προϊόντα, με την αύξηση της θερμοκρασίας (ενδόθερμη) η παρουσία περισσότερου CO σε σχέση με το CH_4 οδηγεί την ισορροπία στην κατεύθυνση της κατανάλωσης H_2 .

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 10 και 11 γίνεται φανερό ότι η παρουσία N_2 στο παραγόμενο αέριο (αραίωση των καύσιμων συστατικών) δεν επηρεάζει σημαντικά τις ισορροπίες των αντιδράσεων 1 και 2 στον αναμορφωτή.

Διάγραμμα 12

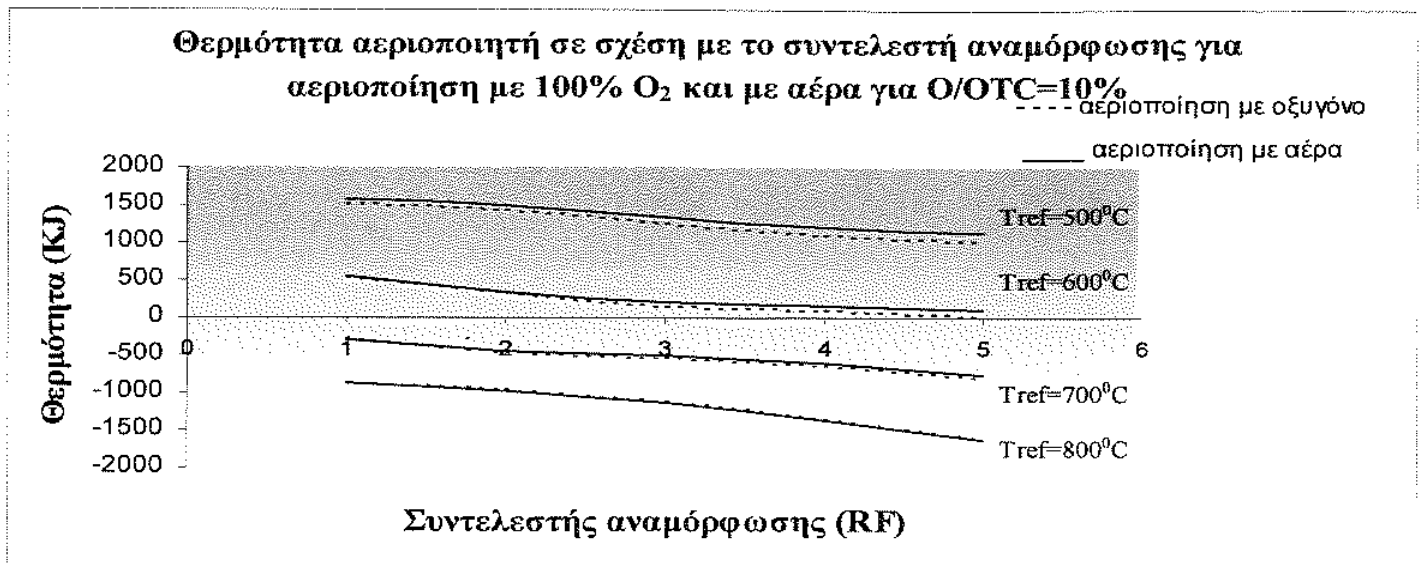


Διάγραμμα 13



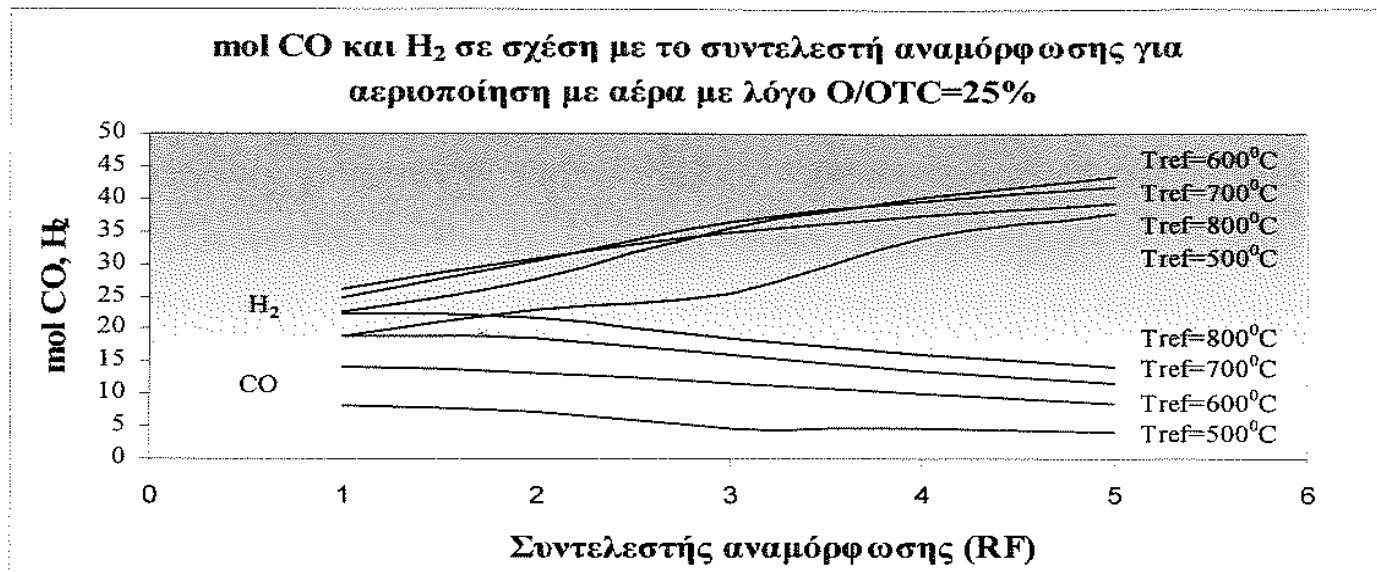
Στα διαγράμματα 12 και 13 παριστάνεται η εξάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος Y_{CO} και Y_{H_2} ως προς τον συντελεστή αναμόρφωσης RF, για διαφορετικές θερμοκρασίες, με λόγο O/OTC= 10% και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου. Από τα παραπάνω παρατηρείται ότι η χρήση O₂ ως μέσο αεριοποίησης αυξάνει σημαντικά τις συγκεντρώσεις H₂ και CO στην έξοδο του αναμορφωτή. Η αύξηση του RF παρά το γεγονός ότι αυξάνει τα mol υδρογόνου, τα αραιώνει σε περαιτέρω περίσσεια ατμού, με αποτέλεσμα να εμφανίζει μέγιστο για περίπου RF=1 ή RF=2. Αυτό ισχύει και για τη περίπτωση που σαν μέσο αεριοποίησης χρησιμοποιείται το οξυγόνο. Συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα η μέγιστη συγκέντρωση υδρογόνου στη περίπτωση χρήσης αέρα στον αεριοποιητή είναι κάτω από 40% ενώ αν χρησιμοποιηθεί οξυγόνο στον αεριοποιητή ξεπερνάει το 45%.

Διάγραμμα 14

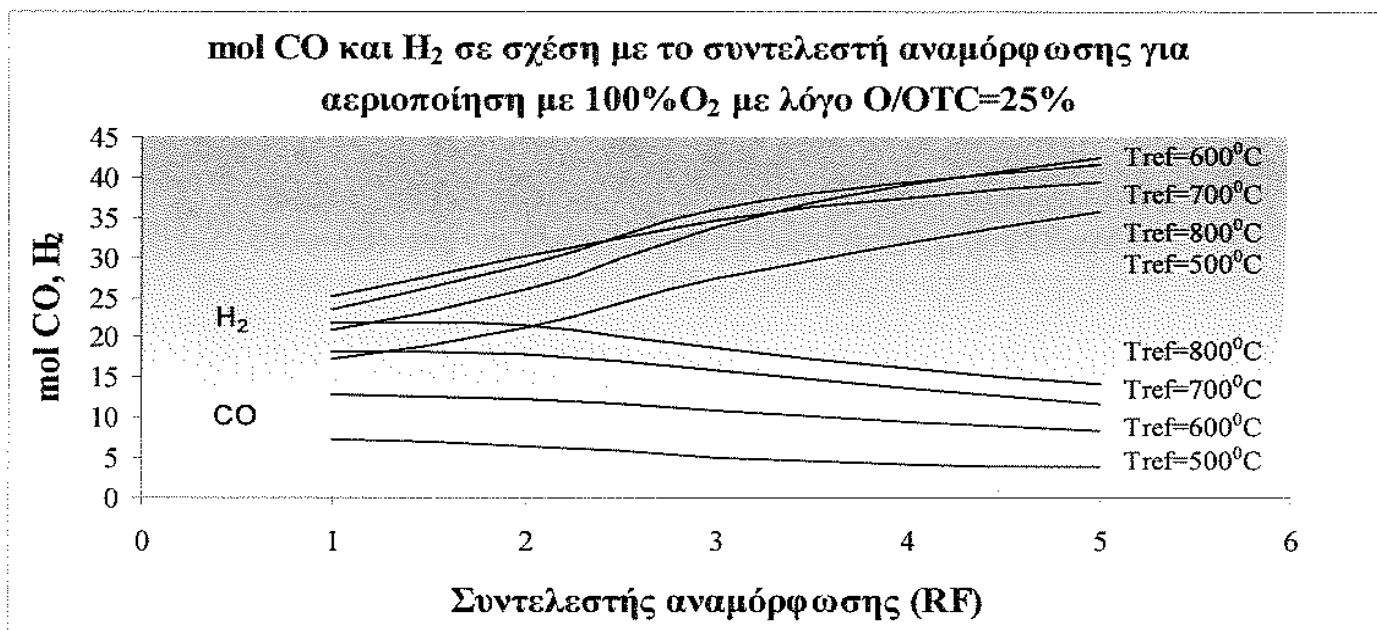


Στο διάγραμμα 14 παριστάνεται η εξάρτηση της θερμότητας του αεριοποιητή ως προς τον συντελεστή αναμόρφωσης RF, για διαφορετικές θερμοκρασίες, με λόγο O/OTC= 10% και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου. Η ενδοθερμικότητα ή η εξωθερμικότητα του αναμορφωτή δεν επηρεάζεται σημαντικά από την χρήση O₂ ή αέρα ως μέσου αεριοποίησης. Η αύξηση της θερμοκρασίας αναμόρφωσης, προκαλεί την αύξηση των θερμικών απαιτήσεων και την μείωση της παραγωγής θερμότητας στον αναμορφωτή. Από την άλλη πλευρά, η αύξηση του συντελεστή αναμόρφωσης RF οδηγεί στην αύξηση των θερμικών απαιτήσεων του αναμορφωτή. Παρά το γεγονός ότι η αναμόρφωση είναι ενδόθερμη, η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων CO και η αυξημένη έκταση της εξώθερμης αντίδρασης 2, καθιστούν τον αναμορφωτή εξώθερμο, σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας του.

Διάγραμμα 15

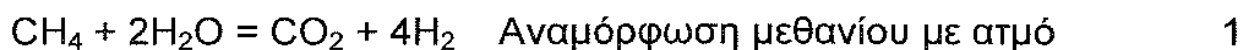


Διάγραμμα 16



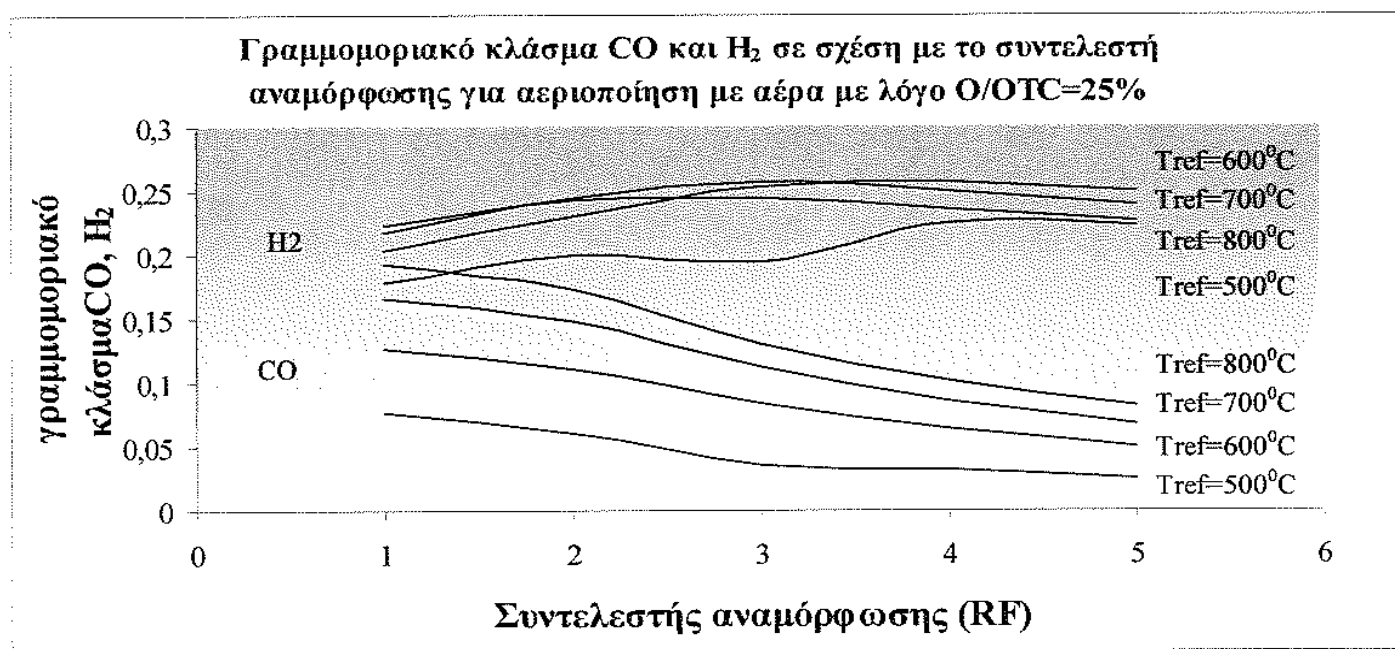
Στα διαγράμματα 15 και 16 παριστάνεται η εξάρτηση των mol CO και H₂ ως προς τον συντελεστή αναμόρφωσης RF και για διαφορετικές θερμοκρασίες με λόγο O/OTC= 25%.

Στον αναμορφωτή λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:

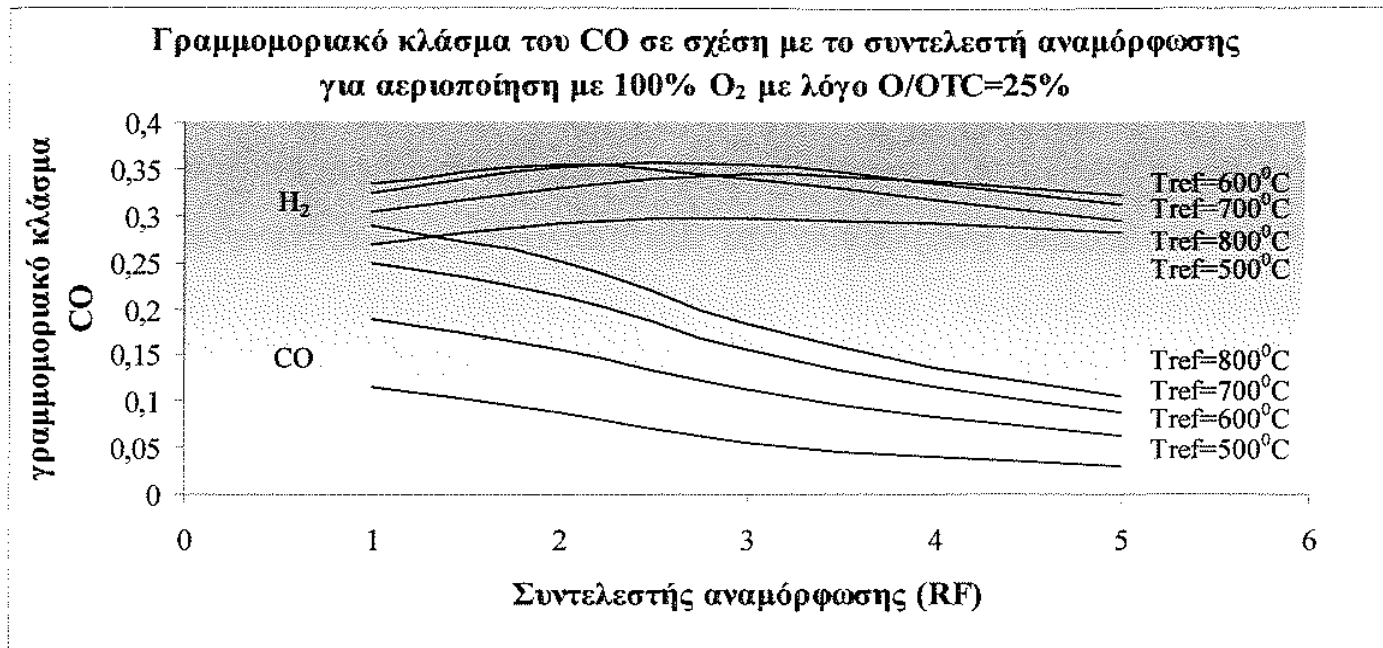


Τα mol H₂ αυξάνονται με την αύξηση του συντελεστή αναμόρφωσης ενώ αντίθετα τα mol CO μειώνονται. Αυτό συμβαίνει λόγω αύξησης της περίσσειας ατμού, η οποία μετατοπίζει τις αντιδράσεις αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό και μετατόπισης του υδραερίου προς τα δεξιά. Αντίθετα η αύξηση της θερμοκρασίας έως 600°C συνεπάγεται την αύξηση των mol H₂ ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 600°C προκαλεί την μείωση των mol H₂, διότι η δεύτερη αντίδραση είναι ελαφρά εξώθερμη, οπότε η αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει την ισορροπία προς τα αριστερά. Η αύξηση της θερμοκρασίας και η παρουσία περισσότερου CO σε σχέση με το CH₄ οδηγεί την ισορροπία στην κατεύθυνση της κατανάλωσης H₂. Από τα διαγράμματα 15 και 16 γίνεται φανερό ότι η παρουσία N₂ στο παραγόμενο αέριο (αραίωση των καύσιμων συστατικών) δεν επηρεάζει σημαντικά τις ισορροπίες των δύο αντιδράσεων στον αναμορφωτή.

Διάγραμμα 17

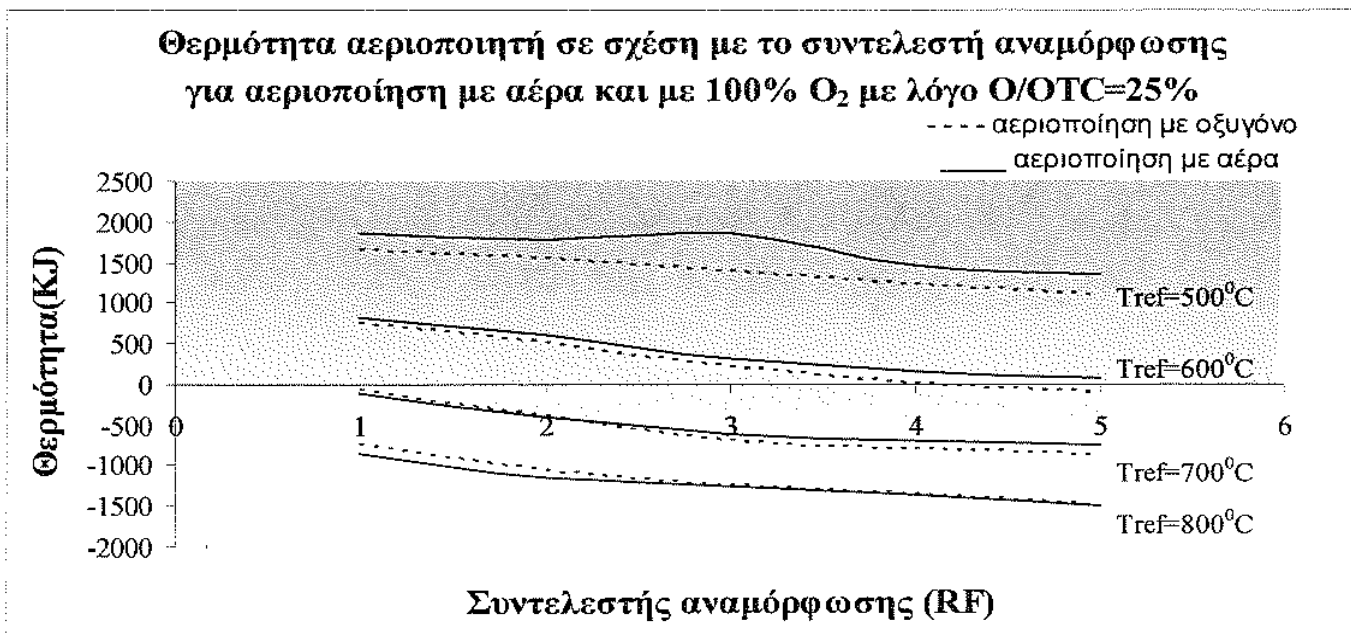


Διάγραμμα 18



Στα διαγράμματα 17 και 18 παριστάνεται η εξάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος Y_{CO} και Y_{H_2} ως προς τον συντελεστή αναμόρφωσης RF, για διαφορετικές θερμοκρασίες, με λόγο O/OTC= 25% και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου. Από τα παραπάνω παρατηρείται ότι η χρήση O₂ ως μέσο αεριοποίησης αυξάνει σημαντικά τις συγκεντρώσεις H₂ και CO στην έξοδο του αναμορφωτή.

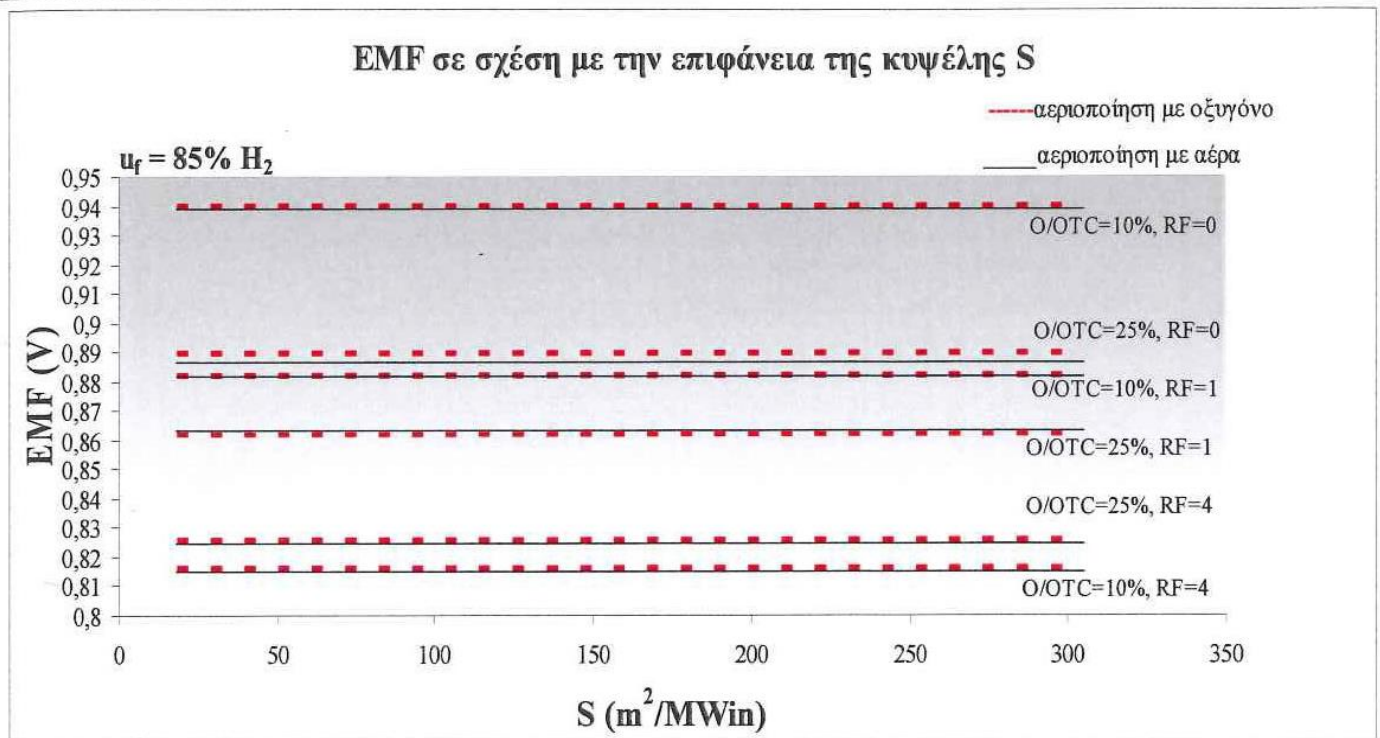
Διάγραμμα 19



Στο διάγραμμα 19 παριστάνεται η εξάρτηση της θερμότητας του αεριοποιητή ως προς τον συντελεστή αναμόρφωσης RF, για διαφορετικές θερμοκρασίες, με

λόγο $O/OTC= 25\%$ και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου. Η ενδοθερμικότητα ή η εξωθερμικότητα του αναμορφωτή δεν επηρεάζεται σημαντικά από την χρήση O_2 ή αέρα ως μέσου αεριοποίησης. Η αύξηση της θερμοκρασίας αναμόρφωσης, προκαλεί την αύξηση των θερμικών απαιτήσεων (που οφείλεται επίσης και στην αύξηση του συντελεστή αναμόρφωσης RF) και την μείωση της παραγωγής θερμότητας στον αναμορφωτή. Παρότι η αναμόρφωση είναι ενδόθερμη, η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων CO και η αυξημένη έκταση της εξώθερμης αντίδρασης 2, καθιστούν τον αναμορφωτή εξώθερμο, σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας του. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 14 και 19, προκύπτει ότι για λόγο $O/OTC= 10\%$ η θερμότητα του αεριοποιητή είναι μικρότερη απ'ότι για λόγο $O/OTC= 25\%$, λόγω του ότι ο αέρας που απαιτείται για πλήρη καύση είναι λιγότερος στην πρώτη περίπτωση.

Διάγραμμα 20



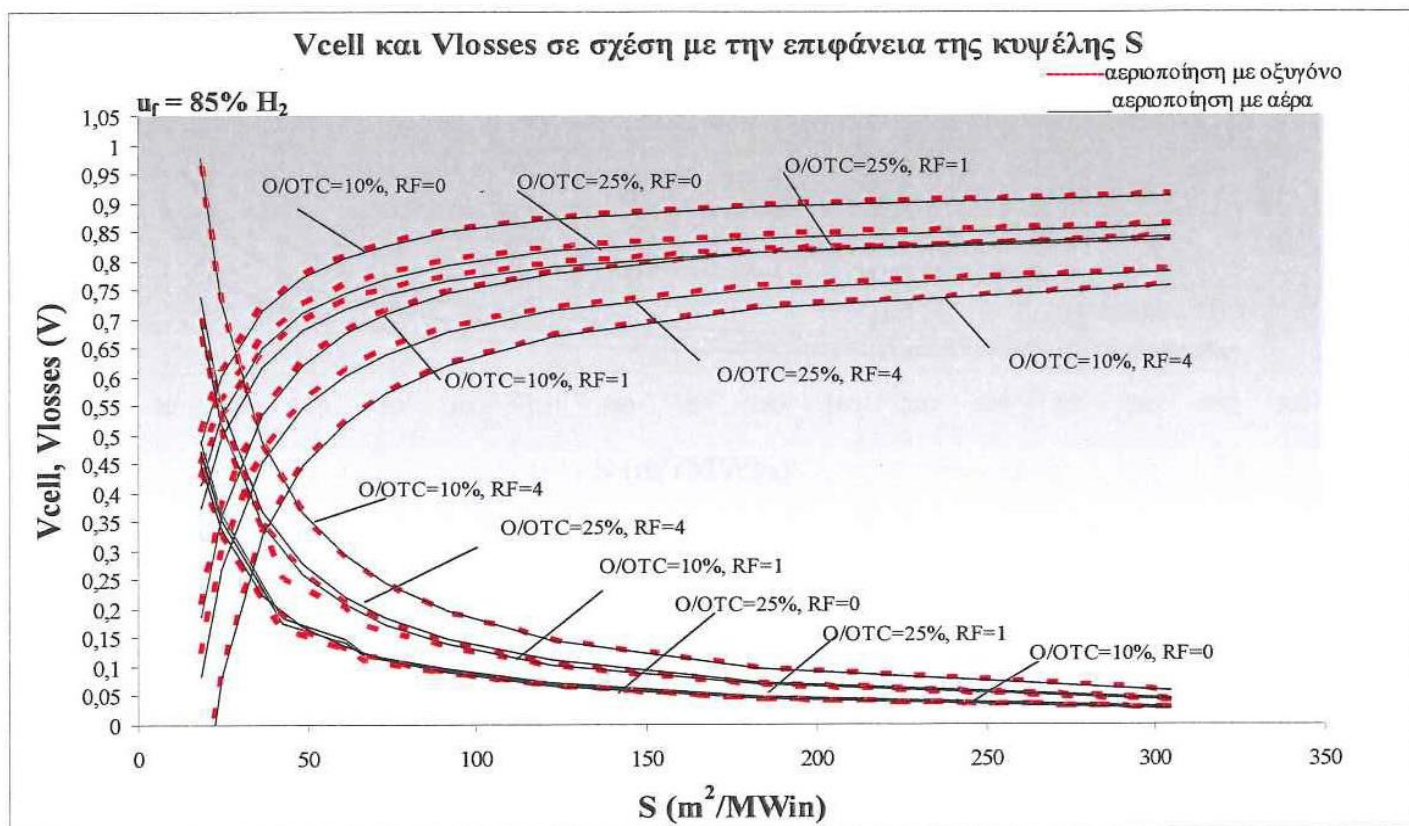
Στο διάγραμμα 20 παριστάνεται η εξάρτηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος EMF ως προς την επιφάνεια της κυψέλης S, για διαφορετικούς συνδυασμούς τροφοδοσίας οξυγόνου στον αεριοποιητή και για διαφορετικούς συνδυασμούς RF στον αναμορφωτή και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου. Για σταθερή κατανάλωση καυσίμου H_2 το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος EMF, επηρεάζεται από την αραιώση του καυσίμου στην είσοδο της κυψέλης σύμφωνα με την σχέση

$$EMF = \frac{\Delta G}{nF} - \frac{RT}{nF} \left(\ln \left(\frac{Y_{\text{H}_2} \times Y_{\text{CO}} \times Y_{\text{O}_2}}{Y_{\text{H}_2\text{O}} \times Y_{\text{CO}_2}} \right) \right)$$

Έτσι σε κάθε περίπτωση η χρήση καθαρού οξυγόνου ως μέσου αεριοποίησης (εξάλειψη του N_2 που αραιώνει H_2 και CO) αυξάνει το EMF. Επιπλέον το EMF αυξάνεται με την ελάττωση του συντελεστή αναμόρφωσης RF, παρά την ελάττωση των moles H_2 , εξαιτίας της αύξησης της συγκέντρωσης H_2 (η χρήση περίσσειας ατμού στον αναμορφωτή ελαττώνει την συγκέντρωση H_2 και CO -διαγράμματα 12 και 17). Για τα ίδια RF το EMF ελαττώνεται με την αύξηση του O/OTC, διότι η τελευταία ελαττώνει το CO και αραιώνει το H_2 και το CO σε επιπλέον ποσότητες CO_2 . Αυτό αντιστρέφεται για $\text{RF}=4$, όπου η αύξηση της

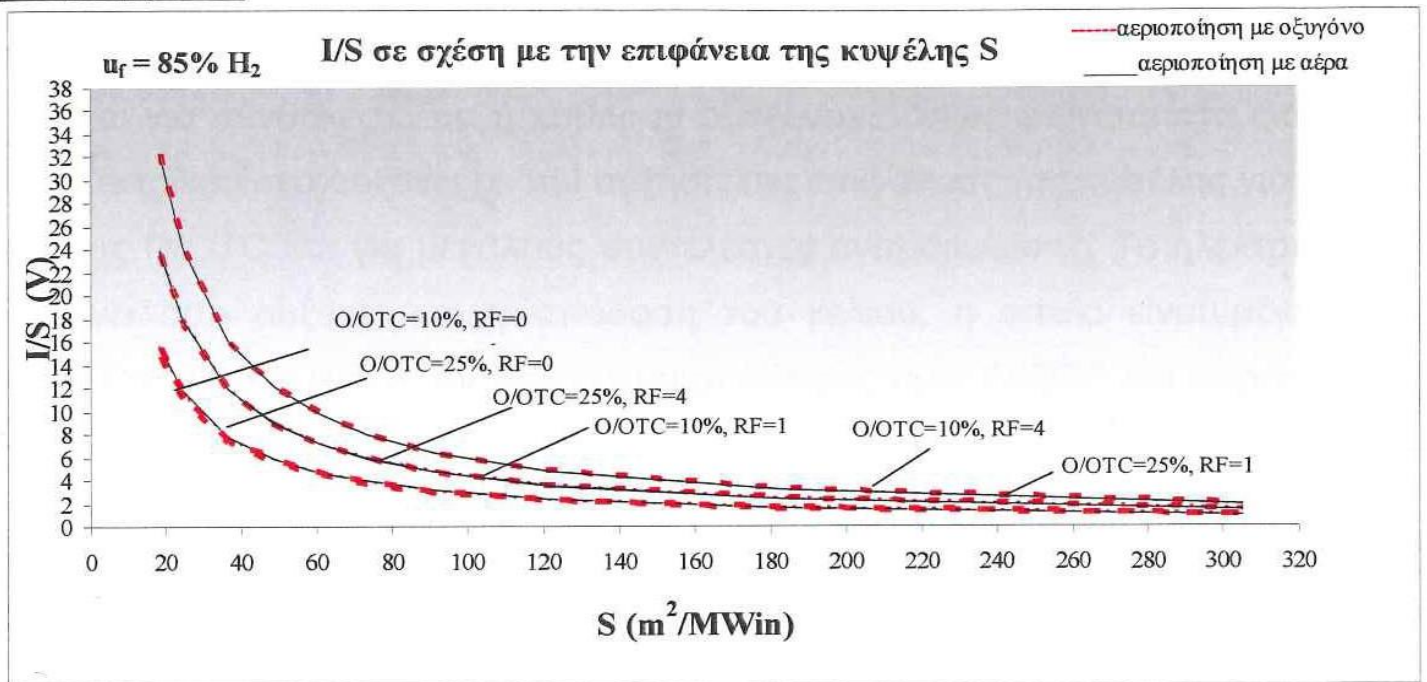
περίσσειας υδρατμών ισοσκελίζει την αύξηση του CO₂ μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου στον αναμορφωτή.

Διάγραμμα 21



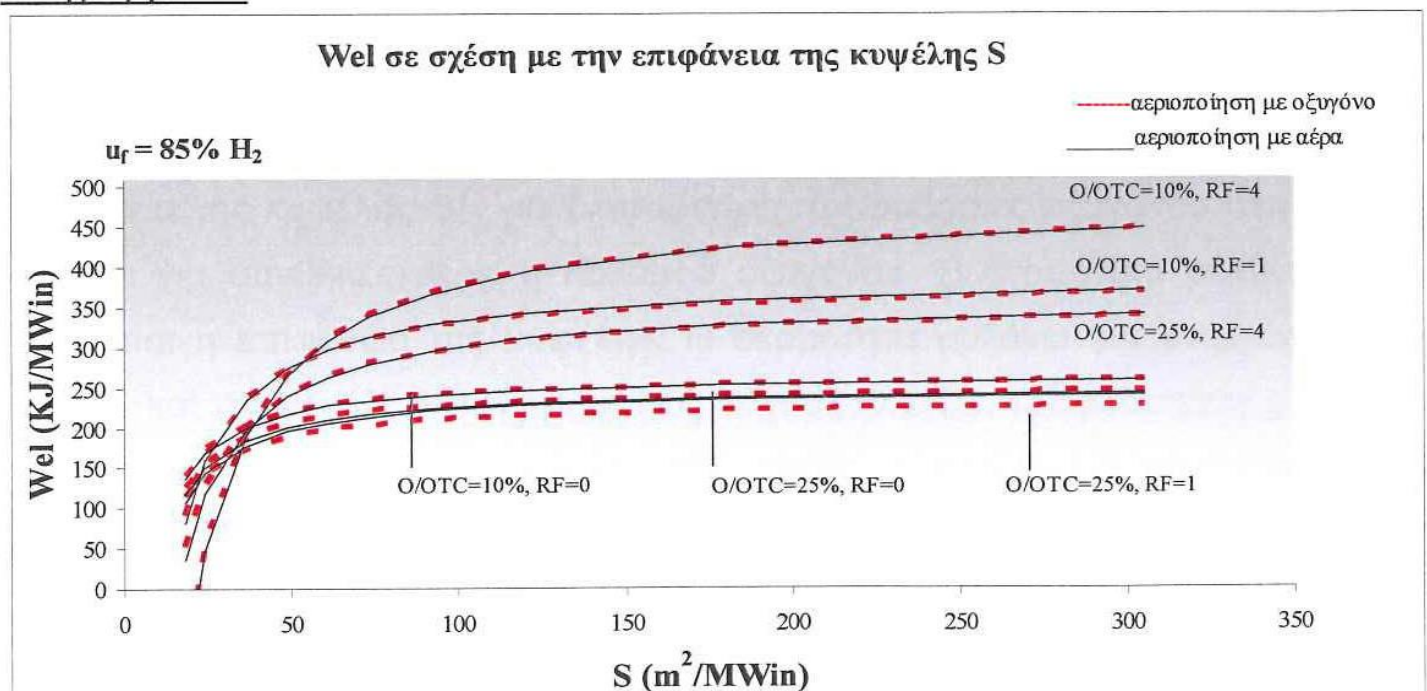
Στο διάγραμμα 21 παριστάνεται η εξάρτηση του $V_{απωλειών}$ και $V_{κελίου}$ ως προς την επιφάνεια της κυψέλης S , για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου. Οι απώλειες ελαττώνονται με την αύξηση της επιφάνειας της κυψέλης γιατί η αύξηση αυτή ελαττώνει την πυκνότητα ρεύματος ($I_q = I/S$), η οποία με την σειρά της ελαττώνει τις απώλειες ($V_{act} = R_{act} * I_q$). Από την εξίσωση $V_{cell} = EMF - V_{act} - V\Omega$ φαίνεται ότι το V_{cell} επηρεάζεται τόσο από το EMF όσο και από τις απώλειες δυναμικού στο κελί. Οι απώλειες είναι ανάλογες του ρεύματος –εξίσωση $V_{act} = R_{act} * I_q$. Έτσι αυξάνονται όσο αυξάνεται το H_2 (moles) και εμφανίζονται ενισχυμένες για $RF=4$. Αντίστροφη πορεία ακολουθεί το EMF (διάγραμμα 20) γιατί η αύξηση της περίσσειας νερού ($RF=4$) ελαττώνει την συγκέντρωση H_2 . Έτσι τελικά το V_{cell} ελαττώνεται με την αύξηση του RF , η οποία αφενός αυξάνει το H_2 , το ρεύμα και τις απώλειες και αφετέρου ελαττώνει το EMF διότι αραιώνει το H_2 .

Διάγραμμα 22



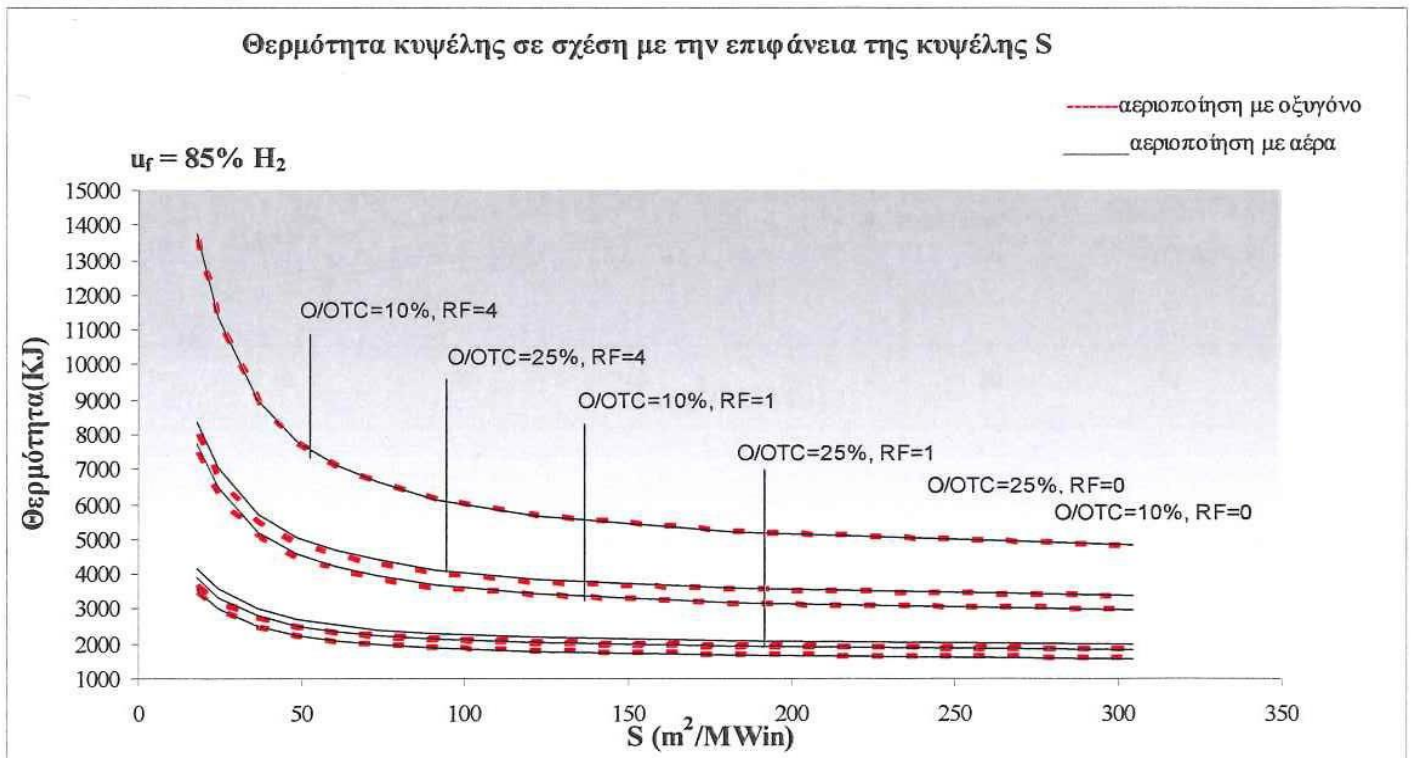
Στο διάγραμμα 22 παριστάνεται η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος (I_q) ως προς την επιφάνεια της κυψέλης S , για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου. Το ρεύμα αυξάνεται με την αύξηση του περιεχόμενου H_2 (moles) και είναι ανεξάρτητο της συγκέντρωσης H_2 . Δηλαδή αυξάνεται με την αύξηση του RF. Επίσης αυξάνεται με την ελάττωση της τροφοδοσίας O_2 στον αεριοποιητή, η οποία οδηγεί σε αύξηση των moles H_2 στο αναμορφωτή.

Διάγραμμα 23



Στο διάγραμμα 23 παριστάνεται η εξάρτηση του ηλεκτρικού έργου ως προς την επιφάνεια της κυψέλης S , για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα το ηλεκτρικό έργο αυξάνει με την αύξηση της επιφάνειας της κυψέλης για μικρούς λόγους O/OTC και για μεγάλους συντελεστές αναμόρφωσης. Το ηλεκτρικό έργο αυξάνει όσο αυξάνει και η απόδοση του κελιού, η οποία είναι μέγιστη για $O/OTC=10\%$ και $RF=4$. Αντίθετα για μεγαλύτερες τιμές O/OTC και μικρότερα RF , το ηλεκτρικό έργο είναι μειωμένο.

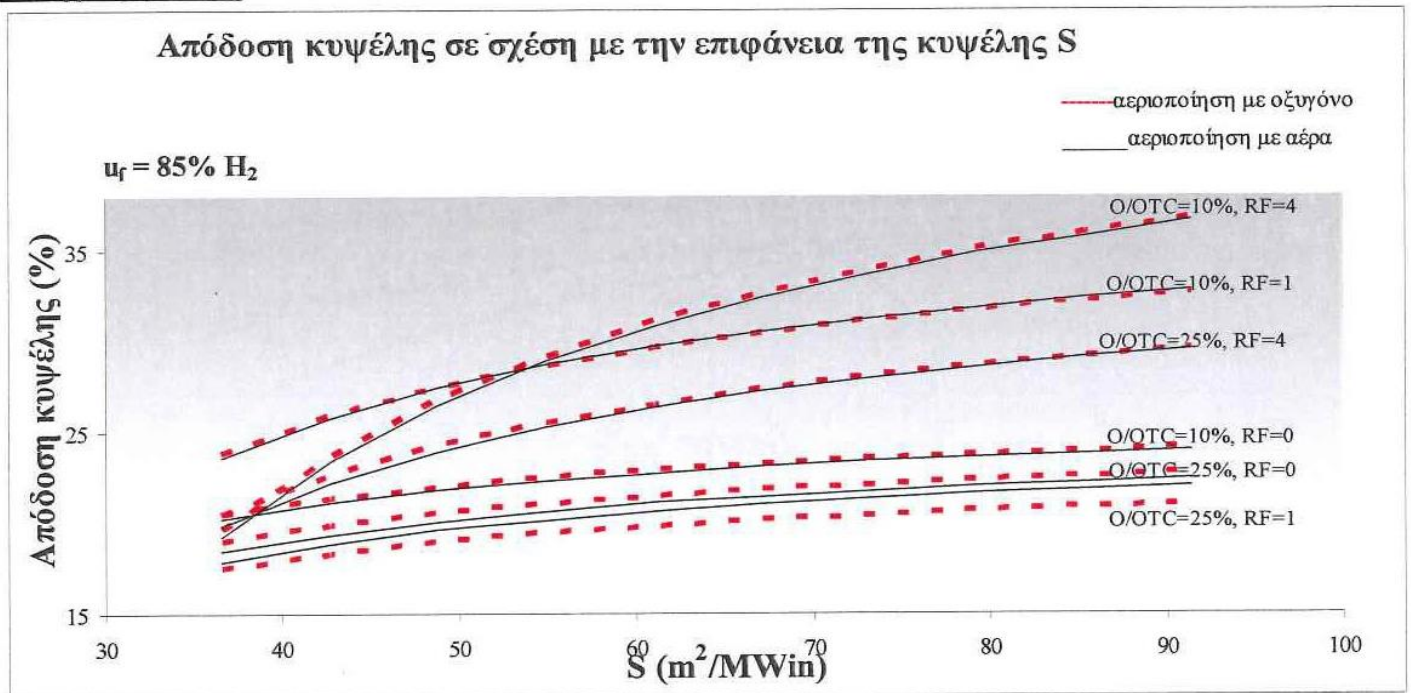
Διάγραμμα 24



Στο διάγραμμα 24 παριστάνεται η εξάρτηση της θερμότητας ως προς την επιφάνεια της κυψέλης S , για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου. Η θερμότητα μειώνεται όσο αυξάνεται η επιφάνεια της κυψέλης. Η θερμότητα αυξάνει για μικρούς λόγους O/OTC και για μεγάλα RF . Για μικρούς λόγους O/OTC , τροφοδοτείται μικρότερη ποσότητα οξυγόνου στον αεριοποιητή, οπότε η παραγωγή υδρογόνου είναι μικρότερη ενώ του μονοξειδίου του άνθρακα είναι μεγαλύτερη. Οπότε στον αναμορφωτή πρέπει να μετατραπεί παραπάνω μονοξείδιο του άνθρακα σε υδρογόνο, μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου. Οπότε εάν η

κατανάλωση του υδρογόνου στη κυψέλη καυσίμου είναι σταθερή, η θερμότητα που παράγεται στη κυψέλη είναι μεγαλύτερη όταν το μέσο αεριοποίησης είναι ο αέρας και όταν το οξυγόνο που τροφοδοτείται στον αεριοποιητή είναι 10% του οξυγόνου που απαιτείται για πλήρη καύση.

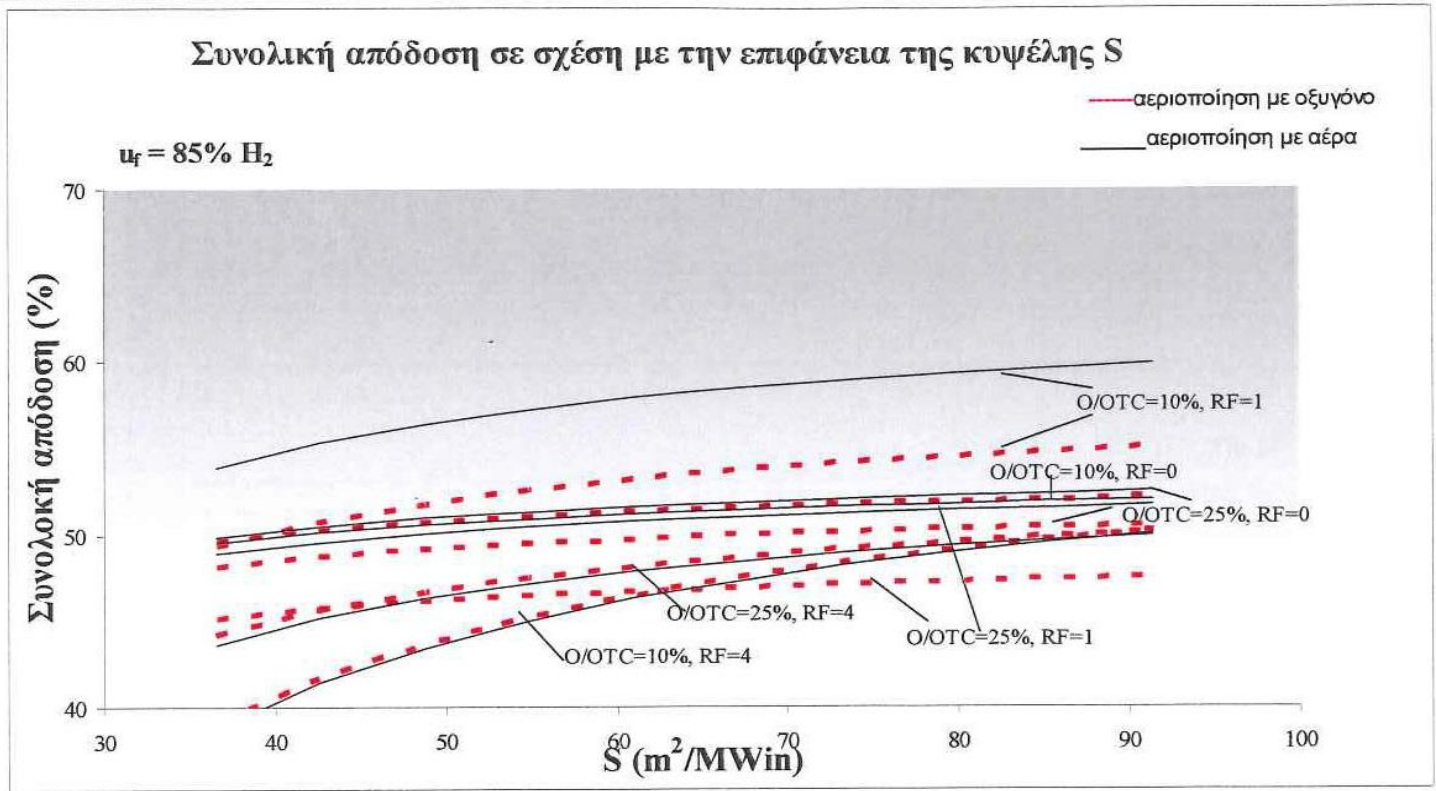
Διάγραμμα 25



Στο διάγραμμα 25 παριστάνεται η εξάρτηση της απόδοσης της κυψέλης ως προς την επιφάνεια της κυψέλης S, για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου.

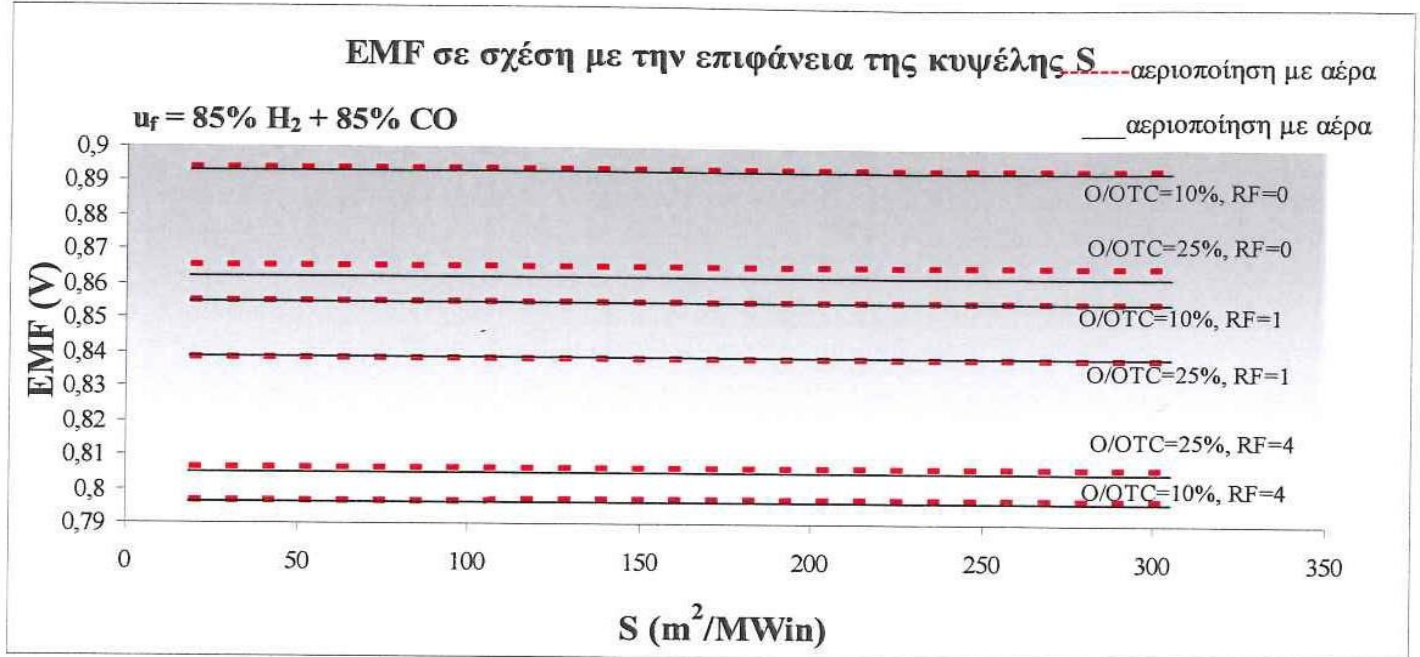
Όσον αφορά την απόδοση της κυψέλης καυσίμου όταν μόνο το H_2 καίγεται σε αυτήν, δηλαδή $u_f=85\% \text{ H}_2$ τότε αυτή εμφανίζεται μέγιστη για 10% τροφοδοσία O_2 στον αεριοποιητή και για $\text{RF}=4$. Η απόδοση μειώνεται με τη μείωση του RF και με αύξηση του τροφοδοτούμενου οξυγόνου στον αεριοποιητή. Έτσι μειωμένες αποδόσεις εμφανίζονται για $\text{RF}=0$ και για $\text{RF}=1$ όταν το οξυγόνο που τροφοδοτείται είναι 25% του OTC . Σε κάθε περίπτωση η χρήση οξυγόνου αυξάνει ελαφρά την απόδοση της κυψέλης.

Διάγραμμα 26



Στο διάγραμμα 26 παριστάνεται η εξάρτηση της συνολικής απόδοσης ως προς την επιφάνεια της κυψέλης S , για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου. Η συνολική απόδοση της διεργασίας μεγιστοποιείται για $RF = 1$ ή $RF = 0$ και για $RF = 4$ ελαχιστοποιείται. Αυτό συμβαίνει διότι ο αναμορφωτής μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου μετατρέπει το μονοξείδιο του άνθρακα σε υδρογόνο. Για $u_f=85\% \text{ H}_2$, το περισσότερο υδρογόνο καίγεται στη κυψέλη. Έτσι μικρές ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου καίγονται στο καυστήρα ώστε να παρέχουν θερμότητα στο στρόβιλο, με αποτέλεσμα η συνολική απόδοση της διεργασίας να μειώνεται. Αυτό συμβαίνει γιατί παρά την αύξηση της απόδοσης της κυψέλης εκμηδενίζεται η συνεισφορά του στροβίλου.

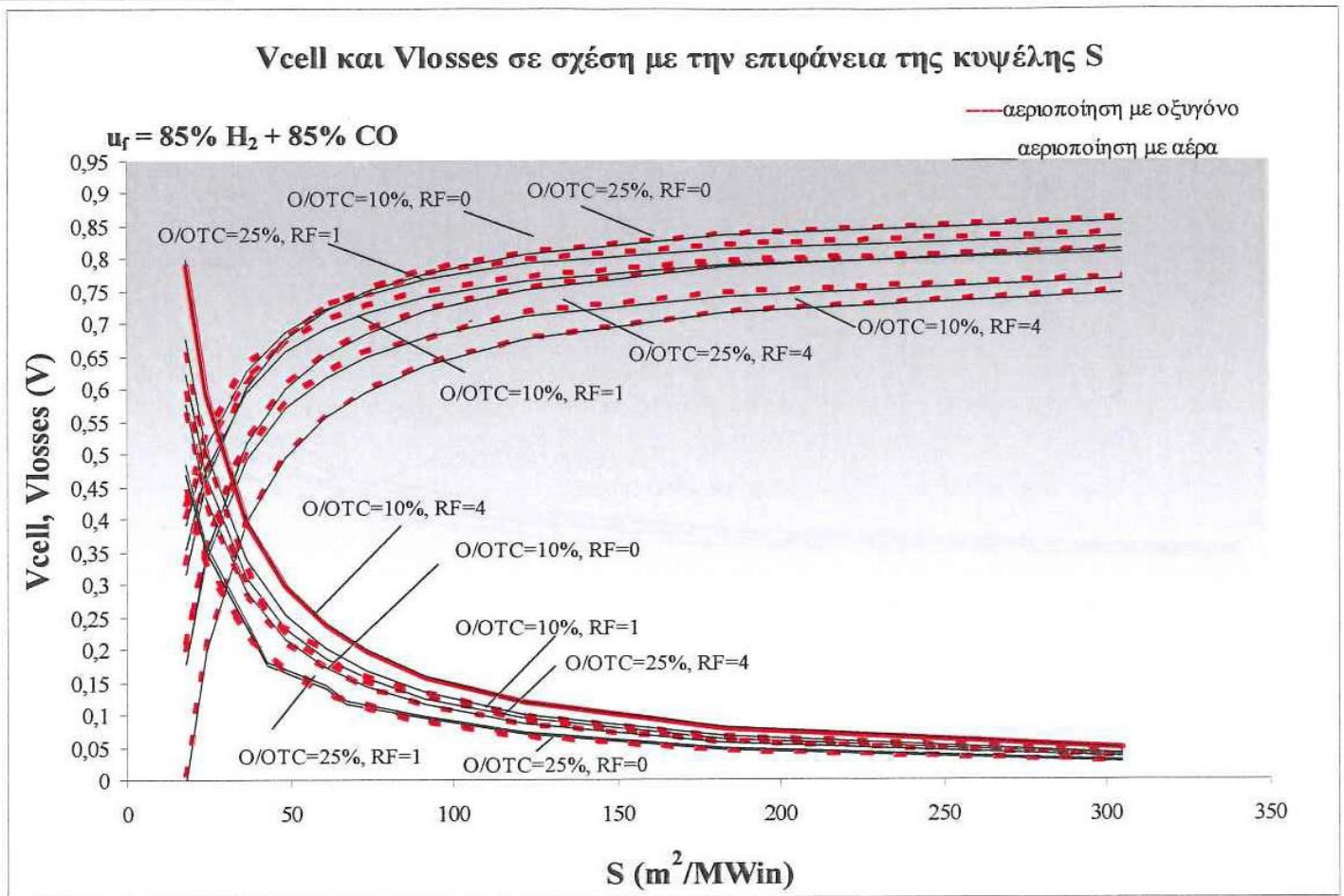
Διάγραμμα 27



Στο διάγραμμα 27 παριστάνεται η εξάρτηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος EMF ως προς την επιφάνεια της κυψέλης S, για διαφορετικούς συνδυασμούς τροφοδοσίας οξυγόνου στον αεριοποιητή και για διαφορετικούς συνδυασμούς RF στον αναμορφωτή και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου. Σε κάθε περίπτωση η χρήση καθαρού οξυγόνου ως μέσου αεριοποίησης αυξάνει το EMF. Το EMF αυξάνεται επίσης με την ελάττωση του συντελεστή αναμόρφωσης RF. Για τα ίδια RF το EMF ελαττώνεται με την αύξηση του O/OTC. Αυτό αντιστρέφεται για RF=4. Σε αντίθεση με το διάγραμμα 20 όπου καταναλώνεται μόνο υδρογόνο ($u_f=85\%$), στη περίπτωση αυτή όπου καταναλώνεται και μονοξειδίο του άνθρακα σε ίση ποσότητα με το υδρογόνο, οι τιμές του EMF είναι χαμηλότερες. Αυτή η διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι το EMF επηρεάζεται από τη μέση συγκέντρωση καυσίμων στην είσοδο και στην έξοδο δια του δύο. Από το παρακάτω τύπο το γραμμομοριακό κλάσμα του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα είναι το μέσο γραμμομοριακό κλάσμα μέσα στη κυψέλη το οποίο εξαρτάται από τη καύση. Οπότε όσο περισσότερο υδρογόνο καίγεται τόσο πιο λίγο θα είναι το γραμμομοριακό κλάσμα. Το ίδιο συμβαίνει και με το μονοξειδίο του άνθρακα.

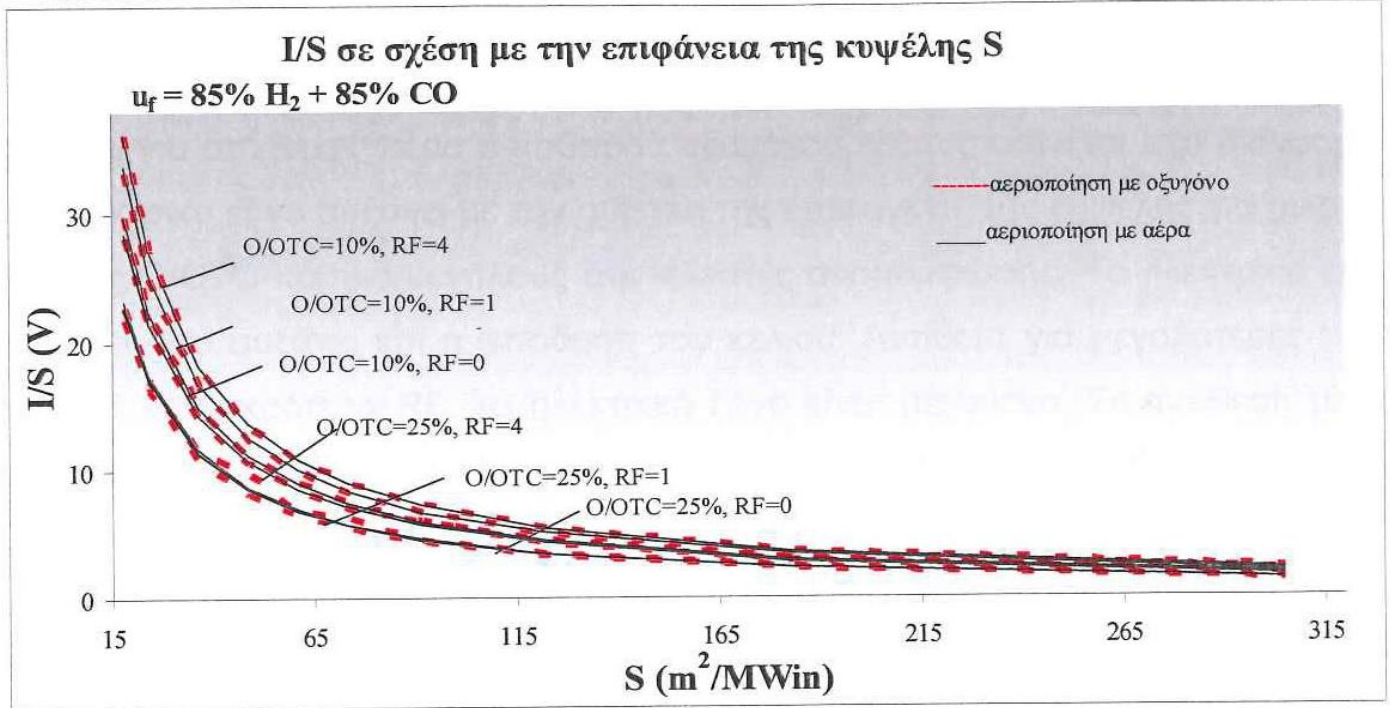
$$EMF = \frac{\Delta G}{nF} - \frac{RT}{nF} \left(\ln \left(\frac{Y_{H_2} \times Y_{CO} \times Y_{O_2}}{Y_{H_2O} \times Y_{CO_2}} \right) \right)$$

Διάγραμμα 28



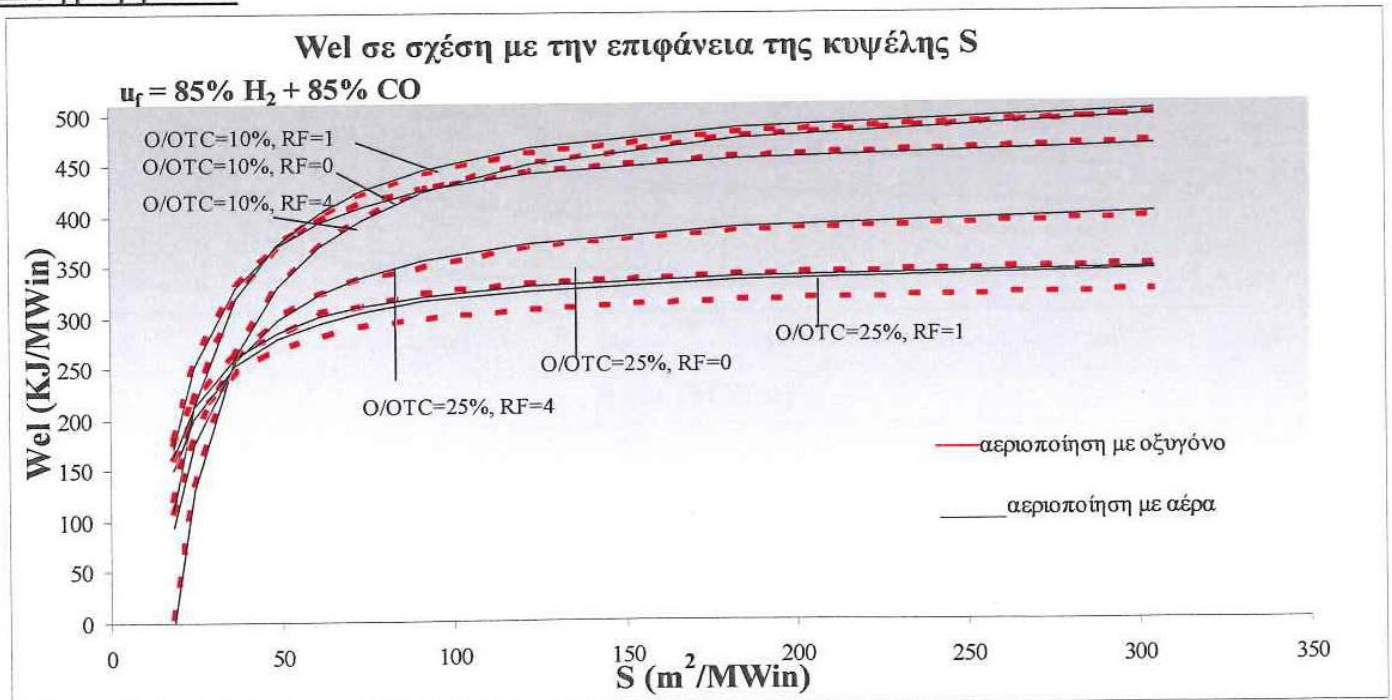
Στο διάγραμμα 28 παριστάνεται η εξάρτηση του $V_{\text{απωλειών}}$ και $V_{\text{κελίου}}$ ως προς την επιφάνεια της κυψέλης S , για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου. Καθώς αυξάνει η επιφάνεια της κυψέλης παρατηρείται ελάττωση των απωλειών γιατί η αύξηση αυτή ελαττώνει την πυκνότητα ρεύματος ($I_q = I/S$), η οποία με την σειρά της ελαττώνει τις απώλειες ($V_{\text{act}} = R_{\text{act}} * I_q$). Σύμφωνα με την εξίσωση $V_{\text{cell}} = \text{EMF} - V_{\text{act}} - V\Omega$ φαίνεται ότι το V_{cell} επηρεάζεται τόσο από το EMF όσο και από τις απώλειες δυναμικού στο κελί. Οι τελευταίες παίρνουν υψηλότερες τιμές όσο αυξάνονται τα moles του H₂ και εμφανίζονται ενισχυμένες για RF=4. Αντίστροφη πορεία ακολουθεί το EMF (διάγραμμα 20) γιατί η αύξηση της περισσειας νερού (RF=4) ελαττώνει την συγκέντρωση H₂. Τελικά το V_{cell} ελαττώνεται με την αύξηση του RF, η οποία αφενός αυξάνει το H₂, το ρεύμα και τις απώλειες και αφετέρου ελαττώνει το EMF διότι αραιώνει το H₂.

Διάγραμμα 29



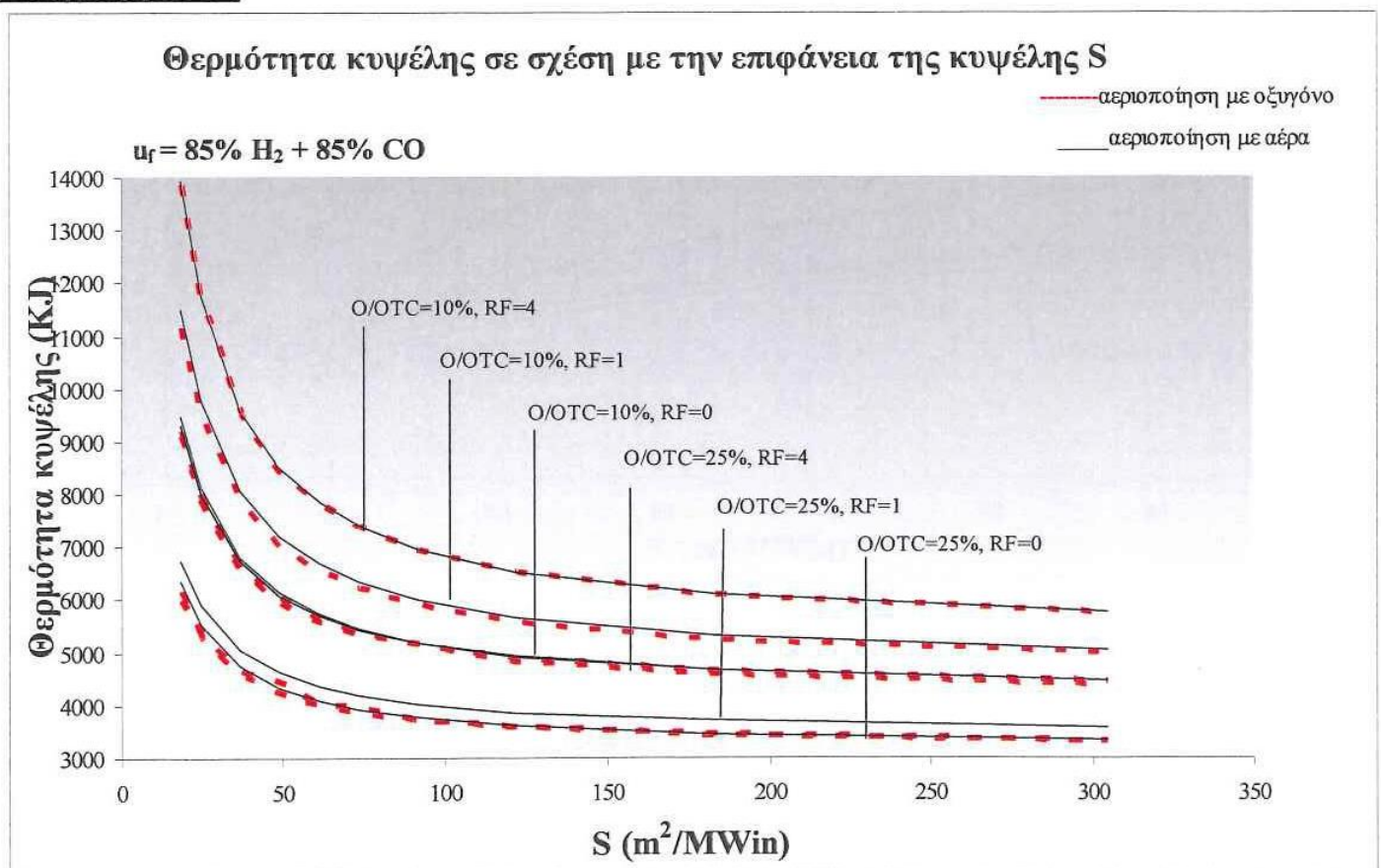
Στο διάγραμμα 29 παριστάνεται η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος ως προς την επιφάνεια της κυψέλης S, για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου. Το ρεύμα αυξάνεται με την αύξηση του περιεχόμενου των moles H_2 . Δηλαδή αυξάνεται με την αύξηση του RF. Επίσης αυξάνεται με την ελάττωση της τροφοδοσίας O_2 στον αεριοποιητή, η οποία οδηγεί σε αύξηση των moles H_2 στο αναμορφωτή.

Διάγραμμα 30



Στο διάγραμμα 30 παριστάνεται η εξάρτηση του ηλεκτρικού έργου ως προς την επιφάνεια της κυψέλης S , για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα το ηλεκτρικό έργο αυξάνει με την αύξηση της επιφάνειας της κυψέλης για μικρούς λόγους O/OTC και για μεγάλους συντελεστές αναμόρφωσης. Το ηλεκτρικό έργο αυξάνει όσο αυξάνει και η απόδοση του κελιού. Αντίθετα για μεγαλύτερες τιμές O/OTC και μικρότερα RF , το ηλεκτρικό έργο είναι μειωμένο. Σε αντίθεση με τη περίπτωση όπου μόνο το υδρογόνο καταναλώνεται, δηλαδή $\eta_f=85\%$, η ηλεκτρική απόδοση είναι μικρότερη για οποιοδήποτε λόγο O/OTC και RF . Αυτό συμβαίνει επειδή δεν είναι αναγκαία η μετατροπή του CO σε υδρογόνο (ιδιαίτερα σε μικρές τιμές RF), οπότε η απόδοση είναι μεγαλύτερη και ως εκ τούτου και η ηλεκτρική.

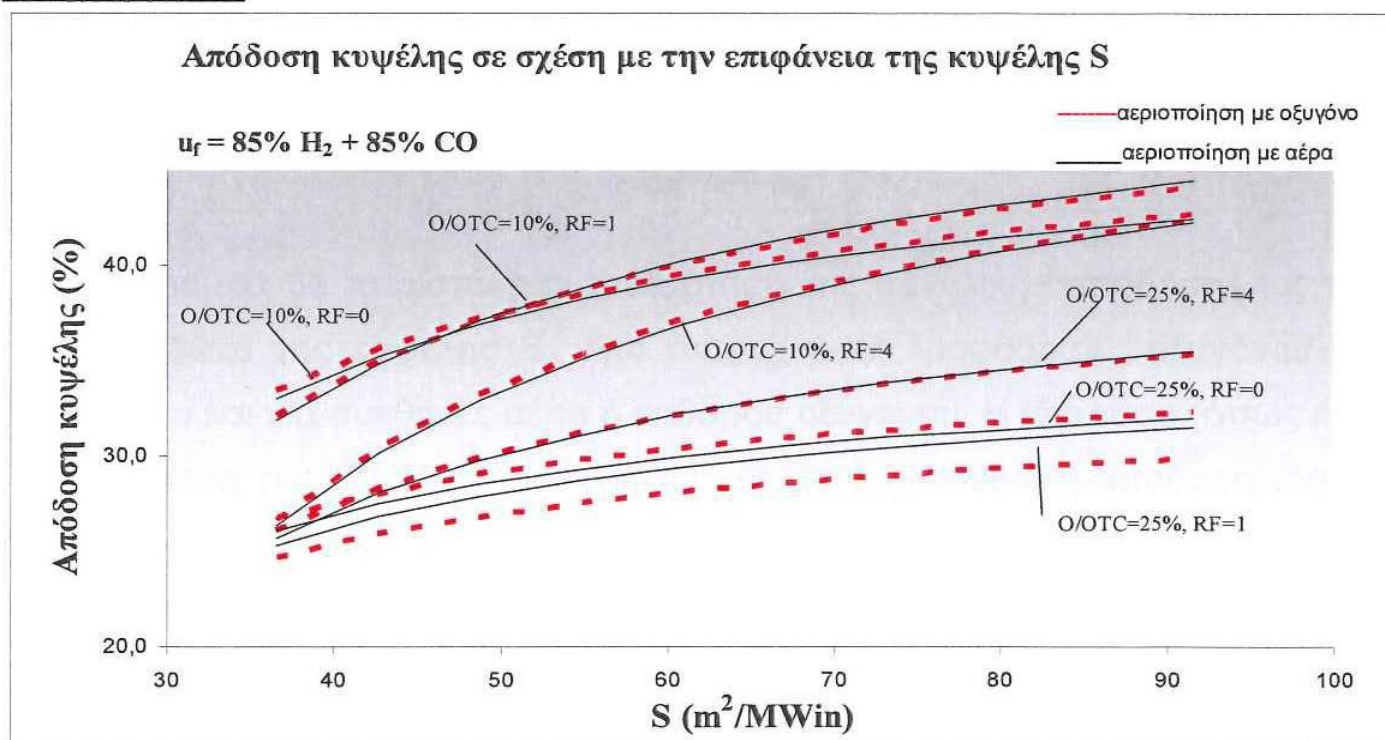
Διάγραμμα 31



Στο διάγραμμα 31 παριστάνεται η εξάρτηση της θερμότητας ως προς την επιφάνεια της κυψέλης S , για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου. Η θερμότητα μειώνεται όσο αυξάνεται η επιφάνεια της κυψέλης. Η θερμότητα αυξάνει επίσης για μικρούς

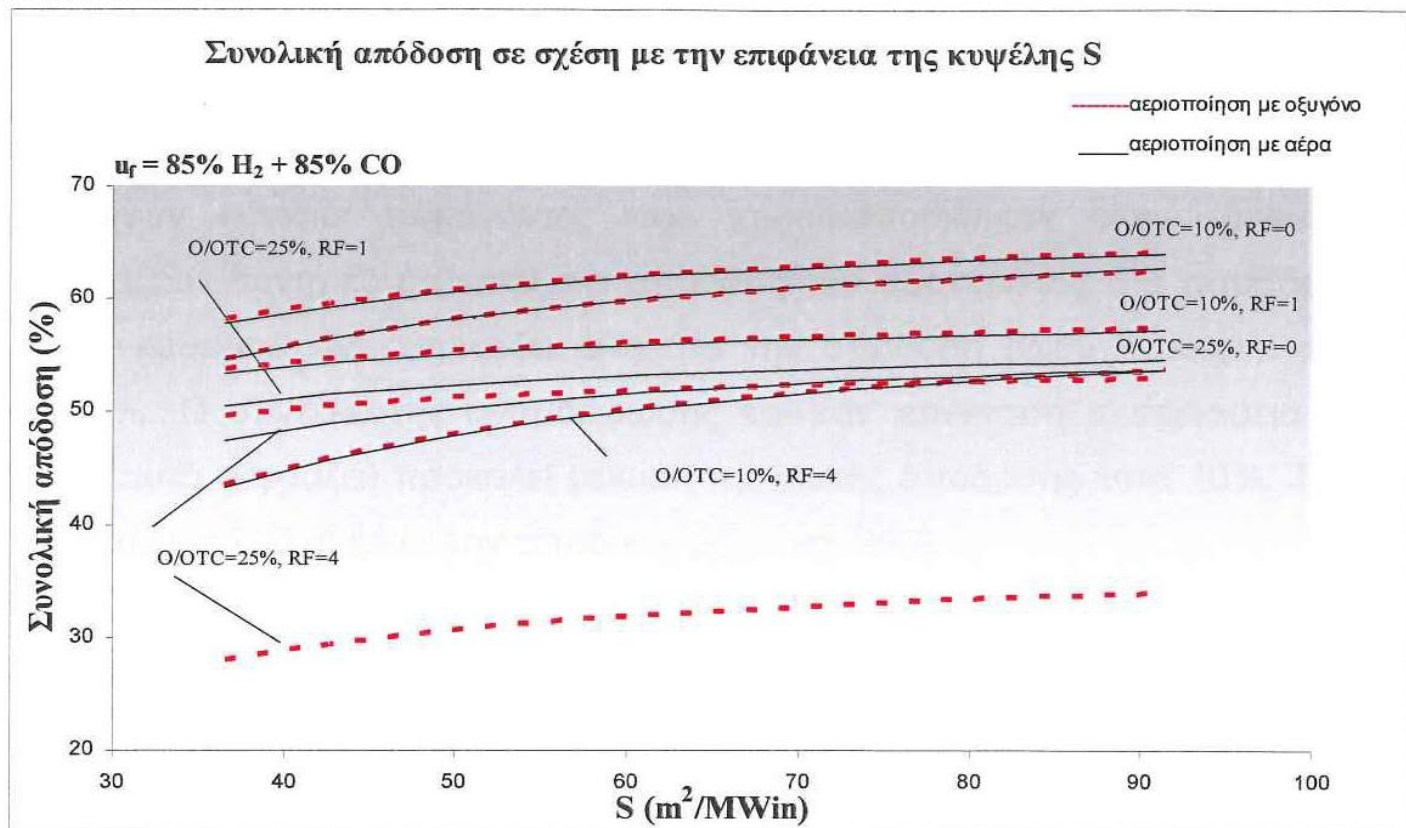
λόγους O/OTC και για μεγάλα RF. Οπότε εάν η κατανάλωση του υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα στη κυψέλη καυσίμου είναι ίση, η θερμότητα που παράγεται στη κυψέλη είναι μεγαλύτερη όταν το μέσο αεριοποίησης είναι ο αέρας και όταν το οξυγόνο που τροφοδοτείται στον αεριοποιητή είναι 10% του οξυγόνου που απαιτείται για πλήρη καύση. Αντίθετα, όταν στη κυψέλη καυσίμου καταναλώνεται μόνο υδρογόνο, η θερμότητα που παράγεται είναι χαμηλότερη. Αυτό συμβαίνει επειδή, όταν στη κυψέλη καταναλώνεται υδρογόνο αλλά και μονοξείδιο του άνθρακα καταναλώνονται περισσότερα mole στην κυψέλη με αποτέλεσμα τη παραγωγή περισσότερης θερμότητας.

Διάγραμμα 32



Στο διάγραμμα 32 παριστάνεται η εξάρτηση της απόδοσης της κυψέλης ως προς την επιφάνεια της κυψέλης S, για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου. Στη κυψέλη καυσίμου εκτός από υδρογόνο καίγεται και μονοξείδιο του άνθρακα σε ίση έκταση δηλαδή 85%. Στη περίπτωση αυτή η απόδοση μεγιστοποιείται για RF=0 ή RF=1 διότι δεν είναι αναγκαία η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε υδρογόνο στον αναμορφωτή.

Διάγραμμα 33



Στο διάγραμμα 33 παριστάνεται η εξάρτηση της συνολικής απόδοσης ως προς την επιφάνεια της κυψέλης S, για διαφορετικές τροφοδοσίες οξυγόνου στην είσοδο του και για συνθήκες αέρα ή καθαρού οξυγόνου. Η ίδια τάση (όπως και με την απόδοση της κυψέλης) εμφανίζεται και για την συνολική απόδοση (δηλαδή μεγιστοποιείται για RF=0 ή RF=1), όπου η χρήση περίσσειας υδρατμού στον αναμορφωτή την ελαχιστοποιεί.

Συμπερασματικά, όσον αφορά στο μέσο αεριοποίησης επηρεάζει ελάχιστα την συνολική απόδοση της διεργασίας ενώ όσον αφορά τον συντελεστή αναμόρφωσης τα πράγματα είναι πιο περίπλοκα. Έτσι εάν μόνο το υδρογόνο καίγεται στη κυψέλη καυσίμου τότε κάποια αναμόρφωση του παραγόμενου βιοαερίου βελτιώνει την απόδοση χωρίς όμως να είναι αναγκαία η χρήση περίσσειας ατμού η οποία την ελαττώνει. Αν τόσο το υδρογόνο όσο και το μονοξείδιο του άνθρακα καίγονται στη κυψέλη καυσίμου, τότε το βέλτιστο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται απουσία αναμορφωτή (RF=0). Πέραν της εξάλειψης του αναμορφωτή, η δυνατότητα ηλεκτροχημικής οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα στην κυψέλη καυσίμου μπορεί να αυξήσει την συνολική απόδοση της

διεργασίας έως 25%. Για την κατανάλωση αυτή, απαιτούνται ειδικά ανοδικά ηλεκτρόδια που να παρουσιάζουν αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου, όπως τα ηλεκτρόδια δημητρίας CeO.

Υπάρχουν κάποιοι παράγοντες που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία και επηρεάζουν αρνητικά ή θετικά την απόδοση του συστήματος. Για παράδειγμα η χρήση καθαρού O₂ επηρεάζει ελάχιστα την απόδοση αφού προκαλεί αύξηση έως 5%. Ο συντελεστής αναμόρφωσης και κατ' επέκταση η περίσσεια ατμού (αφού αυτό εκφράζει) προκαλεί μείωση της ολικής απόδοσης κατά 10%. Τέλος η κατανάλωση CO αυξάνει την απόδοση μέχρι και 25%.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι η χρησιμοποίηση ενός συστήματος αεριοποίησης- στροβίλου- κυψέλης αυξάνει την απόδοση πάνω από 60%. Σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα αεριοποιητή –βιομάζας και αεριοστροβίλων ή ατμοστροβίλων, των οποίων η απόδοση δεν υπερβαίνει το 40% της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου η ενσωμάτωση SOFC μεταξύ του αεριοποιητή και του στροβίλου μπορεί να αυξήσει την απόδοση έως και πάνω από το 60% της Θ.Δ (17MJ/kg) της βιομάζας που τροφοδοτείται στον αεριοποιητή. Ακόμα και σε συστήματα συνδυασμένου αεριοστροβίλου και ατμοστροβίλου η συνολική ηλεκτρική απόδοση σπάνια υπερβαίνει το 50%. Έτσι από την ανάλυση φαίνεται η σημασία των κυψελών καυσίμου για την αύξηση της απόδοσης των συστημάτων παραγωγής ενέργειας.

Βιβλιογραφία

- [1] “Το ενεργειακό δυναμικό της βιομάζας γεωργικών και δασικών υποπροϊόντων”, Κ. Αποστολάκης, Σ. Κυρίτσης, Χ. Σούτερ, ΕΛΚΕΠΑ-ΙΤΕ, Αθήνα, 1987.
- [2] REVIEW PAPER “ENERGY PRODUCTION FROM BIOMASS: OVERVIEW OF BIOMASS” Peter McKendry Applied Environmental Research Centre Ltd, Tey Grove, Elm Lane, Feering, Colchester CO5 9ES, UK, ELSEVIER, 2001
- [3] “Βιομάζα” Δίας Α. Χαραλαμπίδης, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου
- [4] Price, B., 1998. Electricity from Biomass. Financial Times Business Ltd., ISBN 1 84083 0735.
- [5] «Ενεργειακό ισοζύγιο και βελτιστοποίηση της ολοκληρωμένης διεργασίας σύζευξης, αεριοποίηση βιομάζας και κυψέλης καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας» Κ. Αθανασίου, Α. Ζαμπανιώτου, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, Φ. Κουτελιέρης, Ε. Βακουφτή, Γ. Μαρνέλλος, Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων, Παν/στήμιο Δυτικής Μακεδονίας
- [6] Elsevier “Energy production from biomass (part 3): gasification technologies” Peter McKendry, Applied Environmental Research Centre Ltd, Tey Grove, Elm Lane, Feering, Colchester CO5 9ES, UK Accepted 6 July 2001
- [6α] Hislop, D., Hall, D., 1996. Biomass Resources for Gasification Plant, ETSU B/M3/00388.
- [6β] McKendry, P., 2000. Production of fuel from biomass (Entrust No. 157062.003). TG Trust Ltd., Tey Grove, Elm Lane, Feering, Colchester, CO5 9ES, UK.
- [6γ] Rampling, T., 1993. Fundamental research on the thermal treatment of wastes and biomass: literature review of part research on thermal treatment of biomass and waste. ETSU B/T1/00208/Rep/1.
- [6δ] Rampling, T., Gill, P., 1993. Fundamental research on the thermal treatment of wastes and biomass: thermal treatment characteristics of biomass. ETSU B/T1/00208/Rep/2.

[6ε]Solar Research Institute, 1970. Generator gas – the Swedish experience (1939–1945). Translation by Solar Energy Research Institute, Colorado, USA. US Department of Energy Contract EG 77 CO1 4042.

[6ζ]Stamford Consulting Gp., 1994. Coppice Wood Drying in a Gasifier Power Plant. ETSU B/M3/00388/08.

[6η]Warren, T., Poulter, R., Parfitt, R., 1995. Converting biomass to electricity on a farm-sized scale using downdraft gasification and a spark-ignition engine. Bioresource Technology 52.

[7] Power generation with gas turbine systems and combined heat and power, P.A. Pilavachi, European Commission, Research Directorate- General, Belgium.

[8] Small –scale biomass Fuel cell/gas turbine power systems for rural areas, Sivan Kartha, Thomas G. Kreutz, Robert H. Williams, Center for Energy and Environmental Studies, Princeton University, USA.

[9] Direct Carbonate Fuel Cell-Gas Turbine Combined Cycle Power Plant, HansrajC. Maru, Fuel Cell Energy, Inc., Hossein Ghezeli- Fuel Cell Energy, Danbury.

[10] State of direct Fuel cell/ turbine systems development, Hossein Ghezeli-Ayagh, Jim Walzak, Dilip Patel, Joseph Daly, Hans Maru, Robert Sanderson, William Livingood, Fuel Cell Energy Inc., USA

[11] ZTEK's Solid Oxide Fuel Cell and Reforme Technologies Product Development SOFC Gas Turbine Systems. The EHVAC Process; Hydrogen Station, The fuel Cell and Hydrogen.

[12] Rostrup-Nielsen, J.R., 1984, Catalytic Steam Reforming, Springer-Verlag, New York, NY.

[13]Twigg, M.V., ed., 1989, Catalyst Handbook, Wolfe Publishing, Ltd., Frome, England.

[14] Directed Technologies, Inc., Air Products and Chemicals, BOC Gases, The Electrolyser Corp., and Praxair, Inc., July 1997, . Hydrogen Infrastructure Report,. prepared for Ford Motor Company Under USDOE Contract No. DE-AC02-94CE50389, Purchase Order No. 47-2- R31148.

[15] Ogden, J., T Kreutz, S. Kartha, and L. Iwan, November 26, 1996, .Assessment of technologies for producing hydrogen from natural gas at small

scale,. Princeton University Center for Energy and Environmental Studies Draft Report.

[16] Halvorson, T. and P. Farris, 1997, .Onsite hydrogen generator for vehicle refueling application,. Proceedings of the '97 World Car Conference, 19-22 January 1997, Riverside, CA, pp. 331-338.

[17] Vogel, B., G. Schaumberg, A. Schuler, and A. Henizel, 1998, .Hydrogen Generation Technologies for PEM Fuel Cells,. 1998 Fuel Cell Seminar Abstracts, November 16-19, 1998, Palm Springs, CA, pp. 364-367.

[18]Edlund, D., W.A. Pledger, and A. Dickman, 2000, .Field Testing Residential Fuel Cell Systems,. 2000 Fuel Cell Seminar Abstracts, October 30-November 2, 2000, Portland, OR, pp. 496-499.

[19]Van Driel, M. and M. Meijer, 1998, .A Novel Compact Steam Reformer with Heat Generation by Catalytic Combustion Augmented by Induction Heating,. 1998 Fuel Cell Seminar Abstracts, November 16-19, 1998, Palm Springs, CA, pp. 218-221.

[20]Shinke, N., S. Higashiguchi, and K. Hirai, October 30-November 2, 2000, 2000 Fuel Cell Seminar Abstracts, Portland, OR, pp. 292-295.

[21]Allam, R.J., Bassett, J.D., Abradro, J., and P.L. DaPrato, . Integrated plate-fin heat exchange reformation,. US Patent No. 5,324,452, June 28, 1994. (Air Products and Chemicals)

[22]Hamada, K., M. Mizusawa, and M. Koga, March 11, 1997, .Plate Reformer,. US Patent No. 5,609,834.

[23]LeSieur, R., .Compact Fuel Gas Assemblage,. US Patent No. 5,733,347, March 31, 1998. (International Fuel Cells)

[24]Hsu, M. and E.D. Hoag, . Thermally enhanced compact reformer,. US Patent No. 6,183,703, Feb.6, 2001. (Ztek)

[25]Shah, M., R.F. Drnevich, and U. Balachandran, 2000, .Integrated Ceramic Membrane System for Hydrogen Production,. Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review, NREL/CP-570- 28890.

[26]Seki, T., J. Komiya, H. Fujiki, Y. Shirasaki, K. Inoue, T, Miura, and I. Yasuda, 2000, Development of Fuel Processing Systems for PEFC Residential Stationary Application,. 2000 Fuel Cell Seminar Abstracts, October 30-November 2, 2000, Portland, OR, pp. 376-379.

- [27]Booth, J., M. Doyle, S. Gee, J. Miller, L.-A. Scholtz, and P. Walker, 1996, .Advanced Separation via Thin Supported Pd Membranes,. Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, Germany, June 23-28, 1996.
- [28]Dams, R.A.J., S.C. Moore, and P.R. Hayter, 2000, .Compact, Fast-Response Methanol Fuel Processing Systems for PEMFC Electric Vehicles,. 2000 Fuel Cell Seminar Abstracts, October 30-November 2, 2000, Portland, OR, pp. 526-529.
- [29]Aspen Systems, 1999, .Compact Single Stage Fuel Reformer for PEM Fuel Cells,. Proceedings of the USDOE CARAT Program Review, Troy, Michigan, September 23, 1999.
- [30]Kikuchi, E., 2000, .Membrane Reactor Application to Hydrogen Production,. Catalysis Today, Vol. 56, pp. 97-101.
- [31]Lin, Y. and M. Rei, 2000, .Process Development for Generating High Purity Hydrogen by Using Supported Palladium Membrane Reactor as Steam Reformer,. International Journal of Hydrogen Energy,. Vol. 25, pp. 211-219.
- [32]Aasbeeg-Petersen, C., S. Nielsen, and S. Laegsgaard Jorgensen, 1998, .Membrane Reforming for Hydrogen,. Catalysis Today, Vol. 46, pp. 193-201.
- [33]Oklany, J. S., K. Hou, and R. Hughes, 1998, .A Simulative Comparison of Dense and Microporous Membrane Reactors for the Steam Reforming of Methane,. Applied Catalysis A: General, Vol. 170, pp. 13-22.
- [34]Alibrando, M., H.S. Hahm, and E.E. Wolf, 1997, .Partial oxidation of methane to synthesis gas on a Rh/TiO₂ Catalyst in a Fast Flow Porous Membrane Reactor,. J.C. Baltzer A.G., Science Publishers.
- [35]Mitchell, W., J. Thijssen, and J.M. Bentley, 1995, "Development of a Catalytic Partial Oxidation Ethanol Reformer for Fuel Cell Applications," Society of Automotive Engineers, Paper No. 9527611.
- [36]Cross, J., W.L. Mitchell, P. Chintawar, M. Hagan, C. Thompson, and D. Swavely, 2000, .PEM Fuel Cell Power Technology,. 2000 Fuel Cell Seminar Abstracts, October 30-November 2, 2000, Portland, OR, pp. 260-263.
- [37]Ogden, J., T. Kreutz, S. Kartha, and L. Iwan, November 26, 1996, .Assessment of technologies for producing hydrogen from natural gas at small scale,. Princeton University Center for Energy and Environmental Studies Draft Report.

- [38]Dyer, P., Air Products and Chemicals, Inc., 1999, .Ion Transport Membranes,. presentation at the United States Department of Energy Hydrogen Program 1999 Annual Peer Review Meeting, Lakewood, CO, May 4-6, 1999.
- [39]Dyer, P.N. and C. M. Chen, 2000, .ITM Syngas and ITM H₂,. Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-28890.
- [40]Shah, M., R.F. Drnevich, and U. Balachandran, 2000, .Integrated Ceramic Membrane System for Hydrogen Production,. Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review, NREL/CP-570- 28890.
- [41]Ledjeff-Hey, K., T. Kalk and J. Roes, 1998, .Catalytic Cracking of Propane for Hydrogen Production for PEM Fuel Cells,. 1998 Fuel Cell Seminar Abstracts, November 16-19, 1998, Palm Springs, CA, pp. 349-352.
- [42]Kordesch, K., J. Gsellmann, and M. Cifrain, 1998, .Revival of Alkaline Fuel Cell Hybrid Systems for Electric Vehicles,. 1998 Fuel Cell Seminar Abstracts, November 16-19, 1998, Palm Springs, CA, pp. 387-390.
- [43]Faleschini, G., V. Hacker, M. Muhr, K. Kordesch, and R. Aronsson, 2000, .Ammonia for High Density Hydrogen Storage,. 2000 Fuel Cell Seminar Abstracts, October 30-November 2, 2000, Portland, OR, pp. 336-339.
- [44]Yang, L. and D.P. Bloomfield, 1998, .Ammonia Cracker for Fuel Cells,. 1998 Fuel Cell Seminar Abstracts, November 16-19, 1998, Palm Springs, CA, pp. 294-297.
- [45]Lyon, R., 1996, private communications, Energy and Environmental Research Corp.
- [46]Bromberg, L., A. Rabinovitch, N. Alexeev, and D.R. Cohn, 1999, .Plasma Reforming of Diesel Fuel,. Proceedings of the 1999 Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-26938, 1999.
- [47]Wegeng, R.S., 1999, .Reducing the Size of Automotive Fuel Reformers,. presented at the IQPC Fuel Cells Infrastructure Conference, Chicago, IL, December 6, 1999.
- [48]Εισαγωγή στη μετάδοση θερμότητας, Νικολάου Ι. Μουσιόπουλου, Καθ. ΑΠΘ, Εκδόσεις Γιαχούδη- Γιαπουλή Ο.Ε., 1991
- [49]Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, «Οδηγός Καύσης Λεβήτων και Κλιβάνων-φούρνων», Ευρωπαϊκή Επιτροπή, Γενική Δ/ση V, Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο, Υπουργείο Εργασίας, Δ/ση Κοινωνικών Πρωτοβουλιών, 1996.

[50]Προχωρημένη Θερμοδυναμική, *Rowland S. Benson*, 2002

[51] «Ατμοσφαιρική ρύπανση, Επιπτώσεις, έλεγχος και Εναλλακτικές τεχνολογίες», Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, Πανεπιστήμιο Πάτρας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εκδόσεις Τζιόλα, 1999

[52]*Chemical Engineering Kinetics, 3rd Edition, J.M. SMITH, 1981 (Μεταφραση Παναγιώτης Ε. Τσιακαρας, Επικ. Καθηγητής Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, 2003)*

[53]Perry's Chemical Engineers' Handbook, Robert H. Perry, Don W. Green, 1999)

[54]Ηλεκτρομαγνητισμός, Οπτική και σύγχρονη Φυσική, Hugh D. Young, Carnegie- Mellon University, 1987.

[55]A macro level model for determining the performance characteristics of solid oxide fuel cells, Eduardo Hernandez-Pacheco, Devinder Singh, Philip N. Hutton, Nikhil Patel, Michael D. Mann, 2004

[56]<http://www.physics4u.gr/energy/fuelcells.html>

[57]www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/FERMENT/