



Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Πολυτεχνική Σχολή



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Ενεργειακή αξιοποίηση αγροτικών υπολειμμάτων
σε μορφή βιοξυλάνθρακα σε υβριδικές κυψέλες καυσίμου
άμεσης τροφοδοσίας στερεών καυσίμων»

Επιμέλεια: ΤΖΑΓΚΑΡΑΚΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ
Επιβλέπων Καθηγητής: ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

Περίληψη

Στην παρούσα μελέτη, διερευνάται η σκοπιμότητα της χρήσης βιοξυλάνθρακα ως καύσιμο σε κυψέλη καυσίμου με άμεση τροφοδοσία άνθρακα (DCFC) ή σε υβριδική κυψέλη καυσίμου με ταυτόχρονη προσθήκη ανθρακικών αλάτων (HCFC), εξετάζοντας βιοξυλάνθρακα ή μείγμα βιοξυλάνθρακα-ανθρακικού άλατος ως πρώτη ύλη, αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι βιοξυλάνθρακα, εκ των οποίων, κελύφη από φιστίκι Αιγίνης (PI), κελύφη από καρύδι pecan (PE) και πριονίδι (SD) ως πρώτη ύλη σε μια κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) με διάταξη: Βιοξυλάνθρακα_s|Co-CeO₂|YSZ/Ag|Αέρας. Όλα τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν μέσω χημικής σύνθεσης (στοιχειακή/προσεγγιστική ανάλυση), θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA), υπέρυθρης φασματοσκοπίας με χρήση μετασχηματισμού Fourier (FTIR), περίθλασης ακτινών X (XRD) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), ώστε να ληφθεί μια καλή συσχέτιση μεταξύ της απόδοσης της κυψέλης και των ιδιοτήτων του βιοξυλάνθρακα. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις δείχνουν ότι η βέλτιστη απόδοση, αναφορικά με τη μέγιστη πυκνότητα ισχύος (P_{max}), λαμβάνεται για το βιοξυλάνθρακα από κελύφη φιστικιών Αιγίνης (PI), όπου και κατέδειξε παραγωγή ισχύος 15.5 mW/cm² στους 800°C, σε σύγκριση με 14 και 10 mW/cm² για βιοξυλάνθρακα από κελύφη καρυδιού pecan (PE) και πριονίδι (SD), αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα σχετικά με την απόδοση των κυψελών ερμηνεύονται βάσει των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του βιοξυλάνθρακα και των μελετών φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης. Η ανώτερη απόδοση του βιοξυλάνθρακα που αναφέρθηκε παραπάνω, αποδίδεται σε μια συνεργιστική δράση αρκετών φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, που περιλαμβάνουν το πορώδες, την οξύτητα, την πτητική ύλη, το περιεχόμενο σε άνθρακα και υδρογόνο, καθώς και τον πληθυσμό των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων οξυγόνου.

Abstract

The feasibility of employing biochar as a fuel in a direct carbon fuel cell (DCFC) or a hybrid carbon fuel cell (HCFC) is investigated in the present study, by utilizing bare biochar or biochar/carbonate mixture as feedstock, respectively. Three different types of biochars, i.e., pistachio shells (PI), pecan shells (PE) and sawdust (SD) are used as feedstock in a solid oxide fuel cell (SOFC) of a type: Biochar|Co–CeO₂|YSZ/Ag|Air. All samples were characterized by means of chemical composition (ultimate/proximate analysis), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM), to obtain a close correlation between cell performance and biochar characteristics. The electrochemical measurements reveal that the optimum performance, in terms of maximum power density (P_{\max}), is obtained for the PI biochar, which demonstrated a power output of 15.5 mW/cm² at 800°C, compared to 14 and 10 mW/cm² for PE and SD biochars, respectively. The obtained cell performance results are interpreted on the basis of biochar physicochemical characteristics and AC impedance spectroscopy studies. The superior performance of PI biochar is attributed to a synergistic effect of several physicochemical characteristics, involving the porosity, the acidity, the volatile matter, the carbon and hydrogen content as well as the population of oxygenated surface functionalities.

Ευχαριστίες

Αρχικά θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Μαρνέλλο Γεώργιο για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του. Επίσης ευχαριστώ το μεταδιδακτορικό ερευνητή Κακλίδη Νικόλαο για την εξαιρετική συνεργασία και τις σημαντικές παρεμβάσεις κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Τέλος είμαι ευγνώμων στους γονείς μου για την ολόψυχη υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Τζαγκαράκης Δημήτριος

Κοζάνη, Μάρτιος 2017

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	iv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	xiv
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή.....</u>	1
1.1 Ενεργειακές ανάγκες παγκοσμίως.....	1
1.2 Ο άνθρακας στον ενεργειακό τομέα.....	3
1.3 Προσαρμογή τεχνολογιών παραγωγής ενέργειας με σκοπό τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.....	4
1.4 Παραγωγή ενέργειας από ορυκτά καύσιμα.....	5
1.5 Ευρωπαϊκή Ένωση και ενεργειακή πολιτική.....	6
1.6 ΑΠΕ-Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.....	9
1.6.1 Ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας.....	9
1.7 Κυψέλη καυσίμου, μια εναλλακτική και αποδοτική διάταξη μετατροπής-παραγωγής ενέργειας.....	11
1.8 Σκοπός.....	12
1.9 Δομή της διπλωματικής εργασίας.....	12
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Βιομάζα – Βιοξυλάνθρακας.....</u>	15
2.1 Ο ρόλος της βιομάζας στην παραγωγή ενέργειας.....	15
2.2 Η χημική σύσταση και τα βασικά χαρακτηριστικά της βιομάζας.....	22
2.3 Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας.....	26

2.4 Η εξελικτική πορεία της βιομάζας.....	27
2.5 Στόχοι και μελλοντικά μερίδια.....	31
2.6 Δυναμικό βιομάζας.....	37
2.7 Ηλεκτροπαραγωγή από βιομάζα στην Ευρώπη.....	42
2.8 Τα αγροτικά υπολείμματα.....	43
2.9 Ο βιοξυλάνθρακας.....	47
2.9.1 Παραγωγή βιοξυλάνθρακα.....	48
2.9.2 Τεχνολογίες παραγωγής βιοξυλάνθρακα.....	49
2.9.2.1 Η μέθοδος της πυρόλυσης.....	49
2.9.2.2 Η μέθοδος της ξηρής φρύξης.....	50
2.9.2.3 Η μέθοδος της αεριοποίησης.....	51
2.9.3 Ιδιότητες του παραγόμενου βιοξυλάνθρακα.....	52
2.9.4 Οφέλη και μελλοντικές εφαρμογές του βιοξυλάνθρακα.....	53
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Κυψέλες καυσίμου.....</u>	65
3.1 Παραγωγή ενέργειας με τη χρήση κυψελών καυσίμου.....	65
3.2 Απόδοση κυψέλης καυσίμου.....	70
3.2.1 Θερμοδυναμική ανάλυση.....	70
3.2.2 Ηλεκτροχημική κινητική.....	72
3.3 Τύποι κυψελών καυσίμου.....	73
3.3.1 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFCs).....	76
3.3.2 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFCs)...	78

3.3.3 Κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοολών (DAFCs).....	81
3.3.3.1 Κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία μεθανόλης (DMFCs)....	81
3.3.3.2 Κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης (DEFCs).....	82
3.3.4 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFCs).....	82
3.3.5 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFCs).....	84
3.3.6 Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs).....	86
3.4 Καύσιμα κυψελών καυσίμου.....	89
3.5 Εφαρμογές κυψελών καυσίμου.....	91
3.6 Κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας άνθρακα (DCFCs).....	94
3.6.1 Τεχνολογία ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου.....	102
3.6.1.1 Καύσιμο ως στερεός άνθρακας ή σε ρευστοαιωρούμενη κλίνη.....	104
3.6.1.2 Καύσιμα σε τηγμένα μέταλλα.....	107
3.6.1.3 Καύσιμα σε τηγμένα ανθρακικά άλατα.....	108
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Πειραματικό μέρος.....</u>	117
4.1 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης.....	117
4.1.1 Σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων.....	118
4.1.2 Αντιδραστήρας μεμβράνης YSZ/κυψέλη καυσίμου.....	118
4.1.3 Σύστημα θέρμανσης.....	120
4.1.4 Αναλυτικές και ηλεκτροχημικές συσκευές.....	121
4.1.4.1 Αέρια χρωματογραφία.....	124
4.1.4.2 Ανάλυση CO, CO ₂	127

4.2	Σύνθεση των υλικών.....	127
4.2.1	Σύνθεση του καταλύτη.....	128
4.2.2	Προσθήκη ανθρακικών αλάτων στην τροφοδοσία του βιοξυλάνθρακα.....	128
4.3	Χαρακτηρισμός των υλικών.....	129
4.4	Τεχνική εναπόθεσης των ηλεκτροδίων.....	129
4.5	Μετρήσεις ελέγχου ενεργότητας σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.....	130
4.6	Ηλεκτροχημική άντληση/απομάκρυνση O^{2-}	131
4.7	Μετρήσεις της κυψέλης καυσίμου.....	132
4.8	Φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης.....	137
	<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Μελέτη χρήσης βιοξυλάνθρακα αγροτικών υπολειμμάτων προς παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος σε DCFCs - Πειραματικά αποτελέσματα.....</u>	143
5.1	Εισαγωγή.....	143
5.2	Χαρακτηρισμός των υλικών.....	145
5.3	Απόδοση της κυψέλης DCFC.....	153
	<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Συμπεράσματα.....</u>	169

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1.1:	Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή ενέργειας, εκφρασμένη σε εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου.....	2
Σχήμα 1.2:	Λόγοι R/P των ορυκτών καυσίμων στο τέλος του 2015.....	4
Σχήμα 1.3:	Ο ουδέτερος κύκλος διοξειδίου του άνθρακα της βιομάζας.....	10
Σχήμα 1.4:	Σύγκριση της κλασσικής στοιχειοθεσίας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, με την κυψέλη καυσίμου.....	11
Σχήμα 2.1:	Συστατικά που αποτελούν τη βιομάζα.....	15
Σχήμα 2.2:	Ο κύκλος του διοξειδίου του άνθρακα κατά το σχηματισμό και την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας.....	17
Σχήμα 2.3:	Από τη βιομάζα στη βιοενέργεια και στα βιοπροϊόντα.....	18
Σχήμα 2.4:	Κατανομή ετήσιας παραγωγής βιομάζας σε τόνους ανά κατηγορία αγροτικού υπολείμματος στην Ελλάδα (ΚΑΠΕ, 2007).....	19
Σχήμα 2.5:	Μετατροπή πρώτων υλών βιομάζας σε μορφές βιοενέργειας (IAEA).....	21
Σχήμα 2.6:	Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω αεριοποίησης βιομάζας.....	27
Σχήμα 2.7:	Συνολική συμμετοχή των ΑΠΕ και ειδικότερα της βιομάζας στην πρωτογενή εγχώρια παραγωγή α. της ΕΕ-27 και β. της Ελλάδας, τη δεκαετία 2000 – 2010.....	28
Σχήμα 2.8:	Κατανομή των χρήσεων της βιοενέργειας στην ΕΕ-27 και την Ελλάδα, το 2010.....	29
Σχήμα 2.9:	Η βιομάζα με αριθμούς, το 2010.....	30
Σχήμα 2.10:	Προβλεπόμενη μεταβολή του μεριδίου των ΑΠΕ και της βιομάζας, στην ακαθάριστη τελική ενεργειακή κατανάλωση της ΕΕ-27 και στην Ελλάδα, έως το 2020, σύμφωνα με τα Εθνικά Σχέδια Δράσης για τις Ανανεώσιμες	

	Πηγές	Ενέργειας	των	κρατών	
	μελών.....				35
Σχήμα 2.11:	Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από καύση βιομάζας σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στην ΕΕ (σε GWh).....				43
Σχήμα 2.12:	Η καλλιέργεια του φιστικιού Αιγίνης.....				46
Σχήμα 2.13:	Η καλλιέργεια του καρδιού pecan.....				47
Σχήμα 3.1:	Βασική αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου.....				65
Σχήμα 3.2:	Συγκριτική απόδοση (% LHV) των συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος.....				68
Σχήμα 3.3:	Σύγκριση κλασσικής στοιχειοθεσίας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με χρήση κυψελών καυσίμου.....				69
Σχήμα 3.4:	Σύγκριση της απόδοσης κυψέλης καυσίμου και θερμικής μηχανής (Carnot).....				71
Σχήμα 3.5:	Αρχή λειτουργίας αλκαλικής κυψέλης καυσίμου (AFC).....				76
Σχήμα 3.6:	Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC).....				79
Σχήμα 3.7:	Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου απευθείας μετατροπής μεθανόλης (DMFC).....				81
Σχήμα 3.8:	Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου φωσφορικού οξέως (PAFC).....				83
Σχήμα 3.9:	Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος (MCFC).....				85
Σχήμα 3.10:	Οι δύο κύριες προσεγγίσεις στο σχεδιασμό κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη: επίπεδη (α) και σωληνοειδής (β).....				86
Σχήμα 3.11:	Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC).....				87

Σχήμα 3.12: Μηχανισμοί και θερμοκρασίες λειτουργίας των διάφορων τύπων κυψελών καυσίμου.....	93
Σχήμα 3.13: Κύριες κατηγορίες κυψελών καυσίμου DCFC και οι αντίστοιχες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.....	95
Σχήμα 3.14: Δενδρόγραμμα διάφορων τεχνολογιών DCFC που βρίσκονται υπό εξέλιξη.....	97
Σχήμα 3.15: Συγκεντρώσεις στην ισορροπία των CO και CO ₂ στο σύστημα C/CO/CO ₂ για την αντίστροφη αντίδραση Boudouard και οι αντίστοιχες τιμές ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG°) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, για τις αντιδράσεις: $2C + O_2 \rightarrow 2CO$, $C + O_2 \rightarrow CO_2$ και $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	99
Σχήμα 3.16: Η θεωρητική απόδοση διαφόρων καυσίμων υπολογιζόμενη από την ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης οξείδωσης του καυσίμου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Επίσης φαίνονται διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου και οι θερμοκρασίες λειτουργίας τους ως ένδειξη της θεωρητικής τους απόδοσης για ένα συγκεκριμένο καύσιμο.....	102
Σχήμα 3.17: Κυψέλη καυσίμου της εταιρίας General Electric με άνοδο πυρολυτικού άνθρακα και ηλεκτρολύτη ζιρκονίας.....	103
Σχήμα 3.18: Σχηματική απεικόνιση της τριεπιφάνειας που απαιτείται για μία κυψέλη καυσίμου DCFC που χρησιμοποιεί στερεό ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου και σωματιδιακό άνθρακα ως καύσιμο.....	105
Σχήμα 3.19: Σχηματική απεικόνιση της βασικής αρχής λειτουργίας μίας κυψέλης καυσίμου DCFC που βασίζεται σε καύσιμο άνθρακα αναμεμιγμένο με τηγμένο ανθρακικό άλας στην πλευρά της ανόδου και στερεό ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου.....	109
Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης.....	117

Σχήμα 4.2:	Ροόμετρα μάζας (TylanFM 360).....	118
Σχήμα 4.3:	Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας μεμβράνης αγωγού ιόντων οξυγόνου.....	119
Σχήμα 4.4:	Θερμορυθμιστής.....	120
Σχήμα 4.5:	Φούρνος που στο εσωτερικό του τοποθετείται ο αντιδραστήρας.....	121
Σχήμα 4.6:	Χρωματογράφος SHIMADZU GC-14B.....	122
Σχήμα 4.7:	Ροόμετρο φουσαλίδας.....	122
Σχήμα 4.8:	Γαλβανοστάτης-ποτενσιοστάτης (VersaSTAT 4).....	123
Σχήμα 4.9:	Κιβώτιο αντιστάσεων (TimeElectronics 1065).....	123
Σχήμα 4.10:	Ψηφιακό πολύμετρο (UNI-T UT 55).....	123
Σχήμα 4.11:	Βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας.....	125
Σχήμα 4.12:	Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας.....	125
Σχήμα 4.13:	Αναλυτής αερίων υπέρυθρης ακτινοβολίας.....	127
Σχήμα 4.14:	Ο πυθμένας του αντιδραστήρα μεμβράνης YSZ, με σύστημα δύο ηλεκτροδίων.....	130
Σχήμα 4.15:	Καμπύλες υπέρτασης και ισχύος για κυψέλη καυσίμου.....	132
Σχήμα 4.16:	Ιδανικό και πραγματικό δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου.....	135
Σχήμα 4.17:	Σχηματική διάταξη εξωτερικού κυκλώματος.....	136
Σχήμα 4.18:	Αρχή ανάλυσης ενός μη γραμμικού ηλεκτροχημικού συστήματος που βασίζεται στην εφαρμογή επί του συνεχούς δυναμικού πόλωσης ενός ημιτονοειδούς σήματος μικρού εύρους.....	140

Σχήμα 4.19:	Κυματομορφές εφαρμοζόμενου δυναμικού και προκύπτοντος ρεύματος. Ανάλυση σύνθετης αντίστασης σε πραγματική και φανταστική συνιστώσα.....	140
Σχήμα 5.1:	Πρότυπα XRD των κελυφών από φιστίκι Αιγίνης (PIr), από καρύδι pecan (PEr), από πριονίδια (SDr) και των παραγόμενων βιοξυλανθράκων (PI, PE και SD, αντίστοιχα).....	147
Σχήμα 5.2:	Καμπύλες TG συναρτήσει της θερμοκρασίας, για κελύφη από φιστίκι Αιγίνης (PIr), από καρύδι pecan (PEr), πριονίδια (SDr) και για τους παραγόμενους βιοξυλάνθρακες (PI, PE και SD, αντίστοιχα).....	148
Σχήμα 5.3:	Καμπύλες DTG συναρτήσει της θερμοκρασίας, για κελύφη από φιστίκι Αιγίνης (PIr), από καρύδι pecan (PEr), πριονίδια (SDr) και για τους παραγόμενους βιοξυλάνθρακες (PI, PE και SD, αντίστοιχα).....	149
Σχήμα 5.4:	Φάσματα FTIR για τα κελύφη φιστικιού Αιγίνης (PIr), καρυδιού pecan (PEr), για τα πριονίδια (SDr) και τους παραγόμενους βιοξυλάνθρακες (PI, PE και SD, αντίστοιχα).....	150
Σχήμα 5.5:	Απεικονίσεις SEM από τα κελύφη φιστικιών Αιγίνης (PIr), καρυδιών pecan (PEr), από πριονίδια (SDr) και τους παραγόμενους βιοξυλάνθρακες (PI, PE και SD, αντίστοιχα).....	153
Σχήμα 5.6:	Επίδραση του τύπου του βιοξυλάνθρακα στην απόδοση κυψέλης καυσίμου DCFC στους 700 (a), 750 (b) και 800°C (c). Τροφοδοσία: 800mg βιοξυλάνθρακα, ροή CO ₂ =30cm ³ min ⁻¹	154
Σχήμα 5.7:	Επίδραση του τύπου του βιοξυλάνθρακα σε φάσματα σύνθετης αντίστασης σε λειτουργία DCFC στους 700 (a), 750 (b) και 800°C (c). Τροφοδοσία: 800mg βιοξυλάνθρακα, ροή CO ₂ =30cm ³ min ⁻¹	157

Σχήμα 5.8:	Επίδραση του τύπου του βιοξυλάνθρακα στην απόδοση κυψέλης HCFC στους 700 (a), 750 (b) και 800°C (c). Τροφοδοσία: 800mg βιοξυλάνθρακας + 200mg ανθρακικά άλατα, ροή CO ₂ =30cm ³ min ⁻¹	160
Σχήμα 5.9:	Επίδραση του τύπου του βιοξυλάνθρακα σε φάσματα σύνθετης αντίστασης σε λειτουργία HCFC στους 700 (a), 750 (b) και 800°C (c). Τροφοδοσία: 800mg βιοξυλάνθρακας + 200mg ανθρακικά άλατα, ροή CO ₂ =30 cm ³ min ⁻¹	162
Σχήμα 5.10:	Συσχέτιση μεταξύ της ισχύος εξόδου της κυψέλης DCFC στους 800°C και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του βιοξυλάνθρακα.....	163

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 2.1:	Τυπικές τιμές στοιχειακής ανάλυσης βιομάζας.....	22
Πίνακας 2.2:	Συνήθης υγρασία για διάφορες πηγές βιομάζας (σε υγρή βάση).....	23
Πίνακας 2.3:	Η περιεκτικότητα σε τέφρα για διάφορες πηγές βιομάζας.....	25
Πίνακας 2.4:	Στόχοι μεριδίου ΑΠΕ στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας, των επιμέρους κρατών της ΕΕ-27, το 2020, με βάση την Οδηγία 28/2009 (%).....	33
Πίνακας 2.5:	Στόχοι της Ελλάδας για παραγωγή ενέργειας από βιομάζα ως το 2020....	37
Πίνακας 2.6:	Δυναμικό βιομάζας στην ΕΕ-27.....	39
Πίνακας 2.7:	Δυναμικό βιομάζας στην Ελλάδα.....	41
Πίνακας 2.8:	Ταξινόμηση των διαφόρων θερμοχημικών προκατεργασιών σχετικά με τις συνθήκες λειτουργίας και τις αποδόσεις παραγωγής των προϊόντων τους.....	52
Πίνακας 3.1:	Τύποι κυψελών καυσίμου.....	75
Πίνακας 3.2:	Γενικά χαρακτηριστικά των κυριότερων τύπων κυψελών καυσίμου.....	75
Πίνακας 5.1:	Χαρακτηρισμός των πρώτων υλών και συγκεκριμένα τα κελύφη από φιστίκι Αιγίνης (PIr), από καρύδι pecan (PEr), και τα πριονίδια (SDr) καθώς και των παραγόμενων βιοξυλάνθρακων (PI,PE και SD, αντίστοιχα).....	145
Πίνακας 5.2:	Αποτελέσματα φασμάτων FTIR.....	152
Πίνακας 5.3:	Επίδραση του τύπου και της θερμοκρασίας του βιοξυλάνθρακα καθώς και της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου (άμεση ή υβριδική), σχετικά με τα χαρακτηριστικά της κυψέλης στους 700, 750 και 800°C..	155

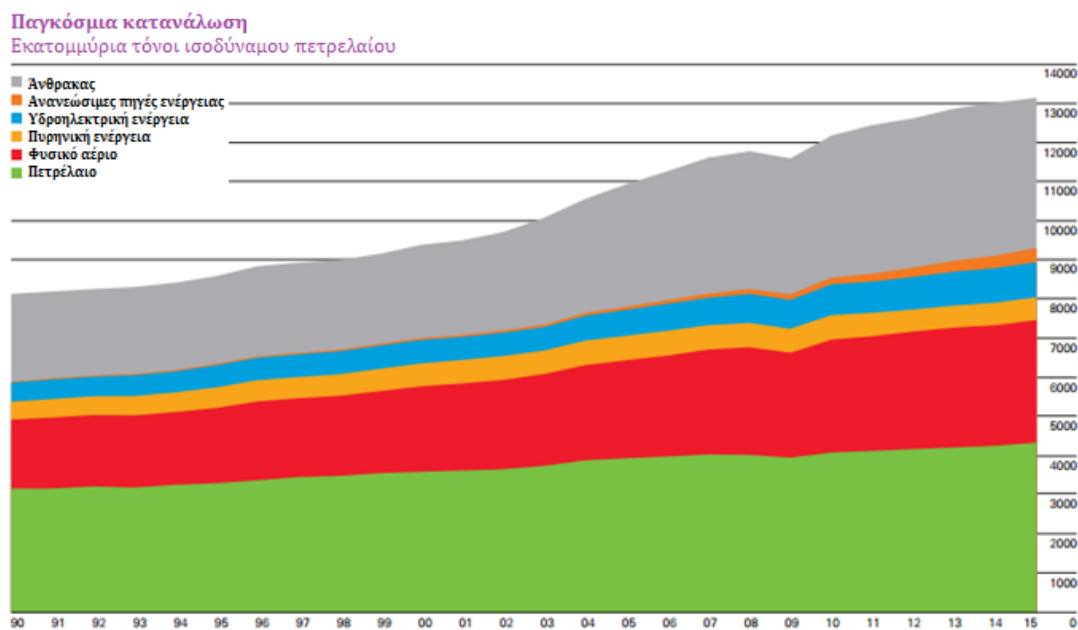
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Ενεργειακές ανάγκες παγκοσμίως

Η εποχή που ζούμε, είναι μια έντονα βιομηχανική εποχή, στην οποία οι ανάγκες τόσο της παραγωγής όσο βέβαια και της κατανάλωσης ενέργειας, αυξάνουν διαρκώς. Οι ολοένα λοιπόν αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις της εποχής μας, οφείλονται αφ' ενός στην αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού σε συνδυασμό με την κατακόρυφη άνοδο του βιοτικού επιπέδου και αφετέρου στη βιομηχανική ανάπτυξη. Ως εκ τούτου, η ουσία του προβλήματος, εντοπίζεται όχι μόνο στο απόλυτο μέγεθος του πληθυσμού αλλά και στη σχέση του με τους πόρους που διαθέτει ο πλανήτης μας, για την ικανοποίηση των ανθρώπινων αναγκών. Η επιφάνεια της γης καθώς και οι πλουτοπαραγωγικοί πόροι, από τη φύση τους, είναι δεδομένοι και πεπερασμένοι. Οι διαρκώς αυξανόμενες απαιτήσεις σε ενέργεια είναι αδύνατον να καλυφθούν στο εγγύς μέλλον από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ), ενώ η ανάπτυξη του υδρογόνου περιορίζεται σημαντικά από το υψηλό κόστος παραγωγής, αποθήκευσης και διανομής του. Επομένως καθίσταται επιτακτική η ανάγκη, για το προσεχές μέλλον, της όσο το δυνατόν αποδοτικότερης εκμετάλλευσης των περιορισμένων αποθεμάτων ορυκτών πόρων.

Υπάρχει όμως ένας μεγάλος κίνδυνος, που δεν είναι άλλος από την κατασπατάληση και τη μη ορθολογική χρήση τόσο της ενέργειας όσο και των ενεργειακών πόρων σε όλα τα επίπεδα. Ειδικά σήμερα, που ο τρόπος ζωής μας βασίζεται στην ενεργειακή επάρκεια, μοιάζουν επιτακτικές η ανάγκη επίτευξης χαμηλού κόστους παραγωγής ενέργειας, η ταχύτερη ανάπτυξη και υιοθέτηση διεργασιών παραγωγής ενέργειας με υψηλές αποδόσεις αλλά και η ανάγκη για μείωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης από την παραγωγή ενέργειας. Η τελευταία έχει ιδιαίτερη σημασία, καθώς αναπόφευκτα συνδέεται με την παραγωγή και χρήση ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. Στο Σχήμα 1.1 απεικονίζεται η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας, ανά πηγή ενέργειας, εκφρασμένη σε εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου, όπου είναι εμφανής η αυξανόμενη τάση που παρουσιάζει η ενεργειακή κατανάλωση σε παγκόσμιο επίπεδο. Επιπλέον από το συγκεκριμένο διάγραμμα φαίνεται ότι περίπου το 1/3 της παγκόσμιας ενεργειακής κατανάλωσης προέρχεται από το πετρέλαιο ενώ δεν μπορεί να αγνοηθεί η αυξητική τάση που εμφανίζει ο άνθρακας. Η ενέργεια, που είναι ένα αγαθό απαραίτητο για την

υποστήριξη της οικονομικής ανάπτυξης και της ευημερίας των πολιτών, πρέπει να είναι φυσικά και οικονομικά προσιτή, ενώ η χρήση και η παραγωγή της πρέπει να συμβαδίζει με τις αρχές της βιώσιμης ανάπτυξης [1].



Σχήμα 1.1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή ενέργειας, εκφρασμένη σε εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου [2].

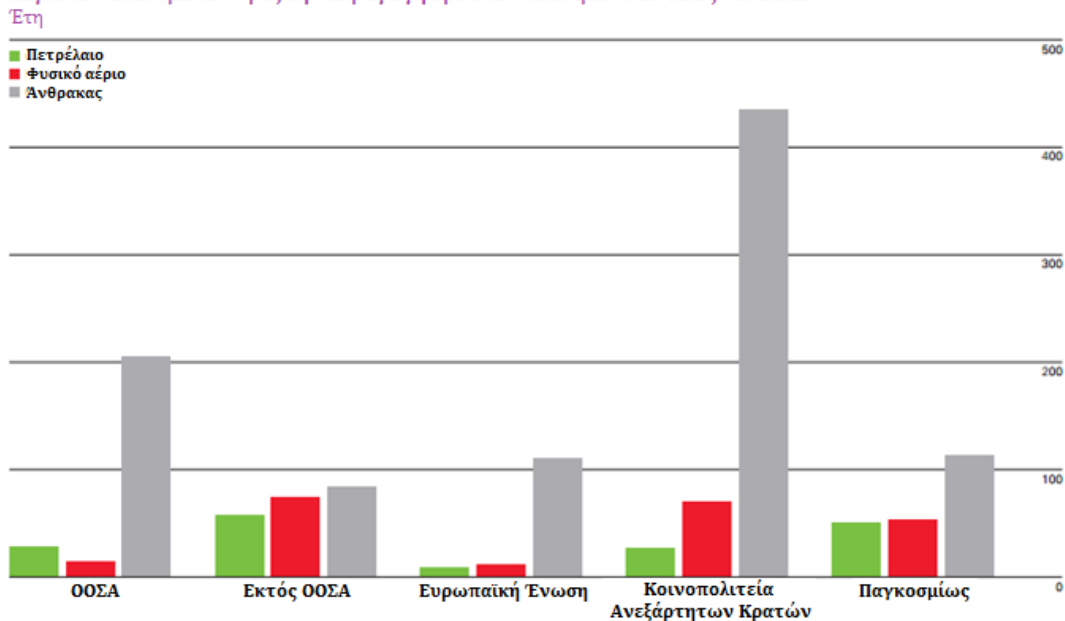
Η παραγωγή ενέργειας επιτυγχάνεται με την εκμετάλλευση διαφόρων πρωτογενών πηγών ενέργειας και παρουσιάζει μεγάλες διαφοροποιήσεις από χώρα σε χώρα, οι οποίες οφείλονται κυρίως στους διαθέσιμους εγχώριους ενεργειακούς πόρους, την ενεργειακή πολιτική της κάθε χώρας, τις γεωλογικές, γεωφυσικές και κλιματολογικές ιδιαιτερότητές της. Οι πηγές παραγωγής ενέργειας διακρίνονται στις συμβατικές που βασίζονται σε ορυκτά στερεά, υγρά ή αέρια καύσιμα, όπως το πετρέλαιο, ο άνθρακας (λιθάνθρακας και λιγνίτης), το φυσικό αέριο, την πυρηνική ενέργεια και τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) που χρησιμοποιούν διαρκώς ανανεώσιμες πηγές (π.χ. άνεμος, ήλιος, νερό) και κατά συνέπεια δεν εξαντλούνται ποτέ.

1.2 Ο άνθρακας στον ενεργειακό τομέα

Όπως προαναφέρθηκε οι ενεργειακές ανάγκες καλύπτονται από τους ενεργειακούς πόρους. Ο άνθρακας είναι το πρώτο ορυκτό καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε σε βιομηχανική κλίμακα και εξακολουθεί να αποτελεί μεγάλη δύναμη στον χώρο της ενέργειας και να αναπτύσσεται παγκοσμίως με πολύ γρήγορους ρυθμούς. Κατέχει ρόλο κλειδί στον ενεργειακό τομέα, με τις πλέον ευοίωνες προβλέψεις να κάνουν λόγο για ποσοστό συμμετοχής στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας άνω του 35% το 2030 [3,4]. Είναι το φθηνότερο ορυκτό καύσιμο και είναι διαθέσιμο σε μεγάλα αποθέματα, γεγονός που συμβάλλει σε παραγωγή ενέργειας με χαμηλό κόστος και αύξηση του μεριδίου αγοράς του άνθρακα. Η τιμή του άνθρακα είναι πιο χαμηλή και πολύ πιο σταθερή από την τιμή του πετρελαίου και του φυσικού αερίου και είναι πολύ πιθανό ο άνθρακας να παραμείνει το πιο προσιτό καύσιμο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας για πολλές δεκαετίες, σε πολλές ανεπτυγμένες αλλά και αναπτυσσόμενες χώρες. Ανάμεσα στα πλεονεκτήματά του είναι ότι ενώ το φυσικό αέριο θα είναι διαθέσιμο για τα επόμενα 50 – 60 χρόνια, ο άνθρακας θα είναι διαθέσιμος τουλάχιστον για 200 χρόνια ακόμη, σύμφωνα με τα σημερινά αποδεδειγμένα αποθέματα.

Ο λόγος των αποθεμάτων προς την αντίστοιχη παραγωγή (reserves-to-production ratio, R/P), προκύπτει διαιρώντας τα διαθέσιμα αποθέματα στο τέλος του έτους με την αντίστοιχη παραγωγή του ίδιου έτους. Το αποτέλεσμα (ο λόγος R/P) μας δείχνει το χρονικό διάστημα για το οποίο θεωρητικά θα επαρκούσαν τα εναπομείναντα αποθέματα, αν η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας και η χρήση του εκάστοτε τύπου καυσίμου συνεχιστεί με τον ίδιο ρυθμό [2]. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 1.2, ο άνθρακας παραμένει το πιο άφθονο ορυκτό καύσιμο ως προς το λόγο R/P, παρόλο που με την πάροδο του χρόνου τα παγκόσμια αποθέματα πετρελαίου και φυσικού αερίου έχουν αυξηθεί σημαντικά. Μολονότι η πλειοψηφία των αποδεδειγμένων αποθεμάτων άνθρακα εντοπίζεται στις χώρες που δεν ανήκουν στον Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ), τα κράτη μέλη του ΟΟΣΑ παρουσιάζουν υψηλότερο λόγο R/P για τον άνθρακα.

Λόγοι των αποθεμάτων προς την παραγωγή ορυκτών καυσίμων στο τέλος του 2015



Σχήμα 1.2: Λόγοι R/P των ορυκτών καυσίμων στο τέλος του 2015 [2].

1.3 Προσαρμογή τεχνολογιών παραγωγής ενέργειας με σκοπό τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων

Η συνεχώς αυξανόμενη κατανάλωση ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο επιδρά αρνητικά τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Το διοξείδιο του θείου που απελευθερώνεται κατά την ενεργειακή αξιοποίηση του άνθρακα ή του πετρελαίου δημιουργεί την όξινη βροχή. Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα κατά την καύση όλων των ορυκτών καυσίμων συνιστούν την κυριότερη αιτία υπερθέρμανσης του πλανήτη. Το CO₂ καθώς και άλλα αέρια που εκλύονται κατά την καύση, συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η ατμοσφαιρική ρύπανση που προκαλείται από τις διαδικασίες εξόρυξης και μεταφοράς του λιγνίτη και τη μετέπειτα καύση του στις μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, έχει επίσης συσχετισθεί και με πλήθος επιπτώσεων στη δημόσια υγεία.

Η αποτελεσματικότητα (ηλεκτρική απόδοση) με την οποία παράγεται η ηλεκτρική ενέργεια επίσης καθορίζει την κλίμακα των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της παραγωγής και της κατανάλωσης της ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και την προστασία των αποθεμάτων. Αυτό συμβαίνει γιατί η αποτελεσματικότητα ή αλλιώς η απόδοση

της διεργασίας καθορίζει την ποσότητα του εισερχόμενου καυσίμου που απαιτείται για την παραγωγή συγκεκριμένης ποσότητας ηλεκτρικής ενέργειας. Οι επιπτώσεις επίσης εξαρτώνται και από την ποσότητα της ενέργειας που απαιτείται και κατά συνέπεια το μέγεθος της ενέργειας που πρέπει να παραχθεί. Έτσι, ένας άλλος τρόπος περιορισμού των περιβαλλοντικών επιπτώσεων είναι η χρήση λιγότερης ηλεκτρικής ενέργειας από την πλευρά της ζήτησης, μέσω βελτιωμένης αποτελεσματικότητας, συντήρησης ή συνδυασμό και των δύο [5].

Αυτή τη στιγμή στη χώρα μας, ο άνθρακας αποτελεί την κατεξοχήν πηγή για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, καταλαμβάνοντας μερίδιο άνω του 70%. Η πραγματική ενεργειακή απόδοση (π.χ. ηλεκτρική ενέργεια) από την καύση του άνθρακα είναι υποπολλαπλάσια της ενέργειας (θερμότητα) που απελευθερώνεται από την αντίδραση καύσης του και δεν ξεπερνά στην καλύτερη περίπτωση το 40% για συμβατικές μεθόδους παραγωγής ενέργειας. Στο γεγονός αυτό, της χαμηλής συνολικής ενεργειακής απόδοσης (μη τέλεια καύση και θερμικές απώλειες στο σύστημα και επίσης κατά τη μετατροπή από μια μορφή ενέργειας σε άλλη), οφείλεται η μεγάλη παραγωγή αερίων εκπομπών του θερμοκηπίου (CO₂) ανά μονάδα εισαγόμενης ή παραγόμενης ενέργειας και η σημαντική συμβολή άλλων αερίων εκπομπών (SO₂, NO_x, CO) στο φαινόμενο της όξινης βροχής αλλά και στην αιθαλομίχλη [6].

1.4 Παραγωγή ενέργειας από ορυκτά καύσιμα

Όσον αφορά στην κατανάλωση ενέργειας, σε παγκόσμιο επίπεδο, το μεγαλύτερο ποσοστό αυτής (περίπου 85%), προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων όπως γαιανθράκων, πετρελαίου και φυσικού αερίου, ενώ το υπόλοιπο μέρος προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές και πυρηνική ενέργεια. Παρότι υπάρχει μία δεδομένη θέληση και τάση για απαγκίστρωση από τα ορυκτά καύσιμα, εξαιτίας των περιορισμένων φυσικών αποθεμάτων και της συμβολής τους στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος, δυστυχώς αυτός ο στόχος υλοποιείται με πολύ αργούς ρυθμούς. Μάλιστα, σύμφωνα με μελέτες της IEA (World Energy Outlook), τα ορυκτά καύσιμα θα συνεχίσουν να αποτελούν την κύρια ενεργειακή πηγή έως το 2030, σημειώνοντας μάλιστα αύξηση παραγωγής τους μεταξύ 1.5 – 2.5% [7]. Εφόσον λοιπόν η ανεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα αποτελεί μία αρκετά δύσκολη και χρονοβόρα διαδικασία, εύλογο είναι να αναρωτηθεί κανείς αν οι υφιστάμενες μέθοδοι παραγωγής ενέργειας εκμεταλλεύονται στο έπακρο το

ενεργειακό περιεχόμενο των καυσίμων και αν όχι, πως θα μπορούσε αυτή η διαδικασία να βελτιστοποιηθεί περαιτέρω.

1.5 Ευρωπαϊκή Ένωση και ενεργειακή πολιτική

Στις μέρες μας, η Ευρώπη εξαρτάται όλο και περισσότερο από τις εισαγωγές ενέργειας από τρίτες χώρες. Απέχουμε πολύ ακόμη από τη στιγμή, που θα παράγουμε την ενέργεια που χρειαζόμαστε για να καλύψουμε τη δική μας ζήτηση. Η εξάρτηση της Ευρώπης από τις εισαγωγές αυξήθηκε τις δύο τελευταίες δεκαετίες και έως το 2035 αναμένεται να υπερβεί το 80% στην περίπτωση του πετρελαίου και του αερίου. Ορισμένα κράτη μέλη βασίζονται, για παράδειγμα, σε έναν μόνο ρώσο προμηθευτή και συχνά σε μία και μοναδική οδό εφοδιασμού για το 80% έως και το 100% του αερίου που καταναλώνουν. Αυτό σημαίνει ότι είναι εκτεθειμένα στην ισχύ του μοναδικού προμηθευτή τους, ο οποίος ενδέχεται να μην ακολουθεί πάντα τη λογική της αγοράς για τον καθορισμό των τιμών του.

Είναι γεγονός, πως η Ευρώπη συμμετέχει σε έναν παγκόσμιο αγώνα δρόμου για τις πηγές ενέργειας. Σύμφωνα με το Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας (ΔΟΕ), έως το 2035 η παγκόσμια ζήτηση ενέργειας αναμένεται να αυξηθεί κατά περισσότερο από ένα τρίτο, με την Κίνα, την Ινδία και τη Μέση Ανατολή να αντιπροσωπεύουν το 60% της αύξησης. Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, η αυξημένη ζήτηση ενέργειας σε άλλα μέρη του κόσμου, θα μπορούσε να έχει άμεσες επιπτώσεις στην Ευρώπη. Σύμφωνα με τους χάρτες πορείας της Επιτροπής για χαμηλές ανθρακούχες εκπομπές και την ενέργεια για το 2050, η μετάβαση σε μια ασφαλή, ανταγωνιστική ενέργεια χαμηλών ανθρακούχων εκπομπών απαιτεί τη συνεχή αύξηση των επενδύσεων σε εξοπλισμό, δίκτυα, τεχνολογίες μεταφορών, υποδομές και αποδοτικά κτίρια.

Ορισμένα κράτη μέλη εξακολουθούν να βρίσκονται σε μια «ενεργειακή νησίδα» ως αποτέλεσμα ανεπαρκών συνδέσεων των υποδομών σε σχέση με την υπόλοιπη ΕΕ. Η εξάρτηση από μία μόνο πηγή εισαγωγών φυσικού αερίου εξακολουθεί να αποτελεί τον κανόνα στη βόρεια και ανατολική Ευρώπη. Σε ορισμένες περιοχές της Ευρώπης, οι αυξανόμενες ποσότητες ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές διαλείπουσας λειτουργίας δεν μπορούν να μεταφερθούν στους καταναλωτές λόγω της έλλειψης επαρκούς υποδομής. Για να υπερνικηθούν οι εν λόγω ανεπάρκειες, χρειάζονται νέες επενδύσεις σε γραμμές μεταφοράς, διασυνδέσεις, εγκαταστάσεις αποθήκευσης κλπ. μέχρι το 2020.

Χαρακτηριστικά, η επίτευξη του ενωσιακού στόχου ενεργειακής απόδοσης 20% μέχρι το έτος 2020, σημαίνει εξοικονόμηση του ισοδύναμου 1.000 σταθμών ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα ή 500.000 αεριοστρόβιλων.

Το άνοιγμα της αγοράς, η αύξηση του διασυνοριακού εμπορίου, η ολοκλήρωση της αγοράς και ο εντονότερος ανταγωνισμός, που ενισχύονται με τη νομοθεσία της ΕΕ και την επιβολή των κανόνων περί ανταγωνισμού και κρατικών ενισχύσεων, έχουν ως αποτέλεσμα να διατηρούνται υπό έλεγχο οι τιμές στην ενέργεια. Ενώ οι τιμές των πρωτογενών ενεργειακών προϊόντων αυξήθηκαν ετησίως κατά 14% για το αργό πετρέλαιο, σχεδόν 10% για το αέριο και 8% για τον άνθρακα μεταξύ του 2002 και του 2012, οι τιμές χονδρικής της ηλεκτρικής ενέργειας στην ΕΕ έχουν αυξηθεί πολύ λιγότερο, συγκεκριμένα κατά 3.4%.

Με σκοπό λοιπόν τη μείωση των εκπομπών CO₂, την εξάρτηση από τρίτες χώρες αναφορικά με τον ενεργειακό εφοδιασμό και τους λογαριασμούς των εισαγωγών ορυκτών καυσίμων, τα κράτη μέλη αύξησαν το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο 13% της τελικής κατανάλωσης ενέργειας της Ευρώπης το 2011 (αύξηση κατά 5 ποσοστιαίες μονάδες σε 6 έτη). Το 2011, 20.6% της ηλεκτρικής ενέργειας προήλθε από ανανεώσιμες πηγές. Αυτή η εξέλιξη επιτρέπει να παραμείνουν υπό έλεγχο οι τιμές χονδρικής της ηλεκτρικής ενέργειας, δεδομένου ότι οι βασικές τεχνολογίες αιολικής και ηλιακής ενέργειας έχουν σχεδόν μηδενικό οριακό κόστος. Οι επενδύσεις σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας έχουν τη δυνατότητα να δημιουργήσουν τρία εκατομμύρια νέες θέσεις εργασίας έως το 2020 (σήμερα υπάρχουν ήδη 1.19 εκατ. απασχολούμενοι σε αυτόν τον τομέα στην ΕΕ). Προς το παρόν, η ΕΕ βρίσκεται σε καλό δρόμο για να επιτύχει την αύξηση του μεριδίου των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο 20% της τελικής κατανάλωσης ενέργειας, στόχος που προβλέπεται στην οδηγία για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, αν και όπως είναι φυσιολογικό, η κατάσταση ποικίλλει από το ένα κράτος μέλος στο άλλο.

Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, η αντιμετώπιση των κλιματικών αλλαγών, αποτελεί παγκόσμια προτεραιότητα, κύριο θέμα και βασική παράμετρο για το σύνολο των διεθνών και κρατικών αποφάσεων που σχετίζονται με την κατανάλωση ενεργειακών πόρων. Οι προκλήσεις της ενεργειακής ασφάλειας και της προστασίας του περιβάλλοντος είναι αλληλένδετες. Για την αντιμετώπιση των παραπάνω προκλήσεων

(κάλυψη ενεργειακών αναγκών, εξοικονόμηση ενέργειας, προστασία περιβάλλοντος) η Ευρωπαϊκή Ένωση οδηγήθηκε στην ανακοίνωση και υιοθέτηση του σχεδίου 20-20-20. Πιο συγκεκριμένα η πολιτική αυτή έχει τους εξής ποσοτικοποιημένους στόχους:

1. 20% μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου σε σχέση με τα επίπεδα εκπομπών του 1990,
2. 20% διείσδυση των ΑΠΕ στην τελική κατανάλωση ενέργειας και
3. 20% εξοικονόμηση πρωτογενούς ενέργειας.

Επίσης, ενεργειακή πολιτική χωρίς περιβαλλοντική ευαισθησία μπορεί να αποβεί εξαιρετικά επιζήμια για την κοινωνία. Ο τομέας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι αυτός που στα επόμενα χρόνια απαιτεί τις πιο μεγάλες επενδύσεις. Αν και δεν είναι δυνατόν να καταργηθούν τα ορυκτά καύσιμα στην ηλεκτροπαραγωγή, πρέπει να λαμβάνονται πλέον υπόψη τα δεδομένα του κόστους των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου που σχετίζονται με τις ενεργειακές τεχνολογίες [1].

Ωστόσο, η αύξηση του μεριδίου των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο μείγμα ηλεκτρικής ενέργειας, θέτει το θέμα της επάρκειας τόσο των μονάδων παραγωγής όσο και των δικτύων. Αυτό αποτελεί ζήτημα σε εποχές όπου η διαλείπουσα παραγωγή ηλιακής και αιολικής ενέργειας πρέπει να υποστηριχτεί από άλλες πηγές. Ορισμένα κράτη μέλη εξετάζουν το ενδεχόμενο να πληρώνουν για τη διαθεσιμότητα παραγωγικής ικανότητας σε εθνικό επίπεδο («αγορές παραγωγικής ικανότητας») και η ικανότητα αυτή βασίζεται συχνά στα ορυκτά καύσιμα. Η προσέγγιση αυτή ενδέχεται να μην είναι οικονομικά αποδοτική, και όχι μόνο να διαιωνίσει τον κατακερματισμό της εσωτερικής αγοράς ενέργειας αλλά και να εγκλωβίσει ικανότητες παραγωγής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. Υπάρχουν και άλλα μέτρα που μπορούν να αυξήσουν την ευελιξία του συστήματος κατά την αντιμετώπιση πιθανών προβλημάτων επάρκειας, που είναι περισσότερο βιώσιμα από οικονομική άποψη και που διατηρούν ή ακόμη και ενισχύουν την εσωτερική αγορά ενέργειας. Τα μέτρα αυτά περιλαμβάνουν την επένδυση σε διασυννοριακές υποδομές (όσο ευρύτερο το δίκτυο, τόσο ευκολότερη η ισοσκέλιση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας) και μέτρα ανταπόκρισης στη ζήτηση και αποθήκευση [8].

1.6 ΑΠΕ-Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Στο ευρύτερο πλαίσιο λοιπόν, τόσο της κάλυψης των ενεργειακών αναγκών και της ανεξάρτησης από πηγές εισαγωγής ενέργειας, όσο και της προστασίας του περιβάλλοντος σε εθνικό αλλά και σε Ευρωπαϊκό επίπεδο, αρχίζει να γίνεται ολοένα και συχνότερη η χρήση των ΑΠΕ.

Οι εναλλακτικές ή ήπιες ή ανανεώσιμες μορφές ενέργειας είναι μορφές εκμεταλλεύσιμης ενέργειας η οποία προέρχεται από διάφορες φυσικές διεργασίες, όπως ο ήλιος, ο άνεμος, η γεωθερμία, η κυκλοφορία του νερού και άλλες. Για την εκμετάλλευσή τους δεν απαιτείται κάποια ενεργητική παρέμβαση, όπως άντληση, εξόρυξη, καύση, όπως με τις μέχρι τώρα χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας, αλλά απλώς η εκμετάλλευση της ήδη υπάρχουσας ροής ενέργειας στη φύση.

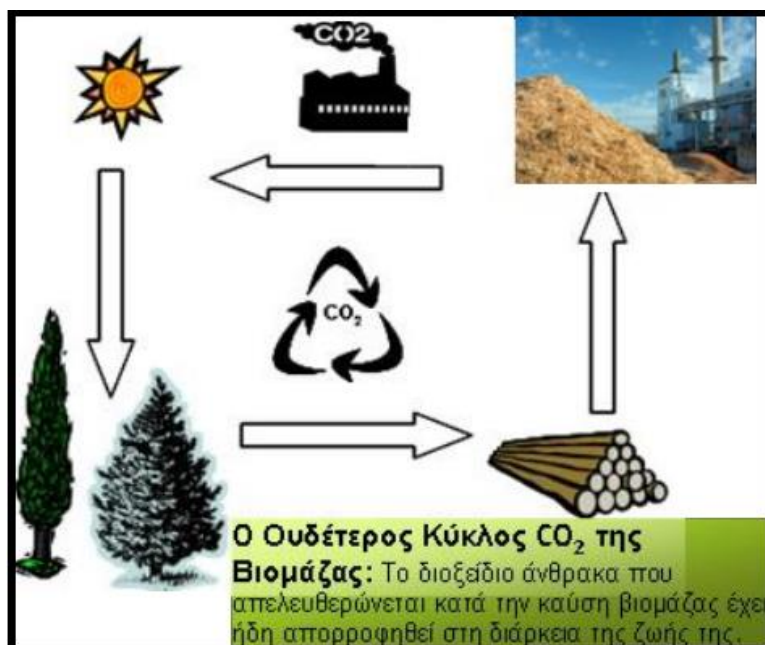
Ως ανανεώσιμες πηγές θεωρούνται γενικά οι εναλλακτικές των παραδοσιακών πηγών ενέργειας, όπως η ηλιακή, η αιολική και η ενέργεια από βιομάζα. Οι ΑΠΕ είναι πολύ φιλικές προς το περιβάλλον, έχοντας ουσιαστικά μηδενικά κατάλοιπα και απόβλητα. Δεν πρόκειται να εξαντληθούν ποτέ, σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα και στην χρήση τους αλλά και στην παραγωγή ενέργειας από ΑΠΕ συμβάλει το γεγονός ότι επιδοτούνται από τις περισσότερες κυβερνήσεις.

Βέβαια, η παροχή και απόδοση της αιολικής, υδροηλεκτρικής και ηλιακής ενέργειας εξαρτάται από την εποχή του έτους αλλά και από το γεωγραφικό πλάτος και το κλίμα της περιοχής. Έτσι προσδίδεται σε αυτές τις μορφές των ΑΠΕ η έννοια της μεταβλητότητας [9].

1.6.1 Ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας

Μια ιδιαίτερα σημαντική και ταχέως εξελισσόμενη μορφή ΑΠΕ είναι η ενέργεια από βιομάζα. Η βιομάζα βρίσκεται διαθέσιμη στο περιβάλλον, δεν επηρεάζεται από τις συνήθεις αλλαγές που παρουσιάζονται στις κλιματολογικές συνθήκες και μπορεί να παρέχει μία σταθερή και αξιόπιστη ροή ενέργειας. Η εκάστοτε καύσιμη ύλη που προέρχεται από βιομάζα, η οποία ουσιαστικά αποτελεί ανανεώσιμη στη φύση ύλη και η ενέργειά της, γνωστή ως βιοενέργεια, αποτελούν ουσιαστικά αποθηκευμένη ηλιακή ενέργεια που δεσμεύτηκε από τα φυτά κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα μέσω της καύσης της

βιομάζας έχει ήδη απορροφηθεί κατά τη διάρκεια ζωής της βιομάζας από την οποία προέκυψαν (διαδικασία γνωστή και ως «ουδέτερος κύκλος διοξειδίου του άνθρακα» - CO₂ neutral). Επιπλέον η βιώσιμη διαχείριση των δασών και της αγροτικής γης μέσω της βιομηχανίας βιομάζας αποτρέπει την απόθεση εκατομμυρίων τόνων αγροτικών και δασικών αποβλήτων στις χωματερές, καταργεί τις παράνομες ανοικτές εστίες καύσης, περιορίζει τις πυρκαγιές και αντισταθμίζει τη χρήση ορυκτών καυσίμων που απελευθερώνουν επικίνδυνα αέρια για την ατμόσφαιρα και παράγουν όξινη βροχή. Μάλιστα θα πρέπει να αναφερθεί και ένα κοινωνικοοικονομικό πλεονέκτημα-χαρακτηριστικό της αξιοποίησης της βιομάζας και πιο συγκεκριμένα μέσω (καύσης) των αγροτικών υπολειμμάτων, τα οποία μπορούν να αποτελέσουν πρόσθετο εισόδημα για τους αγρότες. Γεγονός που αξίζει να σημειωθεί, πόσο μάλλον στις σύγχρονες οικονομικές συγκυρίες που επικρατούν. Τέλος, η τέφρα που προκύπτει από την καύση της βιομάζας σε κατάλληλες πιστοποιημένες συσκευές και σταθμούς καύσης, αποτελεί χρήσιμο εδαφοβελτιωτικό υλικό και λίπασμα για τα φυτά [10].



Σχήμα 1.3: Ο ουδέτερος κύκλος διοξειδίου του άνθρακα της βιομάζας.

1.7 Κυψέλη καυσίμου, μια αποδοτική διάταξη μετατροπής-παραγωγής ενέργειας

Προς άρση των περιορισμών σχετικά με τους εκλυόμενους ρύπους, τα τελευταία χρόνια επιζητούνται νέες καθαρές τεχνολογίες εκμετάλλευσης του άνθρακα, με την τεχνολογία των κυψελών καυσίμου να βρίσκεται στο προσκήνιο εξαιτίας των σημαντικών ενεργειακών και περιβαλλοντικών πλεονεκτημάτων της. Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν σήμερα μία καινοτόμα δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κυρίως από υδρογόνο, χωρίς τον αποκλεισμό άλλων καυσίμων, και συγκαταλέγονται μεταξύ των πιο ελπιδοφόρων τεχνολογιών του μέλλοντος. Ειδικότερα, οι κυψέλες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας με άνθρακα (DCFCs) αποτελούν τον μοναδικό τύπο κυψέλης καυσίμου, όπου η χημική ενέργεια του άνθρακα μπορεί να μετατραπεί απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια με αποδόσεις που θεωρητικά υπερβαίνουν το 100%.

Η λειτουργία τους στηρίζεται σε απευθείας μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, με απουσία της ενδιάμεσης μετάβασης σε θερμική, όπως στις συμβατικές μορφές παραγωγής ενέργειας (Σχήμα 1.4). Αυτό είναι και το μεγαλύτερο πλεονέκτημά τους, διότι η μετατροπή σε ενδιάμεση μορφή ενέργειας έχει και το ανάλογο κόστος στον βαθμό απόδοσης. Οι κυψέλες καυσίμου προσφέρουν ηλεκτρική ενέργεια με υψηλό βαθμό απόδοσης, με καύσιμο που βρίσκεται σε αφθονία και χωρίς να υποβαθμίζεται το περιβάλλον. Οι λόγοι αυτοί οδήγησαν την επιστημονική κοινότητα αλλά και τις εταιρίες, στο να εστιαστούν στην ανάπτυξη αυτής της νέας τεχνολογίας, η οποία αντιμετωπίζεται πλέον ως μία ελπιδοφόρα δυνατότητα παραγωγής ενέργειας. Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να καλύψουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών για σταθερές αλλά και κινητές πηγές ενέργειας.



Σχήμα 1.4: Σύγκριση της κλασικής στοιχειοθεσίας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, με την κυψέλη καυσίμου.

1.8 Σκοπός

Βάσει όλων των παραπάνω το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας εστιάζεται στην ενεργειακή αξιοποίηση βιοξυλάνθρακα από κελύφη φιστικιού Αιγίνης, καρυδιού pecan καθώς και από πριονίδι σε κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με στερεά καύσιμα. Ο βιοξυλάνθρακας παράγεται ως στερεό υποπροϊόν σε μια διαδικασία ξηρής ενανθράκωσης όπως αυτή της πυρόλυσης, όπου σε σχέση με το πρωτογενές καύσιμο διαθέτει υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα, καλύτερη υδροφοβική συμπεριφορά, ομοιογενή σύσταση και αμελητέα βιολογική ενεργότητα.

1.9 Δομή της διπλωματικής εργασίας

Η εργασία αυτή, αρθρώνεται σε έξι κεφάλαια, συμπεριλαμβανομένου του κεφαλαίου αυτού (κεφάλαιο 1). Στο κεφάλαιο 2, γίνεται μια εκτενής αναφορά στη βιομάζα, στους τύπους, το δυναμικό της, τα οφέλη αλλά τις προοπτικές χρήσης και αξιοποίησής της για παραγωγή ενέργειας. Επίσης γίνεται μια ανασκόπηση των μεθόδων παραγωγής βιοξυλάνθρακα, των ιδιοτήτων του αλλά και των υλικών από τα οποία προέρχεται. Στο κεφάλαιο 3 γίνεται μία θεωρητική ανάλυση των κυψελών καυσίμου όπου παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας και η απόδοσή τους, οι θερμοδυναμικές αρχές που διέπουν την λειτουργία τους, οι τύποι των κυψελών καυσίμου, τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται και οι εφαρμογές τους. Έπειτα μελετώνται οι κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με άνθρακα (DCFCs), σχετικά με τις προτεινόμενες τεχνολογίες αλλά και τις προκλήσεις που υφίστανται. Στο επόμενο κεφάλαιο (κεφάλαιο 4) περιγράφεται το πειραματικό μέρος, δηλαδή η πειραματική διάταξη, η παρασκευή των καταλυτών, η χρήση του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα, οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις και η ανάλυση των χρησιμοποιούμενων τύπων βιοξυλάνθρακα. Στο κεφάλαιο 5, αναφέρονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν αναφορικά με τα διαφορετικά είδη βιοξυλάνθρακα που μελετήθηκαν και τέλος στο κεφάλαιο 6 τα συμπεράσματα που εξήχθησαν.

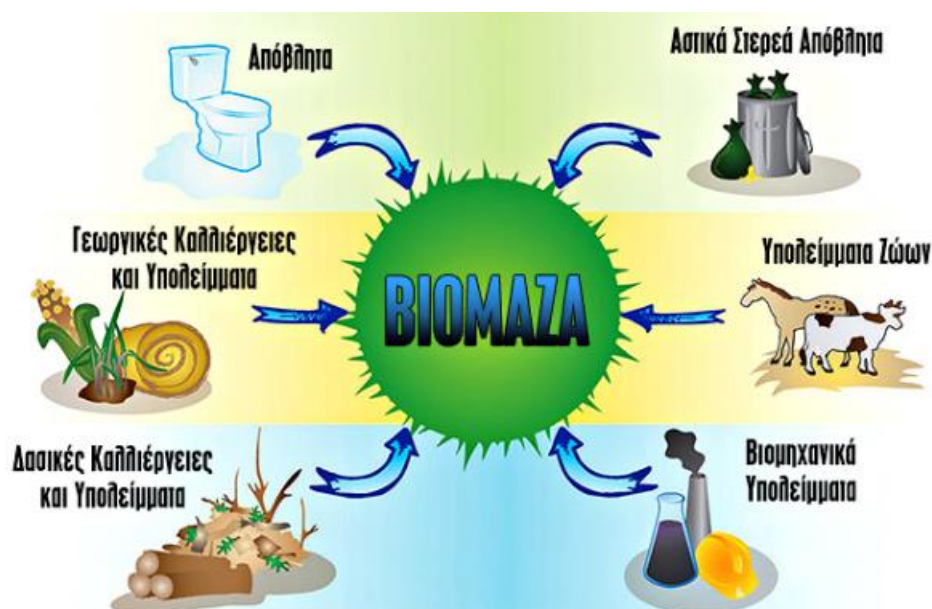
Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1] Το ελληνικό ενεργειακό σύστημα, Υπουργείο Ανάπτυξης, Φεβρουάριος 2009.
- [2] BP Statistical Review of World Energy June 2016 <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>.
- [3] N. Kontinakis and F. Thomaidis, Valuation and Research Specialists, “Energy Report in Greece, December 2011.
- [4] S. Giddey, S.P.S. Badwal, A. Kulkarni, C. Munnings, Progress in Energy and Combustion Science 38 (2012) 360.
- [5] EN27 Electricity production by fuel, European Environment Agency, 2006.
- [6] Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας, Ρυθμιστική Αρχή Ενέργειας (ΡΑΕ), http://www.rae.gr/site/categories_new/consumers/know_about/electricity/production.csp
- [7] <http://www.allaboutenergy.gr/Paragogi31.html>
- [8] Προκλήσεις και πολιτική στον τομέα της ενέργειας Εισήγηση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής στο Ευρωπαϊκό Συμβούλιο της 22ας Μαΐου 2013 http://ec.europa.eu/europe2020/pdf/energy2_el.pdf.
- [9] Ήπιες Μορφές Ενέργειας, Ενότητα 1: Εισαγωγή, Ελευθέριος Αμανατίδης, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/CMNG2115/2015/ANOIKTA%20ΜΑΘΗΜΑΤΑ-ΠΑΡΑΔΟΣΕΙΣ/Μάθημα%201%20_%20Εισαγωγή.pdf.
- [10] <http://www.modernfuels.gr/περιβαλλοντικά-οφέλη/>

Κεφάλαιο 2: Βιομάζα - Βιοξυλάνθρακας

2.1 Ο ρόλος της βιομάζας στην παραγωγή ενέργειας

Βιομάζα είναι «το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων βιολογικής προέλευσης από τη γεωργία (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοκομία και τους συναφείς κλάδους, συμπεριλαμβανομένης της αλιείας και της υδατοκαλλιέργειας, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών αποβλήτων και των οικιακών απορριμμάτων». Ο ορισμός της βιομάζας προέρχεται από την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2009/28 [1].



Σχήμα 2.1: Συστατικά που αποτελούν τη βιομάζα.

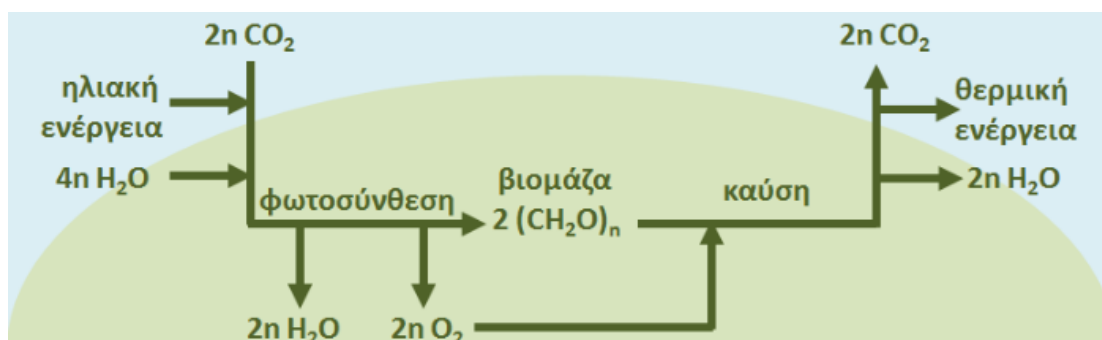
Επομένως ο όρος “βιομάζα” περιγράφει το σύνολο της μάζας των ζωντανών οργανισμών, των υπολειμμάτων και των αποβλήτων τους σε μία περιοχή ή ένα οικοσύστημα. Το σύνολο της μάζας αυτής, παρά την ποικιλία των βιοχημικών μετασχηματισμών που ενδέχεται να έχει υποστεί κατά τη μετάβαση της από οργανισμό σε οργανισμό, μέσω των τροφικών αλυσίδων του οικοσυστήματος, έχει παραχθεί πρωτογενώς και εξολοκλήρου από το πράσινο μέρος φυτών κατά τη φωτοσύνθεση, τη γνωστή βιολογική διεργασία μετατροπής του διοξειδίου άνθρακα της ατμόσφαιρας σε υδατάνθρακες, οι οποίοι αποτελούν τα δομικά συστατικά των φυτών. Δευτερογενώς η

οργανική ύλη των φυτών μπορεί να μετασχηματιστεί σε δομικά συστατικά άλλων οργανισμών, που την καταναλώνουν ως τροφή και να καταλήξει απόβλητο του μεταβολισμού των οργανισμών αυτών. Έτσι, είτε ως φυτικός, ζωικός ή μικροβιακός ιστός είτε ως απόβλητο ή υπόλειμμα οποιουδήποτε ζωντανού οργανισμού, ως βιομάζα μπορεί να χαρακτηριστεί το σύνολο της βιολογικής ύλης της βιόσφαιρας.

Κατ' αυτόν τον τρόπο, η βιομάζα, ως πηγή ενέργειας, περιέχει την ηλιακή ενέργεια που απορροφούν τα φυτά, αποθηκευμένη με τη μορφή ενέργειας χημικών δεσμών στην οργανική τους ύλη. Το σύνολο αυτό της βιολογικής ύλης και παρά τις μεταβολικές διεργασίες που ενδέχεται να έχει υποστεί, διατηρεί στους χημικούς της δεσμούς ένα μέρος της αρχικής ηλιακής ενέργειας, που δεσμεύτηκε μέσω της φωτοσύνθεσης, καθώς και ένα μέρος του αρχικού άνθρακα, που προσέλαβε το φυτό από το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Το σύνολο του άνθρακα του φυτού προέρχεται από το διοξείδιο του άνθρακα που, κατά τη φωτοσύνθεση, δεσμεύεται από την ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα το σύνολο του βιολογικού άνθρακα όλων των ζώντων οργανισμών και των αποβλήτων τους, να προέρχεται επίσης από το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα.

Κατά τις μεταβολικές διεργασίες που υφίσταται η αρχική βιομάζα των φυτών, στο πεπτικό σύστημα των οργανισμών που την καταναλώνουν σαν τροφή, ένα μέρος της αρχικά αποθηκευμένης ηλιακής ενέργειας καταναλώνεται (μέσω του μεταβολισμού, των ενδοοργανικών καύσεων ή άλλων βιοχημικών αντιδράσεων) με σκοπό τη θέρμανση και την κίνηση του ζώντος οργανισμού, ενώ ένα μέρος του αρχικά αποθηκευμένου άνθρακα εκλύεται πίσω στην ατμόσφαιρα με τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα (από τις βιοχημικές αντιδράσεις οξείδωσης ή την αναερόβια χώνευση, εντός του οργανισμού) ή με τη μορφή μεθανίου (από την αναερόβια χώνευση εντός του οργανισμού). Με το πέρας των μεταβολικών διεργασιών, σε όλο το μήκος της τροφικής αλυσίδας και την τελική μικροβιακή αποδόμηση των αποβλήτων, το μεγαλύτερο μέρος του αρχικού άνθρακα έχει επιστρέψει στην ατμόσφαιρα (ένα μικρό κλάσμα σταθερού άνθρακα μπορεί να παραμείνει σε στερεή μορφή και να μην είναι δυνατόν να υποστεί περεταίρω βιοχημικό μετασχηματισμό σε αέριο διοξείδιο ή μεθάνιο), ενώ στο περιβάλλον επιστρέφει και η αρχικά αποθηκευμένη ηλιακή ενέργεια.

Αναφορικά με τη βιομάζα των φυτών ή οποιουδήποτε άλλου ζωντανού οργανισμού και των αποβλήτων του, η διάρρηξη των χημικών της δεσμών με ελεγχόμενες αντιδράσεις χώνευσης ή καύσης, μπορεί να οδηγήσει σε επίσης ελεγχόμενη απελευθέρωση της αρχικά αποθηκευμένης ηλιακής ενέργειας με τη μορφή εκμεταλλεύσιμης θερμικής ενέργειας, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα που εκλύεται στην ατμόσφαιρα κατά τις διεργασίες αυτές είναι ποσοτικά ίσο με το διοξείδιο του άνθρακα, που είχε δεσμεύσει αρχικά το φυτό $-(CO_2 \text{ neutral})-$ όπως φαίνεται παρακάτω, στο Σχήμα 2.2. Με τον τρόπο αυτό η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας δεν συνεισφέρει στην αύξηση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα και η ενέργεια που παράγεται από βιομάζα ανανεώνεται διαρκώς, μέσω της βιοχημικής δέσμευσης νέων ποσοτήτων ηλιακής ενέργειας και ατμοσφαιρικού διοξειδίου [2]. Έμπρακτη απόδειξη αυτού, για την ελληνική πολιτεία, αποτελεί ο Κανονισμός Ενεργειακής Απόδοσης Κτιριακού Τομέα (KENAK), σύμφωνα με τον οποίο ορίζονται μηδενικοί εκλυόμενοι ρύποι για τη βιομάζα ανά μονάδα ενέργειας ($0KgCO_2/KWh$).



Σχήμα 2.2: Ο κύκλος του διοξειδίου του άνθρακα κατά το σχηματισμό και την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας.

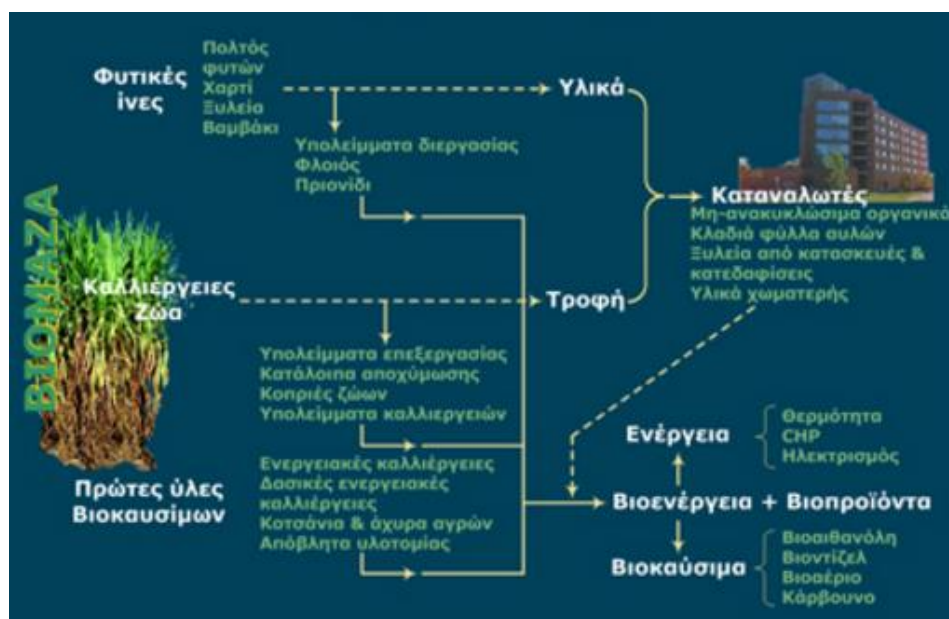
Η βιομάζα (Οδ. 2001/77/ΕΚ) μπορεί να προέλθει από:

- Γεωργία (φυτικές & ζωικές ουσίες) → Φυτικά υπολείμματα (κλαδέματα, άχυρα, πριονίδια, ελαιοπυρήνες, κουκούτσια), ζωικά απόβλητα (κοπριά, άχρηστα αλιεύματα), ενεργειακά φυτά.
- Δασοκομία & συναφείς βιομηχανίες → Δασικά υπολείμματα (καυσόξυλα, κλαδέματα κλπ).

- Βιομηχανικά & αστικά απόβλητα → Υπολείμματα βιομηχανίας τροφίμων, βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αστικών απορριμμάτων.

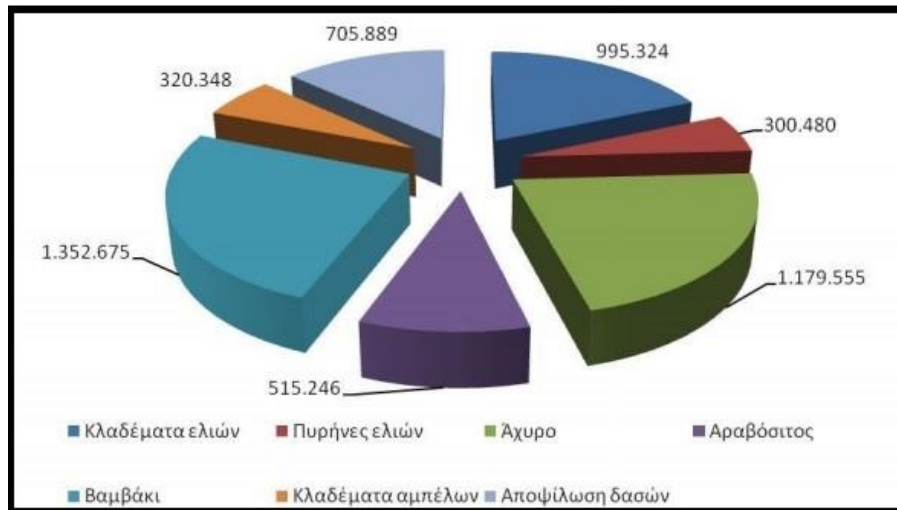
Και αξιοποιείται στους τομείς οικονομικής δραστηριότητας:

- Κάλυψη ενεργειακών αναγκών → Αγροτικός τομέας, βιομηχανία, οικιακός τομέας, ηλεκτροπαραγωγή.
- Παραγωγή βιοκαυσίμων → Μεταφορές (βιοαιθανόλη, βιοντίζελ κλπ).



Σχήμα 2.3: Από τη βιομάζα στη βιοενέργεια και στα βιοπροϊόντα.

Σύμφωνα με το ΚΑΠΕ (Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας) το θεωρητικό δυναμικό της χώρας για ηλεκτροπαραγωγή και παραγωγή θερμικής ενέργειας από αγροτικά υπολείμματα ανέρχεται σε 27.7 TWh. Σημειωτέον ότι το 2012, η συνολική ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας στην Ελλάδα ήταν 56.4TWh [1].



Σχήμα 2.4: Κατανομή ετήσιας παραγωγής βιομάζας σε τόνους ανά κατηγορία αγροτικού υπολείμματος στην Ελλάδα (ΚΑΠΕ, 2007).

Παραπλήσια είναι η κατηγοριοποίηση της βιομάζας σε ενεργειακές καλλιέργειες, που περιλαμβάνουν τις γεωργικές: ελαιοκράμβη, ηλίανθος, γλυκό και κυτταρινούχο σόργο, σιτάρι, κριθάρι, ζαχαρότευτλα, αραβόσιτος, κενάφ, καλάμι, μίσχανθος, αγριαγγινάρα, switchgrass και τις δασικές: ευκάλυπτος, ψευδακακία. Επίσης κατηγορίες αποτελούν τα αγροτικά και τα δασικά υπολείμματα καθώς και τα βιομηχανικά αλλά και δημοτικά απόβλητα [2].

Αναφορικά με τη διαθέσιμη φυτική βιομάζα στην Ελλάδα υπάρχουν εξαιρετικά ευοίωνες προοπτικές, 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. Το σύνολο της άμεσα διαθέσιμης φυτικής βιομάζας στην Ελλάδα συνίσταται από:

- ⇒ 7.500.000 περίπου τόνους υπολειμμάτων γεωργικών καλλιεργειών (σιτηρών, αραβόσιτου, βαμβακιού, καπνού, ηλίανθου, κλαδοδεμάτων, κληματίδων, πυρηνόξυλου κ.ά.),
- ⇒ 2.700.000 τόνους δασικών υπολειμμάτων υλοτομίας (κλάδοι, φλοιοί κ.ά.).

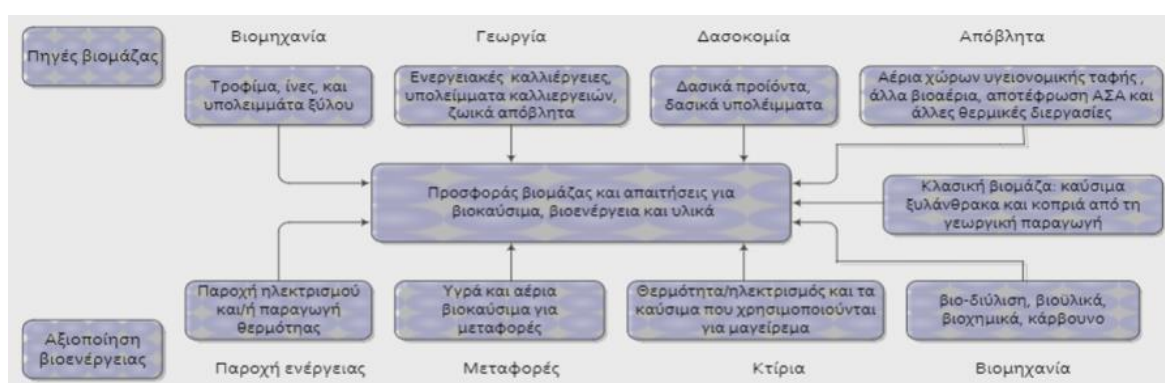
Τα κατ' έτος διαθέσιμα γεωργικά και δασικά υπολείμματα ισοδυναμούν ενεργειακά με 3-4 εκατομμύρια ΤΠΠ (τόνοι ισοδύναμου πετρελαίου). Το δυναμικό των ενεργειακών καλλιεργειών μπορεί να ξεπεράσει άνετα εκείνο των γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων. Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί ενεργειακά στο 30-40% της ποσότητας του πετρελαίου που καταναλώνεται ετησίως στη χώρα μας.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η βιομάζα είναι μια άμεσα διαθέσιμη πηγή, τόσο ενεργειακή, όσο και οικονομική. Ειδικά για τον αγροτικό πληθυσμό της χώρας, αποτελεί εφόδιο μέσω των αγροτικών υπολειμμάτων, τα οποία σε αντίθετη περίπτωση δε θα αξιοποιούνταν και θα κατέληγαν κυριολεκτικά στα σκουπίδια. Επομένως έχει πολλαπλά οικονομικά οφέλη:

- Μέχρι και το 60% των εσόδων επιστρέφει ως εισόδημα στον αγροτικό πληθυσμό
- Αντικατάσταση εισαγόμενων ορυκτών καυσίμων με μία εγχώρια και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, με αντίστοιχη εξοικονόμηση συναλλάγματος.
- Σημαντικό περιθώριο περαιτέρω ανάπτυξης εγχώριου εξοπλισμού και τεχνογνωσίας.
- Μπορεί να προσφέρει μέσω εφαρμογών θερμότητας και στην ανάπτυξη παράπλευρων οικονομικών δραστηριοτήτων (θερμοκήπια, τηλεθέρμανση, ξηραντήρια, ιχθυοκαλλιέργειες κλπ).
- Ενίσχυση της οικονομικής δραστηριότητας μικρομεσαίων επιχειρήσεων (εφοδιαστικής αλυσίδας, εγχώριας βιομηχανίας, αλλά και λαμπρό πεδίο δραστηριοτήτων για τους Γεωργικούς και Δασικούς Συνεταιρισμούς.
- Τόνωση οικονομίας με νέες επενδύσεις (Μόνο για ηλεκτροπαραγωγή απαιτούνται επενδύσεις 1 δις € έως το 2020 για την επίτευξη του εθνικού στόχου).

Ωστόσο, δεν είναι μόνο τα οικονομικά οφέλη μέσω της αξιοποίησης της βιομάζας, αλλά και τα περιβαλλοντικά και κοινωνικά οφέλη που αξίζει να αναφερθούν, μερικά από τα οποία είναι:

- Μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.
- Αποτροπή περιβαλλοντικής επιβάρυνσης μέσω ορθής διαχείρισης υπολειμμάτων φυτικής ή ζωικής παραγωγής (κλαδέματα, απόβλητα ελαιοτριβείων, τυροκομείων κλπ).
- Δημιουργία χιλιάδων θέσεων εργασίας (η βιομάζα έρχεται πάντα πρώτη από όλες τις ΑΠΕ στον αριθμό νέων άμεσων και έμμεσων θέσεων εργασίας που δημιουργούνται).
- Συγκράτηση αγροτικών πληθυσμών στις παραμεθόριες και τις άλλες γεωργικές περιοχές.
- Αποκεντρωμένη παραγωγή ηλεκτρισμού και μάλιστα ως μονάδες βάσης με τη δημιουργία μικρών διεσπαρμένων μονάδων ηλεκτροπαραγωγής (αποσυμφόρηση του Εθνικού Δικτύου μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας, μείωση απωλειών ενέργειας κλπ) [1].



Σχήμα 2.5: Μετατροπή πρώτων υλών βιομάζας σε μορφές βιοενέργειας (ΙΑΕΑ).

2.2 Η χημική σύσταση και τα βασικά χαρακτηριστικά της βιομάζας

Η χημική σύσταση της βιομάζας διαφέρει ανάλογα με το είδος προέλευσης της. Τα περισσότερα φυτά περιέχουν περίπου 75% υδρογονάνθρακες ή ζάχαρη και 25% λιγνίνη. Η φάση των υδρογονανθράκων περιέχει πολλά μόρια σακχάρων συνδεδεμένων μεταξύ τους σε μεγάλες αλυσίδες ή πολυμερή. Οι δύο βασικότερες κατηγορίες ενώσεων που αποτελούν τους υδρογονάνθρακες είναι οι κυτταρινούχες και οι ημι-κυτταρινούχες. Η φάση της λιγνίνης αποτελείται από μη σακχαρούχα μόρια. Η φύση χρησιμοποιεί τα διάφορα πολυμερή με βάση τις μεγάλες κυτταρινούχες ενώσεις για τη δημιουργία των φυτικών ινών, οι οποίες προσδίδουν στο φυτό τη δομή και υπόστασή του. Η φάση της λιγνίνης δρα ως μία φυσική κόλλα που συγκρατεί όλες τις κυτταρινούχες φυτικές ίνες μαζί [3].

Τα βασικά χαρακτηριστικά της βιομάζας είναι η στοιχειακή ανάλυση, η περιεκτικότητα σε υγρασία, η περιεκτικότητα σε τέφρα, η θερμογόνος δύναμη και η πυκνότητα. Το οργανικό περιεχόμενο των διάφορων πηγών βιομάζας παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα και έχει παρόμοια στοιχειακή σύσταση.

Πίνακας 2.1: Τυπικές τιμές στοιχειακής ανάλυσης βιομάζας.

Στοιχείο	Κατά βάρος σύσταση (χωρίς τέφρα σε ξηρή βάση)
Ανθρακας (C)	44 – 51 %
Υδρογόνο (H)	5,5 – 6,7 %
Οξυγόνο (O)	41 – 50 %
Αζωτο (N)	0,12 – 0,6 %
Θείο (S)	0 – 0,2 %

Η περιεκτικότητα σε υγρασία ορίζεται ως η ποσότητα νερού που βρίσκεται στη βιομάζα και μετράται ως ποσοστό επί του βάρους του υλικού. Το χαρακτηριστικό αυτό έχει πολύ σημαντική επιρροή στην ενεργειακή μετατροπή της βιομάζας, είτε πρόκειται για θερμοχημική μετατροπή (π.χ. καύση) ή για βιοχημική (π.χ. ζύμωση). Αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση της περιεκτικότητας από το 0 μέχρι το 40% μειώνει την θερμογόνο δύναμη της κατά 66% και έτσι επιδρά στην ποιότητα της βιομάζας. Η

υγρασία μπορεί να κυμαίνεται γύρω στο 10%, για κάποια αγροτικά υπολείμματα όπως το άχυρο και τα τσόφλια και περισσότερο από 60%, π.χ. για τη βαγάσση. Το ξύλο, το οποίο είναι βασική πηγή μεγάλων ποσοτήτων βιομάζας, έχει κατά μέσο όρο υγρασία μεταξύ 40 και 50%. Η βιομάζα που προέρχεται από κτηνοτροφικά απόβλητα (π.χ. κοπριά) ή από οργανικά υγρά απόβλητα (π.χ. τυρόγαλα) έχει γενικά πολύ υψηλή υγρασία, γεγονός που την καθιστά ευκολότερη στην μεταφορά της μέσω αντλιών. Αναφορικά με τη βιομάζα που λαμβάνεται από τη γεωργία (είτε αυτούσια είτε ως παραπροϊόν) η περιεκτικότητα της σε υγρασία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις καιρικές συνθήκες κατά την περίοδο συλλογής της.

Η περιεκτικότητα σε υγρασία μπορεί να εκφραστεί είτε σε υγρή βάση ή σε ξηρή βάση. Καθώς η υγρασία έχει σημαντική επίδραση στις διεργασίες ενεργειακής μετατροπής της βιομάζας, η βάση επί της οποίας μετράται πρέπει να δηλώνεται. Ο συχνότερος τρόπος έκφρασης της υγρασίας της βιομάζας είναι σε υγρή βάση. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι συνήθεις περιεκτικότητες σε υγρασία (μετρημένων σε υγρή βάση) μερικών εκ των σημαντικότερων πηγών βιομάζας.

Πίνακας 2.2: Συνήθης υγρασία για διάφορες πηγές βιομάζας (σε υγρή βάση).

Πηγή Βιομάζας	Περιεκτικότητα σε υγρασία (υγρή βάση)
Θρύμματα ξύλου	10-60 %
Pellets ξύλου	8-12 %
Άχυρο	20-30 %
Πριονίδι	15-60 %
Υπολείμματα βαμβακιού	10-20 %
Switchgrass	30-70 %
Βαγάσση	40-60 %
Κοπριά αγελάδας	88-94 %
Κοπριά χοίρου	90-97 %
Κοπριά πουλερικού	75-80 %
Τυρόγαλα	93-97 %
Ενσίρωμα καλαμποκιού	65-75 %
Γλυκό σόργο	20-70 %
Αγριαγκνέρα	15-20 %

Η ποσότητα και η σύσταση της τέφρας (στάχτη) στη βιομάζα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως είναι η προέλευση της βιομάζας, οι συνθήκες καλλιέργειας και συλλογής της, το είδος της λίπανσης της καλλιέργειας, η αποθήκευση αλλά και οι συνθήκες μεταφοράς της. Σημαντικός είναι και ο ρόλος της προκατεργασίας της βιομάζας πριν την εισαγωγή της στη διεργασία μετατροπής της σε καύσιμα ή ενέργεια. Η μείωση των υψηλών τιμών τέφρας σε αποδεκτό επίπεδο μπορεί να επιτευχθεί με την κατάλληλη διαχείριση των περισσότερων από τους παραπάνω παράγοντες. Η περιεκτικότητα σε τέφρα μπορεί να είναι χαρακτηριστική είτε της ίδιας της βιομάζας είτε να μεταβάλλεται κατά τη συλλογή, μεταφορά, αποθήκευση και επεξεργασία της. Επομένως, η τιμή της περιεκτικότητας σε τέφρα μπορεί να μεταβάλλεται σημαντικά από τη μια πηγή βιομάζας στην άλλη. Ωστόσο, σε όλες τις περιπτώσεις, η υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα έχει αρνητική επίπτωση στην ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας. Η επίδρασή της τέφρας στο ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας αποτελεί το βασικότερο λόγο για τον οποίο είναι επιθυμητή η μικρή τιμή της. Σε αντιστοιχία με την υγρασία, η τέφρα είναι ένας τρόπος εκτίμησης της μη καύσιμης ανόργανης ύλης της βιομάζας και έτσι, επιδρά σημαντικά στο ενεργειακό περιεχόμενό της. Οι δύο παραπάνω παράμετροι αποτελούν ουσιαστικά το λόγο των διαφοροποιήσεων της ενέργειας κάθε βιομάζας. Στην περίπτωση που η τέφρα και η υγρασία δεν ληφθούν υπόψη, τότε οι περισσότερες πηγές βιομάζας θα έχουν παραπλήσιο ενεργειακό περιεχόμενο. Για παράδειγμα, το ενεργειακό περιεχόμενο υπολειμματικής φυτικής βιομάζας με μηδενική τέφρα και υγρασία εκτιμάται περίπου στο 4.7 kWh/kg. Αύξηση της υγρασίας κατά 15% με σταθερή διατήρηση της τέφρας, το ενεργειακό περιεχόμενο μειώνεται στις 4.2 kWh/kg. Αντίστοιχα, με ταυτόχρονη αύξηση της τέφρας κατά 2% υπάρχει περαιτέρω μείωση του περιεχομένου στα 3.9 kWh/kg. Τέλος, βιομάζα με υγρασία 15% και τέφρα 10% έχει ενεργειακό περιεχόμενο περίπου 3.6 kWh/kg. Πρέπει να σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα σε τέφρα πρέπει να συγκρίνεται για υλικά με την ίδια υγρασία. Η περιεκτικότητα σε τέφρα ορισμένων πηγών βιομάζας παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.3: Η περιεκτικότητα σε τέφρα για διάφορες πηγές βιομάζας.

Πηγή Βιομάζας	Περιεκτικότητα σε τέφρα (%κ.β., ξηρή βάση)
Υπολείμματα βαμβακιού	7 %
Άχυρο σπαραγιού	4 %
Ξύλο λεύκας	1 %
Switchgrass	4 %
Ξύλο ελάτης	1 %
Άχυρο κριθαριού	6 %
Υπολείμματα ρυζιού	13 %
Υπολείμματα σακχαροκάλαμου	11 %

Η θερμογόνο δύναμη εκφράζει την ενέργεια που απελευθερώνεται, κατά την καύση της μονάδας μάζας του καυσίμου. Αποτελεί τη βάση προσδιορισμού της απόδοσης του ενεργειακού συστήματος. Στους προσδιορισμούς των θερμοχημικών διεργασιών, είναι απαραίτητο να διαχωρίζεται η ανώτερη από την κατώτερη θερμογόνο δύναμη. Στην ΑΘΔ συμπεριλαμβάνεται η λανθάνουσα θερμότητα του νερού, πράγμα που δεν ισχύει για την ΚΘΔ όπου έχει αφαιρεθεί η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης του περιεχομένου νερού. Συνήθως, η λανθάνουσα θερμότητα του νερού δεν επανακτάται και γ'αυτό είναι πιο σωστό να χρησιμοποιείται η ΚΘΔ, η οποία υπολογίζεται από την ΑΘΔ. Γενικά, το φάσμα των ανώτερων θερμογόνων δυνάμεων των διαφόρων ειδών βιομάζας, κυμαίνεται από 14-23 KJ/kg (ξηρή βάση). Οι διαφορές οφείλονται κυρίως στο διαφορετικό περιεχόμενο άνθρακα (κύρια πηγή ενέργειας) και στη διαφορετική περιεκτικότητα σε τέφρα (μη καύσιμη ύλη).

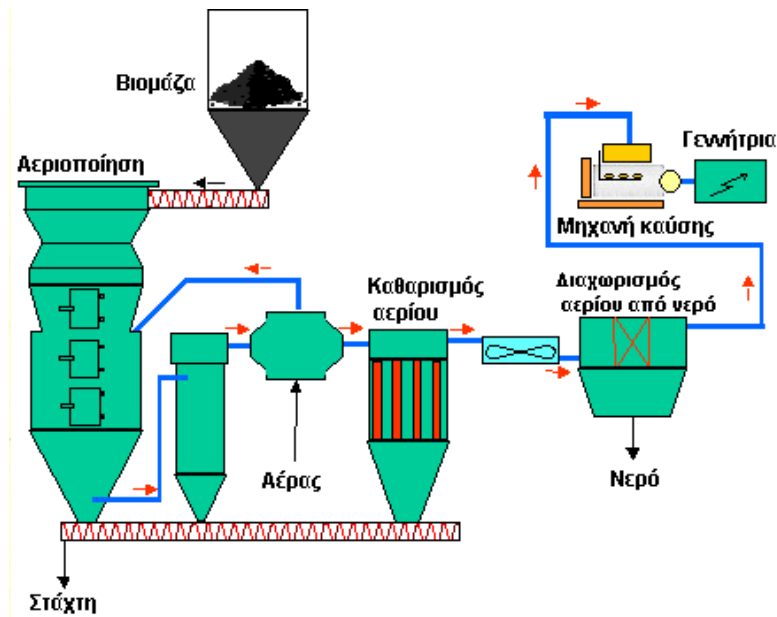
Η βιομάζα χρησιμοποιείται τεμαχισμένη, γι' αυτό το λόγο, πιο χρήσιμη τεχνικά είναι η «χύδην» πυκνότητα. Αποτελεί κλάσμα της πυκνότητας ανά τεμάχιο. Εξαρτάται άμεσα από το είδος, το μέγεθος, το σχήμα και την υγρασία των τεμαχίων της βιομάζας. Κυμαίνεται από 100-200kg/m³ (άχυρο) έως και 700-900kg/m³ (ξύλο). Η «χύδην» πυκνότητα σε συνδυασμό με τη θερμογόνο ικανότητα της βιομάζας αποτελούν την «ενεργειακή πυκνότητα». Σε σύγκριση με συμβατικά καύσιμα, η βιομάζα έχει περίπου το 10% της ενεργειακής πυκνότητας του πετρελαίου [4].

2.3 Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας

Οι κύριοι τρόποι ενεργειακής εκμετάλλευσης της βιομάζας προέρχονται από:

- Θερμοχημική επεξεργασία (θερμότητα, ηλεκτρισμός) μέσω:
 - Αεριοποίησης
 - Ανθρακοποίησης
 - Πυρόλυσης
- Βιολογική επεξεργασία (βιοκαύσιμα, μεθάνιο) μέσω:
 - Αναερόβιας ζύμωσης π.χ. παραγωγή βιοαερίου
 - Υδρόλυσης-Αναερόβιας ζύμωσης π.χ. παραγωγή αιθανόλης
- Χημική επεξεργασία (χρήσιμα οργανικά προϊόντα) μέσω:
 - Εκχύλισης ελαίων και εστεροποίησης των τριγλυκεριδίων π.χ. παραγωγή βιολογικού καυσίμου.

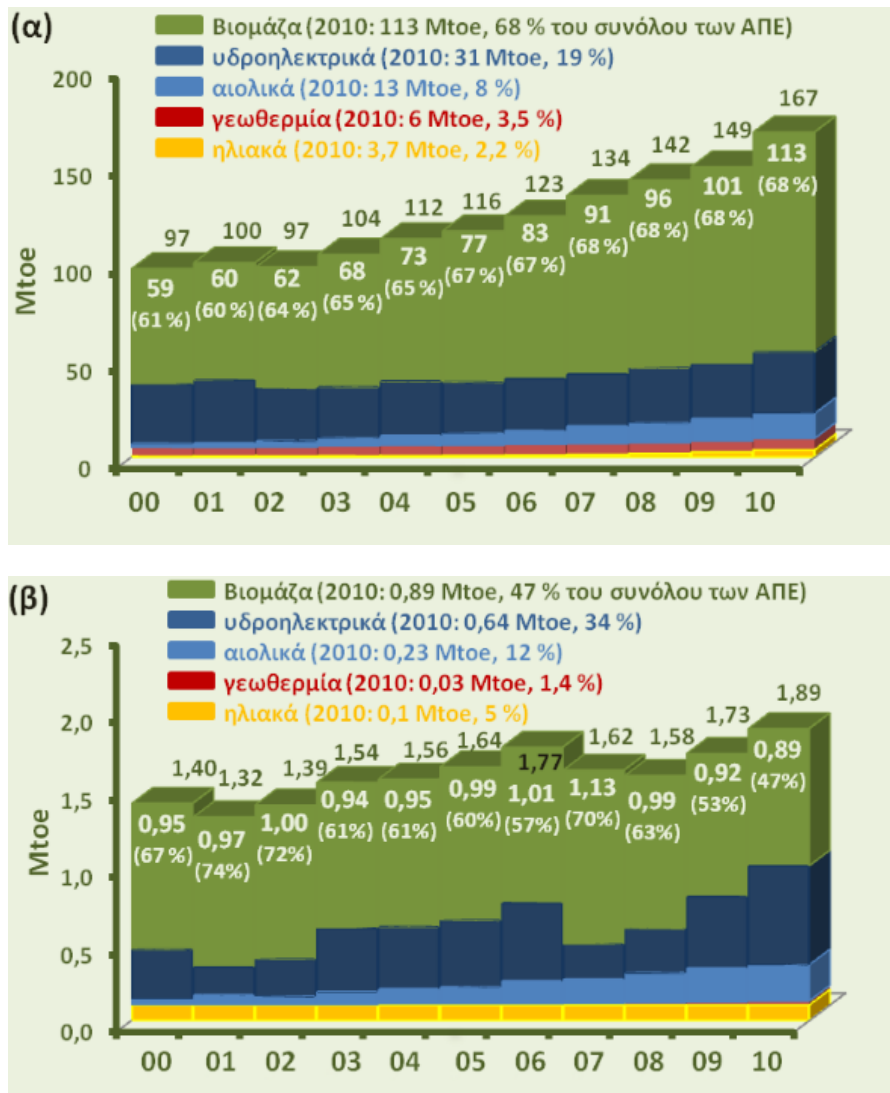
Ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην πορεία της ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας, συχνά διαδραματίζει η συμπύκνωση και η ξήρανσή της. Ο σκοπός, για τον οποίο πραγματοποιείται η προαναφερθείσα διαδικασία, στην κυλινδρική μορφή των ευρέως γνωστών pellets, είναι η αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας της βιομάζας καθώς και για να καταστεί αισθητά οικονομικότερη η μεταφορά της. Δύο παράλληλα οφέλη της συγκεκριμένης «ενδιάμεσης επεξεργασίας» είναι τόσο η μείωση της υγρασίας της βιομάζας, όσο και η ομοιομορφία στις διαστάσεις αλλά και τις ιδιότητές της. Απώτερος στόχος είναι η παραγωγή καυσίμου με βελτιωμένες ιδιότητες αλλά και η επίτευξη καλύτερων προϋποθέσεων ενεργειακής αξιοποίησης [5].



Σχήμα 2.6: Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω αεριοποίησης βιομάζας.

2.4 Η εξελικτική πορεία της βιομάζας

Η βιομάζα παραμένει η κύρια πηγή ανανεώσιμης ενέργειας, στην Ευρώπη και το 2010 η πρωτογενής εγχώρια παραγωγή βιομάζας στην ΕΕ-27 ανήλθε σε 113 Mtoe, αντιστοιχώντας στο 68% της συνολικής συμμετοχής των ΑΠΕ (167 Mtoe) στην πρωτογενή παραγωγή ενέργειας στην Ένωση (Σχήμα 2.7α), παρουσιάζοντας αυξητική τάση. Τη δεκαετία 2000 – 2010, η πρωτογενής παραγωγή από βιομάζα σχεδόν διπλασιάστηκε (αύξηση 90% από 59 σε 113 Mtoe) και παρά την σημαντική αύξηση της συνεισφοράς των αιολικών (κατά 570%) και των φωτοβολταϊκών (κατά 760%), την ίδια περίοδο, το μερίδιο της βιομάζας στην συνολική συμμετοχή των ΑΠΕ αυξήθηκε από 61 σε 68 %. Στο ίδιο διάστημα, η συνολική συμμετοχή των ΑΠΕ στην πρωτογενή ενεργειακή παραγωγή της Ένωσης αυξήθηκε από 5.6 σε 9.8%, και ειδικότερα η συμμετοχή της βιομάζας σχεδόν διπλασιάστηκε, από 3.4 σε 6.4%. Η συμμετοχή της βιομάζας στην τελική ενεργειακή κατανάλωση της ΕΕ-27, ανήλθε το 2010 σε 8.16%. Στην Ελλάδα (Σχήμα 2.7β), το μερίδιο των ΑΠΕ στην πρωτογενή παραγωγή αυξήθηκε από 1.40 Mtoe, το 2000, σε 1.89 Mtoe, το 2010 (αύξηση 34%) και η συμμετοχή της βιομάζας στο μερίδιο αυτό κυμάνθηκε από 67-47%, παρουσιάζοντας μια πτωτική τάση, σε αντίθεση με την Ευρωπαϊκή Ένωση [6].

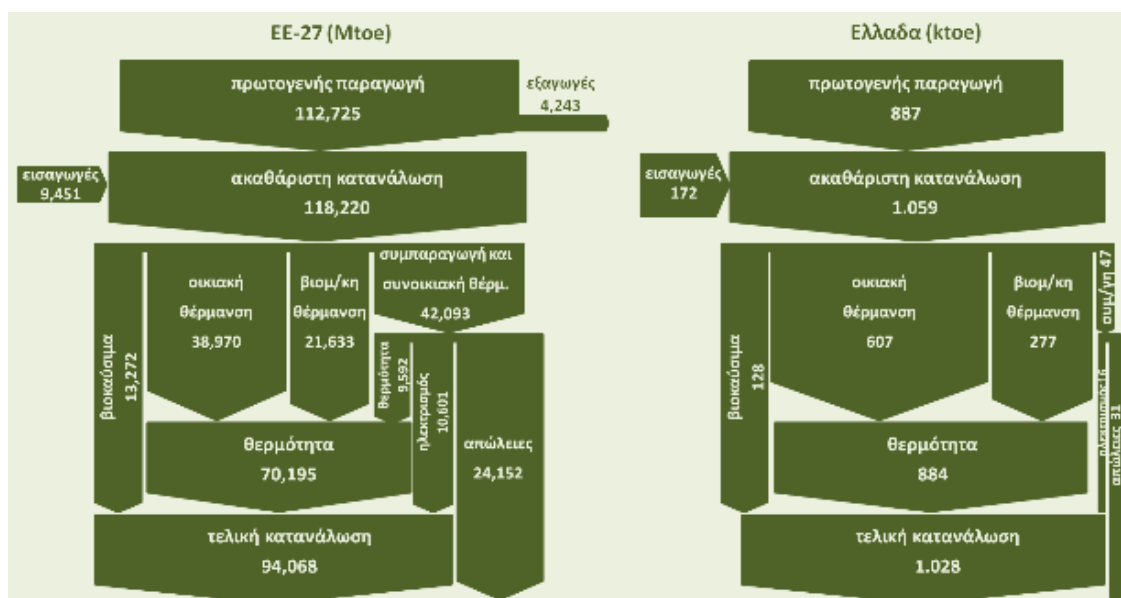


Σχήμα 2.7: Συνολική συμμετοχή των ΑΠΕ και ειδικότερα της βιομάζας στην πρωτογενή εγχώρα παραγωγή α. της ΕΕ-27 και β. της Ελλάδας, τη δεκαετία 2000 – 2010 [6].

Σύμφωνα με την ίδια πηγή, η ακαθάριστη κατανάλωση βιομάζας, στην ΕΕ-27 το 2010, ανήλθε σε 118.22 Mtoe (Σχήμα 2.8). Η κατανάλωση αυτή επιμερίστηκε κυρίως σε εφαρμογές συμπαραγωγής ηλεκτρικής/θερμικής ισχύος (35.6%), στην οικιακή και στη βιομηχανική θέρμανση (32.9 και 18.3%, αντίστοιχα), ενώ τα υγρά βιοκαύσιμα αντιστοιχούσαν στο 11.2% (78% από οποίο αφορούσε στο βιοντίζελ). Οι ενεργειακές απώλειες από τις εφαρμογές βιομάζας ανήλθαν σε 24.152 Mtoe ή στο 20.4% της ακαθάριστης κατανάλωσης και προήλθαν εξολοκλήρου από τις εφαρμογές συμπαραγωγής και συνοικιακής θέρμανσης. Όσον αφορά στην τελική κατανάλωση ενέργειας από βιομάζα, αυτή αφορούσε κυρίως σε εφαρμογές θέρμανσης (70.195 Mtoe

ή 75% της ολικής τελικής κατανάλωσης βιοενέργειας), ενώ το υπόλοιπο 25% επιμερίστηκε στα υγρά βιοκαύσιμα (14%) και στην ηλεκτροπαραγωγή από βιομάζα (11%).

Οι εφαρμογές βιοθερμότητας, αφορούσαν κυρίως στην οικιακή θέρμανση (το 55% της ολικής θερμότητας από βιομάζα) και δευτερευόντως στη βιομηχανική θερμότητα (31%) και τη συνοικιακή θέρμανση (14%). Τα πιο συνηθισμένα καύσιμα βιομάζας, για οικιακή θέρμανση είναι τα καυσόξυλα, το πριονίδι και οι πελλέτες. Το μερίδιο των πελλετών ανήλθε, το 2010, σε 4.7 Mtoe (12% της οικιακής θέρμανσης από βιομάζα), παρουσιάζοντας μέσο ρυθμό ετήσιας αύξησης 10%, την τελευταία πενταετία. Η συνοικιακή θέρμανση (District Heating) ανήλθε, το 2010, σε 55 Mtoe (10% της συνολικής ζήτησης θερμότητας στην ΕΕ-27), το 12.2% της οποίας προήλθε από βιομάζα (6.7 Mtoe). Το μερίδιο αυτό της βιομάζας στην συνοικιακή θέρμανση παρουσίασε, το ίδιο έτος, αύξηση κατά 18%, ενώ το 69% της συνοικιακής θέρμανσης από βιομάζα προήλθε από μονάδες συμπαραγωγής (το 2010, η συμπαραγωγή από βιομάζα αυξήθηκε κατά 19%). Η παραγωγή θερμότητας από βιομάζα, αντιστοιχούσε το 2010, στο 12.9% της τελικής ζήτησης για θερμότητα, στην Ένωση και στο 93% της συνολικής ανανεώσιμης παραγωγής θερμότητας.



Σχήμα 2.8: Κατανομή των χρήσεων της βιοενέργειας στην ΕΕ-27 και την Ελλάδα, το 2010

[6].

Κατά τη δεκαετία 2000 – 2010, η ηλεκτροπαραγωγή από βιομάζα είχε τη δεύτερη μεγαλύτερη συμμετοχή (μετά τα αιολικά) στην αύξηση της ολικής ανανεώσιμης ηλεκτροπαραγωγής. Οι μονάδες συμπαραγωγής συνεισέφεραν περίπου το 75% της ολικής ηλεκτροπαραγωγής από βιομάζα, η οποία επιμερίζεται κατά τα 2/3 σε μονάδες καύσης στερεής βιομάζας και κατά το 1/3 σε μονάδες βιοαερίου, οι οποίες όμως παρουσιάζουν και τους υψηλότερους ρυθμούς ετήσιας αύξησης (έφθασε το 18% το 2008). Το 2010, η ηλεκτρική παραγωγή από βιομάζα αντιστοιχούσε στο 16.9% της συνολικής ηλεκτροπαραγωγής από ΑΠΕ στην Ένωση (Σχήμα 2.9).

	ΕΕ-27
20,1 %	το μερίδιο των ΑΠΕ στην πρωτογενή εγχώρια παραγωγή ενέργειας
9,8 %	το μερίδιο των ΑΠΕ στην ακαθάριστη ενεργειακή κατανάλωση
13,1 %	το μερίδιο των ΑΠΕ στην τελική ενεργειακή κατανάλωση
68 %	το μερίδιο της βιομάζας στο σύνολο των ΑΠΕ
90 %	η αύξηση της ακαθάριστης παραγωγής βιοενέργειας, από το 2000
8,2 %	το μερίδιο της βιομάζας στην τελική ενεργειακή κατανάλωση
12,9 %	το μερίδιο της βιομάζας στην τελική κατανάλωση θερμότητας
16,9 %	το μερίδιο της βιομάζας στην ηλεκτροπαραγωγή από ΑΠΕ
	Ελλάδα
21,0 %	το μερίδιο των ΑΠΕ στην πρωτογενή εγχώρια παραγωγή ενέργειας
7,5 %	το μερίδιο των ΑΠΕ στην ακαθάριστη ενεργειακή κατανάλωση
11,0 %	το μερίδιο των ΑΠΕ στην τελική ενεργειακή κατανάλωση
49 %	το μερίδιο της βιομάζας στην τελική κατανάλωση ΑΠΕ
5,3 %	το μερίδιο της βιομάζας στην τελική ενεργειακή κατανάλωση
14,1 %	το μερίδιο της βιομάζας στην τελική κατανάλωση θερμότητας

Σχήμα 2.9: Η βιομάζα με αριθμούς, το 2010 [6, 7].

Το 2010, στην Ελλάδα, η πρωτογενής παραγωγής ενέργειας από βιομάζα ανήλθε σε 887 ktoe, ή στο 2.1% της ολικής πρωτογενούς παραγωγής ενέργειας στη χώρα. Η πρωτογενής παραγωγή ενέργειας στη χώρα, το 2010, ήταν 9.457 ktoe, από τα οποία τα 1.985 από ΑΠΕ (μερίδιο ΑΠΕ 21%), ενώ η ακαθάριστη εγχώρια κατανάλωση (πρωτογενής παραγωγή και εισαγωγές) έφτασε τα 28.841 ktoe. Από αυτά, τα 19.027 ktoe έφθασαν στην τελική κατανάλωση, ενώ τα υπόλοιπα 9.814 ktoe αφορούσαν στις απώλειες των θερμικών μονάδων ηλεκτροπαραγωγής και των δικτύων διανομής κυρίως ηλεκτρικής ενέργειας [7]. Περιλαμβάνοντας και τις εισαγωγές, η ακαθάριστη κατανάλωση βιομάζας ανήλθε σε 1.059 ktoe, ή στο 3.67% της τελικής ενεργειακής κατανάλωσης στη χώρα (Σχήμα 2.8). Από το σύνολο της ακαθάριστης κατανάλωσης βιομάζας, τα 1.028 ktoe έφθασαν στην τελική κατανάλωση (απώλειες 3% εξολοκλήρου από τη συμπαραγωγής σε μονάδες βιοαερίου). Το 57% της ακαθάριστης κατανάλωσης βιομάζας αφορούσε στην οικιακή θέρμανση, το 26% στη βιομηχανική θέρμανση, το

12% στα υγρά βιοκαύσιμα μεταφορών (βιοντίζελ) και μόλις το 5% σε μονάδες συμπαραγωγής (ή αποκλειστικά ηλεκτροπαραγωγής) από βιοαέριο. Όσον αφορά στην τελική κατανάλωση βιοενέργειας, το 86% αφορούσε σε εφαρμογές θέρμανσης, το 12% στα βιοκαύσιμα και μόνο το υπόλοιπο 2% στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Η θερμότητα από βιομάζα, στη χώρα, αντιστοιχούσε το 2010, στο 14.1% της τελικής κατανάλωσης θερμότητας, ενώ τα βιοκαύσιμα μόλις στο 1.56% των καυσίμων μεταφορών (έναντι στόχου 5.75%). Σε σχέση με την ΕΕ-27, από το Σχήμα 2.5 φαίνεται ότι στη χώρα μας οι χρήσεις την βιομάζας κυριαρχούνται από τη παραδοσιακή οικιακή θέρμανση, ενώ στην Ευρώπη το μερίδιο της οικιακής θέρμανσης (εάν αφαιρεθεί από αυτό η συμμετοχή των πελλετών βιομάζας) είναι περίπου το μισό από ότι στην Ελλάδα. Επίσης, ενώ στην ΕΕ-27 το μερίδιο της συμπαραγωγής από βιομάζα και η συνοικιακή θέρμανση αφορούν στο 35.6% της ακαθάριστης κατανάλωσης βιομάζας, το αντίστοιχο ποσοστό στην Ελλάδα είναι μόλις 5%. Σύμφωνα με το Σχήμα 2.6, αν και το μερίδιο των ΑΠΕ στην πρωτογενή εγχώρια παραγωγή τόσο στην ΕΕ-27 όσο και στην Ελλάδα, είναι περίπου το ίδιο, αυτό κυρίως οφείλεται στην μεγαλύτερη εξάρτηση της χώρας από τις ενεργειακές εισαγωγές, με αποτέλεσμα το μερίδιο των ΑΠΕ στην τελική ενεργειακή κατανάλωση, στην Ελλάδα να καταγράφεται χαμηλότερο όπως και το μερίδιο της βιομάζας στη συνολική συμμετοχή των ΑΠΕ.

2.5 Στόχοι και μελλοντικά μερίδια

Όπως παρουσιάστηκε, εν μέρει λόγω των παραδοσιακών εφαρμογών οικιακής θέρμανσης αλλά κυρίως εξαιτίας του πρόσφατου ενδιαφέροντος για νέες τεχνολογίες και εφαρμογές (βιοκαύσιμα, βιομηχανική θέρμανση, συμπαραγωγή και συνοικιακή θέρμανση από βιοαέριο, αστικά απορρίμματα αλλά και στερεή βιομάζα), η βιομάζα κατέχει ήδη το συντριπτικά μεγαλύτερο μερίδιο έναντι των υπολοίπων ΑΠΕ, στη συνολική συνεισφορά των τελευταίων στα ενεργειακά ισοζύγια των χωρών της Ευρώπης. Στην ΕΕ-27, περιλαμβάνοντας στις νέες αυτές εφαρμογές και την οικιακή θέρμανση από πελλέτες (4.7 Mtoe το 2010), οι μη-παραδοσιακές χρήσεις της βιομάζας αφορούν στο 65% της ακαθάριστης κατανάλωσης βιομάζας η 77 Mtoe, μερίδιο μεγαλύτερο από το άθροισμα της συνεισφοράς όλων των άλλων ΑΠΕ μαζί (54 Mtoe), περιλαμβανομένων των υδροηλεκτρικών. Τα τελευταία αποτελούν επίσης παραδοσιακή εφαρμογή ηλεκτροπαραγωγής, εγκατεστημένη στα περισσότερα κράτη

μέλη αρκετές δεκαετίες πριν από το έντονο ενδιαφέρον για τις ΑΠΕ, που παρατηρείται σήμερα και φαίνεται να οδηγεί σε μία νέα ενεργειακή επανάσταση. Παρότι η υδροηλεκτρική ηλεκτροπαραγωγή προσμετράται στο μερίδιο των ΑΠΕ των κρατών μελών της ΕΕ, τα μεγάλα υδροηλεκτρικά των προηγούμενων δεκαετιών δεν αποτελούν μέρος αυτής της επανάστασης και από το Σχήμα 2.7 φαίνεται ότι το μερίδιο τους δεν αυξήθηκε, κατά την προηγούμενη δεκαετία. Αν παράλληλα με τις παραδοσιακές χρήσεις βιομάζας εξαιρεθούν και τα μεγάλα υδροηλεκτρικά, τότε η βιομάζα, το 2010, αποτελούσε το 77% των της ακαθάριστης κατανάλωσης ανανεώσιμης ενέργειας από νέες μονάδες. Το αντίστοιχο μερίδιο στην Ελλάδα, ανήλθε το 2010, σε 72%, θεωρώντας ως νέες εφαρμογές βιομάζας τη βιομηχανική θέρμανση, τη συμπαραγωγή και τα υγρά βιοκαύσιμα.

Ως αποτέλεσμα της Σύμβασης για την Κλιματική Αλλαγή, το 1992 στο Ρίο και του Πρωτοκόλλου του Κιότο, το 1997, η παραπάνω ενεργειακή επανάσταση μπορεί να θεωρηθεί ότι, για την ΕΕ, ξεκίνησε το ίδιο έτος, με την Πράσινη Βίβλο των 15 τότε μελών, η οποία προέβλεπε:

- ✓ Τον τριπλασιασμό του μεριδίου της βιομάζας από 3% σε 8.5% (σε απόλυτους αριθμούς από 44.8 Mtoe σε 134.8 Mtoe).
- ✓ Την αύξηση κατά 10% της εγκατεστημένης δυναμικότητας των υδροηλεκτρικών (92 GW τότε), κυρίως μέσω της εγκατάστασης μικρών (έως 10 MW) μονάδων.
- ✓ Τον υπερ-δεκαπλασιασμό της εγκατεστημένης αιολικής δυναμικότητας (από 3.5 GW το 1997 σε 40 GW το 2010, μόνο στα 15 τότε κράτη μέλη).
- ✓ Την αύξηση της εγκατεστημένης ισχύος των φωτοβολταϊκών από 32 MWp, το 1997, σε 3 GWp, το 2010, επίσης μόνο στα 15 κράτη μέλη ενώ.
- ✓ Για τη γεωθερμία, η στοχοθέτηση αφορούσε μόνο την αύξηση της εγκατεστημένης δυναμικότητας των γεωθερμικών αντλιών θερμότητας από 750 MWth, το 1997, σε 2.5 GWth, το 2010, στα 15 κράτη μέλη ως το 2010.

Στην πορεία αυτή και τον Μάρτιο του 2007 το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο αποφάσισε η ΕΕ-27 πλέον να αναλάβει τη μονομερή δέσμευση για:

- Τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά τουλάχιστον 20% κάτω από τα επίπεδα του 1990.
- Την αύξηση του μεριδίου των ΑΠΕ στο 20% της τελικής κατανάλωσης ενέργειας στην ΕΕ-27.
- Την εξοικονόμηση κατά 20% της χρήσης πρωτογενούς ενέργειας σε σχέση με τις προβλέψεις για το 2020 ως το 2020, δέσμευση που έγινε γνωστή ως στόχος 20-20-20.

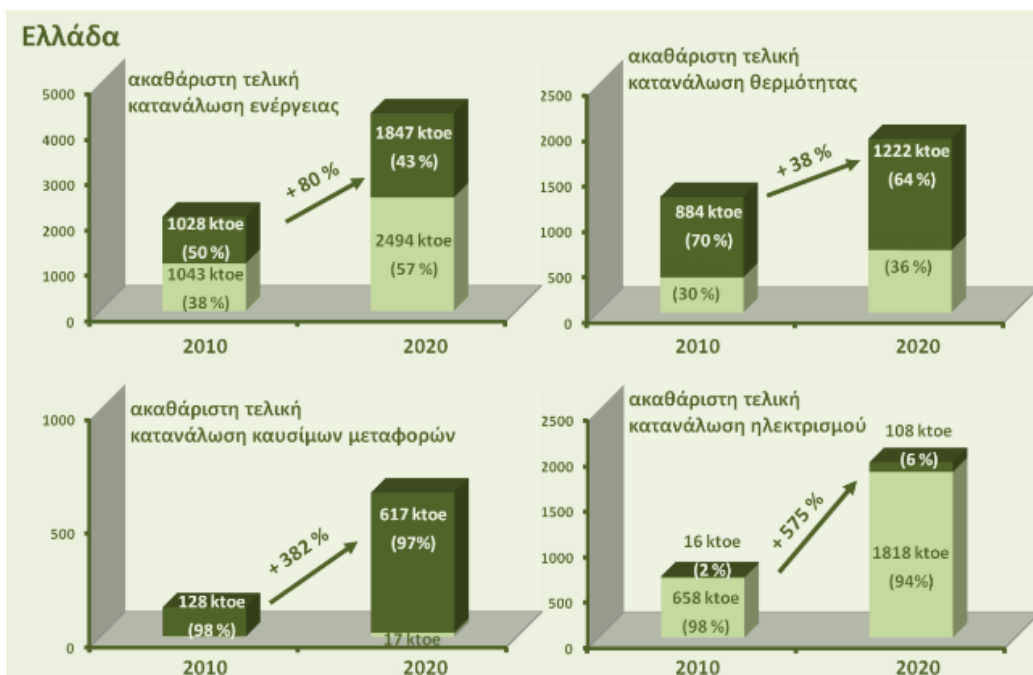
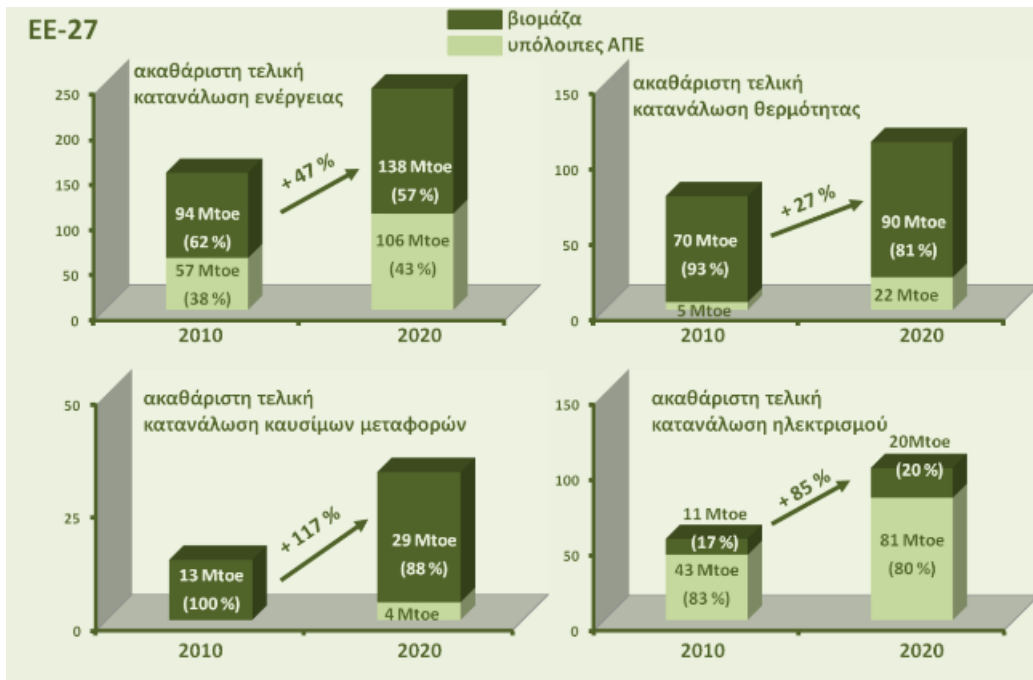
Πίνακας 2.4: Στόχοι μεριδίου ΑΠΕ στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας, των επιμέρους κρατών της ΕΕ-27, το 2020, με βάση την Οδηγία 28/2009 (%).

Κράτος	%	Κράτος	%
Βέλγιο	13	Ελλάδα	18
Βουλγαρία	16	Ισπανία	20
Τσεχία	13	Γαλλία	23
Δανία	30	Ιταλία	17
Γερμανία	18	Κύπρος	13
Εσθονία	25	Λεττονία	40
Ιρλανδία	16	Λιθουανία	23
Λουξ/ργο	11	Ρουμανία	24
Ουγγαρία	13	Σλοβενία	25
Μάλτα	10	Σλοβακία	14
Ολλανδία	14	Φιλανδία	38
Αυστρία	34	Σουηδία	49
Πολωνία	15	Ην. Βασίλειο	15
Πορτογαλία	31	ΕΕ-27	20

Τον επόμενο χρόνο, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή πρότεινε δέσμη νομοθετημάτων για την υλοποίηση του στόχου 20-20-20, η οποία ειδικά όσον αφορά στη διείσδυση των ΑΠΕ, συνίστατο στην Οδηγία 28/2009 για την αύξηση του μεριδίου τους στο 20% της ακαθάριστης τελικής εγχώριας κατανάλωσης, έως το 2020. Σε συνέχεια του στόχου 20-20-20, το 2011 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή εξέδωσε τον Χάρτη Πορείας για τη μετάβαση σε μία ανταγωνιστική οικονομία χαμηλών επιπέδων ανθρακούχων εκπομπών το 2050, ο οποίος καταγράφει τη μείωση των εκπομπών αερίου του θερμοκηπίου κατά 7%, το

2005 σε σχέση με το 1990 και στοχεύεται επιπλέον μειώσεις, όσον αφορά στις εκπομπές αυτές κατά 40 – 44%, έως το 2030 και κατά 88 – 91%, το 2050. Με βάση το Άρθρο 4 της Οδηγίας 28/2009, κάθε κράτος μέλος ανέλαβε την υποχρέωση να καταρτίσει ένα Εθνικό Σχέδιο Δράσης για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (National Renewable Energy Action Plan – NREAP), έως τον Ιούνιο του 2010, η υλοποίηση του οποίου να οδηγεί στην επίτευξη της δέσμευσης του κράτους μέλους, για το 2020 (Πίνακας 2.4). Από τα εθνικά αυτά σχέδια, μπορεί να εξαχθεί μία εκτίμηση, όσον αφορά στις προοπτικές τις βιομάζας, έως το 2020.

Έτσι, για την ΕΕ-27, η ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας από βιομάζα προβλέπεται να αυξηθεί από 94 σε 138 Mtoe, το 2020, δηλαδή κατά 47%. Η συνεισφορά της βιομάζας αναμένεται να συνεχίσει να είναι, με σημαντική διαφορά, μεγαλύτερη από αυτή όλων των άλλων ΑΠΕ μαζί, αν και το μερίδιό της προβλέπεται να ελαττωθεί σχετικά, από 62 σε 57% (μερίδιο που θα ξεπερνάει το 65%, αν εξαιρεθούν τα ήδη υφιστάμενα μεγάλα υδροηλεκτρικά). Η παραγωγή θερμότητας θα συνεχίσει να αποτελεί τη σημαντικότερη συνεισφορά της βιοενέργειας στην επίτευξη του στόχου της Ένωσης για το 2020 (το 2020 η θερμότητα από βιομάζα εκτιμάται να αντιστοιχεί στο 37% του συνόλου των ΑΠΕ και στο 81% του συνόλου της θερμικής παραγωγής από ΑΠΕ). Παρόλα αυτά, τόσο η ηλεκτροπαραγωγή από βιομάζα όσο και τα βιοκαύσιμα αναμένεται να αυξηθούν με υψηλότερους ρυθμούς (+85% η πρώτη και +117% τα δεύτερα, έναντι μόλις +27% για τη βιοθερμότητα) περιορίζοντας τη θερμική παραγωγή από βιομάζα στο 65% της βιοενέργειας, από 75%, σήμερα. Ελάττωση αναμένεται να παρουσιάσει και το μερίδιο της βιομάζας στο σύνολο της ανανεώσιμης θερμικής παραγωγής (από 93 σε 81%), ενώ αντίθετα η συμμετοχή της βιομάζας στην ανανεώσιμη ηλεκτροπαραγωγή αναμένεται να αυξηθεί οριακά από 17 σε 20%. Παρά την οριακή αυτή αύξηση, η ηλεκτροπαραγωγή από βιομάζα σχεδόν θα διπλασιαστεί, σε σχέση με το 2010 (το 70% της βιοηλεκτροπαραγωγής αναμένεται να προέρχεται από στερεή βιομάζα, το 24% από βιοαέριο και το υπόλοιπο 6% από υγρά βιοκαύσιμα).



Σχήμα 2.10: Προβλεπόμενη μεταβολή του μεριδίου των ΑΠΕ και της βιομάζας, στην ακαθάριστη τελική ενεργειακή κατανάλωση της ΕΕ-27 και στην Ελλάδα, έως το 2020, σύμφωνα με τα Εθνικά Σχέδια Δράσης για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας των κρατών μελών [8].

Όσον αφορά στα υγρά βιοκαύσιμα, τα οποία σήμερα αποτελούν σχεδόν το 100% των ανανεώσιμων μεταφορών (ένα πολύ μικρό ποσοστό των ανανεώσιμων μεταφορών αποδίδεται σήμερα στην ανανεώσιμη ηλεκτροκίνηση, με βάση το μερίδιο των ΑΠΕ στην ηλεκτροπαραγωγή), αναμένεται να υπερδιπλασιαστούν ως το 2020. Τα βιοκαύσιμα αποτελούσαν, το 2010, μόλις το 3.6% του συνόλου των καυσίμων μεταφορών, στην Ένωση και η επίτευξη του στόχου του 10%, το 2020, προϋποθέτει τη ραγδαία περεταίρω ανάπτυξη του κλάδου. Σύμφωνα με τα Εθνικά Σχέδια των κρατών μελών, η συμμετοχή του βιοντίζελ αναμενόταν να υποχωρήσει από 78 σε 65% (παρά τον προβλεπόμενο διπλασιασμό της παραγωγής του από 11 σε 22 Mtoe).

Όμως σύμφωνα με μία πρόσφατη έκθεση της Επιτροπής (595/2012), το μερίδιο των βιοκαυσίμων 1ης γενιάς θα πρέπει να περιοριστεί στο 5%, έναντι αρχικού στόχου 9%, οπότε τα αντίστοιχα Εθνικά Σχέδια θα πρέπει να αναθεωρηθούν.

Για την Ελλάδα, το αντίστοιχο Εθνικό Σχέδιο Δράσης για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (Σχήμα 2.10) προβλέπει αύξηση της ακαθάριστης τελικής ενέργειας από βιομάζα κατά 80% (από 1.028 σε 1.847 ktoe), αν και περεταίρω υποχώρηση του μεριδίου της από 50 σε 43% του συνόλου της ακαθάριστης τελικής κατανάλωσης ΑΠΕ. Το μερίδιο αυτό αναμένεται να συνεχίσει να είναι το μεγαλύτερο μεταξύ των ΑΠΕ. Στο σύνολο της τελικής κατανάλωσης βιοενέργειας, το 2020, η θερμότητα αναμένεται να υποχωρήσει από 86 σε 66%, θα συνεχίσει όμως να αποτελεί τη κύρια μορφή ενέργειας από βιομάζα, ενώ η συμμετοχή της ηλεκτροπαραγωγής θα αυξηθεί από 1.6 σε 5.8%. Σε ktoe, η ηλεκτροπαραγωγή από βιομάζα αναμένεται περίπου να εξαπλασιασθεί ως το 2020. Όσον αφορά στα βιοκαύσιμα, το Σχέδιο Δράσης προβλέπει τον σχεδόν τετραπλασιασμό της παραγωγής τους, όπως σύμφωνα με την Έκθεση 595/2012 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής το σχέδιο αυτό θα πρέπει να αναπροσαρμοσθεί.

Σύμφωνα με μια διαφορετική πηγή, οι εθνικοί στόχοι για τη βιομάζα ως το 2020 παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Όπου ως βιομάζα, λαμβάνεται υπόψη η στερεά βιομάζα, το βιοαέριο και τα βιοκαύσιμα. Οι εκτιμήσεις έγιναν βάσει του «Εθνικού Σχεδίου Δράσης για τις ΑΠΕ» (Κοινοτική Οδηγία 2009/28/EC) όπως ενημερώθηκε βάσει της ΥΑ «Α.Υ./Φ1/οικ.19598» της 01.10.2010 [1].

Πίνακας 2.5: Στόχοι της Ελλάδας για παραγωγή ενέργειας από βιομάζα ως το 2020.

Έτος	2020	
	Ισχύς	Ενέργεια
Τομέας		
Ηλεκτροπαραγωγή	350 MW	1.745 GWh
Θέρμανση-Ψύξη		1.222.000 TΠΠ
Μεταφορές		617.000 TΠΠ

2.6 Δυναμικό βιομάζας

Την τελευταία δεκαετία, πολλές προσπάθειες και διαφορετικές προσεγγίσεις οδήγησαν σε αξιοσημείωτα διαφορετικές εκτιμήσεις όσον αφορά στο δυναμικό βιομάζας στην Ευρώπη και στα επιμέρους κράτη μέλη. Τα αποτελέσματα των προσπαθειών αυτών είναι πολύ δύσκολο να αντιστοιχηθούν και να συγκριθούν μεταξύ του και κυρίως να οδηγήσουν σε οριστικές και γενικά αποδεκτές τιμές των διαθέσιμων πρώτων υλών βιομάζας. Στο πλαίσιο αυτό, το έργο Biomass Energy Europe (BEE – www.eu-bee.eu) ολοκλήρωσε μία διεξοδική επισκόπηση περισσότερων από 250 μελετών εκτίμησης του δυναμικού βιομάζας και επιχείρησε, μεταξύ άλλων, να οργανώσει, να κατηγοριοποιήσει και να εναρμονίσει τα αποτελέσματά τους. Συνεχίζοντας την προσπάθεια του BEE, το έργο Biomass Futures (BF – www.biomassfutures.eu) παρέχει εκτιμήσεις δυναμικού των πρώτων υλών της βιομάζας, “σήμερα” αναφερόμενο στο 2010, καθώς και προβλέψεις για το 2020 (Πίνακες 2.6 και 2.7), μέσα από εργώδη σύνθεση και αντιπαραβολή των αποτελεσμάτων προηγούμενων μελετών, ερευνητικών έργων αλλά και μοντέλων για την πρόβλεψη των μεταβολών των κύκλων εργασιών και των τιμών διαφόρων κλάδων της αγροτικής οικονομίας, της ζωικής παραγωγής και των ζωοτροφών, της δασικής εκμετάλλευσης και της παραγωγής ξύλου, της βιομηχανίας τροφίμων, της ανακύκλωσης πρώτων υλών και άλλων τομέων.

Σύμφωνα με την πλέον πρόσφατη εκτίμηση του Πίνακα 2.6, το συνολικό δυναμικό βιομάζας στην ΕΕ-27 ανέρχεται σήμερα σε 262 Mtoe και είναι περίπου διπλάσιο από την τρέχουσα ακαθάριστη κατανάλωση βιομάζας (118 Mtoe – Σχήμα 2.8), δηλαδή θα ήταν επαρκές ακόμη και αν η χρήση βιοενέργειας διπλασιαζόταν. Πιο συγκεκριμένα,

αναφορικά με την ακαθάριστη κατανάλωση της βιομάζας για την παραγωγή θερμότητας (οικιακή, βιομηχανική και συννοικιακή) ή τη συμπαραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού (102,7 Mtoe –Σχήμα 2.8) η ΕΕ-27 κατανάλωσε, το 2010, μόλις το 40% από το άθροισμα των διαθέσιμων αγροτικών υπολειμμάτων (32.3 Mtoe), ζωικών αποβλήτων (56.8 Mtoe), δασικών υπολειμμάτων (75.3 Mtoe) και αστικών/βιομηχανικών αποβλήτων (54.0 Mtoe). Τα αγροτικά υπολείμματα (περιλαμβανομένων των ζωικών αποβλήτων) αντιστοιχούν στο 36% του εκτιμώμενου δυναμικού βιομάζας σήμερα και από αυτά το 64% αφορά στα ζωικά απόβλητα. Τα δασικά υπολείμματα (πρωτογενή, δευτερογενή και τριτογενή) και τα απόβλητα (αστικά, βιομηχανικά, ιλύς αλλά τα απόβλητα από την περιποίηση των πρανών των εθνικών οδών – με εξαίρεση τα χρησιμοποιημένα έλαια) αφορούν στο 30 και στο 16%, αντίστοιχα. Από το 16% των αποβλήτων (με εξαίρεση πάντα τα χρησιμοποιημένα έλαια), το οργανικό κλάσμα των αστικών απορριμμάτων αντιστοιχεί στο 71%. Ένα σημαντικό κλάσμα (17% ή 41 Mtoe) του εκτιμώμενου συνολικού δυναμικού των 262 Mtoe, θα μπορούσε, σύμφωνα με το έργο Biomass Futures, να προέλθει από την επιπλέον και αειφόρο πάντα υλοτομία των δασών, πέραν της υφιστάμενης υλοτομίας για τη παραγωγή βιομηχανικής ξυλείας. Όσον αφορά στην εκτίμηση του ίδιου έργου, για το 2020:

- ◆ Τα αγρωστώδη και τα ξυλώδη αγροτικά υπολείμματα αναμένεται να αυξηθούν κατά 114 και κατά 8%, αντίστοιχα, ενώ τα ζωικά απόβλητα να ελαττωθούν κατά 18% (το συγκεκριμένο έργο στηρίχθηκε για τις προβλέψεις του στο μοντέλο CAPRI για τις μεταβολές της χρήσης γης ως το 2020).
- ◆ Η δυνητικά επιπρόσθετη υλοτομία αναμένεται να ελαττωθεί κατά 8%, λόγω αναμενόμενης αύξησης της υλοτομίας για βιομηχανική ξυλεία, η οποία όμως με τη σειρά της αναμένεται να αποφέρει αύξηση των πρωτογενών και δευτερογενών δασικών υπολειμμάτων κατά 53%.
- ◆ Τα δασικά υπολείμματα από αστικούς, δεν συνδέονται με την παραγωγή ξύλου και το δυναμικό των κλαδεμάτων τους αναμένεται να αυξηθεί κατά 25%.
- ◆ Από τα τριτογενή δασικά υπολείμματα (χρησιμοποιημένο χαρτί και ξύλο), λαμβάνοντας πάντα υπόψη τις δυνατότητες ανακύκλωσης, αναμένεται να αυξηθούν κατά 3 και 16%, αντίστοιχα.

- ◆ Τέλος, αναφορικά με τα απόβλητα, τα βιομηχανικά, την ιλύ και τα χρησιμοποιημένα έλαια (αλλά και τα κλαδέματα από τα πρανή εθνικών οδών), αναμένεται να παρουσιάσουν οριακές θετικές μεταβολές, ενώ το ζυμώσιμο κλάσμα αστικών απορριμμάτων αναμένεται να ελαττωθεί κατά περίπου 20%.

Πίνακας 2.6: Δυναμικό βιομάζας στην ΕΕ-27 [9].

Μτοε			σήμερα ¹	2020	
αγροτική		ξύλωδες		18,62	
	ενεργειακές καλλιέργειες	αγροστώδεις (ξηρές)		39,58	
		αγροστώδεις (υγρές)		5,51	
		σακχάρων/αμύλου ελαίων	3,00	4,14	
				11,00	7,69
	αγροτικά υπολείμματα	αγρωστώδη	22,94	49,29	
		ξύλωδη	9,36	10,11	
	ζορτολιβαδικές εκτάσεις		3,65		
	ζωικά απόβλητα	56,82	46,72		
δασική		ξύλεια ²	41,05	37,87	
	πρωτογενή υπολείμματα	υπολείμματα υλοτομίας	20,28	31,19	
		από αστικούς δενδρώνες	9,07	11,42	
	δευτερογενή υπολείμματα	ξύλο/φλοιοί	9,07	10,09	
		πριονίδια	4,50	4,98	
		άλλα	10,86	22,21	
τριτογενή υπολείμματα	χρησιμοποιημένο ξύλο	7,59	8,79		
	χαρτί/χαρτόνι ³	13,88	14,30		
απόβλητα	πρωτογενή	από πρανή εθνικών οδών	1,10	1,14	
		αστικά απορρίμματα ⁴	28,52	22,19	
	δευτερογενή	βιομηχανικά	2,78	2,88	
		ύψ	7,77	8,08	
	χρησιμοποιημένα έλαια	2,10	2,14		
ΣΥΝΟΛΟ			261,69	362,59	

Όπου: 1. Αναφέρεται στο 2010, εκτός από τις ενεργειακές καλλιέργειες που αναφέρονται στο 2004. 2. Δυνητική παραγωγή, επιπλέον της παραγωγής για τη βιομηχανία ξύλου. 3. Λαμβάνοντας υπόψη το μέρος εκείνο του χρησιμοποιημένου χαρτιού που ανακυκλώνεται. 4 Οργανικό κλάσμα.

Συνολικά, οι υφιστάμενες πηγές δυναμικού βιομάζας (το δυναμικό από ενεργειακές καλλιέργειες εκτιμάται σήμερα να έχει πρακτικά μηδενικές τιμές και δεν θεωρείται, εδώ, υφιστάμενη πηγή), εκτός της δύναμει επιπλέον (και αποκλειστικά για ενεργειακούς σκοπούς) ξυλείας, αναμένεται να αυξηθεί από 220.6 Μτοε σε 298.9 Μτοε (κατά 20% περίπου) κυρίως λόγω της αύξησης των αγρωστωδών και των ξυλωδών αγροτικών υπολειμμάτων και των πρωτογενών αλλά και των δευτερογενών δασικών υπολειμμάτων και παρά την ελάττωση των ζωικών αποβλήτων και των αστικών απορριμμάτων. Αντιπαραβάλλοντας τους 298.9 Μτοε του εκτιμώμενου εφικτού δυναμικού από υφιστάμενες πηγές, με τις προβλέψεις των Εθνικών Σχεδίων Δράσης για τις ΑΠΕ (138 Μτοε) του Σχήματος 2.10, φαίνεται ότι το δυναμικό των ήδη υφιστάμενων πηγών, το 2020, αναμένεται να υπερκαλύπτει την ακαθάριστη τελική

κατανάλωση βιομάζας κατά 2.2 φορές, αν και θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ακαθάριστη τελική κατανάλωση δεν περιλαμβάνει τις απώλειες, κυρίως από την ηλεκτροπαραγωγή, τη συμπαραγωγή και τη συνοικιακή θέρμανση (Σχήμα 2.8), οι οποίες το 2010 ανέρχονταν στο 26% της τελικής κατανάλωσης βιοενέργειας ή το 57% της ακαθάριστης κατανάλωσης βιομάζας για συμπαραγωγής και συνοικιακή θέρμανση (230% της ηλεκτροπαραγωγής από βιομάζα, που είναι και η κύρια πηγή απωλειών). Θεωρώντας ότι η επιπλέον συνοικιακή θέρμανση από βιομάζα θα προέλθει εξολοκλήρου από τη συμπαραγωγή θερμότητας από μονάδες ηλεκτροπαραγωγής (σήμερα το 70% της συνοικιακής θέρμανσης από βιομάζα, προέρχεται από τέτοιες μονάδες), τότε οι συνολικές απώλειες βιοενέργειας θα μπορούσαν να ανέλθουν σε 45 Mtoe (24 Mtoe οι υφιστάμενες απώλειες και 21 Mtoe οι απώλειες από την επιπλέον βιομαζική ηλεκτροπαραγωγή) και η ακαθάριστη κατανάλωση βιομάζας, το 2020 να ανέλθει σε 183 Mtoe (138 Mtoe η τελική κατανάλωση και 45 Mtoe οι απώλειες). Ακόμα και σε αυτή την περίπτωση όμως, το προβλεπόμενο δυναμικό από τις υφιστάμενες πηγές (χωρίς δηλαδή να λαμβάνονται υπόψη οι δυνατότητες επιπλέον υλοτόμησης για ενεργειακούς σκοπούς και οι ενεργειακές καλλιέργειες) των 298.9 Mtoe, υπερκαλύπτει την αναμενόμενη ζήτηση βιομάζας (183 Mtoe) κατά 60%.

Παρά, όμως, τη διαφαινόμενη επάρκεια πρώτων υλών οικονομικά διαθέσιμης βιομάζας από ήδη υφιστάμενες πηγές, ερευνητική, σύμπραξη του έργου Biomass Futures, θεωρεί για το 2020 και ένα επιπλέον δυναμικό 63.7 Mtoe από ξυλώδεις και αγρωστώδεις ενεργειακές καλλιέργειες λιγνινοκυτταρινικής βιομάζας (δυναμικό που αυξάνεται σε 75.5 Mtoe αν συνυπολογιστούν οι ενεργειακές καλλιέργειες παραγωγής ελαίων και σακχάρων/αμύλου). Η πρόβλεψη αυτή καταγράφει το δυναμικό λιγνινοκυτταρινικής βιομάζας από ενεργειακές καλλιέργειες (ξυλώδεις και αγρωστώδεις) στο 21% του ολικού δυναμικού λιγνινοκυτταρινικής βιομάζας, το 2020, έναντι 20% των αγροτικών υπολειμμάτων (περιλαμβανομένων των ζωικών αποβλήτων) και 11% των αποβλήτων. Έτσι το προβλεπόμενο δυναμικό λιγνινοκυτταρινικής βιομάζας από ενεργειακές καλλιέργειες (63.7 Mtoe) αναμένεται να υπολείπεται μόνο του δυναμικού δασικών υπολειμμάτων (103 Mtoe ή 33%), χωρίς πάντα να λαμβάνονται υπόψη οι δυνατότητες περαιτέρω αειφόρου υλοτόμησης των δασών.

Στην Ελλάδα, το εκτιμώμενο δυναμικό βιομάζας εκτιμήθηκε σε 3.67 Mtoe, δηλαδή περίπου τρεισήμισι φορές μεγαλύτερο από την ακαθάριστη εγχώρια κατανάλωση

βιομάζας (αλλά και την τελική κατανάλωση βιοενέργειας, η οποία στην περίπτωση της Ελλάδας είναι περίπου ίση με την ακαθάριστη κατανάλωση λόγω περιορισμένων εφαρμογών ηλεκτροπαραγωγής – Σχήμα 2.8) [9]. Αν δεν ληφθεί υπόψη η εκτιμώμενη επιπλέον παραγωγή ξυλείας αποκλειστικά για ενεργειακούς σκοπούς, οι σημαντικότερες πηγές βιομάζας της χώρας είναι τα ξυλώδη αγροτικά υπολείμματα (κλαδέματα ελιάς, αμπέλων και οπωροφόρων δέντρων) και το οργανικό κλάσμα των αστικών απορριμμάτων, τα οποία αποτελούν το 31 και το 29% του ολικού δυναμικού, αντίστοιχα και θα μπορούσαν από μόνα τους διπλασιάσουν την εγχώρια παραγωγή βιοενέργειας. Από τις υπόλοιπες κατηγορίες δυναμικού, τα αγρωστώδη αγροτικά υπολείμματα αντιστοιχούν στο 12% του συνολικού εφικτού δυναμικού, ενώ υψηλές τιμές εμφανίζουν το χρησιμοποιημένο ξύλο (4.5%) και το μη ανακυκλούμενο χαρτί (6%). Σε αντίθεση με την ΕΕ-27, το δυναμικό δασικής βιομάζας (πρωτογενή και δευτερογενή υπολείμματα) εμφανίζεται να υπολείπεται σε συνεισφορά (μόλις το 5% του συνολικού δυναμικού, στην Ελλάδα, έναντι 26% στην Ευρώπη). Αν εξαιρεθούν οι δυνατότητες επιπρόσθετης ενεργειακής υλοτομίας, τότε το δυναμικό από υφιστάμενες πηγές βιομάζας ανέρχεται σε 2.79 Mtoe και εμφανίζεται σχεδόν τριπλάσιο της ακαθάριστης κατανάλωσης βιομάζας στη χώρα, το 2010.

Πίνακας 2.7: Δυναμικό βιομάζας στην Ελλάδα [9].

Mtoe		σήμερα ¹	2020	
αγροτική	ενεργειακές καλλιέργειες	ξυλώδεις αγρωστώδεις (ξηρές) αγρωστώδεις (υγρές) σακχάρων/αμύλου	2,91	
	αγροτικά υπολείμματα	ελαίων	0,06	0,07
		αγρωστώδη	0,34	0,44
	ζωικά απόβλητα	ξυλώδη	0,86	0,80
		χορτολιβαδικές εκτάσεις		0,03
		0,09	0,08	
δασική	ξυλεία ²		0,87	0,42
	πρωτογενή υπολείμματα	υπολείμματα υλοτομίας	0,08	0,17
	δευτερογενή υπολείμματα	ξύλο/φλοιοί	0,02	0,02
		πριονίδι	0,01	0,01
		άλλα	0,03	0,05
	τριτογενή υπολείμματα	χρησιμοποιημένο ξύλο	0,13	0,15
		χαρτί/χαρτόνι ³	0,16	0,17
απόβλητα	πρωτογενή	από πρανή εθνικών οδών	0,02	0,02
	δευτερογενή	αστικά απορρίμματα ⁴	0,80	0,61
		βιομηχανικά	0,07	0,07
		ύψς	0,07	0,07
		χρησιμοποιημένα έλαια	0,05	0,05
ΣΥΝΟΛΟ		3,67	6,14	

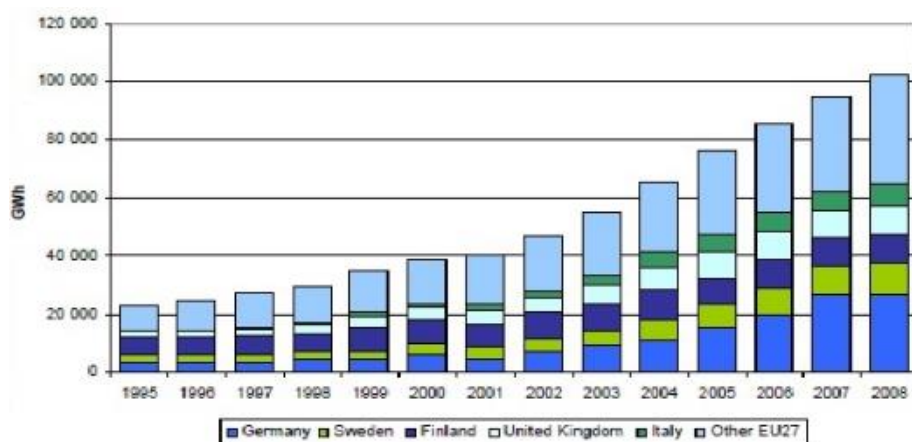
Όπου: 1. Αναφέρεται στο 2010, εκτός από τις ενεργειακές καλλιέργειες που αναφέρονται στο 2004. 2. Δυνητική παραγωγή, επιπλέον της παραγωγής για τη βιομηχανία ξύλου. 3. Λαμβάνοντας υπόψη το μέρος εκείνο του χρησιμοποιημένου χαρτιού που ανακυκλώνεται. 4 Οργανικό κλάσμα.

Για το 2020, το έργο Biomass Futures προβλέπει σημαντική αύξηση των πρωτογενών και των δευτερογενών δασικών υπολειμμάτων (+112% τα πρωτογενή υπολείμματα, +33% τα δευτερογενή) και των αγρωστωδών υπολειμμάτων (+29%), ενώ ελάττωση αναμένεται να εμφανίσει το δυναμικό του οργανικού κλάσματος των αστικών απορριμμάτων (-24%). Συνολικά, αν εξαιρεθεί το δυναμικό επιπρόσθετης υλοτομίας και οι ενεργειακές καλλιέργειες, το δυναμικό των υφιστάμενων πηγών βιομάζας αναμένεται να αυξηθεί οριακά από 2.79 Mtoe σε 2.81 Mtoe, και να συνεχίσει να επαρκεί για την κάλυψη των τότε απαιτήσεων της χώρας σε βιοενέργεια, οι οποίες σύμφωνα με το Εθνικό Σχέδιο Δράσης αναμένεται να αυξηθεί σε 1.85 Mtoe. Παρά το γεγονός αυτό, η ερευνητική σύμπραξη για το έργο Biomass Futures εκτιμά, για το 2020, ένα επιπλέον δυναμικό 2.91 Mtoe λιγνινοκυτταρινικής βιομάζας από ενεργειακές καλλιέργειες, το οποίο αντιστοιχεί περίπου 50 % του εκτιμώμενου, για το 2020, δυναμικού βιομάζας στη χώρα.

2.7 Ηλεκτροπαραγωγή από βιομάζα στην Ευρώπη

Οι μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα είναι ευρύτατα διαδεδομένες σε όλη την Ευρώπη. Η Ευρωπαϊκή αγορά έχει εδώ και δεκαετίες δημιουργήσει υποδομές τόσο στην ύπαιθρο όσο και σε βιοτεχνικές ζώνες εντός πόλεων για να ανταποκριθεί σε ικανοποιητικό βαθμό στις σύγχρονες απαιτήσεις παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και ιδιαίτερα από βιομάζα προερχόμενη από αεριοποίηση woodchip (ροκανίδια ξύλου) αλλά και φυτικών ελαίων (βιορευστού). Το πλεονέκτημα της μεθόδου της αεριοποίησης woodchip (ροκανιδιών ξύλου) συνίσταται στο ότι μέσω της καύσης των σωματιδίων ξύλου, παράγεται ικανοποιητική ισχύς ενέργειας μέσω φυτικών ανανεώσιμων πρώτων υλών ενώ ταυτόχρονα μειώνονται δραστικά οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και του θείου, που είναι υπεύθυνα για το φαινόμενο του θερμοκηπίου και της όξινης βροχής αντίστοιχα. Για τους λόγους αυτούς, η ετήσια παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας από στερεή βιομάζα αυξήθηκε κατά 8% το 2010 σε σχέση με το 2009 ενώ τη διετία 2008-2009 είχε αυξηθεί κατά 4%. Έτσι προκύπτει εύκολα το συμπέρασμα πως η πανευρωπαϊκή τάση παραγωγής ενέργειας από βιομάζα θα είναι ολοφάνερα αυξητική τα προσεχή χρόνια. Η Γερμανία, η Σουηδία, η Ιταλία και το Ηνωμένο Βασίλειο είναι τα κράτη με τη μεγαλύτερη παραγωγή ενέργειας από στερεή βιομάζα. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα, η συνολική ετήσια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα στην

Ευρώπη είναι 100.000 Gwh ή 100.000.000 Mwh ενώ η εγκατεστημένη ισχύς μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα είναι περίπου 25.000 Mwh [10].



Σχήμα 2.11: Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από καύση βιομάζας σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στην ΕΕ (σε GWh).

2.8 Τα αγροτικά υπολείμματα

Τα αγροτικά υπολείμματα αποτελούν τα στοιχεία μιας καλλιέργειας που δε συλλέγονται ως μέρος των συνηθισμένων αγροτικών πρακτικών αλλά αφήνονται συνήθως στο χωράφι. Τα πιο τυπικά και γνωστά παραδείγματα είναι το άχυρο σιτηρών (στάρι, κριθάρι, σίκαλη, βρώμη), αλλά και τα υπολείμματα αραβοσίτου, το άχυρο ρυζιού, τα στελέχη βαμβακιάς και άλλα.

Συνήθως, τα υπολείμματα αυτά δεν έχουν διατροφική αξία για τους ανθρώπους και η χρήση τους σε διεργασίες που παράγουν άλλα εμπορεύματα (π.χ. παραγωγή χαρτιού) ίσως είναι δυνατή αλλά παραμένει περιορισμένη. Αυτό μπορεί να δίνει την εντύπωση ότι τα υπολείμματα αυτά είναι εύκολα διαθέσιμα για εφαρμογές βιοενέργειας. Ωστόσο, πολλά από τα πιο σημαντικά υπολείμματα, όπως το άχυρο, βρίσκουν τελικές χρήσεις ως υλικά για την εκτροφή και τη στρωμή ζώων ή την παραγωγή μανιταριών. Επίσης, η απομάκρυνσή τους από το έδαφος ίσως υπόκειται σε περιβαλλοντικούς περιορισμούς, όπως τη διατήρηση των εδαφών.

Υπάρχουν δυο κύριοι τρόποι για την προσέγγιση του ζητήματος της εκτίμησης των διαθέσιμων ποσοτήτων αγροτικών υπολειμμάτων για παραγωγή βιοενέργειας, οι οποίες είναι:

- Η πρώτη επιλογή είναι η συλλογή δεδομένων για την παραγωγή των βασικών προϊόντων των αγροτικών δραστηριοτήτων σε μια περιοχή και η εκτίμηση της παραγωγής υπολειμμάτων με χρήση συγκεκριμένων λόγων και παραδοχών για την εγκυρότητά τους. Τα βήματα που απαιτούνται για την εφαρμογή της μεθόδου αυτής και ορισμένες βασικές επισημάνσεις παρουσιάζονται στις ακόλουθες παραγράφους.
- Η δεύτερη επιλογή είναι η συλλογή πρωτογενών δεδομένων για την παραγωγή υπολειμμάτων, κυρίως μέσω συνεντεύξεων με τους φορείς που ασχολούνται με τα υλικά αυτά: αγρότες, εργολάβοι συλλογής, εταιρίες εφοδιαστικής, τελικοί χρήστες, κτλ. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι τα δεδομένα που συλλέγονται είναι σχετικά με τις συνθήκες που επικρατούν σε μια περιοχή και αντανακλούν τις πραγματικές συνθήκες της αγοράς. Ωστόσο, η ποιότητα των δεδομένων δεν είναι πάντα εγγυημένη, η μέθοδος είναι πολύ χρονοβόρα και ακριβή και, κυρίως, ίσως αποτύχει να δώσει αποτελέσματα για υλικά που δεν έχουν καμία τρέχουσα τελική χρήση αλλά καίγονται για παράδειγμα στο χωράφι.

Επίσης οι αγροτικές δραστηριότητες μπορεί να είναι πηγή βιομάζας με τη μορφή κλαδεμάτων ή υπολειμμάτων εκρίζωσης από δενδρόνες. Αυτή μπορεί να είναι μια πολύ σημαντική πηγή βιομάζας, ιδίως για τη Νότια Ευρώπη. Ωστόσο, η βιομάζα που προκύπτει από αυτές τις εργασίες δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως ποώδης και οι ιδιότητές της είναι βασικά αυτές της ξυλώδους βιομάζας (αν και η περιεχόμενη τέφρα μπορεί να είναι μεγαλύτερη από αυτή των καθαρών κλασμάτων ξυλείας).

Το δυναμικό της ξυλώδους βιομάζας αποτελείται από τα δέντρα. Τα δέντρα αποτελούν μια σταθερή παρουσία στη ζωή του ανθρώπου. Δέντρα δεν είναι μόνο τα δάση, καθώς υπάρχουν σε όλες τις καλλιεργήσιμες εκτάσεις (οπωρώνες, ελαιώνες, ανεμοφράκτες), κατά μήκος των ποταμών και τέλος ως αναπόσπαστο κομμάτι των πόλεων και των κωμοπόλεων. Αντίστοιχα και το ξύλο, το κύριο προϊόν των δέντρων, είναι ένα στοιχείο που βρίσκεται παντού στο ανθρωπογενές περιβάλλον. Σπίτια, έπιπλα, εργαλεία, παιχνίδια, προϊόντα χάρτου και άλλα κύρια προϊόντα κατασκευάζονται από το ξύλο. Καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής ενός τραπεζιού, ενός πασσάλου ή

ενός βιβλίου παράγεται μια μεγάλη ποσότητα υπολειμμάτων. Αυτά τα υπολείμματα γίνονται διαθέσιμα από όλες τις περιοχές, μέσω των δραστηριοτήτων της συγκομιδής δασικής ξυλείας, της γεωργικής καλλιέργειας, των πριονιστήριων και ξυλουργικών εργασιών και αντιπροσωπεύουν μια τεράστια πηγή καυσίμου. Επιπλέον, οι νέες τεχνολογίες για τη μετατροπή και την καύση του ξύλου καθιστούν οποιοδήποτε είδος ξυλώδους υλικού (και όχι μόνο τα καυσόξυλα) μία ανταγωνιστική πηγή ανανεώσιμης ενέργειας.

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14961-1 (Στερεά βιοκαύσιμα – Προδιαγραφές και κατηγορίες καυσίμων Μέρος 1: Γενικές απαιτήσεις) προκύπτει ο ορισμός της ποώδους βιομάζας. Η ποώδης βιομάζα προέρχεται από φυτά που έχουν ένα μη-ξυλώδες στέλεχος και τα οποία πεθαίνουν στο τέλος της εποχής ανάπτυξης. Περιλαμβάνει καρπούς ή σπόρους από τη βιομηχανία επεξεργασίας τροφίμων και τα παραπροϊόντα τους όπως το άχυρο σιτηρών.

Μια αναλυτική κατηγοριοποίηση της ποώδους βιομάζας περιλαμβάνει καλλιέργειες σιτηρών, χόρτα, καλλιέργειες ελαιωδών καρπών, ριζώδεις καλλιέργειες, καλλιέργειες οσπρίων αλλά και λουλούδια. Τα παραπάνω μπορούν να αναφέρονται σε ολόκληρα τα φυτά, επιμέρους στελέχη τους, καρπούς ή σπόρους, κελύφη ή ακόμη σε συνδυασμούς και μείγματα αυτών. Ακόμη ξεχωριστή κατηγορία αποτελεί η διαλεγμένη ποώδης βιομάζα από κήπους, πάρκα, συντήρηση δρόμων, αμπέλια και δενδρόνες φρούτων [11].

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, εξετάσαμε υπολείμματα από κελύφη φιστικιού Αιγίνης, καρυδιού pecan και πριονίδι. Τα υπολείμματα που χρησιμοποιήθηκαν για το μεν φιστίκι, προήλθαν από την Αίγινα για το καρύδι pecan δε και το πριονίδι, προήλθαν από περιοχές των Χανίων.

Η φιστικιά καλλιεργείται στην Αίγινα από τα μέσα του 19ου αιώνα και από εκεί στην συνέχεια επεκτάθηκε σε πολλά μέρη της Ελλάδας. Ανήκει στην οικογένεια των Anacardiaceae, στο γένος Pistacia και το είδος Vera. Το γένος Pistacia περιλαμβάνει 11 είδη. Η καταγωγή της φιστικιάς είναι από την Κεντρική Ασία ενώ ήρθε στην Μεσόγειο την ρωμαϊκή περίοδο. Σήμερα η καλλιέργεια της έχει αναπτυχθεί στην Νότια Ευρώπη, τη Μέση Ανατολή αλλά και σε πολλές ξηρές και ιδιαίτερα θερμές περιοχές της Ασίας και της Αφρικής.



Σχήμα 2.12: Η καλλιέργεια του φιστικιού Αιγίνης.

Η κυριότερη χώρα παραγωγής της φιστικιάς είναι το Ιράν, ενώ καλλιεργείται σε σημαντικές εκτάσεις στην Τουρκία, τις ΗΠΑ και τη Συρία. Υπολογίζονται σήμερα σε παγκόσμιο επίπεδο ότι παράγονται 88000 τόνοι καρπών. Στην Ελλάδα καλλιεργούνται περίπου 29000 στρέμματα με μία παραγωγή 2700 τόνων και η πρωτογενής επεξεργασία αυτών των ξηρών καρπών αποδίδει πάνω από 7000 τόνους παραπροϊόντων (φλοιοί και κελύφη), τα οποία είναι πάνω από το 75% της εσοδείας. Αυτά τα υποπροϊόντα χρησιμοποιούνται είτε ως ζωοτροφές, καύσιμα για την παραγωγή ενέργειας (κυρίως στις ΗΠΑ), ως βελτιωτικά εδάφους είτε απορρίπτονται ως απόβλητα [12, 13].

Το καρύδι pecan (*Carya illinoensis*) είναι ένα αιωνόβιο φυλλοβόλο δένδρο που κατάγεται από την Αμερική. Έχει ομοιότητες με την καρυδιά, ανήκει στην ίδια οικογένεια (*Juglandaceae*) με αυτήν, και οι καρποί του χρησιμοποιούνται όπως τα φημισμένα καρύδια. Το 75% της παγκόσμιας παραγωγής καρυδιών πεκάν προέρχεται από τις ΗΠΑ, το 20% από το Μεξικό και το υπόλοιπο από διάφορες χώρες όπως Ν. Αφρική, Περού, Ισραήλ, Αυστραλία, και τα τελευταία χρόνια Ισπανία και Ιταλία. Το πεκάν στην Ελλάδα δεν καλλιεργείται μέχρι σήμερα διευρυμένα.



Σχήμα 2.13: Η καλλιέργεια του καρυδιού pecan.

Οι καρποί του καρυδιού pecan μοιάζουν με τους καρπούς της καρυδιάς και μπορούν να καταναλωθούν ως ωμοί αλλά και ως ξηροί καρποί ενώ χρησιμοποιείται και στην μεταποίηση για εξαγωγή ελαίου που βρίσκει εφαρμογές στη φαρμακευτική και τη μαγειρική [14].

Το πριονίδι αποτελείται από πολύ μικρά ξέσματα ξύλου, σχεδόν σε μορφή σκόνης, που συνήθως προέρχονται από το πριόνισμα ξύλου και μπορεί να βρεθεί άφθονο σε οποιοδήποτε ξυλουργείο.

2.9 Ο βιοξυλάνθρακας

Ο βιοξυλάνθρακας είναι ένα πλούσιο σε άνθρακα, λεπτόκοκκο και πορώδες υλικό, το οποίο παράγεται με τη θέρμανση οργανικής ύλης σε θερμοκρασίες που δεν υπερβαίνουν τους 700°C. Ο βιοξυλάνθρακας διαφέρει από το κάρβουνο αναφορικά με την τελική του χρήση για την τροποποίηση του εδάφους και συγκεκριμένα για τη βελτίωση της ποιότητας του εδάφους αλλά και τη δέσμευση του άνθρακα, ενώ ο/το ξυλάνθρακας/κάρβουνο γενικά καίγεται για τη θέρμανση ή το μαγείρεμα [15, 16]. Αρκετές θερμοχημικές διεργασίες, όπως η συμβατική ή στιγμιαία ενανθράκωση, βραδεία ή ταχεία πυρόλυση και η αεριοποίηση μπορούν να ακολουθηθούν για την παραγωγή βιοξυλάνθρακα από γεωργικά απόβλητα. Η βραδεία πυρόλυση έχει το πλεονέκτημα της διατήρησης σχεδόν της μισής ποσότητας του αρχικού άνθρακα σε στερεό βιοξυλάνθρακα [17].

2.9.1 Παραγωγή βιοξυλάνθρακα

Η ταξινόμηση της βιομάζας για την παραγωγή βιοξυλάνθρακα είναι εξαιρετικά σημαντική, διότι η επιλογή της μεθόδου προκατεργασίας και η σκοπιμότητα της εξαρτάται από τον τύπο της πρώτης ύλης (υγρή ή ξηρή). Η κατηγοριοποίηση των πρώτων υλών σε υγρή και ξηρή βιομάζα γίνεται με βάση την αρχική περιεκτικότητα σε υγρασία. Η βιομάζα πρόσφατης συγκομιδής, όπως τα φυτικά απορρίμματα, η λυματολάσπη, τα ζωικά απόβλητα, τα φύκια, κλπ έχει γενικά υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία (>30%) και ως εκ τούτου χαρακτηρίζεται ως «υγρή βιομάζα». Εν αντιθέσει, βιομάζα όπως εκείνη των γεωργικών υπολειμμάτων και μερικών ειδών ξύλου, τα οποία συνήθως έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία (<30%) κατά το χρόνο της συγκομιδής τους, χαρακτηρίζεται ως «ξηρή βιομάζα» [18].

Η υγρή βιομάζα μπορεί να ξηραθεί σε πρώτη ύλη χαμηλής περιεκτικότητας σε υγρασία με τη χρήση συμπληρωματικών διεργασιών ξήρανσης. Ωστόσο, τέτοιου είδους διεργασίες είναι πολύ ενεργοβόρες και ενδέχεται να μειώσουν τη συνολική οικονομική αποδοτικότητα του εκάστοτε συστήματος [19, 20].

Υγρή και ξηρή βιομάζα μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω, σε δύο κατηγορίες: (α) στη βιομάζα που καλλιεργείται για παραγωγή ενέργειας και (β) στη βιομάζα που προέρχεται από τα απόβλητα [21]. Οι ενεργειακές καλλιέργειες που εντάσσονται στην πρώτη κατηγορία, όπως ο μίσχανθος, το switchgrass, κλπ έχουν σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε απόδοση και σε ενεργειακό περιεχόμενο και γενικά χρειάζονται πολύ χαμηλό κόστος συντήρησης, σε σύγκριση με άλλες καλλιέργειες. Τόσο ο μίσχανθος όσο και το switchgrass έχουν συνήθως χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία (κάτω από 10%) κατά τη στιγμή της συγκομιδής. Συνεπώς δεν υπάρχει κάποια συμπληρωματική απαίτηση ξήρανσης. Ωστόσο, ο χρόνος της συγκομιδής μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το περιεχόμενο σε τέφρα της βιομάζας, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τη συμπεριφορά της καύσης [22]. Οι καλλιέργειες αυτές είναι πιθανές υποψήφιες για βιώσιμη παραγωγή ενέργειας και περιβαλλοντική διαχείριση. Μέχρι στιγμής οι συγκεκριμένες καλλιέργειες έχουν κατά κύριο λόγο επικεντρωθεί από τις βιομηχανίες βιοδιυλιστηρίων στην παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων [23]. Η δεύτερη κατηγορία, η βιομάζα που προέρχεται από τα απόβλητα, είναι πιο περιεκτική καθώς περιλαμβάνει αγροδοασικά απόβλητα, ζωικά απόβλητα κοπριάς, απόβλητα οργανικών

τροφίμων, λυματολάσπη, και MSW [24]. Η χρήση αποβλήτων βιομάζας για την παραγωγή βιοξυλάνθρακα αποτελεί μια λογική επιλογή διότι οι εν λόγω τύποι πρώτων υλών δεν έχουν καμία οικονομική αξία και επιπλέον δεν μπορούν να ανταγωνιστούν τις καλλιέργειες τροφίμων σχετικά με την απαίτηση διαθέσιμης επιφάνειας γης. Ωστόσο, δεν υπάρχει ομοφωνία στα συστατικά που αποτελούν τη βιομάζα των αποβλήτων, διότι μερικές φορές τα υπολείμματα των καλλιεργειών εναποτίθενται στο έδαφος για να επανακτήσει τις συγκεκριμένες ιδιότητες του [25]. Η κατάχρηση αυτών των παραπροϊόντων των αποβλήτων με σκοπό την ανάπτυξη της βιοενέργειας, μπορεί να διαταράξει τον συνολικό περιβαλλοντικό κύκλο ζωής. Αντιθέτως, με τη χρήση βιομάζας αποβλήτων ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοξυλάνθρακα, προκύπτουν οφέλη αναφορικά με τη διατήρηση ενός οικολογικά φιλικού περιβάλλοντος καθώς και την αξιοποίηση των διαφόρων ρευμάτων αποβλήτων [26, 27].

2.9.2 Τεχνολογίες παραγωγής βιοξυλάνθρακα

Σήμερα, υπάρχουν αρκετές διαθέσιμες τεχνολογίες για την παραγωγή βιοξυλάνθρακα. Ωστόσο, ανάλογα με τον τύπο της πρώτης ύλης (υγρή ή ξηρή) και τις επιθυμητές ιδιότητες του βιοξυλάνθρακα για τις διαφορετικές του εφαρμογές, η επιλογή της μεθόδου -ή των μεθόδων- προκατεργασίας είναι πολύ περιορισμένη. Εξ ορισμού, σύμφωνα με όλες τις θερμικές προκατεργασίες, ο βιοξυλάνθρακας παράγεται με θέρμανση βιομάζας σε υψηλή θερμοκρασία, απουσία ή με περιορισμένη παρουσία οξυγόνου. Οι θερμικές προκατεργασίες ταξινομούνται ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας τους, που μπορεί να είναι: αστηρότητα των παραμέτρων της διεργασίας (κυρίως ο χρόνος αντίδρασης και η θερμοκρασία), απαιτήσεις πριν και μετά τη διεργασία όπως είναι η μορφοποίηση, το μέγεθος, την ξήρανση, η ψύξη, η συμπύκνωση, κλπ. [17, 28, 29].

2.9.2.1 Η μέθοδος της πυρόλυσης

Η πυρόλυση είναι μια θερμοχημική διεργασία αποσύνθεσης κατά τη διάρκεια της οποίας η βιομάζα θερμαίνεται σε ιδιαίτερα υψηλή θερμοκρασία (300-650°C) απουσία οξυγόνου. Η διεργασία καταλήγει στο σχηματισμό τριών προϊόντων: πλούσιο σε άνθρακα στερεό προϊόν (βιοξυλάνθρακας), μια πτητική ουσία που μπορεί έπειτα να συμπυκνωθεί μερικώς σε υγρή φάση (βιοέλαιο), και τα εναπομείναντα λεγόμενα «μη συμπυκνώσιμα» αέρια, όπως CO, CO₂, CH₄ και H₂ [30, 31]. Ανάλογα με το χρόνο

αντίδρασης, τη θερμοκρασία, και ρυθμό θέρμανσης η πυρόλυση υποδιαιρείται σε τέσσερις κατηγορίες: βραδεία, ταχεία, στιγμιαία και ενδιάμεση [32-36]. Η βραδεία πυρόλυση θεωρείται ως η κύρια διεργασία πυρόλυσης για την παραγωγή του βιοξυλάνθρακα λόγω της υψηλότερης απόδοσης σε στερεά (25-35%) σε σύγκριση με τις άλλες διεργασίες πυρόλυσης [31, 37]. Κατά τη διάρκεια της βραδείας πυρόλυσης, η βιομάζα θερμαίνεται σε ένα εύρος θερμοκρασιών 300-650°C με μεγάλο χρόνο παραμονής (από λίγα λεπτά έως και μερικές ώρες) και χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης (10-30°C/min) [33]. Ο χρόνος αντίδρασης, η θερμοκρασία, η πίεση, ο ρυθμός θέρμανσης και το αρχικό περιεχόμενο σε υγρασία των πρώτων υλών θεωρούνται ως οι βασικές παράμετροι που επηρεάζουν το ποσοστό απόδοσης καθώς και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοξυλάνθρακα [30, 32, 38, 39]. Οι χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας και οι χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης ευνοούν την παραγωγή στερεού προϊόντος υψηλής απόδοσης [39, 40], ενώ η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας και ο υψηλός ρυθμός θέρμανσης παρουσιάζουν σημαντική επίδραση στο ποσοστό του άνθρακα, στην ΑΘΔ και στην ειδική επιφάνεια-BET του βιοξυλάνθρακα [41]. Σύμφωνα με μια τυπική διεργασία βραδείας πυρόλυσης τα τρία τελικά προϊόντα διανέμονται περίπου με την ίδια αναλογία. Αν και οι προηγούμενες σκέψεις για έρευνα σχετικά με το προϊόν-στόχο -με τη συγκεκριμένη τεχνική- ήταν η παραγωγή βιοξυλάνθρακα, η ανάκτηση των υγρών υποπροϊόντων για την παραγωγή οργανικών οξέων και βιοκαυσίμων, καθώς και η ανακυκλοφορία αερίων υποπροϊόντων, επιτεύχθηκαν με σκοπό τη βελτίωση της συνολικής απόδοσης της διεργασίας βραδείας πυρόλυσης [42].

2.9.2.2 Η μέθοδος της ξηρής φρύξης

Η μέθοδος αυτή, που αναφέρεται επίσης ως μια μορφή ήπιας πυρόλυσης, είναι μια διεργασία κατά την οποία η βιομάζα θερμαίνεται σε αδρανή ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία περίπου 200-300 °C για χρόνους παραμονής των τριάντα λεπτών έως και μερικών ωρών [43-45]. Αυτή η διεργασία οδηγεί σε περίπου 30% απώλεια μάζας, με μόλις το 10% της ενέργειας που περιέχεται εντός της βιομάζας, να παρατηρείται ότι χάνεται με τη μορφή αερίων. Ως εκ τούτου, η ειδική πυκνότητα ενέργειας του στερεού προϊόντος που έχει υποστεί φρύξη, αυξάνεται [45, 46]. Η διεργασία της φρύξης, έχει αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον στον τομέα της βιοενέργειας αποτελώντας ένα σημαντικό βήμα προκατεργασίας για τη βελτίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της

βιομάζας που προορίζεται για καύση [45]. Ωστόσο, η βιομάζα που έχει υποστεί φρύξη δεν μπορεί να αναφέρεται ως "βιοξυλάνθρακας", καθώς η ξήρανση, είναι μόνο η αρχή της διεργασίας πυρόλυσης. Επομένως η αποξηραμένη βιομάζα περιέχει ακόμα κάποιες πτητικές οργανικές ενώσεις (αρχικές ενώσεις της βιομάζας). Αναφορικά με τις φυσικοχημικές της ιδιότητες, η βιομάζα που έχει υποστεί ξήρανση, έχει ιδιότητες ανάμεσα σε εκείνες της ακατέργαστης βιομάζας και του βιοξυλάνθρακα. Είναι γεγονός ότι υπάρχει ένα ευρύ διαθέσιμο φάσμα μελετών σχετικά με τη φρύξη ξυλώδους και γεωργικής βιομάζας [47-56].

2.9.2.3 Η μέθοδος της αεριοποίησης

Η αεριοποίηση είναι μια διεργασία μερικής καύσης της βιομάζας σε ένα φάσμα ιδιαίτερα υψηλών θερμοκρασιών (600-1200°C) για μικρό χρόνο παραμονής (10-20s) [57, 59]. Το πρωτογενές προϊόν της αεριοποίησης είναι ένα μίγμα αερίων (CO, H₂, και CO₂), που αναφέρεται επίσης ως Syngas (συνθετικό αέριο) ή αέριο «παραγωγός» και από μόνο του αποτελεί καύσιμο [59-61]. Τεχνικά σε έναν ιδανικό αεριοποιητή δεν έχουμε παραγωγή ξυλάνθρακα, επειδή το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού μέρους μετατρέπεται σε αέρια και τέφρα. Ωστόσο, στην πραγματικότητα, η διεργασία καταλήγει με μια μικρή απόδοση παραγωγής (<10%) βιοξυλάνθρακα [57]. Ο βιοξυλάνθρακας που παράγεται από τη διεργασία της αεριοποίησης περιέχει υψηλή ποσότητα μετάλλων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών (Ca, K, Si, Mg, κλπ) και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs), που αποτελούν ιδιαίτερα τοξικές ενώσεις οι οποίες παράγονται από αντιδράσεις υψηλών θερμοκρασιών [62]. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιώντας τέτοιου είδους τοξικά υποπροϊόντα ως πηγή τροποποίησης του εδάφους μπορεί να υπάρξουν αρνητικές συνέπειες [63, 64]. Επιπλέον, ο βιοξυλάνθρακας που σχετίζεται με τη διεργασία της αεριοποίησης δεν εμπίπτει στα πρότυπα IBI, στα οποία αναφέρεται ότι «λόγω της γνωστής παρουσίας βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων στα βιοστερεά, πρέπει να ληφθεί μέριμνα κατά τη διάρκεια της θερμοχημικής μετατροπής ώστε να αποφεύγονται οι επιβλαβείς εκπομπές στον αέρα, καθώς και η συσσώρευση τοξικών ουσιών στον τελικώς παραγόμενο βιοξυλάνθρακα» [65]. Υπάρχουν μερικές πρόσφατες μελέτες που σχετίζονται με εφαρμογές στον τομέα του βιοξυλάνθρακα που προέρχεται από τη διεργασία της αεριοποίησης και έχουν δείξει θετικά αποτελέσματα, σε σύγκριση με μη βιοξυλάνθρακούχα εδάφη [66-68].

Συμπερασματικά αξίζει να σημειωθεί ότι τα στερεά προϊόντα που παράγονται κατά την αεριοποίηση και την ξηρή φρύξη, μοιάζουν με τον ξυλάνθρακα. Ωστόσο, τα συγκεκριμένα στερεά, δεν θεωρούνται ως ιδανικά -ή εντελώς όμοια- προϊόντα βιοξυλάνθρακα επειδή είτε η απόδοση παραγωγής αυτών των στερεών είναι πολύ χαμηλή είτε τα συγκεκριμένα στερεά δεν έχουν τις ίδιες ιδιότητες με το βιοξυλάνθρακα. Οι θερμικές προκατεργασίες που αναλύθηκαν παραπάνω, οι συνθήκες λειτουργίας τους καθώς και οι αποδόσεις παραγωγής των προϊόντων τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.8 [69].

Πίνακας 2.8: Ταξινόμηση των διαφόρων θερμοχημικών προκατεργασιών σχετικά με τις συνθήκες λειτουργίας και τις αποδόσεις παραγωγής των προϊόντων τους [69].

Προκατεργασία	Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	Χρόνος παραμονής	Ρυθμός θέρμανσης	Τυπική απόδοση προϊόντος (%)		
				Στερεά	Υγρά	Αέρια
Βραδεία πυρόλυση	300-650	5 λεπτά-12 ώρες	10-30°C/λεπτό	25-35	20-30	25-35
Αεριοποίηση	600-900	10-20 δευτερόλεπτα	50-100 °C/δευτερόλεπτο	<10	<5	>85
Ξηρή φρύξη	200-300	30 λεπτά-4 ώρες	10-15°C/λεπτό	60-80	-	20-40

2.9.3 Ιδιότητες του παραγόμενου βιοξυλάνθρακα

Ο χαρακτηρισμός του εκάστοτε τύπου βιοξυλάνθρακα αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό στοιχείο εφόσον καθορίζει το εύρος των εφαρμογών του τόσο στη βιομηχανία όσο και στο περιβάλλον. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του βιοξυλάνθρακα προκύπτουν από τις διαφορετικές μεθόδους προκατεργασίας του, οι οποίες με τη σειρά τους ποικίλουν αναφορικά με τις συνθήκες λειτουργίας καθώς και με τις παραμετρικές τους απαιτήσεις. Για παράδειγμα, η περιεκτικότητα σε άνθρακα, το ποσοστό της τέφρας, το μέγεθος της επιφάνειας επαφής και η ικανότητα απορρόφησης είναι μερικά από τα

στοιχεία που μπορούν να διαφοροποιήσουν τους τύπους του παραγόμενου βιοξυλάνθρακα.

Βάσει της στερεάς απόδοσης και της χημικής σύνθεσης του βιοξυλάνθρακα, η υψηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια αλλά και σε αλκαλικές γαίες, μπορεί να αποδειχτεί μεγάλη πρόκληση σχετικά με τις εφαρμογές του, στον τομέα της ενέργειας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα παραπάνω, μπορούν να οδηγήσουν σε φαινόμενα καθίζησης, ρύπανσης, σχηματισμού κλίνκερ, διάβρωσης, κλπ κατά την καύση της βιομάζας [70].

Παραδειγματικά, μια διεργασία που λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζει υψηλή στερεή απόδοση καθώς και χαμηλή απόδοση μετατροπής σε άνθρακα, εν αντιθέσει με μια διεργασία που λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες και παρουσιάζει εντελώς διαφορετική συμπεριφορά [71, 72].

Από μορφολογικής άποψης, ο βιοξυλάνθρακας που παράγεται μέσω της βραδείας πυρόλυσης, αποτελείται από τοποθετημένα με υψηλή ακρίβεια στρώματα, μορφής γραφίτη και η απόσταση μεταξύ αυτών αυξάνει, όσο αυξάνει η θερμοκρασία της αντίδρασης. Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν τη μορφή και τη σύσταση των σωματιδίων του βιοξυλάνθρακα. Οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι η μέγιστη θερμοκρασία της αντίδρασης, ο υψηλός ρυθμός θέρμανσης, ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα, η πίεση, ο καταλύτης, το μέσο που πραγματοποιείται η διεργασία, το ποσοστό υγρασίας της πρώτης ύλης, η προκατεργασία, το στερεό φορτίο και το στάδιο που ακολουθεί μετά το πέρας της επεξεργασίας [69].

2.9.4 Οφέλη και μελλοντικές εφαρμογές του βιοξυλάνθρακα

Η μετατροπή της πρώτης ύλης της βιομάζας κατά τη διεργασία της βραδείας πυρόλυσης, οδηγεί στην παραγωγή του βιοξυλάνθρακα που παρουσιάζει βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες. Ο βιοξυλάνθρακας που αποτελεί και το τελικό προϊόν της πυρόλυσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ενέργειας, εναλλακτικά με τον άνθρακα [73].

Σημαντική προοπτική και βασική-εναρκτήρια ιδέα αποτελεί η δέσμευση του άνθρακα, που προήλθε από τα εδάφη της Terra Petra στην περιοχή του Αμαζονίου. Αυτή η διεργασία -η δέσμευση του άνθρακα- αναφέρεται στην μετατροπή της βιομάζας σε βιοξυλάνθρακα και η μετέπειτα αποθήκευσή του στο έδαφος. Η φύλαξη του άνθρακα

στο έδαφος αποτελεί την ουσιαστική απομάκρυνση του άνθρακα από την ατμόσφαιρα [21, 74, 75].

Στη γεωργία, ανάλογα με τον τύπο του βιοξυλάνθρακα, την πρώτη ύλη, την παραγωγική διαδικασία και τις συνθήκες που επικρατούν, το ποσοστό εφαρμογής, το PH, τη διαθέσιμη επιφάνεια, το πόσο πορώδες είναι το υλικό, καθώς και το είδος του εδάφους (γόνιμα, άγονα, αμμώδη, αργιλώδη), προέκυψαν από τη βιβλιογραφία [76], συμπεράσματα σχετικά με τις περιοχές που ενδείκνυται η χρήση του βιοξυλάνθρακα. Συμπερασματικά, συνιστάται η εφαρμογή του σε υποβαθμισμένες περιοχές με άγονα εδάφη, σε τροπικά εδάφη, σε συνδυασμό με λιπάσματα NPK ή ουσίες απελευθέρωσης θρεπτικών συστατικών και ιδιαίτερα όταν η πρώτη ύλη -πριν την επεξεργασία- ήταν πηγή θρεπτικών συστατικών, όπως για παράδειγμα βιοξυλάνθρακας από τα απόβλητα πτηνοτροφείων. Η φυσική σύσταση (το μεγάλο εμβαδό επιφάνειας και το πορώδες) του βιοξυλάνθρακα βελτιώνει τον αερισμό του εδάφους και προστατεύει τους ωφέλιμους οργανισμούς του εδάφους, όπως διάφορα είδη μύκητα, που βοηθούν στον εφοδιασμό μεταλλικών στοιχείων και νερού και συνάμα θωρακίζουν τις καλλιέργειες έναντι λοιμώξεων από παθογένειες της ρίζας [77].

Υπάρχει πληθώρα επιστημονικής βιβλιογραφίας σχετικά με τη χρήση του βιοξυλάνθρακα ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση ρύπων από το περιβάλλον. Ο βιοξυλάνθρακας συχνά χρησιμοποιείται για την περαιτέρω βελτίωση της ικανότητας απορρόφησης των εδαφών, και ως εκ τούτου αναφέρονται ως υλικά «ενεργού άνθρακα». Οι ιδιότητες ρόφησης του ενεργού άνθρακα/βιοξυλάνθρακα είναι ποικίλες και λόγω της υψηλής αναλογίας επιφάνειας προς όγκο αλλά και της εγγύτητας με ορισμένες μη πολικές ουσίες, τα σωματίδια του βιοξυλάνθρακα έχουν τη δυνατότητα να προσροφούν πολλούς οργανικούς ρύπους καθώς και να απομακρύνουν τα βαρέα μέταλλα από το νερό [78, 79-82].

Τέλος δεν μπορεί να αγνοηθεί, τόσο η έρευνα όσο και η εξέλιξη που έχει σημειωθεί στον τομέα της πυρόλυσης βιομάζας για την παραγωγή βιοενέργειας. Η ύπαρξη και ενεργή λειτουργία της βιομηχανίας των βιοδυλιστηρίων διαδραματίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην ανάκτηση των εν λόγω προϊόντων, στα οποία έχει προστεθεί τόσο οικονομική όσο και βιολογική αξία [69].

Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1] Η αγροτική Βιομάζα και οι δυνατότητες αξιοποίησής της στην Ελλάδα, Αντώνης Γερασίμου, Πρόεδρος Ελληνικής Εταιρίας Ανάπτυξης Βιομάζας http://www.chemeng.ntua.gr/BIOENERGY_2013_presentations/2.%20Γερασίμου%20ΑντώνηςΗ%20αγροτική%20βιομάζα%20και%20δυνατότητες%20αξιοποίησης%20της%20στην%20Ελλάδα.pdf
- [2] Βάμβουκα Δ. (2009), Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα & Υιοί Ο.Ε. (ISBN: 978-960-418-167-4).
- [3] http://www.alten.gr/ximiki_systasi_biomazas.html
- [4] Α. Τσεπλετίδου, Χρήση βιομάζας για θέρμανση στο αστικό περιβάλλον: Τάσεις και προοπτικές, Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Θεσσαλονίκη, 2013.
- [5] https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/CMNG2115/2015/ΑΝΟΙΚΤΑ%20ΜΑΘΗΜΑΤΑ-ΠΑΡΑΔΟΣΕΙΣ/Μάθημα%209%20_%20Εισαγωγή%20στη%20Βιομάζα,%20Πηγές%20-%20Ιδιότητες%20-%20Βιοκάυσιμα.pdf
- [6] AEBIOM (2012), European Bioenergy Outlook (available at: http://www.jotforme.eu.com/AEBIOMstatisticalreport/2012_European_Bioenergy_Outlook).
- [7] EUROSTAT (2013), http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/statistics/search_database.
- [8] Beurskens LWM, Hekkenberg M, Vethman P (2011) Renewable Energy Projections as Published in the National Renewable Energy Action Plans of the European Member States. European Environment Agency, ECN-E-10-069.
- [9] Elbersen B, Startisky I, Hengeveld G, Schelhaas MJ, Naeff H, Hannes Böttcher H (2012), Atlas of EU biomass potentials. (available at: http://www.biomassfutures.eu/public_docs/final_deliverables/WP6/D6.4%20Atlas%20of%20EU%20biomass%20potentials.pdf).

- [10] Η ευρωπαϊκή αγορά βιομάζας <http://www.dosenergy.gr/η-ευρωπαϊκη-αγορα-βιομαζας/>.
- [11] Οδηγός Σχεδιασμού Βιοενεργειακών Συστημάτων– BISYPLAN <http://bisyplan.bioenarea.eu/html-files-gr>
- [12] <http://www.symagro.com/fistik-i-aignis/>
- [13] Assessment of pistachio shell biochar quality and its potential for adsorption of heavy metals Kostas Komnitsas, Dimitra Zaharaki, Ioannis Pylotis, Despina Vamvuka, Georgios Bartzas
- [14] <http://www.ecotimes.gr/6229/η-καλλιέργεια-του-πεκάν/>
- [15] Kookana, R.S., Sarmah, A.K., Van Zwieten, L., Krull, E., Singh, B.: Biochar application to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences. *Adv. Agron.* 112, 103–143 (2011).
- [16] Edmunds, C.W.: The Effects of Biochar Amendment to Soil on Bioenergy Crop Yield and Biomass Composition. MSc thesis, University of Tennessee, USA, http://trace.tennessee.edu/utk_gradthes/1150/ (2012). Accessed 24 April 2014
- [17] Manyà JJ. Pyrolysis for biochar purposes: a review to establish current knowledge gaps and research needs. *Environ Sci Technol* 2012;46:7939–54.
- [18] Knežević D. Hydrothermal conversion biomass, MS thesis University of Twente. 2009.
- [19] Mani S, Sokhansanj S, Bi X, Turhollow A. Economics of producing fuel pellets from biomass. *Appl Eng Agric* 2006;22:421.
- [20] Sokhansanj S, Fenton J. Cost benefit of biomass supply and pre-processing: BIOCAP Canada Foundation; 2006.
- [21] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems—a review. *Mitig Adapt Strateg Glob Change* 2006;11:395–419.

- [22] Kludze H, Deen B, Dutta A. Impact of agronomic treatments on fuel characteristics of herbaceous biomass for combustion. *Fuel Process Technol* 2013;109:96–102.
- [23] Brosse N, Dufour A, Meng X, Sun Q, Ragauskas A. Miscanthus: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production. *Biofuels Bioprod Biorefining* 2012;6:580–98.
- [24] Brick S. Biochar: assessing the promise and risks to guide US policy. Natural Resources Defense Council; 2010. p. 1–24.
- [25] Perlack R, Turhollow A. Feedstock cost analysis of corn stover residues for further processing. *Energy* 2003;28:1395–403.
- [26] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: science and technology. Routledge-Earthscan; 2009.
- [27] Sohi S, Krull E, Lopez-Capel E, Bol R. A review of biochar and its use and function in soil. *Adv Agron* 2010;105:47–82.
- [28] Goyal HB, Seal D, Saxena RC. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2008;12:504–17.
- [29] Mosier N, Wyman C, Dale B, Elander R, Lee Y, Holtzapple M, et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol* 2005;96:673–86.
- [30] Brownsort PA. Biomass pyrolysis processes: performance parameters and their influence on biochar system benefits. (MASc thesis). The University of Edinburg. 2009.
- [31] Mohan D, Pittman CU, Steele PH. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels* 2006;20:848–89.
- [32] Laird DA, Brown RC, Amonette JE, Lehmann J. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels Bioprod Biorefining* 2009;3:547–62.

- [33] Onay O, Kockar OM. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. *Renew Energy* 2003;28:2417–33.
- [34] Bridgwater A, Peacocke G. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renew Sustain Energy Rev* 2000;4:1–73.
- [35] Vamvuka D. Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes—an overview. *Int J Energy Res* 2011;35:835–62.
- [36] Jones SB, Valkenburg C, Walton CW, Elliott DC, Holladay JE, Stevens DJ, et al. Production of gasoline and diesel from biomass via fast pyrolysis, hydrotreating and hydrocracking: a design case. Richland, WA: Pacific Northwest National Laboratory; 2009.
- [37] Brownsort PA. Biomass pyrolysis processes: performance parameters and their influence on biochar system benefits. 2009.
- [38] Şensöz S, Angın D, Yorgun S. Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.): fuel properties of bio-oil. *Biomass Bioenergy* 2000;19:271–9.
- [39] Onay O. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Process Technol* 2007;88:523–31.
- [40] Karaosmanoğlu F, Tetik E, Göllü E. Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant. *Fuel Process Technol* 1999;59:1–12.
- [41] Ronsse F, Van Hecke S, Dickinson D, Prins W. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *GCB Bioenergy* 2012;5(2):104–15.
- [42] Zhang L, Xu C, Champagne P. Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass. *Energy Convers Manag* 2010;51:969–82.
- [43] Pimchuai A, Dutta A, Basu P. Torrefaction of agriculture residue to enhance combustible properties. *Energy Fuels* 2010;24:4638–45.

- [44] Rousset P, Macedo L, Commandré JM, Moreira A. Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product. *J Anal Appl Pyrolysis* 2012;96:86–91.
- [45] Bergman P, Boersma A, Zwart R, Kiel J. Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations. Energy Research Centre of the Netherlands, ECN-C-05-013; 2005.
- [46] Bridgeman T, Jones J, Shield I, Williams P. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. *Fuel* 2008;87:844–56.
- [47] Prins MJ, Ptasiński KJ, Janssen FJJG. Torrefaction of wood: Part 1. Weight loss kinetics. *J Anal Appl Pyrolysis* 2006;77:28–34.
- [48] Uslu A, Faaij APC, Bergman PCA. Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation. *Energy* 2008;33: 1206–23.
- [49] Acharya B, Sule I, Dutta A. A review on advances of torrefaction technologies for biomass processing. *Biomass Convers Biorefinery* 2012;2:349–69.
- [50] Bergman PC, Kiel JH. Torrefaction for biomass upgrading. In: Proceedings of the 14th European Biomass Conference. Paris, France; 2005. p. 17–21.
- [51] Deng J, Wang G-j, Kuang J-h, Zhang Y-l, Luo Y-h. Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction. *J Anal Appl Pyrolysis* 2009;86:331–7.
- [52] Shankar Tumuluru J, Sokhansanj S, Hess JR, Wright CT, Boardman RD. REVIEW: a review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Ind Biotechnol* 2011;7:384–401.
- [53] van der Stelt MJC, Gerhauser H, Kiel JHA, Ptasiński KJ. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: a review. *Biomass Bioenergy* 2011;35:3748–62.

- [54] Nunes L, Matias J, Catalão J. A review on torrefied biomass pellets as a sustainable alternative to coal in power generation. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;40:153–60.
- [55] Batidzirai B, Mignot A, Schakel , Junginger H, Faaij A. Biomass torrefaction technology: techno-economic status and future prospects. *Energy* 2013;62: 196–214.
- [56] Nunes LJR, Matias JCO, Catalão JPS. A review on torrefied biomass pellets as a sustainable alternative to coal in power generation. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;40:153–60.
- [57] Brewer CE, Schmidt-Rohr K, Satrio JA, Brown RC. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environ Prog Sustain Energy* 2009;28:386–96.
- [58] McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour Technol* 2002;83:37–46.
- [59] Bridgwater A. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. *Fuel* 1995;74:631–53.
- [60] Kirubakaran V, Sivaramakrishnan V, Nalini R, Sekar T, Premalatha M, Subramanian P. A review on gasification of biomass. *Renew Sustain Energy Rev* 2009;13:179–86.
- [61] Puig-Arnabat M, Bruno JC, Coronas A. Review and analysis of biomass gasification models. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14:2841–51.
- [62] Ippolito JA, Laird DA, Busscher WJ. Environmental benefits of biochar. *J Environ Qual* 2012;41:967–72.
- [63] Sivula L, Oikari A, Rintala J. Toxicity of waste gasification bottom ash leachate. *Waste Manag* 2012;32:1171–8.
- [64] Laird DA, Rogovska NP, Garcia-Perez M, Collins HP, Streubel JD, Smith M. Chapter 16: Pyrolysis and biochar –opportunities for distributed production and

- soil quality enhancement. In: Proceedings of the sustainable feedstocks for advanced biofuels workshop; 2011. p. 257–81.
- [65] Tomlinson T IBI white paper: pyrolysis and gasification of biosolids to produce biochar. IBI Posts; 2013.
- [66] Deal C, Brewer CE, Brown RC, Okure MAE, Amoding A. Comparison of kilnderived and gasifier-derived biochars as soil amendments in the humid tropics. *Biomass Bioenergy* 2012;37:161–8.
- [67] Carter S, Shackley S, Sohi S, Suy T, Haefele S. The impact of biochar application on soil properties and plant growth of pot grown lettuce (*Lactuca sativa*) and cabbage (*Brassica chinensis*). *Agronomy* 2013;3:404–18.
- [68] Shackley S, Carter S, Knowles T, Middelink E, Haefele S, Sohi S, et al. Sustainable gasification–biochar systems? A case-study of rice-husk gasification in Cambodia, Part I: Context, chemical properties, environmental and health and safety issues *Energy Policy* 2012;42:49–58.
- [69] Harpreet Singh Kambo, Animesh Dutta. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45 (2015) 359-378.
- [70] Baxter LL, Miles TR, Miles Jr. TR, Jenkins BM, Milne T, Dayton D, et al. The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. *Fuel Process Technol* 1998;54:47–78.
- [71] Amonette JE, Joseph S. Characteristics of biochar: microchemical properties. In: Lehmann J, Joseph S, editors. *Biochar for environmental management: science and Technology*; 2009. p. 33–52.
- [72] Hodgson EM, Nowakowski DJ, Shield I, Riche A, Bridgwater AV, Clifton-Brown JC, et al. Variation in *Miscanthus* chemical composition and implications for conversion by pyrolysis and thermo-chemical bio-refining for fuels and chemicals. *Bioresour Technol* 2011;102:3411–8.

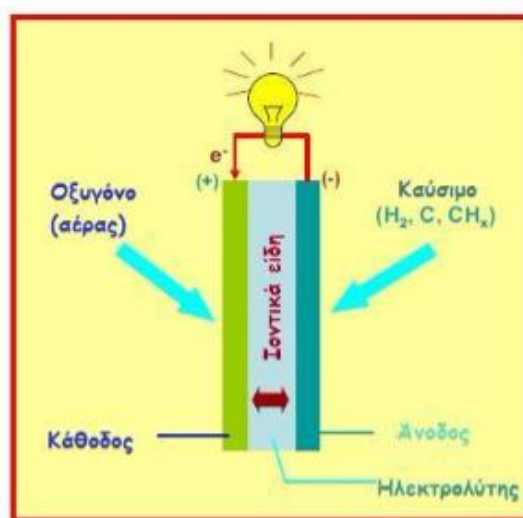
- [73] Reza MT, Andert J, Wirth B, Busch D, Pielert J, Lynam JG, et al. Hydrothermal carbonization of biomass for energy and crop production. *Appl Bioenergy* 2014;1.
- [74] Glaser B, Haumaier L, Guggenberger G, Zech W. The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften* 2001;88:37–41.
- [75] Lehmann J. Terra Preta Nova – where to from here? In: Woods W, Teixeira W, Lehmann J, Steiner C, WinklerPrins A, Rebellato L, editors. *Amazonian dark earths: Wim Sombroek's vision*. Netherlands: Springer; 2009. p. 473–86.
- [76] Libra JA, Ro KS, Kammann C, Funke A, Berge ND, Neubauer Y, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2011;2:71–106.
- [77] Warnock DD, Lehmann J, Kuyper TW, Rillig MC. Mycorrhizal responses to biochar in soil—concepts and mechanisms. *Plant Soil* 2007;300:9–20.
- [78] Ahmad M, Rajapaksha AU, Lim JE, Zhang M, Bolan N, Mohan D, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere* 2013.
- [79] Kołodyńska D, Wnętrzak R, Leahy J, Hayes M, Kwapiński W, Hubicki Z. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chem Eng J* 2012;197:295–305.
- [80] Amuda OS, Giwa AA, Bello IA. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochem Eng J* 2007;36:174–81.
- [81] Budinova T, Ekinci E, Yardim F, Grimm A, Björnbom E, Minkova V, et al. Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. *Fuel Process Technol* 2006;87:899–905.

- [82] Kalderis D, Koutoulakis D, Paraskeva P, Diamadopoulos E, Ota E, J.O.d. Valle, et al. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. *Chem Eng J* 2008;144:42–50.

Κεφάλαιο 3: Κυψέλες καυσίμου

3.1 Παραγωγή ενέργειας με τη χρήση κυψελών καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια των καυσίμων, άμεσα σε ηλεκτρική και κάποιο ποσοστό της σε θερμότητα. Αποτελούνται από έναν ηλεκτρολύτη, μια άνοδο και μια κάθοδο (όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1). Η άνοδος και η κάθοδος είναι αγωγοί ηλεκτρονίων και ο ηλεκτρολύτης είναι αγωγός μόνο των ιοντικών ειδών. Η άνοδος και η κάθοδος διευκολύνουν ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις αντίστοιχα, στην επιφάνεια επαφής ανόδου/ηλεκτρολύτη και στην επιφάνεια επαφής καθόδου/ηλεκτρολύτη. Το καύσιμο παρέχεται στην άνοδο και το οξειδωτικό στην κάθοδο. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται στην ανοδική αντίδραση μεταφέρονται διαμέσου του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο και είναι υπεύθυνα για την παραγωγή ενέργειας στην κυψέλη καυσίμου. Η καθοδική αντίδραση εμπεριέχει απορρόφηση ηλεκτρονίων, και είτε έχουμε μεταφορά της αντίδρασης μεταξύ οξυγόνου και ιοντικού είδους διαμέσου του ηλεκτρολύτη (αντίδραση πρωτονίων με μοριακό οξυγόνο στις κυψέλες PEMFCs) είτε παρατηρείται σχηματισμός ανιόντων οξυγόνου τα οποία και μεταφέρονται διαμέσου του ηλεκτρολύτη από την κάθοδο στην άνοδο (αντίδραση οξυγόνου ή ανθρακικών ιόντων με μοριακό υδρογόνο ή CO στις κυψέλες SOFCs ή MCFCs). Όλοι οι τύποι κυψελών καυσίμου συνδυάζουν το υδρογόνο και το οξυγόνο για να παράγουν συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα, νερό και θερμότητα.



Σχήμα 3.1: Βασική αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου [1].

Όπως συμβαίνει στις μηχανές εσωτερικής καύσης έτσι και οι κυψέλες καυσίμου, χρησιμοποιούν ένα καύσιμο, διαφορετικό ανάλογα με τον τύπο της κυψέλης, όπου τη χημική του ενέργεια την μετατρέπουν άμεσα (χωρίς ενδιάμεσες μετατροπές από μία μορφή ενέργειας σε μία άλλη) σε ηλεκτρική. Κατ' αυτόν τον τρόπο, οι κυψέλες καυσίμου παρακάμπτουν τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς που διέπουν τις συμβατικές θερμικές μηχανές μετατροπής ενέργειας και επιτυγχάνουν πολύ υψηλότερες ενεργειακές αποδόσεις, σε σύγκριση με αυτές. Επίσης λόγω των υψηλότερων αποδόσεων, οι κυψέλες καυσίμου υπερτερούν ως προς τις εκπομπές αερίων ρύπων, οι οποίοι είναι συγκριτικά λιγότεροι ανά παραγόμενη ισχύ, σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους μετατροπής ενέργειας. Έτσι, περιορίζονται σημαντικά τα έξοδα που αφορούν στον έλεγχο των εκπομπών των ρύπων για τις βιομηχανίες, που υποχρεούνται, να προσαρμόσουν την παραγωγή -και τη λειτουργία- τους σύμφωνα με τους αυστηρούς κανόνες που έχουν θεσπιστεί από τη σύγχρονη κοινωνία για την ποιότητα του περιβάλλοντος.

Οι υφιστάμενες μέθοδοι παραγωγής ενέργειας εκτός από την αλόγιστη κατανάλωση των πεπερασμένων ορυκτών καυσίμων, λόγω της χαμηλής τους απόδοσης συγκριτικά με τις κυψέλες καυσίμου, εμφανίζουν και ένα ακόμη, ιδιαίτερα σημαντικό μειονέκτημα, την επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με αέριους και σωματιδιακούς ρύπους. Στις μηχανές εσωτερικής καύσης, η καύση της βενζίνης ή του ντίζελ δεν πραγματοποιείται ποτέ 100% προς CO₂ και H₂O. Παρόλο μάλιστα που έχουν αναπτυχθεί αρκετά αποτελεσματικοί καταλύτες από τους οποίους διέρχονται τα καυσαέρια πριν εκλυθούν στην ατμόσφαιρα, πάντα υπάρχουν μικρές ποσότητες από άκαυστους υδρογονάνθρακες (πολλοί από τους οποίους είναι αρωματικοί ή πολυκυκλικοί και επομένως καρκινογόνοι) καθώς επίσης και CO, που εκλύονται.

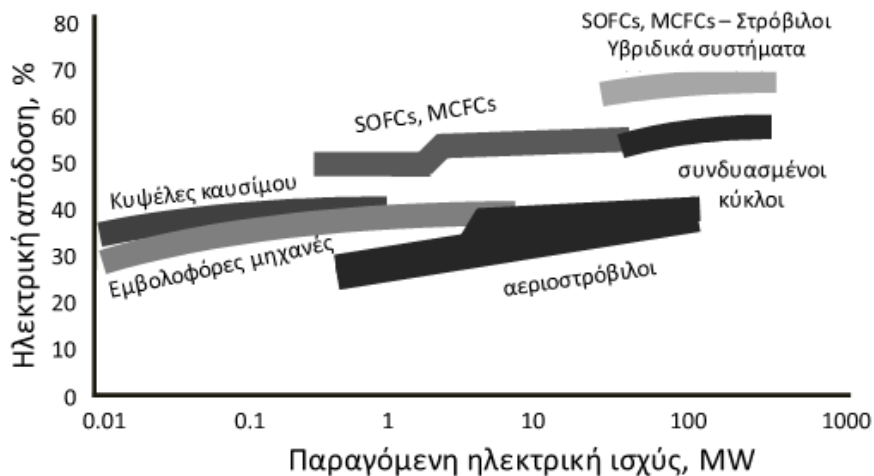
Αντίθετα, η χρήση υδρογονανθράκων σε κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών (π.χ. στις κυψέλες SOFCs), παράγει πολύ λιγότερες εκπομπές ρύπων λόγω των υψηλότερων αποδόσεων που επιτυγχάνονται στις συγκεκριμένες διατάξεις. Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να επιτύχουν βαθμό απόδοσης μετατροπής του καυσίμου σε ενέργεια 70% ή ακόμα και μεγαλύτερη, η οποία σε αρκετές περιπτώσεις είναι τουλάχιστον διπλάσια από τις αποδόσεις που επιτυγχάνονται σε συμβατικές τεχνολογίες μετατροπής ενέργειας (όπως MEK, κύκλος Rankine, κ.α.). Αυτό έχει ως

αποτέλεσμα, οι εκπομπές των αερίων ρύπων που συνεισφέρουν στο φαινόμενο θερμοκηπίου, να μπορούν να ελαττωθούν έως και 50%.

Μία κυψέλη καυσίμου μετατρέπει, λοιπόν, την χημική ενέργεια ενός καυσίμου απευθείας σε ηλεκτρική. Είναι γνωστό ότι η κλασική στοιχειοθεσία μετατροπής της χημικής ενέργειας, που περιέχεται σε ένα καύσιμο, σε ηλεκτρική, πραγματοποιείται με μια σειρά βημάτων, τα οποία απεικονίζονται στο σχήμα 3.3. Αρχικά απαιτείται η οξείδωση του καυσίμου με O_2 η οποία θα μετατρέψει την χημική ενέργεια υπό μορφή θερμότητας [2]. Κατόπιν, αυτή η ενέργεια με την χρήση θερμικών μηχανών (π.χ. στρόβιλοι), θα μετατραπεί σε μηχανική. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι μια τέτοια μετατροπή υπόκειται σε περιορισμούς απόδοσης τύπου Carnot που καθορίζονται από την διαφορά T_1-T_2 μεταξύ της διαθέσιμης θερμής και ψυχρής δεξαμενής:

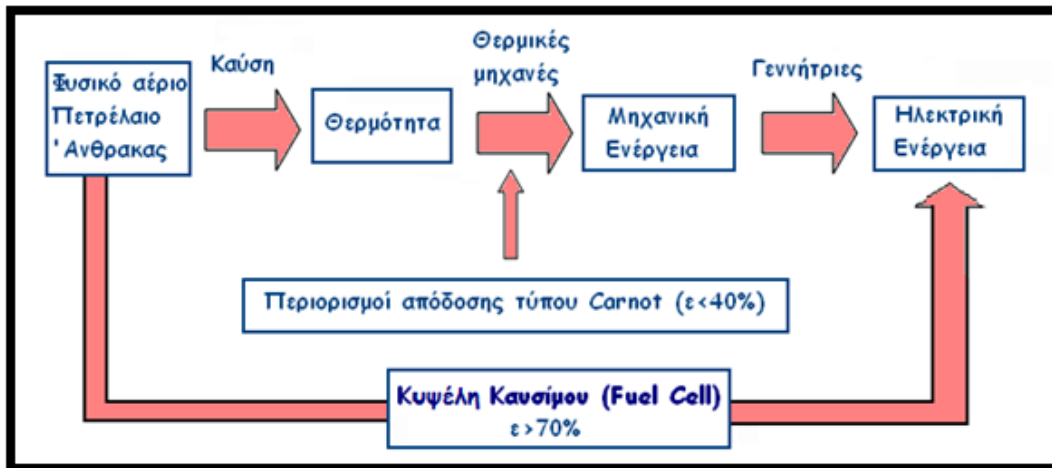
$$\varepsilon = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (3.1)$$

Οι περιορισμοί αυτοί υποβαθμίζουν την απόδοση μετατροπής της θερμότητας σε μηχανική ενέργεια σε ένα επίπεδο του 20-40%. Δεδομένου ότι η χρήση γεννητριών για την περαιτέρω μετατροπή της μηχανικής ενέργειας σε ηλεκτρική θα συνοδεύεται και αυτή από ένα ποσοστό απωλειών της τάξης του 10-20%, είναι επόμενο ότι μια κλασική στοιχειοθεσία μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική θα αποδίδει τελικώς στα επίπεδα του 15-30%. Οι πλέον σύγχρονες κλασικού τύπου διατάξεις μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική δεν ξεπερνούν το επίπεδο απόδοσης του 40%. Οι σημερινές κυψέλες καυσίμου μη υποκειμένες στους περιορισμούς Carnot, επιτυγχάνουν αποδόσεις της τάξης του 40-55% ως προς την κατώτερη θερμογόνο δύναμη (Lower Heating Value-LHV) ανεξάρτητα από το μέγεθός τους και μάλιστα είναι ικανές να λειτουργήσουν σε αποδόσεις που κυμαίνονται στο επίπεδο του 70% και άνω, εάν αξιοποιηθεί και η παραγόμενη θερμική ισχύς σε ένα συνδυασμένο κύκλο ισχύος (π.χ. υβριδικοί κύκλοι αεριοστροβίλων-κυψελών καυσίμου-σχήμα 3.2) [2].



Σχήμα 3.2: Συγκριτική απόδοση (% LHV) των συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος (U.S. DOE, 2002; IEA, 2005).

Βέβαια το παραπάνω απαιτεί να έχουμε στην διάθεσή μας το προς χρήση καύσιμο που είναι συνήθως (όχι πάντα) το H_2 . Ένα ολοκληρωμένο εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με κυψέλες καυσίμου απαιτεί τον χημικό μετασχηματισμό των υδρογονανθράκων (που συνήθως διαθέτουμε ως καύσιμα) σε υδρογόνο και CO ή CO_2 (διεργασία αναμόρφωσης). Αν και έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες για την απευθείας (μέσα στον θάλαμο της ανόδου της κυψέλης) αναμόρφωση (την γνωστή μας εσωτερική αναμόρφωση, internal reforming), διάφορες άλλες διεργασίες όπως η προκατεργασία του καυσίμου για τον καθαρισμό του από τις παριστάμενες θειούχες ενώσεις (καταστρέφουν τον καταλύτη της ανόδου και μολύνουν το περιβάλλον), η μετατροπή του συνεχούς σε εναλλασσόμενο ρεύμα θα έχουν αναπόφευκτα μια κάποια μείωση της απόδοσης του κύκλου διεργασιών του εργοστασίου παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [2].



Σχήμα 3.3: Σύγκριση κλασικής στοιχειοθεσίας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με χρήση κυψελών καυσίμου [2].

Το γενικότερο συμπέρασμα λοιπόν είναι, ότι η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου αποτελεί μία τεχνολογία εξοικονόμησης ορυκτών καυσίμων, φιλική προς το περιβάλλον, αξιόπιστη, με χαμηλά επίπεδα θορύβου και ιδιαίτερα αν συνδυαστεί με τις τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ή μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού, μπορεί να ελαττώσει σημαντικά την εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα.

Τα τρέχοντα προβλήματα με την τεχνολογία των κυψελών καυσίμου αφορούν κυρίως το κόστος παραγωγής τους και κατά δεύτερο για μερικούς τύπους, τη βελτίωση των χαρακτηριστικών λειτουργίας τους. Το συνολικό κόστος τους, μπορεί να διαχωριστεί στο κόστος του καυσίμου, σε άλλες λειτουργικές δαπάνες καθώς και στην αρχική πάγια επένδυση. Το βασικό ποσοστό του αρχικού κόστους καταλαμβάνεται ουσιαστικά από το κόστος κατασκευής, το οποίο σχετίζεται άμεσα με τον όγκο παραγωγής και κατά συνέπεια με την εισαγωγή οικονομικών κλίμακας [3]. Σήμερα τα συστήματα κυψελών καυσίμου είναι ακριβά καθώς πρακτικά κατασκευάζονται αποκλειστικά προσαρμοσμένα για κάθε εφαρμογή. Αντίθετα η μαζική τους παραγωγή μπορεί να ελαττώσει σημαντικά το μοναδιαίο κόστος, αλλά η σημερινή κατάσταση της αγοράς δεν δικαιολογεί επενδύσεις μαζικής παραγωγής τους [4].

Αυτά τα προβλήματα σχετίζονται με τον χρόνο ζωής και την πυκνότητα ισχύος της καρδιάς της κυψέλης καυσίμου και κατά συνέπεια το κόστος αντικατάστασης και

συντήρησής της. Επιπλέον η ηλεκτρική απόδοση και η διαθεσιμότητα αυτών των συστημάτων επηρεάζει άμεσα τον χρόνο αποπληρωμής μιας δεδομένης επένδυσης [4]. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω κόστη και την δυσκολία για την εκτίμηση των πιθανών περιθωρίων κέρδους από τις εταιρείες καθώς και τις δαπάνες που θα πρέπει να πραγματοποιηθούν για την έρευνα και ανάπτυξη αυτών των συστημάτων, οι λιανικές τιμές των μικρότερων συστημάτων (μέχρι 5 kW) κυμαίνονται μεταξύ 10000 και 50000 €/kW_{el} ενώ των μεγαλύτερων υπολογίζονται μεταξύ 5000 και 18000 €/kW_{el} [3].

3.2 Απόδοση κυψέλης καυσίμου

3.2.1 Θερμοδυναμική ανάλυση

Στα ηλεκτροχημικά στοιχεία του εκάστοτε καυσίμου, η διεργασία λαμβάνει χώρα σχεδόν σε σταθερή θερμοκρασία και για το λόγο αυτό, θεωρείται προσεγγιστικά ισοθερμοκρασιακή. Το μεγαλύτερο μέρος της χημικής ενέργειας των αντιδρώντων μετατρέπεται σε ηλεκτρική, καθώς δεν καταναλώνεται για την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι κυψέλες καυσίμου δεν υπακούουν στους περιορισμούς του κύκλου Carnot σχετικά με τη μέγιστη θερμοκρασία, όπως συμβαίνει στις συμβατικές θερμικές μηχανές. Η θερμική απόδοση των μηχανών αυτών δίνεται από τη σχέση:

$$n_{th} = \frac{W_{net}}{Q_{in}} \quad (3.2)$$

όπου W_{net} , είναι το καθαρό αποδιδόμενο έργο και Q_{in} , η θερμότητα που εκλύεται από το καύσιμο. Η μέγιστη θερμική απόδοση που μπορεί να αποδώσει μια θερμική μηχανή, καθορίζεται από τον περιορισμό του κύκλου Carnot:

$$n_{th} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (3.3)$$

όπου T_L είναι η χαμηλή θερμοκρασία -συνήθως η θερμοκρασία περιβάλλοντος- και T_H , η υψηλότερη θερμοκρασία του κύκλου. Στις συμβατικές θερμικές μηχανές υπάρχουν απώλειες χημικής ενέργειας του καυσίμου κατά τη διεργασία της καύσης, καθώς και

απώλειες, οι οποίες οφείλονται σε αντιστρεπτότητες των κινητών τμημάτων τους. Οι κυψέλες καυσίμου δεν περιλαμβάνουν κινητά μέρη και γι' αυτό οι αποδόσεις τους είναι υψηλότερες σε σχέση με τις θερμικές μηχανές. Η απόδοσή τους δίνεται από την εξίσωση:

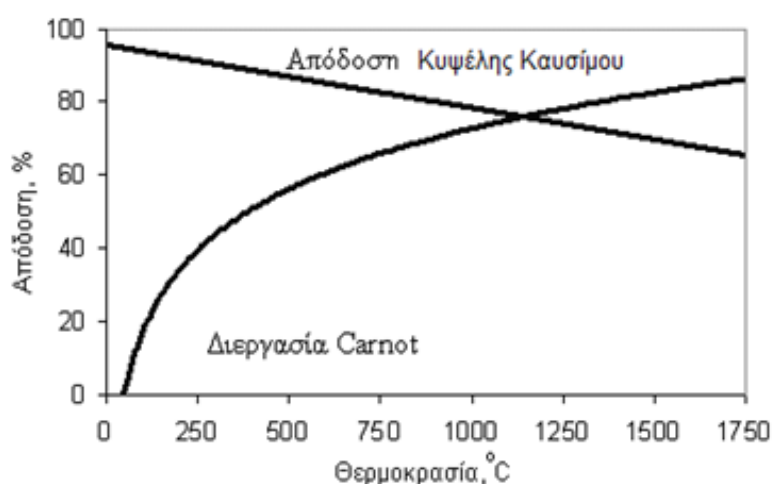
$$\eta_{th} = \frac{n_e \cdot F \cdot E}{HHV} \quad (3.4)$$

όπου HHV είναι η ανώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου και αντιστοιχεί στο Q_{in} της εξίσωσης (3.2), F η σταθερά του Faraday ($F=96484.6 \text{ Cb/mol}$) και n_e ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται ανά mole καυσίμου. Ο όρος $(n_e \cdot F \cdot E)$ αντιστοιχεί στο έργο της κυψέλης που παράγεται από την κίνηση των ηλεκτρονίων, λόγω της διαφοράς δυναμικού.

Το μέγιστο έργο που μπορεί να παραχθεί από μια κυψέλη καυσίμου είναι ίσο με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs, ΔG , μεταξύ των αντιδρώντων και των προϊόντων και η οποία είναι διαθέσιμη για την παραγωγή έργου, δηλαδή:

$$W_{\max, \text{cell}} = -\Delta G \quad (3.5)$$

Παρακάτω -στο σχήμα 3.4- παρουσιάζεται διαγραμματικά η σύγκριση της απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου και μιας συμβατικής θερμικής μηχανής [5,6].



Σχήμα 3.4: Σύγκριση της απόδοσης κυψέλης καυσίμου και θερμικής μηχανής (Carnot).

3.2.2 Ηλεκτροχημική κινητική

Μία από τις βασικές σχέσεις της ηλεκτροχημικής κινητικής είναι η εξίσωση του Nernst. Για μια θεωρητική, συνολική αντίδραση της μορφής:



η εξίσωση του Nernst δίνεται από τη σχέση:

$$E = E_0 - \frac{R \cdot T}{n_e \cdot F} \ln \frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (3.7)$$

όπου E_0 είναι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, P_j^i οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων, n_e ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων, i η ένωση που συμμετέχει στην αντίδραση και j ο στοιχειομετρικός αριθμός κάθε ένωσης.

Σε περιπτώσεις που το καύσιμο αποτελείται από μείγμα ουσιών και όχι από καθαρά στοιχεία, ο παρονομαστής του κλάσματος του λογαρίθμου μειώνεται, έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση της μέγιστης διαφοράς δυναμικού και συνεπώς τη σημαντική πτώση της απόδοσης της κυψέλης.

Ένα ιδιαίτερα σημαντικό χαρακτηριστικό, καθοριστικό μάλιστα για τη συμπεριφορά των ηλεκτροδίων, είναι το ρεύμα ανταλλαγής I_0 . Το ρεύμα ανταλλαγής, εξ ορισμού, είναι ο ρυθμός οξείδωσης ή αναγωγής μιας ημιαντίδρασης σε κατάσταση ισορροπίας. Κατά την οξείδωση στην άνοδο, αναπτύσσεται το ανοδικό ρεύμα I_a , ενώ κατά την αναγωγή (κάθοδος) το καθοδικό ρεύμα I_c . Στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει $I_0 = I_a = -I_c$ και το αντίστοιχο δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι το δυναμικό ισορροπίας E_0 .

Η πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του ρεύματος ανταλλαγής εκφράζεται, μέσω της εξίσωσης Butler-Volmer ως εξής:

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{-n \cdot \beta \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{n \cdot (1 - \beta) \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right] \quad (3.8)$$

όπου β είναι ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου ($0 < \beta < 1$), n ο αριθμός ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση και η , η υπέρταση που ορίζεται και αναλύεται παρακάτω.

Από την ηλεκτροχημεία είναι γνωστό, ότι για μεγάλες τιμές υπέρτασης ($\eta > 120\text{MV}$), η εξίσωση Butler-Volmer μπορεί να προσεγγιστεί ικανοποιητικά από την εξίσωση Tafel:

$$n_{act} = b \log(i_0) - b \log(i) \quad (3.9)$$

όπου b είναι η κλίση της ευθείας Tafel.

Η εξίσωση Tafel δείχνει ότι η χαμηλή κινητική της αντίδρασης στις κυψέλες χαμηλής θερμοκρασίας συνεισφέρει στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος E_0 κατά μία ποσότητα:

$$E_0 - E \cong b \log(i_0) \quad (3.10)$$

Σε αυτήν την ενότητα, περιγράφονται οι χημικές και οι θερμοδυναμικές σχέσεις, που διέπουν τις κυψέλες καυσίμου, καθώς και ο τρόπος, με τον οποίο οι συνθήκες λειτουργίας, έχουν επιπτώσεις στην απόδοσή τους. Απόδοση που μπορεί να μεγιστοποιηθεί, έπειτα από πλήρη κατανόηση και ερμηνεία του τρόπου, κατά τον οποίο επιδρούν μεταβλητές όπως η θερμοκρασία, η πίεση αλλά και τα συστατικά των χρησιμοποιούμενων αερίων στις εφαρμογές των κυψελίδων καυσίμου.

3.3 Τύποι κυψελών καυσίμου

Οι κύριοι τύποι κυψελών καυσίμου έχουν πάρει το όνομά τους, βάσει της μορφής του ηλεκτρολύτη ή του καυσίμου που χρησιμοποιείται κατά τη λειτουργία τους. Έτσι, ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη, οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να ταξινομηθούν σε:

1. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC), με συμπυκνωμένο διάλυμα KOH (σε μήτρες ασβέστου) ως ηλεκτρολύτη, το οποίο άγει ανιόντα OH^- που παράγονται στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε μίγμα $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Τα ανιόντα OH^- στη συνέχεια ηλεκτρο-οξειδώνουν το H_2 (καύσιμο) στην άνοδο σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες.
2. Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) (ή κυψέλες καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη PEMFCs), οι οποίες αποτελούνται από μία πολυμερική μεμβράνη αγωγό ιόντων H^+ , ως ηλεκτρολύτη. Μέσω αυτής της

μεμβράνης τα πρωτόνια που παρήχθησαν στην άνοδο μεταφέρονται στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε ατμοσφαιρικό αέρα. Στην κάθοδο τα πρωτόνια ηλεκτρο-οξειδώνονται προς σχηματισμό νερού σε χαμηλές θερμοκρασίες.

3. Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), που χρησιμοποιούν κεραμικές μεμβράνες αγωγούς ιόντων οξυγόνου ως ηλεκτρολύτη. Το υδρογόνο ηλεκτρο-οξειδώνεται στην άνοδο από τα ανιόντα οξυγόνου, O^{2-} , που προέρχονται από την αναγωγή που λαμβάνει χώρα στην πλευρά της καθόδου, του οξυγόνου της ατμόσφαιρας σε υψηλές θερμοκρασίες.
4. Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC), με χρήση τηγμένου ανθρακικού άλατος (σε μήτρες $LiAlO_2$) ως ηλεκτρολύτη, ο οποίος άγει CO_3^{2-} ανιόντα που παράγονται στην κάθοδο, που είναι εκτεθειμένη σε μίγματα O_2/CO_2 . Τα συγκεκριμένα ανιόντα ηλεκτρο-οξειδώνουν το H_2 στην άνοδο σε υψηλές θερμοκρασίες.
5. Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) με συμπυκνωμένο διάλυμα H_3PO_4 (σε μήτρες καρβιδίου του πυριτίου) ως ηλεκτρολύτη, το οποίο άγει κατιόντα H^+ που παράγονται στην άνοδο. Τα πρωτόνια οδεύουν προς την κάθοδο, η οποία εκτίθεται σε ατμοσφαιρικό αέρα, όπου ηλεκτρο-οξειδώνονται προς παραγωγή νερού σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες [3].

Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν επίσης να διαχωριστούν σύμφωνα με τη θερμοκρασία λειτουργίας τους σε: χαμηλής (AFCs, PEMFCs), μεσαίας (PAFCs) και υψηλής θερμοκρασίας (MCFCs, SOFCs).

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.1) παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι προαναφερθείσες κατηγορίες κυψελών καυσίμου, μαζί με τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδό τους. Στον πίνακα 3.2 δίνονται τα γενικά χαρακτηριστικά των κύριων τύπων κυψέλης καυσίμου.

Πίνακας 3.1: Τύποι κυψελών καυσίμου.

	Ανοδική αντίδραση	Ηλεκτρολύτης	Καθοδική αντίδραση
PEFC	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Πολυμερικές μεμβράνες Αγώγιμο ιόν: H^+	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
SOFC	$2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Μικτά κεραμικά οξειδία Αγώγιμο ιόν: O^{2-}	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$
MCFC	$2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$	Μίγμα τηγμένων ανθρακικών αλάτων Αγώγιμο ιόν: CO_3^{2-}	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
PAFC	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Διάλυμα H_3PO_4 Αγώγιμο ιόν: H^+	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
AFC	$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Διάλυμα KOH Αγώγιμο ιόν: OH^-	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

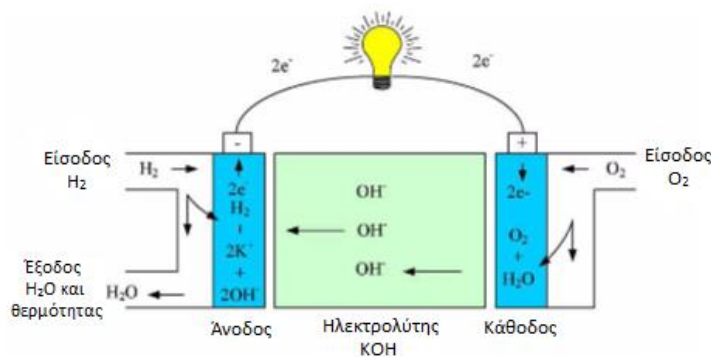
Πίνακας 3.2: Γενικά χαρακτηριστικά των κυριότερων τύπων κυψελών καυσίμου.

Παράμετρος	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC	DCFC
Τ _{λειπ.} , °C	<100	<100	200-215	650	700-1000	650-900
Θερμική ισχύς		60-70	150-200	500-600	600-900	500-800
Ηλεκτρική απόδοση (%)	45-60	40-45	40-45	45-55	40-50 επίπεδη, 50-60 κυλινδρική/ μικροτουρμπίνα	>80
Απόδοση CHP	>80	>80	>80	>80	>80	>90
Θερμική μόνωση	χαμηλή	χαμηλή	Μεσαία	υψηλή	υψηλή	υψηλή
Εσωτερική αναμόρφωση	-	-	-	Μόνο με ατμό	Μόνο με ατμό	Μη εφαρμόσιμο
Ηλεκτρολύτης	KOH	PEM	H ₃ PO ₄	Τηγμένα ανθρακικά άλατα	Κεραμικοί αγωγοί O ²⁻	Τηγμένα ανθρακικά άλατα/τηγμένα υδροξείδια/κεραμικοί αγωγοί O ²⁻
Ευαισθησία σε προσμίξεις	CO ₂ , CO, S	S, CO ~20ppm	S	S	S	Άγνωστο
Ισχύς σε κρύο ξεκίνημα	>50%	>50%	-	-	-	-
Θερμικός κύκλος	Απεριόριστος	Απεριόριστος	Καλός	περιορισμένος	περιορισμένος	περιορισμένος
Εκκίνηση/απενεργοποίηση	Πολύ γρήγορη (sec)	Πολύ γρήγορη (sec)	Αργή (hrs)	Αρκετές ώρες	Αρκετές ώρες*	Αρκετές ώρες
Ακολουθούμενο φορτίο	Άριστο	Άριστο	Περιορισμένο	Περιορισμένο	Περιορισμένο	Περιορισμένο
BOP	Απλό	Απλό	Μεσαίο	Πολύπλοκο	Πολύπλοκο	Πολύπλοκο

Όπου BOP (balance-of-Plant) το ισοζύγιο της μονάδας. *Μερικές μονάδες με μικρό σωληνοειδή σχεδιασμό μπορεί να πιάσουν τη θερμοκρασία λειτουργίας σε λιγότερο από 1 ώρα.

3.3.1 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFCs)

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου αποτελούν ένα από τα πρώτα συστήματα κυψελών καυσίμου που αναπτύχθηκαν και εφαρμόστηκαν στην πράξη, παρέχοντας ηλεκτρισμό και ζεστό νερό χρήσης σε ένα μεγάλο αριθμό αμερικανικών διαστημικών αποστολών. Ως ηλεκτρολύτης στις AFCs, χρησιμοποιούνται συγκεντρωμένες υδατικές λύσεις υδροξειδίου του καλίου (KOH). Η συγκέντρωση του υδροξειδίου κυμαίνεται από 35 έως και 85% κ.β., ανάλογα με την προκαθορισμένη θερμοκρασία λειτουργίας της εκάστοτε κυψέλης, η οποία μπορεί να ποικίλει από μικρότερες των 80 έως και 250°C. Η παρουσία ιόντων υδροξυλίου, τα οποία κινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη, καθιστούν δυνατή τη λειτουργία του κυκλώματος και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (Σχήμα 3.5). Ωστόσο η πλειοψηφία των συστημάτων αυτών, λειτουργούν στο χαμηλότερο σημείο του εύρους θερμοκρασιών που προαναφέρθηκαν, ώστε να αποφευχθούν τυχόν απώλειες νερού από τον ηλεκτρολύτη. Εν αντιθέσει με άλλους τύπους κυψελών καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, οι AFCs δεν απαιτούν τη χρήση καταλυτών από πολύτιμα μέταλλα με το Ni (νικέλιο) να επιλέγεται συνηθέστερα ως υλικό ηλεκτροδίου [6].



Σχήμα 3.5: Αρχή λειτουργίας αλκαλικής κυψέλης καυσίμου (AFC) [7].

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα των αλκαλικών κυψελών καυσίμου είναι η ταχεία κινητική των αντιδράσεων, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλότερων δυναμικών άρα και υψηλότερων αποδόσεων σε σύγκριση με άλλους τύπους κυψελίδων καυσίμου [8]. Ωστόσο το συγκεκριμένο πλεονέκτημα παύει να ισχύει, όταν μία κυψέλη AFC τροφοδοτηθεί με φυσικό αέριο ως καύσιμο [9]. Το κύριο μειονέκτημα της συγκεκριμένης τεχνολογίας, είναι ότι παρουσιάζει μια ιδιαίτερα σημαντική -έως και

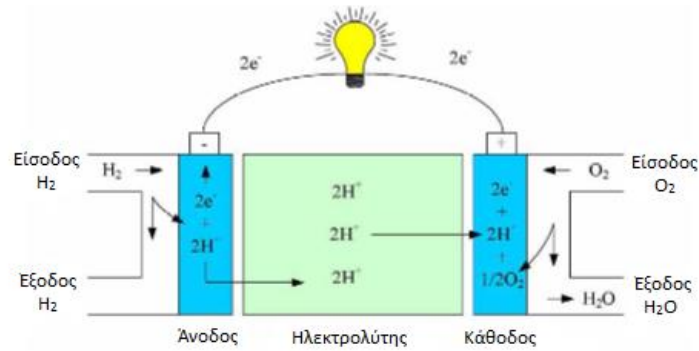
καταστρεπτική για την απόδοση αλλά και τη διάρκεια ζωής της- διάβρωση όταν μια αλκαλική κυψέλη καυσίμου εκτεθεί ακόμη και σε μικροποσότητα CO₂, είτε κατά τη ροή του καυσίμου είτε κατά την αντίστοιχη του οξειδωτικού [6]. Γίνονται προτάσεις και προσπάθειες για την εξεύρεση λύσεων σχετικά με το αυτό το ζήτημα, συμπεριλαμβανομένου τόσο του οξειδωτικού, όσο και του καθαρισμού με καύσιμο ώστε να αφαιρεθεί το CO₂ αλλά και ηλεκτρολυτική κυκλοφορία χωρίς εξωτερικό καθαρισμό. Ωστόσο, παρά την αποτελεσματικότητα των λύσεων που προαναφέρθηκαν, όταν οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν ατμοσφαιρικό αέρα σαν οξειδωτικό, εξακολουθούν να αντιμετωπίζουν απώλειες απόδοσης καθώς και μειωμένη διάρκεια αντοχής των υλικών τους [10].

Στις μέρες μας, παγκοσμίως, μόλις ένας μικρός αριθμός εταιρειών και οργανισμών επιδιώκουν και στοχεύουν στην εμπορική προώθηση των αλκαλικών κυψελών καυσίμου [11-14]. Η εταιρεία AFC ENERGY έχει αναπτύξει αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου βιομηχανικών εφαρμογών μεγάλης κλίμακας (υπόγεια αεριοποίηση άνθρακα, αγορά αλκαλίων), χαμηλού κόστους. Οι συγκεκριμένες λειτουργούν κοντά στους 700°C, χωρίς τη χρήση ηλεκτροδίων από λευκόχρυσο, χρησιμοποιώντας πλαστικά καλούπια έγχυσης καθώς και λαστιχένιο υλικό στεγανοποίησης [15]. Οι εταιρείες Siemens και UTC παρουσίασαν χρόνο ζωής 20000 και 15000 ωρών αντίστοιχα, επίδοση όμως που επιτεύχθηκε με αποκλειστική χρήση καθαρού οξυγόνου και υδρογόνου [12]. Η διάρκεια ζωής των συγκεκριμένων κυψελών κυμαίνεται μεταξύ 4000-10000 ωρών λειτουργίας (περίπου μισό με ένα έτος) -η μέση διάρκεια ζωής μιας συστοιχίας σπάνια υπερβαίνει τις 4000 ώρες- [9, 16]. Ωστόσο, για την εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου AFCs σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας και λαμβάνοντας υπόψη τα σχετιζόμενα οικονομικά μεγέθη, θα πρέπει η διάρκεια ζωής αυτών των διατάξεων να υπερβεί τις 40000 ώρες [6, 17].

3.3.2 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFCs)

Οι PEMFCs αποτελούνται από μια πολυμερική μεμβράνη -με αγωγιμότητα πρωτονίου- ως ηλεκτρολύτη και δύο ηλεκτρόδια, που έχουν εναποτεθεί στις αντιθετες πλευρές της. Τόσο στην περίπτωση της ανόδου όσο και σε αυτήν της καθόδου, τα ηλεκτρόδια απαρτίζονται από μικρής κοκκομετρίας θρυμματισμένα σωματίδια λευκόχρυσου. Το συνηθέστερα χρησιμοποιημένο υλικό ως στερεός ηλεκτρολύτης σε κυψέλες καυσίμου PEMFCs είναι η πολυμερική μεμβράνη Nafion, η οποία παρασκευάστηκε για πρώτη φορά από την εταιρεία DuPont και διακρίνεται για την υψηλή θερμική σταθερότητα και χημική της αντοχή ως προς το Cl_2 , το H_2 και το O_2 σε θερμοκρασίες μέχρι $125^{\circ}C$. Στα συγκεκριμένα συστήματα, η μεμβράνη τοποθετείται μεταξύ δύο πορωδών και αγωγίμων υφασμάτων άνθρακα (carbon cloth), τα οποία στηρίζουν τη μεμβράνη, διαχέουν τα αέρια αντιδρώντα και προϊόντα και συλλέγουν ή παρέχουν τα ηλεκτρόνια. Η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων αποτελείται από πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) -υδρόφοβο υλικό- στο οποίο συνδέονται ομάδες σουλφονικών οξέων. Αυτά τα υλικά είναι ηλεκτρικοί μονωτές, στους οποίους η ιοντική μεταφορά εξαρτάται από το δεσμευμένο και ελεύθερο νερό που υφίσταται στην πολυμερική δομή [18, 19]. Στις συστοιχίες των PEMFCs τα συστήματα διαχείρισης θερμότητας και νερού έχουν ιδιαίτερη σημασία καθώς για να λειτουργεί σωστά η μεμβράνη, πρέπει να διατηρεί μια ορισμένη περιεκτικότητα σε νερό. Αυτό σημαίνει ότι όσο η περιεκτικότητα σε νερό μειώνεται, η μεμβράνη ξηραίνεται και η ιοντική της αγωγιμότητα μειώνεται, τη στιγμή που πλεονάζουσα ποσότητα νερού, είναι ικανή να πλημμυρίσει την επιφάνεια του ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη μειώνοντας την κινητική της αντίδρασης.

Στις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων -ή διαφορετικά πολυμερικής μεμβράνης- λαμβάνει χώρα η ενεργοποίηση του υδρογόνου από τον καταλύτη, ώστε να σχηματίσει ιόν πρωτονίου αλλά και να αποβάλλει ηλεκτρόνιο στην άνοδο. Το πρωτόνιο διέρχεται από την πολυμερική μεμβράνη, ενώ το ηλεκτρόνιο αναγκάζεται να περάσει από το εξωτερικό κύκλωμα και να παράγει ηλεκτρισμό. Έπειτα το ηλεκτρόνιο ρέει πίσω προς την κάθοδο, αλληλεπιδρώντας με το οξυγόνο και το ιόν πρωτονίου προς σχηματισμό νερού, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.6 [7, 20-22].



Σχήμα 3.6: Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC) [7].

Ορισμένα εξίσου σημαντικά, τεχνικά και λειτουργικά θέματα αναφορικά με τις PEMFCs σχετίζονται με τις αργές κινητικές αντιδράσεις του οξυγόνου αλλά και την υψηλή περιεκτικότητα των καταλυτών τους σε ευγενή μέταλλα. Επίσης έχουν παρατηρηθεί μη ικανοποιητικοί χρόνοι ζωής των μεμβρανών τους (μαλάκωμα της μεμβράνης κατά τη λειτουργία, διάβρωσή της κατά τη διαστολή, δημιουργία ρωγμών και οπών, μόλυνση των κατιόντων, φιλτράρισμα σουλφονικών οξέων και φθοριούχων ιόντων) αλλά και περιπτώσεις δηλητηρίασης του ανοδικού καταλύτη από την παρουσία καυσίμου με περιεκτικότητα σε μονοξείδιο του άνθρακα μεγαλύτερη των 20ppm. Κατά συνέπεια, η εξωτερική αναμόρφωση του καυσίμου καθώς και ο καθαρισμός του αερίου ώστε να μειωθούν τα επίπεδα CO (κάτω από 20ppm) είναι μείζονος σημασίας, τόσο για τη μείωση της διάβρωσης όσο και για την αύξηση του χρόνου ζωής της εκάστοτε συστοιχίας [11, 23, 24].

Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης χρησιμοποιούνται τόσο σε κινητές (αυτοκίνητα, μοτοποδήλατα, φορτηγά, λεωφορεία, θωρακισμένα οχήματα, υποβρύχια) όσο και σε σταθερές, οικιακές (μικρού μεγέθους μονάδες συμπαραγωγής θερμότητας και ηλεκτρισμού, παροχή ηλεκτρικού ρεύματος σε απομακρυσμένες περιοχές) αλλά και εμπορικές εφαρμογές. Βέβαια, η χρήση τους θεωρείται καταλληλότερη στον τομέα των μεταφορών, καθώς παρέχουν συνεχή -μη διακοπτόμενη- ηλεκτρική ενέργεια υψηλής απόδοσης και πυκνότητας ισχύος. Πιο συγκεκριμένα, οι PEMFCs προσφέρουν υψηλότερη πυκνότητα ισχύος κατά μία τάξη μεγέθους, συγκρινόμενες με οποιοδήποτε άλλο τύπο κυψέλης. Από άποψη απόδοσης, επιτυγχάνεται υψηλότερη απόδοση όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία λειτουργίας -εντός των ορίων- και αυτό οφείλεται στον υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης. Η ηλεκτρική απόδοσή τους κυμαίνεται μεταξύ 40

και 50% [7, 20-22]. Ο στόχος που έχει τεθεί από τους οργανισμούς που ασχολούνται με τις PEMFCs αναφορικά με τη διάρκεια ζωής τους για σταθερές εφαρμογές είναι 40000–60000 ώρες ή 5-8 έτη [25]. Όπως είναι φυσιολογικό, αυτή η διάρκεια εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες λειτουργίας, όπως την εξωτερική θερμοκρασία - στο ξεκίνημα-, την υπερβολική ή ανεπαρκή ενυδάτωση και την καθαρότητα του καυσίμου.

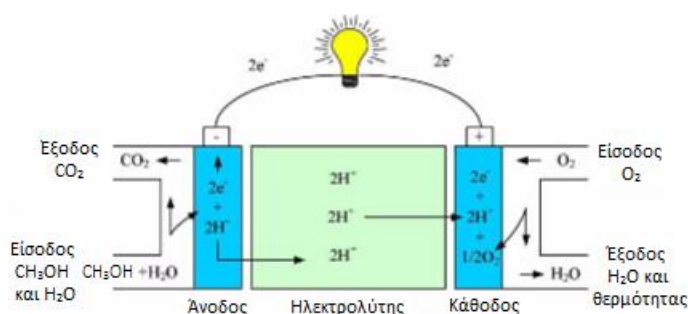
Το 1995, η Ballard Systems δοκίμασε κυψέλες PEMFCs σε λεωφορεία στο Βανκούβερ και το Σικάγο και αργότερα σε πειραματικά οχήματα που κατασκεύασε η DaimlerChrysler. Επίσης, κυψέλες τύπου PEM παρείχαν ενέργεια σε μη επανδρωμένα ιπτάμενα μέσα (αερόστατα) και σε ηχοσημαντήρες, που είναι ναυτικές σηματοδούρες που παράγουν και να λαμβάνουν υποβρύχια σήματα. Στις αρχές του 2000, η AeroVironment επέλεξε την τεχνολογία PEM ώστε να παρέχει ισχύ κατά τη διάρκεια της νύχτας για το τροφοδοτούμενο με ηλιακή ενέργεια αεροσκάφος μακράς διάρκειάς της, το Helios. Ο στόχος ήταν να κατασκευάσει ένα μη επανδρωμένο αεροσκάφος που θα μπορούσε να πετάξει αδιάκοπα για διάστημα έως έξι μηνών χρησιμοποιώντας φωτοβολταϊκά πάνελ κατά τη διάρκεια της ημέρας ώστε να θέσει σε κίνηση ηλεκτροκινητήρες και να ηλεκτρολύσει νερό. Τη νύχτα, αρμοδιότητα της κυψέλης καυσίμου ήταν να θέσει σε κίνηση τους κινητήρες μετατρέποντας το υδρογόνο και το οξυγόνο, εκ νέου σε νερό. Στο διάστημα 2001-2003 πραγματοποιήθηκαν αρκετές δοκιμαστικές πτήσεις με και χωρίς τη χρήση κυψέλης καυσίμου. Αναφορικά με την έρευνα στην αυτοκινητοβιομηχανία, έχει πάρει τη μορφή επείγουσας ανάγκης, καθώς οι κανονισμοί σχετικά με την ποιότητα του αέρα γίνονται ολοένα και αυστηρότεροι. Η εταιρεία Energy Partners και το U. S. Department of Energy's Office of Advanced Automotive Technologies, παρείχαν δύο συστοιχίες κυψελών καυσίμου 20 KW στα πανεπιστήμια Virginia Tech και Texas Tech ώστε να αξιολογήσουν τις επιδόσεις τους σε υβριδικά ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Μάλιστα, μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες όπως η Ford και Volkswagen, δοκιμάζουν τη λειτουργία οχημάτων PEM [26].

3.3.3 Κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοολών (DAFCs)

3.3.3.1 Κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία μεθανόλης (DMFCs)

Οι κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία μεθανόλης μετατρέπουν απευθείας τη μεθανόλη σε ηλεκτρισμό και είναι παρόμοιας λειτουργίας με τις PEMFCs. Είναι υπό ανάπτυξη και στοχεύουν κυρίως σε εφαρμογές φορητής ενέργειας. Διαφέρουν σε σύγκριση με τις PEMFCs στο γεγονός ότι η μεθανόλη στις DMFCs συμμετέχει άμεσα στην αντίδραση της κυψέλης καυσίμου με αποτέλεσμα να μην απαιτείται εξωτερική αναμόρφωση.

Αναφορικά με τη λειτουργία τους, στην άνοδο, η μεθανόλη μετασχηματίζεται σε CO_2 ενώ στην κάθοδο σχηματίζεται νερό ή ατμός, από το οξυγόνο του αέρα, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.7: Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου με άμεση τροφοδοσία μεθανόλης (DMFC) [7].

Η χρήση της μεθανόλης, ως καύσιμο σε μια κυψέλη, συγκεντρώνει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς μπορεί να παραχθεί από βιομάζα, που αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας αλλά και από το φυσικό αέριο. Επίσης λόγω της υγρής μορφής της σε συνθήκες λειτουργίας, διαθέτει το πλεονέκτημα της υψηλής ειδικής πυκνότητας ενέργειας και οι ήδη υπάρχουσες υποδομές καυσίμων, μπορούν σχετικά εύκολα να προσαρμοστούν στη μεθανόλη. Οι DMFCs μπορούν να λειτουργήσουν είτε με υγρά είτε με αέρια μίγματα μεθανόλης-νερού. Ωστόσο η συγκεκριμένη τεχνολογία κυψέλης καυσίμου παρουσιάζει και μειονεκτήματα, καθώς η μεθανόλη διαπερνά τη χρησιμοποιούμενη μεμβράνη προκαλώντας απώλειες καυσίμου στην κάθοδο. Επιπλέον συχνά λαμβάνει χώρα υψηλή φόρτιση του καταλύτη πολύτιμων μετάλλων

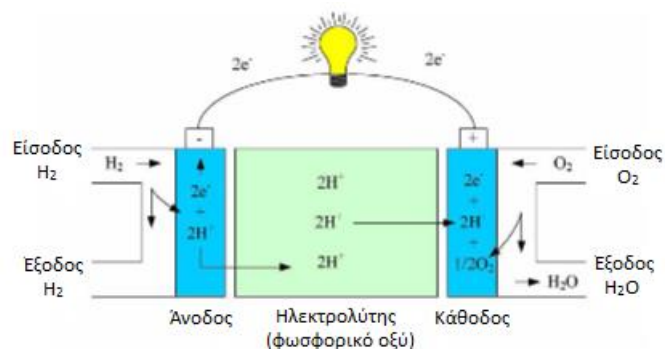
έχοντας ως αποτέλεσμα, να δηλητηριαστεί η κατάλυση με τα προϊόντα της ενδιάμεσης αντίδρασης. Ακόμη, ζητήματα που δεν μπορούν να αγνοηθούν είναι η διατήρηση της συγκέντρωσης της μεθανόλης, η τοξικότητα του καυσίμου, η απομάκρυνση του CO₂, η χρήση σύνθετων βοηθητικών συστημάτων, η αργή ηλεκτροχημική αντίδραση που περιλαμβάνει CH₃OH και H₂O αλλά και η χαμηλή πυκνότητα ισχύος των DMFCs [27, 28].

3.3.3.2 Κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης (DEFCS)

Αυτή η κατηγορία κυψέλης βρίσκεται στα πρώιμα στάδια της ανάπτυξης και έχει προσελκύσει μόλις πρόσφατα το ενδιαφέρον της κοινότητας των κυψελών καυσίμου. Οι DEFCS είναι κυψέλες καυσίμου παρόμοιας λειτουργίας με τις τεχνολογίες DMFCs αλλά και τις PEMFCs. Ωστόσο, σε αντίθεση με τις δύο αυτές τεχνολογίες, χρησιμοποιεί άμεσα αιθανόλη -όπως υποδηλώνει και το όνομά της- στην αντίδραση της κυψέλης καυσίμου, στη θέση της μεθανόλης ή του υδρογόνου. Η υγρή αιθανόλη (C₂H₅OH) οξειδώνεται στην άνοδο, παρουσία νερού, παράγοντας CO₂, ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια. Η αιθανόλη αποτελεί μια ελκυστική εναλλακτική πρόταση σε σχέση με τη μεθανόλη καθώς είναι μη τοξική και έχει υψηλότερη πυκνότητα ενέργειας (8030 Wh/kg σε σύγκριση με 6100 Wh/kg για τη μεθανόλη).

3.3.4 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFCs)

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος χρησιμοποιούν ηλεκτρόδια που αποτελούνται από άνθρακα και ηλεκτρολύτη υγρό φωσφορικό οξύ (H₃PO₄). Η ιοντική αγωγιμότητα του φωσφορικού οξέος είναι χαμηλή σε χαμηλές θερμοκρασίες και έτσι τα συστήματα PAFC λειτουργούν στο εύρος των 150-220°C. Ο φορέας φορτίου είναι το ιόν υδρογόνου (H⁺ ή πρωτόνιο). Περνάνε από την άνοδο στην κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόνια που αποβάλλονται επιστρέφουν στην κάθοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Στην πλευρά της καθόδου σχηματίζεται νερό, ως αποτέλεσμα της αντίδρασης μεταξύ ηλεκτρονίων, πρωτονίων και οξυγόνου, παρουσία καταλύτη από λευκόχρυσο, με σκοπό την επιτάχυνση των αντιδράσεων.



Σχήμα 3.8: Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου φωσφορικού οξέως (PAFC) [7].

Τα PAFCs δε χρειάζονται καθαρό οξυγόνο για τη λειτουργία τους, αφού το CO₂ δεν επηρεάζει ούτε τον ηλεκτρολύτη ούτε την απόδοση της κυψέλης. Μπορούν να λειτουργήσουν τόσο με αέρα όσο και με αναμορφωμένα ορυκτά καύσιμα. Επιπρόσθετα, το φωσφορικό οξύ έχει χαμηλότερη πτητικότητα και μακροχρόνια σταθερότητα. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά τους καθώς και η απλή κατασκευή τους, κατέστησαν τις κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέως, κυψελίδες που εισήχθησαν νωρίτερα στο εμπόριο σε σχέση με τους υπόλοιπους τύπους κυψελών καυσίμου. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε στατικές μονάδες παραγωγής ισχύος. Η ηλεκτρική τους απόδοσή κυμαίνεται μεταξύ 40 και 50% και η απόδοση συμπαραγωγής είναι περίπου 85% [7, 20, 22]. Μάλιστα έχουν επιβεβαιωμένη διάρκεια λειτουργίας που υπερβαίνει τις 40000 ώρες (5 έτη) [29].

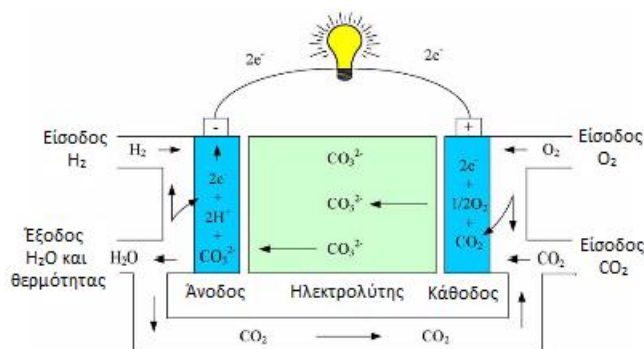
Η δυναμικότητα των περισσότερων μονάδων επίδειξης PAFCs κυμαίνονταν μεταξύ 50-200 KW. Ωστόσο πρέπει να επισημανθεί ότι έχουν κατασκευαστεί τόσο μεγαλύτερες μονάδες (1-10 MW) όσο και μικρότερα συστήματα PAFCs (1-10 KW) [30, 31]. Πιο αναλυτικά, η UTC Power εμπορεύεται την κυψέλη PureCell 400 της οποίας η συστοιχία αναφέρεται ότι έχει διάρκεια ζωής 5 έτη (40000 ώρες) και συνολικό κόστος εγκατάστασης 3000\$ ανά KW, βελτιώνοντας σημαντικά προηγούμενα συστήματά της που διέθεταν παρεμφερή διάρκεια ζωής, με 50% μεγαλύτερο κόστος εγκατάστασης. Βέβαια, παρά τη συγκεκριμένη βελτίωση αυτά τα κόστη παραμένουν σημαντικά υψηλότερα σε σύγκριση με τις συμβατικές τεχνολογίες των θερμικών μηχανών. Έτσι τα συστήματα αυτά καθίστανται ανταγωνιστικά κυρίως σε αγορές όπου υπάρχουν διαθέσιμες κυβερνητικές επιχορηγήσεις ή σε κράτη με αυστηρότερη νομοθεσία όσον αφορά τη μόλυνση του αέρα. Με τη συγκεκριμένη τεχνολογία δραστηριοποιείται και

η Fuji Electric, η οποία τη δεκαετία του 1990 πραγματοποίησε εκτενείς δοκιμές περιλαμβάνοντας 88 μονάδες χωρητικότητας 50-500 KW. Ένας ικανοποιητικός αριθμός των μονάδων αυτών λειτούργησε πάνω από 30000 ώρες [32]. Κοντά στην αλλαγή του αιώνα μάλιστα, η συγκεκριμένη εταιρεία ξεκίνησε την εμπορική τους αξιοποίηση με πωλήσεις συστημάτων PAFCs, χωρητικότητας 100 KW και χρόνου ζωής συστοιχίας 40000 ωρών [28]. Αξίζει να αναφερθεί ότι η H-Power, το Πανεπιστήμιο του Georgetown και το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ προσάρμοσαν μια συστοιχία PAFC 50 KW της Fuji Electric για χρήση σε αστικά λεωφορεία, τα οποία μάλιστα άρχισαν να κυκλοφορούν το 1994. Τέσσερα χρόνια αργότερα το Πανεπιστήμιο του Georgetown, η Nova BUS, και το Υπουργείο Μεταφορών των ΗΠΑ ξεκίνησαν δοκιμές σε ένα λεωφορείο που τροφοδοτούσε μια PAFC 100 KW της International Fuel Cells Corporation (κοινοπραξία της Toshiba και της United Technologies) [33]. Εταιρείες όπως οι Mitsubishi Electric, η Sanyo κ.ά. είτε έχουν αναπτύξει προϊόντα πρώτης γενιάς είτε έχουν λάβει μέρος σε προχωρημένες δοκιμές κυψελών καυσίμου φωσφορικού οξέος [34, 35].

3.3.5 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFCs)

Οι MCFCs είναι κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας (600-700°C), γεγονός που αποτελεί τόσο πλεονέκτημα όσο και μειονέκτημα για τη χρήση τους. Ως ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούν μείγμα τηγμένου ανθρακικού άλατος αιωρημένο σε μια πορώδη, χημικώς αδρανή μήτρα στερεού ηλεκτρολύτη β-αλουμίνας (Σχήμα 3.9). Η δυνατότητα τους για εσωτερική αναμόρφωση, οφείλεται στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τους. Στην άνοδο λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις αναμόρφωσης και οξείδωσης από τα ανθρακικά ιόντα, έχοντας ως αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρονίων, ενώ στην κάθοδο με αναγωγή, παράγονται νέα ανθρακικά ιόντα. Το CO και το H₂ που παράγονται, καταναλώνονται ηλεκτροχημικά και ο ατμός που σχηματίζεται στο θάλαμο ανόδου, αξιοποιείται στην αντίδραση αναμόρφωσης. Σε τέτοιου είδους συστοιχίες, ο παραγόμενος ατμός συμβάλει στην πραγματοποίηση της αντίδρασης αναμόρφωσης σε χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας (περίπου 650°C) σε σύγκριση με τις συνηθέστερες θερμοκρασίες αναμόρφωσης των 900°C. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της πολυπλοκότητας του συστήματος και οδηγεί σε μεγαλύτερη

ηλεκτρική απόδοση αν συγκριθούν με κυψέλες καυσίμου που λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (όπως PEMFCs ή PAFCs).



Σχήμα 3.9: Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος (MCFC) [7].

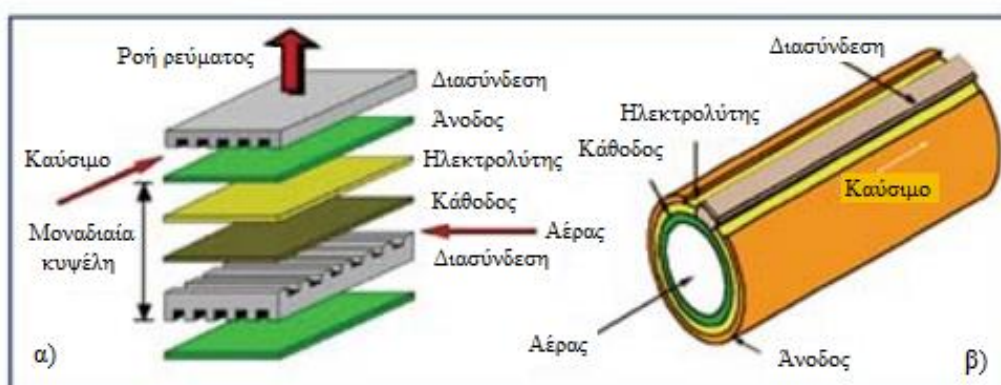
Οι κυψέλες καυσίμου αυτού του τύπου μπορούν να επιτύχουν ηλεκτρική απόδοση 50% σε αυτόνομη λειτουργία ή και 70% εφόσον συνδυαστούν με άλλες πηγές παραγωγής ισχύος. Μπορούν να τροφοδοτούνται απευθείας με υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, προπάνιο και φυσικό αέριο. Επιπλέον, έχουν χαμηλό κόστος κατασκευής σε σύγκριση με άλλους τύπους κυψελών καυσίμου, καθώς για τη λειτουργία τους δεν απαιτούνται καταλύτες πολύτιμων μετάλλων ούτε και ιδιαίτερη υποδομή για την εγκατάστασή τους. Ωστόσο, χρειάζεται μεγάλο χρονικό διάστημα ώστε να φτάσουν τη θερμοκρασία λειτουργίας αλλά και την παραγωγή ενέργειας [7, 20, 22]. Μερικά από τα κυριότερα δομικά προβλήματα που επηρεάζουν τη σταθερότητα των συστημάτων MCFCs, υποβαθμίζοντας την απόδοση και την αξιοπιστία τους, είναι η απώλεια του ηλεκτρολύτη από την ατμοποίηση, η εκτράχυνση της δομής του καλουπιού του ηλεκτρολύτη καθώς και η διάβρωση των συστατικών της κυψέλης. Σε αυτόν τον τύπο κυψέλης υπάρχουν υψηλά ποσοστά υποβάθμισης που περιορίζουν τη διάρκεια ζωής σε λιγότερο από 5 έτη [36, 37].

Οι κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων γενικά χρησιμοποιούνται σε στατικές εφαρμογές συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας λόγω της σχετικά χαμηλής πυκνότητας ισχύος αλλά και της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους. Μια τυπική ωφέλιμη ισχύς για της κυψέλες αυτού του τύπου είναι της τάξης των 250 KW έως και 1 MW, παρά το γεγονός ότι υπάρχουν διαθέσιμα και ορισμένα μεγαλύτερα συστήματα [38].

Ορισμένοι οργανισμοί όπως οι Alsaldo Fuel Cells, CFC solutions, Ishikawajima-Harima Heavy Industries, Doosan Heavy Industries, Fuel Cell Energy, GenCell Corporation καθώς και μια κοινοπραξία των KEPCO και POSCO έχουν αναπτύξει έναν αριθμό συστημάτων MCFCs. Ωστόσο, οι καταναλωτές θα μπορούσαν να επωφεληθούν από αυτό το είδος των κυψελών έμμεσα, ακόμη και αν για παράδειγμα, δεν τις έβλεπαν ποτέ στα σπίτια τους. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας παρέχει τη δυνατότητα χρησιμοποίησης της απορριπτόμενης θερμότητας για την παραγωγή ατμού, για θέρμανση χώρων, βιομηχανική επεξεργασία, ή σε μια τουρμπίνα ατμού ώστε να παράγουν ηλεκτρισμό. Πολλές σύγχρονες μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με φυσικό αέριο, εκμεταλλεύονται ήδη αυτόν τον τύπο συστήματος, που είναι γνωστός και ως συμπαραγωγή [39].

3.3.6 Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs)

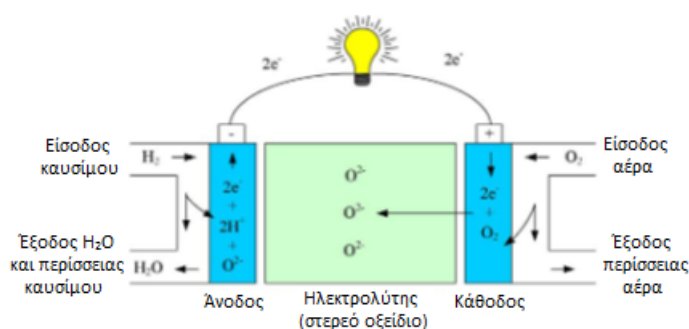
Οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι κυψέλες υψηλής θερμοκρασίας (συνήθως 800-1000°C) και χρησιμοποιούν στερεό κεραμικό ηλεκτρολύτη μεταλλικού οξειδίου. Μάλιστα, θεωρούνται τα πλέον υποσχόμενα κελιά για παραγωγή ενέργειας σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Η προαναφερθείσα λειτουργία των SOFCs σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί στην πλειοψηφία τους, να κατασκευάζονται από κεραμομεταλλικές ενώσεις και κράματα μετάλλων υψηλής θερμοκρασίας. Έχει εξεταστεί ένας μεγάλος αριθμός σχεδίων SOFCs, με τις δύο πιο κοινές και επικρατέστερες διατάξεις να είναι η επίπεδη και η σωληνοειδής (Σχήμα 3.10) [40, 41].



Σχήμα 3.10: Οι δύο κύριες προσεγγίσεις στο σχεδιασμό κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη: επίπεδη (α) και σωληνοειδής (β).

Οι επίπεδες SOFCs απαρτίζονται από επίπεδες κυψέλες που είναι συνδεδεμένες σε σειρά, μέσω μιας πυκνής ηλεκτρονικά αγωγίμης κεραμομεταλλουργικής σύνθεσης, η οποία είναι ενισχυμένη με LaCrO_3 ή με κράματα υψηλής θερμοκρασίας οξειδωσης. Όσον αφορά τα πεδία ροής του αερίου, τόσο για την παροχή του καυσίμου, όσο και εκείνη του οξειδωτικού, βρίσκονται στις περιοχές αντίδρασης. Με σκοπό την αύξηση της τάσης του συστήματος αλλά και της ωφέλιμης ισχύος, πραγματοποιείται η συσσώρευση της συγκεκριμένης επαναλαμβανόμενης μονάδας. Στην περίπτωση του σωληνοειδή σχεδιασμού, δεν απαιτείται σφράγιση-στεγανοποίηση των θαλάμων της ανόδου και της καθόδου, επιτρέποντας τη λειτουργία σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες και κατά συνέπεια την επίτευξη υψηλής πυκνότητας ισχύος [23, 40, 42, 43].

Τα συστήματα SOFCs γενικά χρησιμοποιούν ένα μίγμα υδρογόνου και CO που σχηματίζεται, μέσω εσωτερικής αναμόρφωσης καυσίμου υδρογονανθράκων και αέρα ως οξειδωτικό. Η ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (YSZ) είναι ο πλέον χρησιμοποιημένος ηλεκτρολύτης για το συγκεκριμένο τύπο κυψέλης, εξαιτίας τόσο της χημικής όσο και θερμικής σταθερότητάς του αλλά και της ιοντικής του αγωγιμότητας. Για τα ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται μέταλλα όπως το κοβάλτιο (Co) ή το νικέλιο (Ni). Το οξυγόνο ανάγεται στην αντίδραση αναγωγής στην κάθοδο (ηλεκτρόδιο αέρα) περίπου στους 1000°C , ενώ η οξείδωση του καυσίμου λαμβάνει χώρα στην άνοδο (Σχήμα 3.11).



Σχήμα 3.11 : Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) [7].

Οι υψηλές θερμοκρασίες, στις οποίες λειτουργούν τα συστήματα στερεού ηλεκτρολύτη εκτός από την εσωτερική αναμόρφωση, προσφέρουν και τη δυνατότητα απευθείας οξείδωσης του καυσίμου στην άνοδο ενώ είναι πιθανός και ο συνδυασμός τους με

άλλα συστήματα παραγωγής ενέργειας, επιτυγχάνοντας απόδοση συμπαράγωγής έως και 70-80%. Επιπλέον, θετικό τους στοιχείο αποτελεί, ότι ο ηλεκτρολύτης είναι στερεός και δεν υπάρχουν διαρροές κάτι που μπορεί να συμβεί στις κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFCs). Από την άλλη πλευρά, οι μεγάλοι χρόνοι εκκίνησης και ψύξης αλλά και διάφορα θέματα μηχανικής και χημικής συμβατότητας μπορούν να περιορίσουν τη χρήση τους. Οι SOFCs όπως και οι MCFCs έχουν τη δυνατότητα να προσεγγίσουν ηλεκτρική απόδοση της τάξης του 50-60% καθώς και 85% ολική θερμική απόδοση [7, 20, 22].

Οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων, όπως και τα περισσότερα άλλα είδη κυψελών, ρυπαίνουν ελάχιστα το περιβάλλον. Παρά το γεγονός ότι απαιτούν μετατροπείς που αλλάζουν το συνεχές ρεύμα τους σε εναλλασσόμενο, έχουν τη δυνατότητα να κατασκευάζονται σε σχετικά μικρές, αρθρωτές μονάδες. Το μικρό μέγεθος και η καθαρότητα των SOFCs τις καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικές για τις αστικές περιοχές, όπως για παράδειγμα το Τόκιο, όπου μονάδες 25KW βρίσκονται ήδη συνδεδεμένες στο δίκτυο [44].

Είναι γνωστό πως ένας μεγάλος αριθμός εταιρειών και οργανισμών δραστηριοποιούνται στον τομέα της ανάπτυξης κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου [40-43, 45-47]. Κατά τις περασμένες δεκαετίες (1970-1990) η εταιρεία Westinghouse και στη συνέχεια η Siemens-Westinghouse αποτελούσαν τους κύριους κατασκευαστές της σωληνοειδούς τεχνολογίας SOFCs παρουσιάζοντας στα τέλη του 1980 και στις αρχές του 1990, έναν αριθμό των συγκεκριμένων μονάδων [48]. Εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας (>50KW) έχουν σχεδιαστεί ή κατασκευαστεί από τις Bloom Energy, Mitsubishi Heavy Industries, Rolls Royce Fuel Cells και Siemens-Westinghouse. Αντίστοιχα με μικρότερες μονάδες συμπαράγωγής θερμότητας και ηλεκτρισμού, οι Acumentrics, Ceramic Fuel Cells Limited, Ceres Power, Delphi, Fuel Cell Technologies, Global Thermoelectric Inc, Sulzer-Hexis και ZTEK Corp. Είναι δύσκολο να εκτιμηθεί η ακριβής κατάσταση της συγκεκριμένης τεχνολογίας κυψελών καυσίμου, λόγω του μεγάλου αριθμού των εταιρειών που έχουν ασχοληθεί με εμπορευματοποιημένες δραστηριότητες των SOFCs [49].

3.4 Καύσιμα κυψελών καυσίμου

Με σκοπό την εύρυθμη λειτουργία των κυψελών καυσίμου, έχει προταθεί μια ιδιαίτερα μεγάλη ποικιλία καυσίμων, που περιλαμβάνει την αιθανόλη, τη μεθανόλη, το φυσικό αέριο, το υγραέριο, το πετρέλαιο, τη νάφθα, την κηροζίνη, το υδρογόνο αλλά και τον άνθρακα. Ωστόσο παρά το μεγάλο αριθμό καυσίμων που έχουν προταθεί για τα συστήματα κυψελών καυσίμου, σε επίπεδο κυψέλης παρατηρείται αμελητέα διαφοροποίηση ανάλογα με το καύσιμο λειτουργίας της. Όλες οι εμπορικές ή σχεδόν εμπορικές κυψελίδες καυσίμου λειτουργούν με καθαρό υδρογόνο ή με μία μίξη καθαρού υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα, με εξαίρεση βέβαια τις κυψέλες καυσίμου άμεσης καύσης αλκοόλης και άμεσης καύσης βοροϋδριδίου. Τα προαναφερθέντα αέρια παράγονται μέσω εξωτερικής αναμόρφωσης, εσωτερικής αναμόρφωσης ή μερικής οξειδωσης ενός μεγάλου εύρους εμπορικά διαθέσιμων καυσίμων. Πρέπει να αναφερθεί πως όλες οι κυψέλες καυσίμου παρουσιάζουν ευαισθησία στην παρουσία θειούχων ενώσεων. Τα συστήματα των κυψελών καυσίμου χαμηλών ή ενδιάμεσων θερμοκρασιών απαιτούν σχετικά καθαρό υδρογόνο ως καύσιμο (μόλις 10-20 ppm CO για PEMFCs και <1% για PAFCs).

Οι κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών, όπως οι MCFCs και οι SOFCs, έχουν τη δυνατότητα να λειτουργήσουν με υδρογόνο και/ή CO ως καύσιμο [50] αν και συνηθέστερα λειτουργούν με αέρια προϊόντα που προκύπτουν από αναμόρφωση υδρογονανθράκων και αποτελούνται από ένα μίγμα CO, CO₂, υδρογόνου και υδρατμών. Σε περίπτωση που χρησιμοποιηθεί ένα καύσιμο υδρογονάνθρακα υψηλής ποιότητας, όπως το φυσικό αέριο, απαιτείται μόνο να αφαιρεθεί το θείο (αποθείωση), πριν τη χρήση του καυσίμου σε μια κυψέλη καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών. Αυτά τα συστήματα συνήθως διαθέτουν έναν αναμορφωτή καυσίμου, ο οποίος αποτελεί αναπόσπαστο μέρος του συστήματος και έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιεί την παραγόμενη θερμότητα αλλά και το νερό από τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κυψέλη, ώστε να αναμορφώνει τον εισερχόμενο υδρογονάνθρακα. Είναι πιθανό να πραγματοποιηθεί αναμόρφωση καυσίμων μέσα στο θάλαμο ανόδου μίας κυψέλης καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών, με την προϋπόθεση ότι ο λόγος υδρατμού/άνθρακα παραμένει σχετικά υψηλός (πάνω από 2.5), ωστόσο αυτό προσθέτει επιπλέον πολυπλοκότητα στο σύστημα. Η διαδικασία επεξεργασίας του καυσίμου για τις PEMFCs και τις PAFCs οφείλει να είναι αυστηρότερη, κυρίως λόγω της μικρότερης

ανοχής των συγκεκριμένων τύπων κυψελών καυσίμου στην ύπαρξη CO μέσα στο αέριο καύσιμο. Για αυτόν το λόγο, συνήθως ενσωματώνονται πρόσθετα στάδια όπως είναι ο διαχωρισμός του υδρογόνου και η επιλεκτική οξείδωση του CO προς CO₂ σε έναν καταλύτη. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας αυτών των κυψελών καυσίμου επίσης οδηγούν στο να λαμβάνει χώρα η επεξεργασία του καυσίμου εξωτερικά, με αποτέλεσμα η παραγόμενη θερμότητα από την κυψέλη, να χάνεται στο περιβάλλον ή να χρησιμοποιείται για ζεστό νερό ή θέρμανση χώρων.

Στις περιπτώσεις που διατίθεται καθαρό υδρογόνο ως καύσιμο, δεν απαιτείται γενικότερα καμία επεξεργασία του καυσίμου για την πλειοψηφία των τύπων κυψελών καυσίμου. Εξαιρέσεις αποτελούν οι κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αλκοολών (οι οποίες για τη λειτουργία τους απαιτούν αιθανόλη ή μεθανόλη), οι κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (οι οποίες γενικά απαιτούν μια πηγή CO₂ με σκοπό να διατηρήσουν σταθερή τη συγκέντρωση των ανθρακικών ιόντων στον ηλεκτρολύτη) καθώς και τα συστήματα απευθείας καύσης βοροϋδριδίου (τα οποία χρησιμοποιούν βοροϋδρίδια ως καύσιμο). Στις μέρες μας το υδρογόνο, παράγεται κυρίως με δύο τρόπους, είτε από την αναμόρφωση ορυκτών καυσίμων με υδρατμούς είτε μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού. Το υδρογόνο που παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού δύναται να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε οποιονδήποτε τύπο κυψέλης καυσίμου, χωρίς κάποια επιπλέον επεξεργασία. Αντιθέτως, το υδρογόνο που παράγεται μέσω των ορυκτών καυσίμων απαιτεί αποθείωση (γενικά πραγματοποιείται σε ένα στάδιο προκατεργασίας του καυσίμου) και απομάκρυνση του CO (εάν χρησιμοποιείται σε κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών). Τα ορυκτά καύσιμα που θεωρούνται ως κύρια πρώτη ύλη για τις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου είναι το φυσικό αέριο, το υγραέριο, το πετρέλαιο, η αιθανόλη, η μεθανόλη, η βενζίνη, ο άνθρακας και η βιομάζα. Ενώ το υδρογόνο παράγεται από το φυσικό αέριο με την διεργασία της αναμόρφωσης ατμού, το αντίστοιχο από τα υγρά καύσιμα παράγεται είτε με αναμόρφωση ατμού είτε μέσω μερικής οξείδωσης. Η αναμόρφωση γενικά, λαμβάνει χώρα σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες (900°C) σε μεγάλες χημικές μονάδες παραγωγής, ενώ τα συστήματα μερικής οξείδωσης έχουν τη δυνατότητα να ενσωματώνονται σε σχετικά μικρά συστήματα που δεν απαιτούν εξωτερική εισαγωγή-πρόσδοση θερμότητας. Η αναμόρφωση μπορεί να αξιοποιήσει τη θερμότητα υψηλής ποιότητας που παράγεται από άλλες χημικές διεργασίες και κατ' αυτόν τον τρόπο, μετατρέπει το μεγαλύτερο

μέρος της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε υδρογόνο. Οι αντιδραστήρες μερικής οξείδωσης χρησιμοποιούν μέρος της χημικής ενέργειας του καυσίμου για τη θέρμανση του συστήματος και έτσι μετατρέπουν μικρότερο ποσοστό της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε υδρογόνο. Όταν το υδρογόνο προέρχεται από στερεά καύσιμα (λιθάνθρακες και βιομάζα), παράγεται με αεριοποίηση ή πυρόλυση. Το αέριο μίγμα που παράγεται από τα ορυκτά καύσιμα μέσω των διεργασιών που αναφέρθηκαν παραπάνω, μπορεί είτε να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών [51] είτε να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία σε αντιδραστήρες μετατροπής και πιο συγκεκριμένα σε αντιδραστήρες οξείδωσης, με σκοπό την απομάκρυνση του CO πριν από τη χρήση του σε κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών.

3.5 Εφαρμογές κυψελών καυσίμου

Οι εφαρμογές των κυψελών καυσίμου, στην πλειοψηφία τους, σχετίζονται με την κατανεμημένη παραγωγή ενέργειας, τόσο αυτόνομη, όσο και σε συνδυασμό με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (συμπαράγωγή ενέργειας και θερμότητας σε κατοικίες, συγκροτήματα διαμερισμάτων σε απομακρυσμένους οικισμούς, γραφεία, εστιατόρια, ξενοδοχεία, νοσοκομεία, εμπορικά κέντρα κ.α.) μεταφορές(οικογενειακά αυτοκίνητα, λεωφορεία, ποδήλατα, μοτοποδήλατα, ανυψωτικά οχήματα, φορτηγά, μηχανές τρένων, πλοία, αεροπλάνα, μικρά οχήματα αεροδρομίων, σιδηροδρομικοί σταθμοί και ναυπηγεία κλπ.) καθώς και φορητή ενέργεια (αντικατάσταση μπαταριών ή εξωτερικών συσκευών για φορητούς υπολογιστές, φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, UPSs, κινητά τηλέφωνα, δορυφορικές επικοινωνίες, γεννήτριες εφεδρικής και επείγουσας ενέργειας κ.ά.). Οι εφαρμογές των κυψελίδων καυσίμου είναι πολλές και ποικίλουν ανάλογα με την απόδοση, τις απαιτήσεις για επεξεργασία και τη διαθεσιμότητα των καυσίμων, το κόστος αλλά και τα λειτουργικά τους χαρακτηριστικά, το χρόνο ζωής τους, καθώς και τις απαιτήσεις σχετικά με την ποιότητα της θερμότητας σε εφαρμογές συμπαράγωγής θερμότητας και ηλεκτρισμού. Ωστόσο, παρά τα αδιαμφισβήτητα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα αυτών των συστημάτων, το μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς αναζητά μεγάλο βαθμό αξιοπιστίας αλλά και κόστος, το οποίο να είναι ανταγωνιστικό με εκείνο των ήδη υπαρχουσών τεχνολογιών.

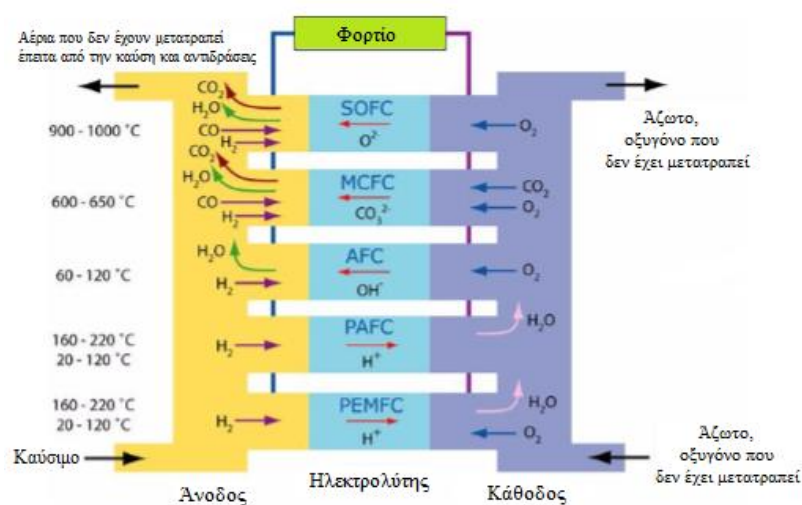
Οι κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών (MCFCs και SOFCs) παρουσιάζουν μεγάλη ευελιξία αναφορικά με την επιλογή του καυσίμου, δεν δηλητηριάζονται από CO ή CO₂, δεν απαιτούν χρήση καταλυτών από πολύτιμα μέταλλα, έχουν τη δυνατότητα να συνδυαστούν με υδρατμό χαμηλής πίεσης ή μικρό-στροβίλους ώστε να βελτιώσουν την απόδοσή τους. Αξίζει επίσης να σημειωθεί, ότι προσφέρουν υψηλής ποιότητας θερμότητα και μπορούν να αναμορφώσουν εσωτερικά τους υδρογονάνθρακες του καυσίμου με εισαγωγή ατμού ή ακόμη και να ενσωματωθούν σε έναν εξωτερικό αναμορφωτή. Ωστόσο, τα συγκεκριμένα συστήματα έχουν αργή εκκίνηση και τερματισμό, αντιμετωπίζουν σημαντικά ζητήματα διαχείρισης θερμικών φορτίων όταν λειτουργούν σε περιβάλλον μεταβαλλόμενου φορτίου, απαιτούν σημαντική θερμική μόνωση και μπορούν να υποβαθμιστούν γρήγορα στον θερμικό κύκλο. Επιπλέον κατασκευάζονται από ακριβά υλικά για χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες, διαθέτουν ένα πολύπλοκο βοηθητικό σύστημα BOP (balance-of-Plant) καθώς και περίπλοκα συστήματα θερμικής διαχείρισης [52-55]. Γενικά οι κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών ενδείκνυνται για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας και κάλυψης του βασικού φορτίου. Πρέπει να σημειωθεί ότι SOFCs μικρής κλίμακας (1-3 KW) έχουν εξεταστεί και προορίζονται για εφαρμογές στις οποίες η απαίτηση θερμικού φορτίου υπερβαίνει την αντίστοιχη για ενέργεια.

Αυτό που χαρακτηρίζει τις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών (AFCs, PEMFCs) είναι ότι έχουν γρήγορους κύκλους εκκίνησης και ψύξης, δεν απαρτίζονται από ακριβά μέταλλα ή κεραμικά υλικά και είναι απλές στην κατασκευή τους. Επίσης έχουν μεγάλη μηχανική αντοχή, άριστη αγωγιμότητα φορτίου και ανάλογα με το σχεδιασμό τους, παρουσιάζουν υψηλή πυκνότητα ισχύος. Όμως, τα συστήματα αυτά είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στις προσμίξεις/ακαθαρσίες των καυσίμων σε επίπεδο ppm (CO για PEMFCs και CO/CO₂ για AFCs), παράγουν χαμηλής ποιότητας θερμότητα, συνήθως απαιτούν πολύπλοκα συστήματα ύγρανσης και δεν μπορούν να πραγματοποιήσουν εσωτερική αναμόρφωση καυσίμου. Επιπλέον διαθέτουν ηλεκτρολύτες με μικρή διάρκεια ζωής και συχνά απαιτούν ακριβούς καταλύτες/ηλεκτρόδια από πολύτιμα μέταλλα [27, 56-58]. Οι κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, ενδείκνυνται για μικρής κλίμακας σταθερές εφαρμογές -όπου η απαίτηση φορτίου μπορεί να μεταβάλλεται συχνά- για παραγωγή ενέργειας ή για

συμπαραγωγή θερμότητας (χαμηλού βαθμού θερμότητα για ζεστό νερό χρήσης ή θέρμανση χώρων) και ενέργειας.

Τόσο οι εφαρμογές της αυτοκινητοβιομηχανίας, όσο και οι μικροκυψέλες καυσίμου έχουν κατά γενική ομολογία αυστηρότερες απαιτήσεις αναφορικά με την ταχεία εκκίνηση, το βάρος, τη θερμική διαχείριση, τη μηχανική αντοχή, αλλά και τα χαρακτηριστικά των μεταβολών του φορτίου που απαιτείται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, στους τομείς των συγκεκριμένων εφαρμογών να επικρατούν τα συστήματα κυψελίδων καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, όπως οι PEMFCs και DMFCs.

Παρά το γεγονός ότι αυτή τη στιγμή υπάρχει ένας ικανοποιητικός αριθμός προϊόντων κυψελών καυσίμου, διαθέσιμος στην αγορά, η πλειοψηφία τους διατίθεται με περιορισμένες εγγυήσεις και συνήθως σε μία μόλις επιλεκτική βάση πελατών. Υπάρχει ακόμη μια πληθώρα ζητημάτων, τα οποία πρέπει να επιλυθούν προτού κάποιο από τα συγκεκριμένα συστήματα καταφέρει να γεφυρώσει το χάσμα μεταξύ της καινοτομίας και της επικρατούσας τεχνολογίας. Τα κυριότερα ζητήματα των συστημάτων αυτών σχετίζονται με τον περιορισμένο χρόνο ζωής τους, τη χαμηλή τους αξιοπιστία καθώς και τόσο το σημαντικά υψηλότερο κεφάλαιο όσο και το λειτουργικό τους κόστος, εάν συγκριθούν με άλλες διαθέσιμες πηγές ενέργειας που υπάρχουν στην αγορά [23, 43]. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.12) παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι μηχανισμοί και οι θερμοκρασίες λειτουργίας των διάφορων τύπων κυψελών καυσίμου.



Σχήμα 3.12: Μηχανισμοί και θερμοκρασίες λειτουργίας των διάφορων τύπων κυψελών καυσίμου [59].

3.6 Κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας άνθρακα (DCFCs)

Για παραπάνω από έναν αιώνα, οι ερευνητές προσπαθούν να λειτουργήσουν τις κυψέλες καυσίμου με καύσιμα στερεού άνθρακα, ενώ η πρώτη επίδειξη αυτής της τεχνολογίας σε μεγάλη κλίμακα πραγματοποιήθηκε από τον William Jacques το 1896 [60]. Ο Howard (1945) [61] και οι Liebhafsky et al. (1968) [46] έχουν συντάξει πολύ χρήσιμες ανασκοπήσεις των διατάξεων που εξετάστηκαν τα πρώτα χρόνια ανάπτυξης της συγκεκριμένης τεχνολογίας.

Η βασική δομή μίας κυψέλης καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με άνθρακα (DCFC) είναι πανομοιότυπη με εκείνη των υπόλοιπων κυψελών καυσίμου, με την άνοδο και την κάθοδο να διαχωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη που επιδεικνύει αποκλειστικά ιοντική αγωγιμότητα και είναι ηλεκτρονιακός μονωτής (μηδενική ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα). Η μόνη διαφορά είναι ότι ο θάλαμος της ανόδου τροφοδοτείται με ένα στερεό καύσιμο που αλληλεπιδρά (αντιδρά) άμεσα με το ανοδικό ηλεκτρόδιο προς παραγωγή καυσαερίων. Για να λειτουργήσει η κυψέλη καυσίμου σε μέγιστη απόδοση, η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κυψέλη καυσίμου πρέπει να είναι:



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



Τα κύρια χαρακτηριστικά των κυψελών DCFC που τις ξεχωρίζουν από τις άλλες κυψέλες καυσίμου και από τις άλλες συμβατικές τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας είναι τα ακόλουθα:

- Μία κυψέλη καυσίμου DCFC λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες (500 - 900 °C) και μετατρέπει την χημική ενέργεια του στερεού άνθρακα απευθείας σε ηλεκτρική μέσω της άμεσης ηλεκτροχημικής του οξείδωσης.
- Η αξιοποίηση του καυσίμου μπορεί να είναι σχεδόν 100%, καθώς η τροφοδοσία του καυσίμου και τα παραγόμενα αέρια είναι σε διαφορετικές φάσεις οπότε μπορούν να διαχωριστούν εύκολα.

- Η θεωρητική απόδοση είναι επίσης υψηλή, περίπου 100%.
- Το παραγόμενο παραπροϊόν είναι καθαρό CO₂, οπότε δεν απαιτείται διαχωρισμός των καυσαερίων και μπορεί να απομακρυνθεί άμεσα μειώνοντας το κόστος διαχείρισης των αέριων εκπομπών χωρίς να ελαττώνεται η συνολική απόδοση της διεργασίας.
- Το σύστημα τροφοδοσίας του στερεού καυσίμου, που οδηγεί το καύσιμο στα σημεία της αντίδρασης, μπορεί να είναι αρκετά πολύπλοκο σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συστήματα όταν χρησιμοποιούνται αέρια και υγρά καύσιμα.

Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες κυψελών καυσίμου DCFC υπό εξέλιξη, οι οποίες κατηγοριοποιούνται σύμφωνα με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη (τηγμένου υδροξειδίου, τηγμένων ανθρακικών αλάτων και στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.13.

Καύσιμο/Άνοδος	Ηλεκτρολύτης	Κάθοδος	T, °C
Ράβδος στερεού γραφίτη ως καύσιμο και ως άνοδος $C + 4OH^- = 2H_2O + CO_2 + 4e^-$	Τηγμένα υδροξειδία $OH^- \leftarrow$	Αέρας ως οξειδωτικό $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	500 - 600
Σωματίδια άνθρακα ως καύσιμο στα τηγμένα ανθρακικά και στην άνοδο $C + 2CO_3^{2-} = 3CO_2 + 4e^-$	Τηγμένα ανθρακικά άλατα $CO_3^{2-} \leftarrow$	Αέρας ως οξειδωτικό $O_2 + 2CO_2 + 4e^- = 2CO_3^{2-}$	800
Σχέδιο 1 Σωματίδια άνθρακα σε ρευστοποιημένη κλίνη $C + 2O^{2-} = CO_2 + 4e^-$	Κεραμικός ηλεκτρολύτης που άγει ιόντα οξυγόνου $O^{2-} \leftarrow$	Αέρας ως οξειδωτικό $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$	700 – 900
Σχέδιο 2 Τηγμένος κασσίτερος + Άνθρακας $Sn + 2O^{2-} = SnO_2 + 4e^-$ $SnO_2 + C = Sn + CO_2$		Αέρας ως οξειδωτικό $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$	
Σχέδιο 3 Τηγμένο άλας + σωματίδια άνθρακα $C + 2O^{2-} = CO_2 + 4e^-$		Αέρας ως οξειδωτικό $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$	

Σχήμα 3.13: Κύριες κατηγορίες κυψελών καυσίμου DCFC και οι αντίστοιχες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [1].

Εκτός από τη διάκριση με βάση τον ηλεκτρολύτη υπάρχουν και κάποιες υποκατηγορίες που διαφέρουν ως προς το υλικό και τον σχεδιασμό του ανοδικού θαλάμου. Οι διάφορες κατηγορίες και υποκατηγορίες είναι οι εξής:

1. Υδατικά διαλύματα υδροξειδίων - θερμοκρασία λειτουργίας <math><250^{\circ}\text{C}</math>.
2. Τήγματα υδροξειδίων (KOH, NaOH) - θερμοκρασία λειτουργίας 500-600°C.
3. Τήγματα ανθρακικών αλάτων (Li, Na, K) - θερμοκρασία λειτουργίας 750-800°C.
4. Στερεοί ηλεκτρολύτες αγωγοί ιόντων οξυγόνου (ενισχυμένη ζirkονία ή δημητρία)- θερμοκρασία λειτουργίας 500-1000°C:
 - a. Ρευστοαιωρούμενης κλίνης (απευθείας επαφή των σωματιδίων του άνθρακα με την άνοδο).
 - b. Άνοδος τηγμένου μετάλλου (άνθρακας σε επαφή με την άνοδο τηγμένου μετάλλου).
 - c. Τηγμένα άλατα (αιωρούμενα σωματίδια άνθρακα σε πηκτό ρευστό).

Επιπρόσθετα, υπάρχει μία ακόμα κατηγορία κυψέλης καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με άνθρακα, στην οποία ο άνθρακας οξειδώνεται πρώτα χημικά είτε εσωτερικά στην κυψέλη, είτε εξωτερικά, προς CO ($C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$). Πρέπει να σημειωθεί ότι η αντίδραση αυτή δεν είναι ηλεκτροχημικής φύσης και δε συμβάλει στην ανάπτυξη του δυναμικού της κυψέλης καυσίμου. Είναι μία δευτεροταγής αντίδραση που περιλαμβάνει την αντίδραση ανάμεσα στο CO και τα ιόντα οξυγόνου που τροφοδοτούνται από τον ηλεκτρολύτη, τα οποία θα παράγαν ηλεκτροχημικό δυναμικό. Αυτή η κατηγορία κυψέλης καυσίμου είναι ουσιαστικά παρόμοια ως προς τη λειτουργία με μία απλή κυψέλη SOFC, με τη μόνη διαφορά ότι το καύσιμο που τροφοδοτείται στην κυψέλη είναι καθαρό CO (αντί του συχνά χρησιμοποιούμενου μίγματος CO και υδρογόνου που προέρχεται από την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων) και η διεργασία της αεριοποίησης του άνθρακα μπορεί να είναι ενσωματωμένη στο σχεδιασμό του συστήματος της κυψέλης καυσίμου. Ένα τέτοιο σύστημα μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως κυψέλη καυσίμου έμμεσης καύσης άνθρακα. Το πλεονέκτημα της χρησιμοποίησης εξωτερικής μονάδας για την αντίδραση $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ (με μερική ανακύκλωση του παραγόμενου CO₂ από την έξοδο της κυψέλης καυσίμου) είναι ότι η παροχή του καυσίμου στη συστοιχία της κυψέλης είναι απλή και οποιαδήποτε ζητήματα που συνδέονται με το σχηματισμό διαβρωτικών ουσιών και την επεξεργασία ακαθαρσιών, μπορούν να αντιμετωπιστούν εξωτερικά χωρίς να επηρεάζουν τη διάταξη της κυψέλης καυσίμου. Αυτός ο τύπος συστήματος

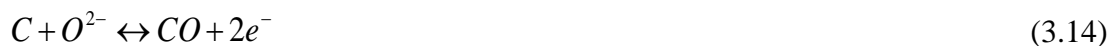
θα μπορούσε ακόμη να παράγει ένα καθαρό ρεύμα καυσαερίων που περιέχει μόνο CO₂, το οποίο θα πλεονεκτούσε σε σύγκριση με τα άλλα συστήματα αν συνδυαζόταν με την δέσμευση και αποθήκευση του παραγόμενου CO₂. Το κύριο μειονέκτημα είναι ότι για το καύσιμο CO, η μέγιστη θεωρητική ηλεκτρική απόδοση είναι αρκετά μειωμένη. Σύμφωνα με τη μοντελοποίηση του θερμοδυναμικού συστήματος από τους Lee et al., τα ενσωματωμένα συστήματα που λειτουργούν με CO₂ και εξωτερικό αεριοποιητή μπορούν να επιτύχουν αποδόσεις της τάξεως του 58% [62], σημαντικά χαμηλότερες από την θεωρητικά πιθανή (>80%) ηλεκτρική απόδοση που μπορεί να προσδώσει η άμεση ηλεκτροχημική αντίδραση του άνθρακα.

Οι διάφορες τεχνολογίες DCFC που βρίσκονται υπό εξέλιξη παρουσιάζονται στο παρακάτω δενδρόγραμμα (Σχήμα 3.14).

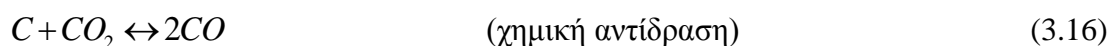


Σχήμα 3.14: Δενδρόγραμμα διάφορων τεχνολογιών DCFC που βρίσκονται υπό εξέλιξη [1].

Στην πραγματικότητα, μέσα στον θάλαμο της ανόδου μπορεί να λάβει χώρα ένας συνδυασμός αντιδράσεων άμεσης και έμμεσης οξείδωσης του άνθρακα. Τα σωματίδια του άνθρακα που βρίσκονται σε άμεση επαφή με τη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου μπορούν να αντιδράσουν με τα ιόντα οξυγόνου και να μετατραπούν σε CO₂ μέσω της ακόλουθης σειράς αντιδράσεων:

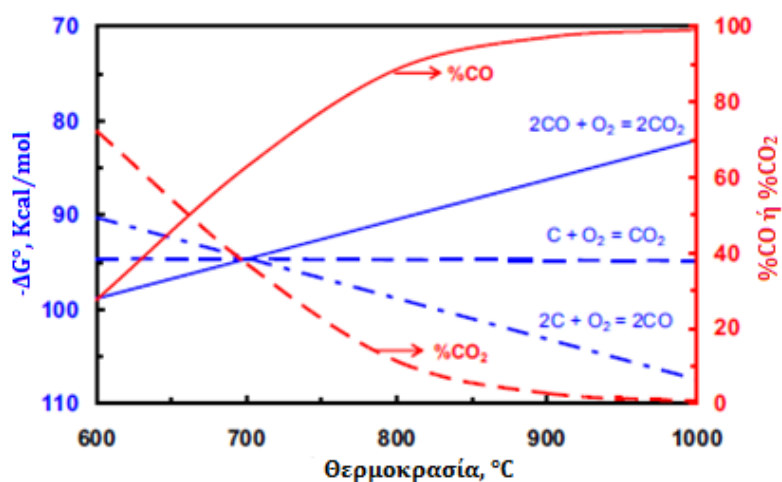


Τα σωματίδια του άνθρακα που δεν έχουν άμεση επαφή με τη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου, οξειδώνονται μέσω της ακόλουθης σειράς αντιδράσεων:



Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το CO που σχηματίζεται από τις αντιδράσεις (3.14) και (3.16), δεν καταναλώνεται όλο από την αντίδραση (3.15) ή την (3.17). Από τη στιγμή που σχηματίζεται το αέριο CO, δεν είναι δυνατόν να διαχωριστεί από το CO₂ που παράγεται μέσα στην κυψέλη καυσίμου. Με αυτόν τον τρόπο κάποια ποσότητα CO μπορεί να απομακρυνθεί από το θάλαμο της ανόδου μαζί με τα καυσαέρια. Το CO είναι ουσιαστικά ένα μερικώς καιόμενο καύσιμο και έτσι αν κάποια ποσότητά του απομακρυνθεί από τον χώρο της κυψέλης καυσίμου προτού οξειδωθεί στην άνοδο, η χρησιμοποίηση του καυσίμου μειώνεται και κατά συνέπεια και η συνολική απόδοση του συστήματος ελαττώνεται δραστικά. Το CO μπορεί να σχηματιστεί είτε χημικά είτε ηλεκτροχημικά. Ο ηλεκτροχημικός σχηματισμός του CO (αντίδραση (3.14)) σε κυψέλη καυσίμου DCFC είναι σχετικά απλός γιατί η αντίδραση λαμβάνει χώρα μόνο κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου, συνεισφέρει στο δυναμικό της κυψέλης και πραγματοποιείται μέσα στην άνοδο. Έτσι το CO που σχηματίζεται είναι πολύ πιθανόν να οξειδωθεί ηλεκτροχημικά από τα ανιόντα οξυγόνου και να σχηματιστεί CO₂. Ωστόσο ο χημικός σχηματισμός του CO μέσω της αντίδρασης (3.16), αποτελεί σημαντική πρόκληση. Η αντίδραση αυτή είναι γνωστή ως αντίστροφη αντίδραση Boudouard. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs αυτής της αντίδρασης δίνεται από τον τύπο: $\Delta G = 170000 - 174.5 \cdot T$ Joules, όπου T είναι η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin. Η παραπάνω σχέση δείχνει ότι η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης Boudouard είναι μηδέν στους 978K (705°C). Στο σχήμα 3.15 φαίνονται οι συγκεντρώσεις των CO και CO₂ στο σύστημα C/CO/CO₂ για την περίπτωση της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard και οι αντίστοιχες τιμές ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG^0) για τις ακόλουθες αντιδράσεις:

$2C + O_2 \rightarrow 2CO$, $C + O_2 \rightarrow CO_2$ και $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.



Σχήμα 1.15: Συγκεντρώσεις στην ισορροπία των CO και CO₂ στο σύστημα C/CO/CO₂ για την αντίστροφη αντίδραση Boudouard και οι αντίστοιχες τιμές ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG°) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, για τις αντιδράσεις: $2C + O_2 \rightarrow 2CO$, $C + O_2 \rightarrow CO_2$ και $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ [1].

Σύμφωνα με μελέτες θερμοδυναμικής και κινητικής, η αντίστροφη αντίδραση Boudouard και οι συγκεντρώσεις στην ισορροπία του CO και του CO₂ εξαρτώνται κατά πολύ από την θερμοκρασία. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 705°C, ευνοείται η αντίστροφη αντίδραση Boudouard και η αντίδραση (3.16) μετατοπίζεται προς τα δεξιά, ενώ έχει αναφερθεί ότι πάνω από τη συγκεκριμένη θερμοκρασία παράγει σημαντικές ποσότητες CO σε διαφορετικές διατάξεις κυψελών καυσίμου DCFC [63-65]. Η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί οπουδήποτε μέσα στον θάλαμο της ανόδου, δεν συνεισφέρει στο δυναμικό της κυψέλης και μπορεί να λάβει χώρα παρουσία CO₂ ακόμα και όταν δε διέρχεται ρεύμα μέσα από την κυψέλη, όταν δηλαδή η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί σε ανοιχτό κύκλωμα. Ο σχηματισμός CO μακριά από την άνοδο ή σε ανοιχτό κύκλωμα είναι ιδιαίτερα προβληματικός γιατί κάτω από αυτές τις συνθήκες είναι πιθανό το μεγαλύτερο μέρος του να μην οξειδωθεί ηλεκτροχημικά και ορισμένη ποσότητά του να απομακρυνθεί χωρίς να αντιδράσει στην έξοδο της κυψέλης καυσίμου. Ωστόσο για μία κυψέλη καυσίμου που λειτουργεί πάνω από τους 700°C,

αυτό μπορεί να ελαχιστοποιηθεί ή να εξαλειφθεί αν η ποσότητα του υπολειμματικού CO₂ είναι ελάχιστη ή το CO₂ απομακρύνεται από τον θάλαμο της ανόδου.

Αυτές οι παρατηρήσεις οδήγησαν σε έναν αριθμό κανόνων λειτουργίας που μπορούν να φανούν χρήσιμες για έναν μηχανικό που επιθυμεί να κατασκευάσει μία κυψέλη καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με άνθρακα:

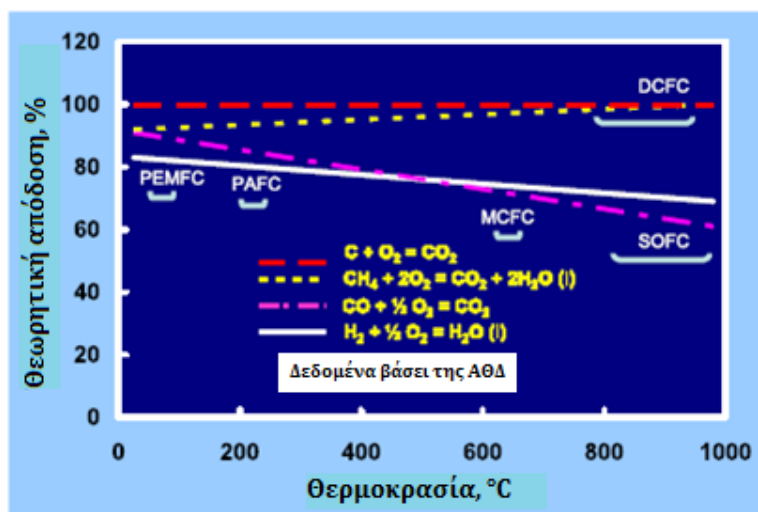
1. Ελάττωση της θερμοκρασίας λειτουργίας μειώνει τόσο τη θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη όσο και την κινητική των χημικών αντιδράσεων που οδηγούν στο σχηματισμό CO (πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι κάτω από τους 700°C ο σχηματισμός CO σχεδόν μηδενίζεται [63-65]).
2. Η συνεχής λειτουργία μίας κυψέλης καυσίμου DCFC είναι επιθυμητή καθώς αποφεύγει το σχηματισμό CO μέσα στην άνοδο (καθιστώντας αυτή την τεχνολογία λιγότερο κατάλληλη για εφαρμογές όπου η κυψέλη καυσίμου μπορεί να χρειαστεί να παραμείνει σε κατάσταση αναμονής για ένα μεγάλο μέρος του χρόνου ζωής της).
3. Θα πρέπει να ελαχιστοποιείται το διάστημα κατά το οποίο ο άνθρακας θα εκτίθεται σε ατμόσφαιρα CO₂ σε υψηλή θερμοκρασία, όταν η κυψέλη καυσίμου δεν λειτουργεί.

Αν ο χημικός σχηματισμός του CO μπορεί να αποφευχθεί, τότε το καύσιμο και τα καυσαέρια (κυρίως CO₂) υπάρχουν ως διακριτές φάσεις και ο διαχωρισμός αντιδρώντων και προϊόντων γίνεται πολύ εύκολος. Αυτό θα διασφάλιζε επίσης σχεδόν 100% μετατροπή του καυσίμου άνθρακα στην κυψέλη καυσίμου DCFC και θα σταθεροποιούσε το δυναμικό της κυψέλης, καθιστώντας το ανεξάρτητο από το κλάσμα του καυσίμου που έχει καταναλωθεί. Σε άλλους τύπους κυψελών καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιούν αέρια καύσιμα, το καύσιμο που δεν αντιδρά διαλύεται μαζί με τα αέρια προϊόντα και έτσι παρεμποδίζεται ο διαχωρισμός της αέριας φάσης. Η μετατροπή του άνθρακα σε CO₂ έχει μικρή μεταβολή εντροπίας και επομένως η θεωρητική ή θερμοδυναμική απόδοση προσεγγίζει το 100%. Επιπλέον, η απόδοση αυτή είναι σχεδόν ανεξάρτητη της θερμοκρασίας όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.16. Η ηλεκτρική απόδοση μιας συστοιχίας κυψελών καυσίμου προκύπτει ως αποτέλεσμα από την θεωρητική απόδοση, τον παράγοντα αξιοποίησης του καυσίμου και την απόδοση του καθαρού δυναμικού της κυψέλης, λαμβάνοντας υπόψη τις εσωτερικές απώλειες (υπερτάσεις) της κυψέλης καυσίμου. Με παράγοντα αξιοποίησης

καυσίμου για μία κυψέλη καυσίμου DCFC κοντά στη μονάδα, ο συνδυασμός και των τριών παραγόντων σε μία DCFC καθιστά πιθανό, ότι η πραγματική ηλεκτρική απόδοση συστοιχίας κυψελών καυσίμου μπορεί να προσεγγίσει το 80-90%. Σε πραγματικά συστήματα, ο συντελεστής αξιοποίησης του καυσίμου μπορεί να είναι μικρότερος της μονάδας λόγω των παράπλευρων χημικών αντιδράσεων, οδηγώντας έτσι σε κάποια μείωση της απόδοσης. Στις κυψέλες καυσίμου οι απώλειες που σχετίζονται με τα τυπικά βοηθητικά υποσυστήματα δεν ξεπερνούν το 10%. Κατά συνέπεια για μία κυψέλη καυσίμου DCFC, η αναμενόμενη συνολική ηλεκτρική απόδοση του συστήματος είναι περίπου 65-70%. Οι Patton και Zecevic et al. [66] και ο Cooper [63] αναφέρουν για τα DCFCs τηγμένων υδροξειδίων και τηγμένων ανθρακικών αλάτων αντίστοιχα, ότι μπορούν να επιτευχθούν αποδόσεις συστημάτων πάνω από 65-70%. Αυτές οι τιμές απόδοσης είναι σχεδόν διπλάσιες από εκείνες της σημερινής γενιάς συμβατικών μονάδων καύσης άνθρακα για παραγωγή ενέργειας. Ακόμα και αν συγκριθούν με τις σημερινές κυψέλες καυσίμου τροφοδοσίας αερίων μιγμάτων, η ηλεκτρική απόδοση των DCFC είναι κατά 15-30% υψηλότερη (Πίνακας 3.2).

Καθώς η ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου άμεσης καύσης άνθρακα βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο, υπάρχουν περιορισμένα στοιχεία για την πραγματική απόδοση λειτουργίας ολοκληρωμένων συστημάτων. Οι Lee et al. πραγματοποίησαν μοντελοποίηση του συστήματος βασιζόμενοι στην αεριοποίηση του άνθρακα προς CO το οποίο στη συνέχεια αντιδρά μέσα σε μία συμβατική κυψέλη καυσίμου τύπου SOFC. Σύμφωνα με την εργασία τους οι συνολικές αποδόσεις του ολοκληρωμένου συστήματος δεν δύνανται να υπερβαίνουν το 60% [62]. Υπήρξαν πολύ λίγες προσπάθειες μοντελοποίησης συστημάτων κυψελών καυσίμου απευθείας ηλεκτροχημικής οξείδωσης του άνθρακα. Οι Cooper και Selman πραγματοποίησαν μία ανασκόπηση των αποδόσεων μίας σειράς κυψελών καυσίμου όπου ο άνθρακας αντιδρά απευθείας μέσα σε τηγμένα ανθρακικά άλατα [67]. Συνδύασαν το συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου με την απόδοση του δυναμικού για να προσδιορίσουν έναν όρο τον οποίο αναφέρουν ως «Κλασματική απόδοση» (Fractional efficiency) τον οποίο τοποθέτησαν σε διάγραμμα ως προς την πυκνότητα ισχύος [67]. Σύμφωνα με τα στοιχεία τους, είναι δυνατό να επιτευχθεί απόδοση μεγαλύτερη του 80% για μία μοναδιαία κυψέλη καυσίμου που λειτουργεί στα 40 mW/cm². Καθώς τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν δεν προέρχονταν από κάποια βελτιστοποιημένη κυψέλη καυσίμου,

οι συγκεκριμένοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι η επίτευξη απόδοσης στην περιοχή του 80% στα 100 mW/cm² θα πρέπει να είναι πρακτικά εφικτή [67].



Σχήμα 3.16: Η θεωρητική απόδοση διαφόρων καυσίμων υπολογιζόμενη από την ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης οξειδωσης του καυσίμου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Επίσης φαίνονται διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου και οι θερμοκρασίες λειτουργίας τους ως ένδειξη της θεωρητικής τους απόδοσης για ένα συγκεκριμένο καύσιμο [1].

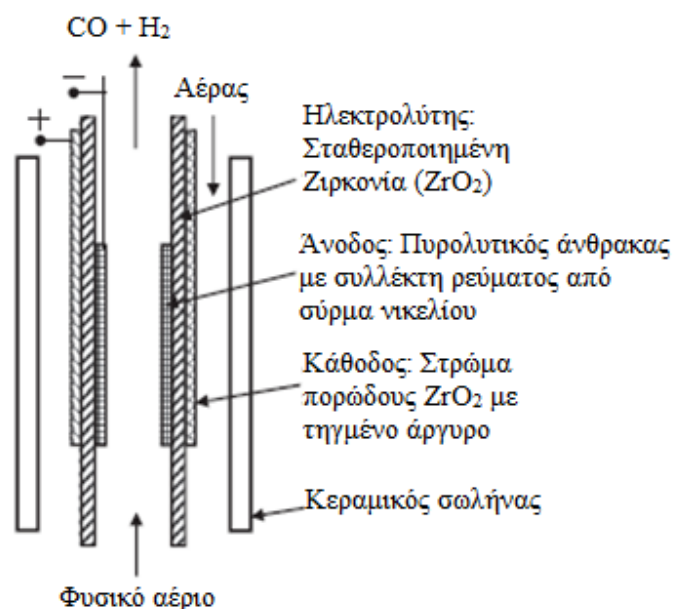
3.6.1 Τεχνολογία ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου

Αυτός ο τύπος κυψέλης καυσίμου DCFC χρησιμοποιεί ως ηλεκτρολύτη έναν κεραμικό αγωγό ιόντων οξυγόνου (O²⁻) όμοιο με τον αντίστοιχο που χρησιμοποιείται στις κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC). Η θερμοκρασία που λειτουργούν αυτές οι κυψέλες καυσίμου κυμαίνεται μεταξύ 800-1000°C, παρόλο που οι ερευνητικές προσπάθειες εστιάζονται στο να μειωθεί αυτό το εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται συνήθως σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με άνθρακα, είναι η σταθεροποιημένη με οξείδιο του υτρίου, ζirkονία (δηλαδή 8-10 mol% Y₂O₃ σταθεροποιημένη ζirkονία). Μπορούν να χρησιμοποιηθούν κι άλλοι στερεοί ηλεκτρολύτες, όπως οι συνθέσεις 2-3 mol% Y₂O₃-ZrO₂ που είναι γνωστές για την υψηλή τους αντοχή αλλά και τη χαμηλότερη ιοντική τους αγωγιμότητα, συνθέσεις σκάνδιας-ζirkονίας που είναι γνωστές για την υψηλή τους αγωγιμότητα και το αρκετά υψηλότερο κόστος του ενισχυτή ή η ενισχυμένη με δημητρία, ζirkονία. Η πρώτη εργασία που μπορεί να αναφερθεί πραγματοποιήθηκε από την εταιρία General Electric το 1965 [68], όπου ως άνοδος χρησιμοποιήθηκε

στερεός άνθρακας και ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε ζirkονία. Πιο συγκεκριμένα, ο στερεός ηλεκτρολύτης αποτελούνταν από μίγμα ZrO_2-CaO και είχε κυλινδρική διαμόρφωση με πάχος τοιχωμάτων 0.62 mm. Ως κάθοδος χρησιμοποιήθηκε ένα στρώμα πορώδους ZrO_2 με τηγμένο άργυρο στο εξωτερικό τοίχωμα του σωλήνα, το οποίο είχε κορεσθεί με οξυγόνο. Η άνοδος αποτελούνταν από πυρολυτικό άνθρακα, που σχηματίστηκε από την διάσπαση του μεθανίου (φυσικό αέριο), που χρησιμοποιούνταν κυρίως ως καύσιμο. Στην άνοδο, ως συλλέκτης ρεύματος χρησιμοποιήθηκε πλέγμα από σύρμα νικελίου.

Στο Σχήμα 3.17 απεικονίζεται σχηματικά η κυψέλη καυσίμου της εταιρίας General Electric. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος που επιτεύχθηκε κυμαινόταν από 0.95-1.05 V και μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα δοκιμών επιτεύχθηκαν πυκνότητες ισχύος έως 125 mW/cm^2 [68]. Τα μόνα ζητήματα της κυψέλης καυσίμου αφορούσαν στην απώλεια του αργύρου λόγω εξάτμισης στην κάθοδο και στη διατήρηση της εναπόθεσης και της κατανάλωσης του πυρολυτικού άνθρακα σε ισορροπία.

Υπάρχουν τρεις υποκατηγορίες κυψελών καυσίμου DCFCs που χρησιμοποιούν κεραμικό αγωγό ιόντων οξυγόνου ως ηλεκτρολύτη. Αυτές διαφέρουν μόνο ως προς τον σχεδιασμό του θαλάμου της ανόδου.



Σχήμα 3.17: Κυψέλη καυσίμου της εταιρίας General Electric με άνοδο πυρολυτικού άνθρακα και ηλεκτρολύτη ζirkονίας [68].

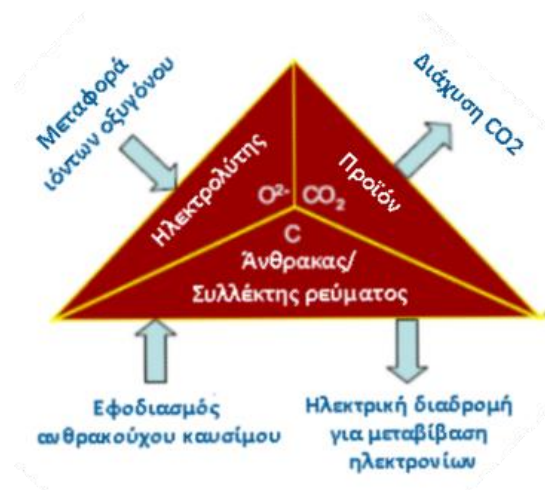
3.6.1.1 Καύσιμο ως στερεός άνθρακας ή σε ρευστοαιωρούμενη κλίνη

Το καύσιμο είναι πιθανό να αντιδράσει μέσα στην άνοδο της κυψέλης καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη μέσω πολλών διαφορετικών αντιδράσεων. Το ποια από τις αντιδράσεις θα επικρατήσει εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη σύσταση του καυσίμου και από την διαμόρφωση του ανοδικού θαλάμου.

Οι Hasegawa και Ihara [69] ανέφεραν την απευθείας ηλεκτροχημική αντίδραση ανάμεσα στον άνθρακα και τα ανιόντα οξυγόνου στην άνοδο. Η συνολική αντίδραση της κυψέλης είναι εκείνη που ισχύει για όλες τις κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με άνθρακα (αντίδραση (3.11)), ενώ η αντίδραση που πραγματοποιείται στην άνοδο είναι η ακόλουθη:



Η αντίδραση αυτή απαιτεί την παρουσία μίας τριεπιφάνειας (TPB) ανάμεσα στο αντιδρών (άνθρακας), στον αγωγό ιόντων οξυγόνου (στερεό ηλεκτρολύτη) και ένα ηλεκτρονιακά αγωγίμο υλικό (συλλέκτης ρεύματος). Το καύσιμο μπορεί να λειτουργήσει και ως συλλέκτης ρεύματος στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ηλεκτρονιακά αγωγή μορφή του άνθρακα. Η τριεπιφάνεια απεικονίζεται στο Σχήμα 3.18. Η άμεση ηλεκτροχημική αντίδραση του άνθρακα στη διεπιφάνεια άνθρακα/ανόδου ή στην τριεπιφάνεια άνθρακα/ανόδου/ηλεκτρολύτη με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή χαμηλότερης ισχύος από την κυψέλη καυσίμου λόγω του μικρού αριθμού των διαθέσιμων ενεργών θέσεων (τριεπιφάνεια) σε σύγκριση με τα συμβατικά πορώδη ανοδικά ηλεκτρόδια των SOFCs που τροφοδοτούνται με αέρια καύσιμα. Επιπρόσθετα, τυχόν σωματίδια άνθρακα που αντιδρούν σε μία τριεπιφάνεια θα καταναλώνονται δημιουργώντας ένα κενό ανάμεσα στο εναπομείναντα στερεό καύσιμο και τα σημεία της αντίδρασης, εκτός αν υπάρχει τρόπος για συνεχή επαφή του στερεού καυσίμου και των διαθέσιμων σημείων αντίδρασης.



Σχήμα 3.18: Σχηματική απεικόνιση της τριεπιφάνειας που απαιτείται για μία κυψέλη καυσίμου DCFC που χρησιμοποιεί στερεό ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου και σωματιδιακό άνθρακα ως καύσιμο.

Τα σωματίδια του άνθρακα που δε βρίσκονται σε απευθείας επαφή με τον ηλεκτρολύτη, μπορούν να αεριοποιηθούν πρώτα μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard (3.16) ακολουθούμενη από την οξείδωση του CO με την ακόλουθη αλληλουχία αντιδράσεων:



Αυτή η αλληλουχία αντιδράσεων θα απαιτούσε αρχικά την παρουσία CO₂ που παράγεται ηλεκτροχημικά μέσω της αντίδρασης (3.18), εφόσον δε χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο. Ο ρυθμός σχηματισμού του μονοξειδίου του άνθρακα και της ακόλουθής του αντίδρασης μέσα στην άνοδο, θα επηρεάζεται από τη θερμοκρασία καθώς η αντίστροφη αντίδραση Boudouard είναι πιθανό να συμβεί αυθόρμητα για τους περισσότερους τύπους άνθρακα, σε θερμοκρασίες πάνω από τους 700°C [70].

Αν το CO₂ που σχηματίζεται από την αντίδραση (3.18) απομακρυνθεί μέσω συνεχούς απομάκρυνσής του με τη βοήθεια ροής ενός αδρανούς αερίου όπως είναι το ήλιο ή το αργό, είναι πιθανό ότι κάποια ποσότητα οξυγόνου θα απελευθερωθεί στην διεπιφάνεια ανόδου/ηλεκτρολύτη λόγω της διαφοράς της μερικής πίεσης του οξυγόνου κατά μήκος

της κυψέλης καυσίμου, η οποία έπειτα θα αντιδράσει με τον καύσιμο άνθρακα μέσω της ακόλουθης αλληλουχίας αντιδράσεων:



Η αλληλουχία των αντιδράσεων, που περιγράφεται από τις αντιδράσεις (3.19) και (3.20) είναι πιθανό να λάβει χώρα σε κάποιο βαθμό, ωστόσο είναι απίθανο να κατορθώσει να παράγει σημαντική ισχύ. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η κινητική της συνολικής αντίδρασης επανασηματισμού του οξυγόνου είναι αργή σε σύγκριση με άλλες αντιδράσεις (όπως η οξείδωση του CO ή του υδρογόνου).

Συνολικά η οξείδωση του καυσίμου στερεού άνθρακα είναι πιθανό να περιλαμβάνει ένα συνδυασμό μηχανισμών που περιγράφονται παραπάνω με έναν αριθμό διαφορετικών πιθανών αντιδράσεων. Όπως και σε άλλα συστήματα κυψελών καυσίμου, η οξείδωση του καυσίμου περιλαμβάνει πολλαπλά βήματα αντιδράσεων με συνεισφορές από διεργασίες επιφανειακής διάχυσης, διάχυσης στην κύρια μάζα, προσρόφησης, εκρόφησης και μεταφοράς φορτίου. Ο σχηματισμός και η οξείδωση του CO στην άνοδο είναι πιθανό να είναι ο μηχανισμός που ευνοείται στα περισσότερα συστήματα (αντιδράσεις (3.16) και (3.17)). Αυτό οφείλεται στη σχετική ευκολία (σε σύγκριση με τον στερεό άνθρακα) με την οποία το CO₂ και το CO μπορούν να μετακινούνται μεταξύ των ενεργών θέσεων μέσα στην άνοδο και στο καύσιμο. Το υψηλότερο δυναμικό και η ταχύτερη κινητική της αντίδρασης οξείδωσης του CO είναι επίσης πιθανό να ευνοούν το μηχανισμό αυτό παρά τον σχηματισμό μοριακού οξυγόνου και τις ακόλουθες αντιδράσεις του καυσίμου (αντίδραση (3.17) έναντι της (3.19)). Ωστόσο σε συστήματα όπου ο σχηματισμός του CO μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard εμποδίζεται μέσω της λειτουργίας σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τους 700°C, ή μέσω της έκπλυσης του θαλάμου ανόδου με αδρανές αέριο, το ποιος μηχανισμός αντίδρασης θα επικρατήσει εξαρτάται από το πόσο κοντά βρίσκεται ο στερεός άνθρακας με τις δραστικές θέσεις μέσα στην άνοδο. Συνολικά, οι κυψέλες καυσίμου DCFCs που λειτουργούν με άμεση τροφοδοσία άνθρακα μέσα στο θάλαμο της ανόδου και οι οποίες έχουν αξιολογηθεί από διάφορους ερευνητές,

μπορούν να υποδιαιρεθούν περαιτέρω στις ακόλουθες τέσσερις κατηγορίες, ανεξάρτητα από την πρακτική τους σημασία ή την εμπορική τους βιωσιμότητα:

1. Εναποτιθέμενα συστήματα ατμών – οι καύσιμοι υδρογονάνθρακες διασπώνται μέσα στο θάλαμο της ανόδου με άμεση εναπόθεση άνθρακα σε μια μεγάλη επιφάνεια μέσα στο ανοδικό ηλεκτρόδιο.
2. Αναλώσιμες άνοδοι που συμπιέζονται στον ηλεκτρολύτη - ο άνθρακας πιέζεται απευθείας στον ηλεκτρολύτη.
3. Ο άνθρακας τοποθετείται στο θάλαμο της ανόδου αλλά όχι απαραίτητα σε άμεση συνεχή επαφή με την άνοδο ή τον ηλεκτρολύτη και περιλαμβάνει συστήματα με ρευστοαιωρούμενες ή σταθερές κλίνες και συστήματα όπου το καύσιμο μπορεί απλά να βρίσκεται μέσα στο θάλαμο της ανόδου είτε σε απευθείας επαφή ή σε μικρή απόσταση από τη άνοδο.
4. Χρήση εξωτερικής μονάδας αεριοποίησης – ο άνθρακας αεριοποιείται εξωτερικά της συστοιχίας της κυψέλης καυσίμου.

Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, ο επικρατέστερος μηχανισμός αντίδρασης επηρεάζεται σημαντικά από το σχηματισμό ή την έλλειψη CO. Κατά συνέπεια, οι επιτεύξιμες πυκνότητες ισχύος μπορούν να επηρεαστούν σημαντικά από τη χρήση φέροντος αερίου ή τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου.

3.6.1.2 Καύσιμα σε τηγμένα μέταλλα

Στις πρώτες κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, σε πολλές περιπτώσεις είχαν χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδια τηγμένα μέταλλα [46, 71]. Αυτά τα μέταλλα μπορεί να είναι αδρανή (όπως ο άργυρος), τα οποία μεταφέρουν τα αγώγιμα ιοντικά είδη προς και από τον ηλεκτρολύτη προς το διάλυμα ή ενεργά (όπως ο κασσίτερος ή ο σίδηρος), τα οποία οξειδώνονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και κατόπιν ανάγονται από το καύσιμο. Το τελευταίο σύστημα ήταν αυτό που τράβηξε το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας που ασχολείται με τις κυψέλες καυσίμου DCFCs, καθώς προσφέρει τη δυνατότητα της γρήγορης μεταφοράς του οξυγόνου από τον ηλεκτρολύτη σε ένα καύσιμο στερεού άνθρακα. Ένα από τα αρχικά συστήματα αυτού του τύπου, προτάθηκε από τους Yentekakis et al., οι οποίοι πραγματοποίησαν μία θεωρητική μελέτη διερευνώντας τη δυνατότητα ενός υβριδικού συστήματος που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί είτε ως αεριοποιητής λιθάνθρακα είτε ως κυψέλη καυσίμου DCFC με

άνοδο τηγμένου μετάλλου [72]. Στην εργασία τους ανέλυσαν τη διεργασία σε μόνιμη κατάσταση για την περίπτωση κυψέλης καυσίμου DCFC με στερεό ηλεκτρολύτη βασισμένο σε ζirkονία, σίδηρο ως την υγρή άνοδο και άνθρακα ως καύσιμο. Προτάθηκε η τροφοδοσία του οξυγόνου να πραγματοποιείται είτε στην πλευρά της καθόδου του ηλεκτρολύτη (όπως συμβαίνει στις συμβατικές κυψέλες καυσίμου) ή στην πλευρά της ανόδου για την απευθείας οξείδωση του άνθρακα προς σχηματισμό CO, συνδυάζοντας έτσι τα πλεονεκτήματα της αεριοποίησης του άνθρακα με μία κυψέλη καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών. Δεν αναφέρθηκαν πειράματα στην πράξη, αλλά όπως ήταν αναμενόμενο η θεωρητική ανάλυση κατέδειξε την αύξηση στην πυκνότητα ισχύος και στην αναπτυσσόμενη πυκνότητα ρεύματος με αύξηση της θερμοκρασίας. Πιο πρόσφατα η CellTech Power κατέθεσε διπλώματα ευρεσιτεχνίας που περιλαμβάνουν τον κασσίτερο και πολλά άλλα μέταλλα [73, 74] για χρήση τους ως τηγμένη άνοδος. Η Clean Coal Energy έχει επίσης καταθέσει διπλώματα ευρεσιτεχνίας βασισμένα σε λουτρά τηγμένων μετάλλων (άργυρος, βισμούθιο) που περιέχουν άνθρακα ως άνοδο [75].

3.6.1.3 Καύσιμα σε τηγμένα ανθρακικά άλατα

Η τεχνολογία αυτή συνδυάζει μία κυψέλη καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) με μία κυψέλη καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC), και είναι μία από τις πιο πρόσφατες ιδέες που βρίσκεται υπό ανάπτυξη. Παρόλο που υπάρχουν κάποιες διαφορές στο σχεδιασμό που προτείνεται από τους διάφορους ερευνητές [32, 65, 76, 77], ουσιαστικά αυτός ο τύπος συστήματος αποτελείται από μία κυψέλη καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, στην οποία στον θάλαμο της ανόδου έχει τοποθετηθεί το εύτηκτο μίγμα ανθρακικών αλάτων και το καύσιμο του άνθρακα. Οι Balachon et al. στο διεθνές ερευνητικό ινστιτούτο του Stanford (SRI International) τον Μάιο του 2005 κατέθεσαν δύο διπλώματα ευρεσιτεχνίας (US και PCT) για τη συγκεκριμένη τεχνολογία [76]. Στο σχήμα 3.19 απεικονίζεται η βασική αρχή λειτουργίας της προτεινόμενης τεχνολογίας.

Ο αναμενόμενος μηχανισμός της οξείδωσης του άνθρακα σε αυτή τη διάταξη προτάθηκε από τους Jain et al. και περιγράφεται παρακάτω [78]. Ο άνθρακας μέσα στο τήγμα των ανθρακικών αλάτων, δεν οξειδώνεται μόνο ηλεκτροχημικά προς CO και CO₂ στη διεπιφάνεια, αλλά επίσης αντιδρά ηλεκτροχημικά με τα ανθρακικά ιόντα (CO₃²⁻) ως εξής:

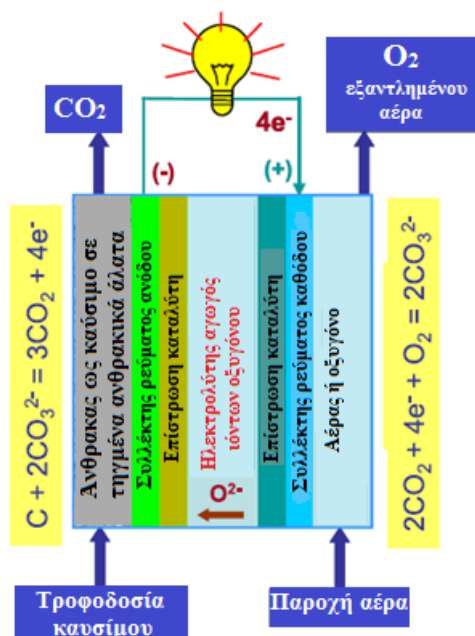


Οι αντιδράσεις αυτές ακολουθούνται από την αναγέννηση των ανθρακικών ιόντων στη διεπιφάνεια του ηλεκτρολύτη με βάση την ακόλουθη αντίδραση, έτσι ώστε να διατηρηθούν ηλεκτρικά ουδέτερα τα τηγμένα ανθρακικά άλατα:



Όπως και σε άλλα συστήματα, ο άνθρακας μπορεί επίσης να μετατραπεί με χημικό τρόπο σε CO μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard και να οξειδωθεί ηλεκτροχημικά στη διεπιφάνεια ανόδου/ηλεκτρολύτη για να σχηματίσει CO₂.

Αυτό το σύστημα κυψέλης καυσίμου δεν απαιτεί την ανακυκλοφορία του CO₂ (όπως στην περίπτωση των MCFCs) και προστατεύει την κάθοδο από τα τηγμένα ανθρακικά άλατα, επιτρέποντας τη χρήση προηγμένων συνθέσεων καθόδου που έχουν ήδη αναπτυχθεί για SOFCs [32, 65, 78, 79]. Επίσης αποφεύγει τον κατακλυσμό της καθόδου και ζητήματα διάβρωσης που σχετίζονται με τις κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων άμεσης τροφοδοσίας με άνθρακα.



Σχήμα 3.19: Σχηματική απεικόνιση της βασικής αρχής λειτουργίας μίας κυψέλης καυσίμου DCFC που βασίζεται σε καύσιμο άνθρακα αναμειγμένο με τηγμένο ανθρακικό άλας στην πλευρά της ανόδου και στερεό ηλεκτρολύτη αγωγό ιόντων οξυγόνου [1].

Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1] S. Giddey, S.P.S. Badwal, A. Kulkarni, C. Munnings, A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology, *Progress in Energy and Combustion Science*, 38 (2012), 360-399.
- [2] Κ. Κ. Καλημέρη, Χρήση στερεών ηλεκτρολυτών για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης αντιδράσεων βιομηχανικού ενδιαφέροντος, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Κοζάνη, 2007.
- [3] G. E. Marnellos, C. Athanasiou, S. S. Makridis, E. S. Kikkinides, Integration of Hydrogen Energy Technologies in Autonomous Power Systems, *Hydrogen-based Autonomous Power Systems*, Power Systems 2008, pp 23-81.
- [4] <http://technology.catalysis.gr/ChemicalTechnology/FuelCellsDes.htm>.
- [5] Park S, Craciun R, Vohs JM, Gorte RJ. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell - methane oxidation. *Journal of the Electrochemical Society* 1999;146:3603-5.
- [6] U.S Department of Energy, (2002). Fuel Cell Handbook (Sixth Edition). EG&G Technical Services, Inc. Science Application International Corporation. DOE/NETL- 2002/1179.
- [7] J.M. Andújar, F. Segura ‘Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries’ *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2009, v.13, p. 2309.
- [8] Gouérec P, Poletto L, Denizot J, Sanchez–Cortezon E, Miners J, (2004). The evolution of the performance of alkaline fuel cells with circulating electrolyte. *Journal of Power Sources*, 129: 193–204.
- [9] Staffell I, Green R, Kendall K, (2007). Cost targets for domestic fuel cell CHP. *Journal of Power Sources*, doi:10.1016/j.jpowsour.2007.11.068.
- [10] Kordesch K, Hacker V, Gsellmann J, Cifrain M, Faleschini G, Enzinger P, et al. Alkaline fuel cells applications. *Journal of Power Sources* 2000;86:162-5.

- [11] Badwal SPS, Foger K, Murray MJ. Fuel cells: clean alternative energy technology of 21st century. Gippsland Basin Symposium, "Energy economics and environment". AusIMM Publications; 1992. pp. 269-78.
- [12] Bidault F, Brett DJL, Middleton PH, Brandon NP. Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources* 2009;187:39-48.
- [13] Privette R, English N, Wang H, Wong D, Eick S, Haris W, et al. 5Kw Alkaline fuel cells target commercialization, <http://docplayer.net/19933806-5-kw-alkaline-fuel-cells-target-commercialization.html>.
- [14] The fuel cell today industry review 2011, www.fuelcelltoday.com; 2011.
- [15] AFC Energy plc, <http://www.afcenergy.com>;2011.
- [16] Staffell I, (2007a). Review of Alkaline Fuel Cell performance. Available from: <http://www.form-eng.bham.ac.uk/fuelcells/staffell.htm>.
- [17] Larminie J, Dicks A, (2003). Fuel cell systems explained 2nd edn. John Wiley & Sons Ltd. West Sussex, UK.
- [18] Wilkinson D, Steck A, (1997). General progress in the research of solid polymer fuel cell technology at Ballard. Second international symposium on new materials for fuel cell and modern battery systems, Montreal, Quebec, Canada.
- [19] Ralph T, (1997). Proton exchange membrane fuel cells: Progress in cost reduction of the key components. *Platinum Metals Review*, 41: 102–113.
- [20] S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari 'Comparative study of different fuel cell technologies' *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, v.16, p.981.
- [21] A. F. Ghenciu 'Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems' *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2002, v.6, p.389.
- [22] Chunshan Song 'Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century' *Catalysis Today* 2002, v.77, p.17.

- [23] Carrette L, Friedrich KA, Stimming U. Fuel cells – fundamentals and applications. *Fuel Cells* 2001;1:5-39
- [24] Wang Y, Chen KS, Mishler J, Cho SC, Adroher XC. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications and needs on fundamental research. *Applied Energy* 2011;88:981-1007.
- [25] Knights S, Colbow K, St-Pierre J, Wilkinson D, (2004). Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC. *Journal of Power Sources*, 127: 127–134.
- [26] <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/pem/pemmain.htm>
- [27] Giddey S, Badwal SPS, Ciacchi FT, Fini D, Sexton BA, Glenn F, et al. Investigations on fabrication and lifetime performance of self-air breathing direct hydrogen micro fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35:2506-16.
- [28] Giddey S, Badwal SPS, Ciacchi FT. Investigation of durability issues in polymer electrolyte membrane (PEM) electrolytic cells. *Fuel Cells Durability & Performance: Stationary-Automotive-Portable*. 3rd ed: ISBN 1-59430-133-6; 2008. Chapter 13: pp. 187-92.
- [29] Sammes N, Bove R, Stahl K. Phosphoric acid fuel cells: fundamentals and applications. *Current opinion in solid state and materials science* 2004;8:372-8.
- [30] Ghouse M, Abaoud H, Al-Boeiz A, (2000). Operational experience of a 1 kW PAFC stack. *Applied Energy* 65: 303–314.
- [31] Yang J, Park Y, Seo S, Lee H, Noh J, (2002). Development of a 50 kW PAFC power generation system. *Journal of Power Sources*. 106: 68–75.
- [32] Pointon K, Lakeman B, Irvine J, Bradley J, Jain S. The development of a carbon-air semi fuel cell. *Journal of Power Sources* 2006;162:750-6.
- [33] <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/phos/pafcmmain.htm>.
- [34] Miyake Y, Akiyama Y, Hamada A, Itoh Y, Oda K, Sumi S, et al. Status of fuel cells R and D activities at Sanyo. *Journal of Power Sources* 1996; 61:155-60.

- [35] Hojo N, Okuda M, Nakamura M. Phosphoric acid fuel cells in Japan. *Journal of Power Sources*, 61, 73-77.
- [36] Huijsmans JPP, Kraaij GJ, Makkus RC, Rietveld G, Sitters EF, Reijers HTJ. An analysis of endurance issues for MCFC. *Journal of Power Sources* 2000; 86:117-21.
- [37] Biedenkopf P, Bischoff MM, Wochner T. Corrosion phenomena of alloys and electrode materials in molten carbonate fuel cells. *Materials and Corrosion* 2000; 51:287-302.
- [38] Fuel cell energy, <http://www.fuelcellenergy.com/>; 2011.
- [39] <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/mc/mcfcmain.htm>.
- [40] Singhal SC, Kendall K. *High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*. Elsevier; 2003.
- [41] Badwal SPS, Foger K. Solid oxide electrolyte fuel cell review. *Ceramics International* 1996; 22:257-65.
- [42] Badwal SPS, Foger K. Materials for solid oxide fuel cells. *Materials Forum* 1997; 21:183-220.
- [43] Badwal SPS. Fuel cells: an environmentally friendly power generation technology for the next century. In: Chowdari BVR, Lal K, Agnihotry SA, Khare N, Sekhon SS, Srivastava PC, et al., editors. *Solid state ionics: science and technology*. Singapore: World Scientific; 1998. p. 567-78.
- [44] <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/so/sofcmain.htm>.
- [45] Weber A, Ivers-Tiffée E. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. *Journal of Power Sources* 2004; 127:273-83.
- [46] Liebhafsky HA, Cairns EV. *Fuel cells and fuel batteries*. Chapter 2 - "An eclectic history of the fuel cells". New York: Wiley; 1968.

- [47] Singhal SC. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile and military applications. *Solid State Ionics* 2002; 152-153:405-10.
- [48] Veyo SE. LECEC 96-Proceedings of the 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference. The Westinghouse solid oxide fuel cell program – a status report, vols. 1-4; 1996. 1138-1143.
- [49] Fuel cells. Global database of installed fuel cells, <http://www.fuelcells.org/db/index.php>; 2000. 2011.
- [50] Homel M, Gur TM, Koh JH, Virkar AV. Carbon monoxide-fueled solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources* 2010;195:6367-72.
- [51] Gür TM, Homel M, Virkar AV. High performance solid oxide fuel cell operating on dry gasified coal. *Journal of Power Sources* 2010;195:1085-90.
- [52] Chen Q, Weng Y, Zhu X, Weng S. Design and partial load performance of a hybrid system based on a molten carbonate fuel cell and a gas turbine. *Fuel Cells* 2006;6:460-5.
- [53] Faghri A, Guo Z. Challenges and opportunities of thermal management issues related to fuel cell technology and modeling. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2005;48:3891-920.
- [54] Inui Y, Ito N, Nakajima T, Urata A. Fundamental study on variable load operation of planar solid oxide fuel cell. *Electrical Engineering in Japan* 2006; 156:15-24.
- [55] Mueller F, Jabbari F, Gaynor R, Brouwer J. Novel solid oxide fuel cell system controller for rapid load following. *Journal of Power Sources* 2007;172: 308-23.
- [56] Giddey S, Ciacchi F, Badwal S. Fuel quality and operational issues for polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells. *Ionics* 2005;11:1-10.
- [57] Denis MC, Gouérec P, Guay D, Dodelet JP, Lalande G, Schulz R. Improvement of the high energy ball-milling preparation procedure of CO tolerant Pt and Ru containing catalysts for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry* 2000;30:1243-53.

- [58] Escudero MJ, Hontañón E, Schwartz S, Boutonnet M, Daza L. Development and performance characterisation of new electrocatalysts for PEMFC. *Journal of Power Sources* 2002;106:206-14.
- [59] <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php> (University of Cambridge).
- [60] Jacques WW. Method of converting potential energy of carbon into electrical energy. U. S. patent office. patent no. 555, 511, 1896.
- [61] Howard HC. Chemistry of coal utilization / prepared by the committee on chemical utilisation of coal. chapter 35. In: direct generation of electricity from coal and gas (fuel cells), vol. 2. New York: Wiley; 1945. Lowry HH.
- [62] Lee AC, Mitchell RE, Gür TM. Thermodynamic analysis of gasification-driven direct carbon fuel cells. *Journal of Power Sources* 2009;194:774-85.
- [63] Cooper JF. Direct conversion of coal derived carbon in fuel cells. In: Basu S, editor. Recent trends in fuel cell science and technology. New York: Springer; 2007. p. 248-66.
- [64] Gür TM. Mechanistic modes for solid carbon conversion in high temperature fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* 2010;157:B751-9.
- [65] Nabae Y, Pointon KD, Irvine JTS. Electrochemical oxidation of solid carbon in hybrid DCFC with solid oxide and molten carbonate binary electrolyte. *Energy and Environmental Science* 2008;1:148-55.
- [66] Patton E, Zecevic S. EPRI report: assessment of direct carbon fuel cells. Palo Alto: EPRI; 2005. CA 1011496.
- [67] Cooper JF, Selman R. Electrochemical oxidation of carbon for electric power generation: a review. *ECS Transactions* 2009;19:15-25.
- [68] Vielstich W, Ives DJG. Fuel cells: modern processes for the electrochemical production of energy. Wiley - Interscience; 1965.

- [69] Hasegawa S, Ihara M. Reaction mechanism of solid carbon fuel in rechargeable direct carbon SOFCs with methane for charging. *Journal of the Electrochemical Society* 2008;155:B58-63.
- [70] Kinoshita K. *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*. John Wiley & Sons, Inc; 1988.
- [71] Lowry HH. *Chemistry of coal utilization/prepared by the committee on chemical utilisation of coal, vol. 2*. New York: Wiley; 1945.
- [72] Yentekakis IV, Debenedetti PG, Costa B. A novel fused metal anode solid electrolyte fuel-cell for direct coal-gasification - a steady-state model. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1989;28:1414-24.
- [73] Tao T, Rackey S, Blake A, Bai W. Electrochemical systems and methods for control thereof. U. S. patent office, patent no 7, 229, 710. 2007.
- [74] Tao T. Carbon-oxygen fuel cell. U. S. patent office, patent application no US2002/0015877 A1. 2002.
- [75] Gür TM. Direct carbon fuel cell with molten anode, U. S. patent office, patent application no US2006/0234098. 2006.
- [76] Lipilin AS, Balachov II, Dubois LH, Sanjurjo A, McKubre MC, Crouch-Baker S, et al. Liquid anode electrochemical cell, U. S. patent office, patent application no. US2007/0269688 A1. 2007.
- [77] Balachov II, Hornbostel MD, Lipilin AS. Direct coal fuel cells (DCFC): clean electricity from coal and carbon based fuels; 2005. The Carbon Fuel Cell Seminar, Palm Springs, CA.
- [78] Jain SL, Nabae Y, Lakeman BJ, Pointon KD, Irvine JTS. Solid state electrochemistry of direct carbon/air fuel cells. *Solid State Ionics* 2008;179:1417-21.
- [79] Jain SL, Lakeman B, Pointon KD, Irvine JTS. Carbon-air fuel cell development to satisfy our energy demands. *Ionics* 2007;13:413-6.

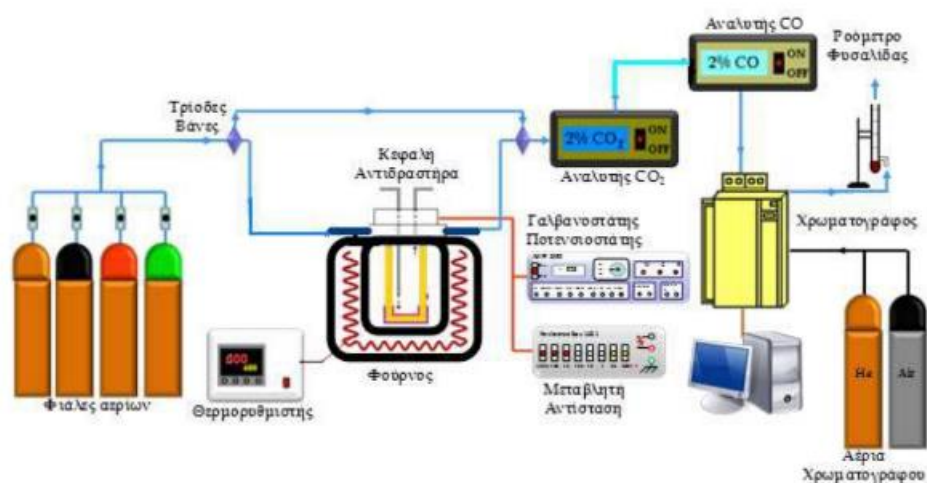
Κεφάλαιο 4: Πειραματικό μέρος

Η παρούσα μελέτη έχει στόχο την αξιολόγηση διαφόρων τύπων βιοξυλάνθρακα στην απόδοση των DCFC. Μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας καθώς και η επίδραση του αερίου τροφοδοσίας. Σε αυτό το κεφάλαιο, περιγράφεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, η μέθοδος παρασκευής και εναπόθεσης του καταλύτη καθώς επίσης και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των διαφόρων τύπων βιοξυλάνθρακα. Τέλος παρουσιάζονται οι αρχές λειτουργίας των αναλυτικών οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν.

4.1 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων απεικονίζεται στο Σχήμα 4.1 και αποτελείται από:

- Το σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων.
- Τον αντιδραστήρα διπλού θαλάμου YSZ/κυψέλη καυσίμου.
- Το σύστημα θέρμανσης-ψύξης του αντιδραστήρα.
- Το σύστημα ανάλυσης αντιδρώντων και προϊόντων.
- Το σύστημα ηλεκτρικών μετρήσεων.



Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης.

4.1.1 Σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων

Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι CO₂, και H₂ και προέρχονται από την Air Liquide Hellas. Ήταν καθαρότητας 99.99%, κατάλληλα για αέρια χρωματογραφία.

Το σύστημα ρύθμισης των αντιδρώντων περιλαμβάνει επίσης τα ροόμετρα ανάμιξης – που φαίνονται στο Σχήμα 4.2- τα οποία χρησιμοποιούνται ώστε να εξασφαλιστεί η επιθυμητή ροή των αντιδρώντων αερίων καθώς και τις τρίοδες βάνες, που χρησιμοποιούνται τόσο για την παράκαμψη του αντιδραστήρα, όσο και για τον προσδιορισμό της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων O²⁻ (YSZ).

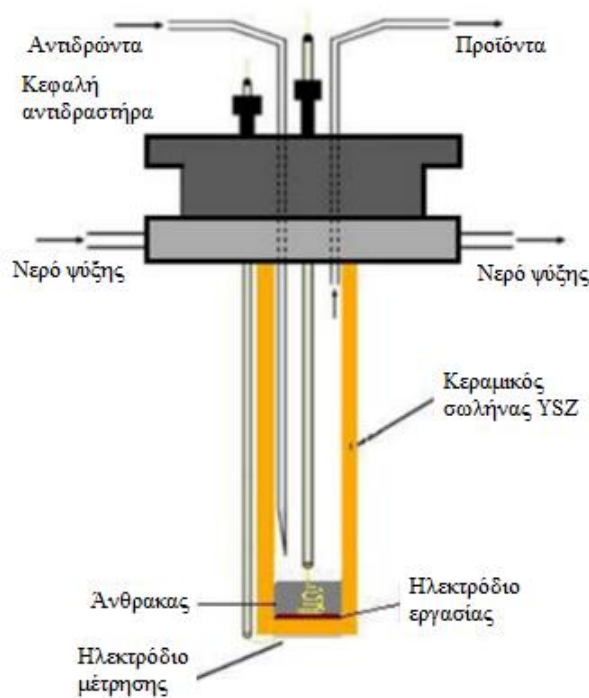


Σχήμα 4.2: Ροόμετρα μάζας (TylanFM 360).

4.1.2 Αντιδραστήρας μεμβράνης YSZ/κυψέλη καυσίμου

Τα πειράματα των κυψελών πραγματοποιήθηκαν σε ένα σωληνοειδή αντιδραστήρα κυψέλης (Σχήμα 4.3) αποτελούμενο από 8% mol ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (YSZ) (15 cm μήκος, 16 mm εσωτερική διάμετρο, 1.2 mm πάχος), κλειστό στο κάτω μέρος και τοποθετημένο σε σωληνοειδή φούρνο. Το ανοικτό άκρο του σωλήνα στο οποίο περιτυλίγεται σφικτά ταινία Teflon (3-4 στρώματα), προσαρμόζεται πάνω σε O-ring από Teflon, το οποίο βρίσκεται σε κοιλότητα κατάλληλα κατασκευασμένης κεφαλής από ανοξείδωτο χάλυβα. Επίσης, στην κεφαλή είναι προσαρμοσμένος ένας

μανδύας από ανοξείδωτο χάλυβα στον οποίο υπάρχει συνεχής ροή νερού που λειτουργεί ως ψυκτικό, με σκοπό τη διατήρηση της θερμοκρασίας, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100°C, ώστε να μην αλλοιωθούν τα O-rings και απολεσθεί η επιθυμητή στεγανοποίηση. Η είσοδος των αντιδρώντων και η έξοδος των προϊόντων γίνεται διαμέσου ειδικών διόδων που είναι τοποθετημένοι στην κεφαλή, από σωλήνα (1/8") ανοξείδωτου χάλυβα. Στο άκρο της διόδου εισόδου των αντιδρώντων είναι προσαρμοσμένος ένας σωλήνας με τριχοειδή στένωση στο κάτω άκρο του (περίπου 1 cm από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη). Έτσι τα αντιδρώντα οδηγούνται μέσω της διόδου εισόδου στο σωλήνα, όπου επιταχύνονται δημιουργώντας έντονη τύρβη (πρόσκρουση υπό μορφή jet). Με αυτόν τον τρόπο, τα αντιδρώντα αναμειγνύονται συνεχώς και καθίσταται δυνατό, ο αντιδραστήρας να προσομοιαστεί με αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας πλήρους ανάμειξης (CSTR).



Σχήμα 4.3: Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας μεμβράνης αγωγού ιόντων οξυγόνου.

Η κεφαλή από ανοξείδωτο χάλυβα έφερε άνοιγμα με ειδική διάταξη στεγανοποίησης υψηλής πίεσης (ultrator fitting) από το οποίο διερχόταν σωλήνας χαλαζία εξωτερικής διαμέτρου 1/8". Ο σωλήνας αυτός περιέβαλε σύρμα χρυσού και εκτεινόταν μέχρι περίπου 1 cm από τον πυθμένα του σωλήνα της YSZ. Το σύρμα χρυσού κατέληγε σε

ειδική σπειροειδή διαμόρφωση ώστε να εξασφαλίζεται η επαφή του με το πορώδες στρώμα του ηλεκτροδίου εργασίας (άνοδος), που αποτελούταν από Co/CeO_2 . Η σύνθεση του ηλεκτροδίου μέτρησης (κάθοδος) από Ag, με το σύστημα ηλεκτρικών μετρήσεων επιτυγχανόταν με σύρματα χρυσού προσαρμοσμένα στη βάση του σωλήνα από YSZ.

4.1.3 Σύστημα θέρμανσης

Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα μεμβράνης YSZ (κυψέλη καυσίμου) χρησιμοποιείται θερμορυθμιστής (Σχήμα 4.4) συνδεδεμένος με θερμοστοιχείο που μέσω ενός μετασχηματιστή τάσης ρυθμίζει τη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα που βρίσκεται στο εσωτερικό του φούρνου (Σχήμα 4.5). Το θερμοστοιχείο μετρά συνεχώς τη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα μεμβράνης YSZ και την οποία ένδειξη εμφανίζει στην οθόνη του θερμορυθμιστή. Έτσι, ανάλογα με την επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης ρυθμίζεται ο θερμορυθμιστής και καθορίζεται η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται στα άκρα της αντίστασης του φούρνου. Η όλη διάταξη τοποθετήθηκε σε χώρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας (φούρνο) που ήταν μονωμένος, έτσι ώστε η θερμοκρασία του αντιδραστήρα να ελέγχεται με ακρίβεια 1°C .



Σχήμα 4.4: Θερμορυθμιστής



Σχήμα 4.5: Φούρνος που στο εσωτερικό του τοποθετείται ο αντιδραστήρας.

4.1.4 Αναλυτικές και ηλεκτροχημικές συσκευές

Η ανάλυση των αερίων μιγμάτων (αντιδρώντων και προϊόντων) πραγματοποιήθηκε με on-line χρήση αερίου χρωματογράφου SHIMADZU GC-14B (Σχήμα 4.6) καθώς και δύο αναλυτών αερίων (CO , CO_2). Ο αέριος χρωματογράφος ήταν συνδεδεμένος με ένα ροόμετρο φυσαλίδας (Σχήμα 4.7) μέσω του οποίου ελεγχόταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα, εάν η ογκομετρική παροχή τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων ήταν σταθερή.



Σχήμα 4.6: Χρωματογράφος SHIMADZU GC-14B.



Σχήμα 4.7: Ροόμετρο φυσαλίδας.

Για την εφαρμογή της τεχνικής της ηλεκτροχημικής άντλησης O_2 -όπως και για τις μετρήσεις των χαρακτηριστικών της κυψέλης καυσίμου, χρησιμοποιήθηκε ένας γαλβανοστάτης-ποτενσιοστάτης (VersaSTAT 4) (Σχήμα 4.8), μια μεταβλητή αντίσταση (Resistance Box 1065) (Σχήμα 4.9) καθώς και δύο πολύμετρα (Σχήμα 4.10) για την επιβολή σταθερών δυναμικών αλλά και τη μέτρηση του αναπτυσσόμενου ρεύματος και της πυκνότητας ισχύος, στην κυψέλη καυσίμου.



Σχήμα 4.8: Γαλβανοστάτης-ποτενσιοστάτης (VersaSTAT 4).



Σχήμα 4.9: Κιβώτιο αντιστάσεων (TimeElectronics 1065).

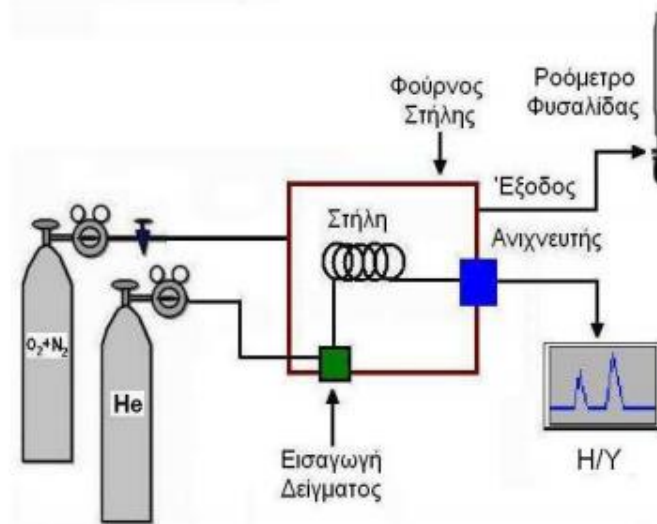


Σχήμα 4.10: Ψηφιακό πολύμετρο (UNI-T UT 55).

4.1.4.1 Αέρια χρωματογραφία

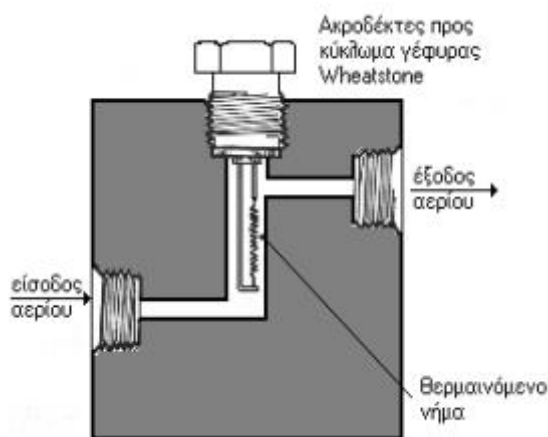
Η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας είναι σχετικά απλή, εάν συγκριθεί με ανάλογες τεχνικές χημικής ανάλυσης και με τις μεγάλες δυνατότητες εφαρμογής που έχει. Τα βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας φαίνονται στο Σχήμα 4.11. Το φέρον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στη συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, που ρυθμίζουν το ρυθμό της ροής. Το δείγμα εισάγεται σ' ένα θερμαινόμενο θάλαμο που όπου και βρίσκεται η αρχή της στήλης. Το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται και έπειτα το ένα μετά το άλλο διέρχονται από τον ανιχνευτή, ο οποίος στέλνει ένα σήμα στον καταγραφέα για κάθε ένωση που ανιχνεύει. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής, του δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο, παρόλο που τα δύο τελευταία, μπορούν να θερμανθούν ξεχωριστά. Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από δύο τμήματα. Πρώτον, από το φέρον αέριο και το κύριο μέρος του χρωματογράφου, όπου γίνεται ο διαχωρισμός και δεύτερον, από το σύστημα ανίχνευσης, καταγραφής και αποτίμησης του σήματος.

Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε αέριο σε υπερκαθαρή κατάσταση, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί στον ανιχνευτή από τα διάφορα συστατικά του μίγματος. Επίσης, πρέπει να είναι αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις. Το κύριο μέρος του χρωματογράφου είναι η στήλη. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται στη χρωματογραφία είναι συνήθως γυάλινες ή χαλύβδινες. Το σχήμα τους έχει τη μορφή έλικας και η διάμετρός τους είναι πάρα πολύ μικρή. Η ταχύτητα και η ικανότητα διαχωρισμού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Για το συγκεκριμένο λόγο, η στήλη βρίσκεται μέσα σ' ένα φούρνο ακριβείας ο οποίος δίνει αυστηρά επαναλήψιμες συνθήκες. Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου, περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης, ανιχνεύει τα διάφορα συστατικά και δίνει ηλεκτρικά σήματα.



Σχήμα 4.11: Βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας.

Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD) αποτελείται από ένα μεταλλικό πλαίσιο, το οποίο περιέχει στις τέσσερις πλευρές του, αντίστοιχα, τέσσερις αντιστάσεις (Σχήμα 4.12). Οι αντιστάσεις βρίσκονται μέσα σε κανάλια όπου περνά το φέρον αέριο. Τα κανάλια είναι διαμορφωμένα κατά ζεύγη και από το ένα ζεύγος περνά καθαρό φέρον αέριο, ενώ από το άλλο περνά φέρον αέριο μαζί με το δείγμα. Στα συγκεκριμένα κανάλια είναι δυνατόν να αντιστρέψουμε τη ροή, ανά πάσα στιγμή, καθώς είναι απολύτως αντιστρεπτά.



Σχήμα 4.12: Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας.

Οι τέσσερις αντιστάσεις είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους σε γέφυρα Wheatstone. Στην αρχή και μέχρι το δείγμα να φτάσει στον ανιχνευτή, περνάει μέσα από τα κανάλια καθαρό φέρον αέριο. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η θερμοκρασία και στις τέσσερις αντιστάσεις είναι η ίδια και συνεπώς υπάρχει ισορροπία στο κύκλωμα. Όταν το δείγμα αρχίσει να εκλύεται, θα προκληθεί μείωση της θερμικής αγωγιμότητας με αποτέλεσμα η θερμοκρασία της αντίστασης, όπου ρέει το ρεύμα, να αυξηθεί και να διαταραχθεί η ισορροπία της γέφυρας Wheatstone, παράγοντας κάποιο δυναμικό, το οποίο μπορεί στη συνέχεια να καταγραφεί και να μετρηθεί. Οι σύγχρονοι ανιχνευτές διαθέτουν πηγές ενέργειας, οι οποίες ρυθμίζουν αυτόματα τις θερμοκρασίες των αντιστάσεων αλλά και τις προστατεύουν από υπερθέρμανση.

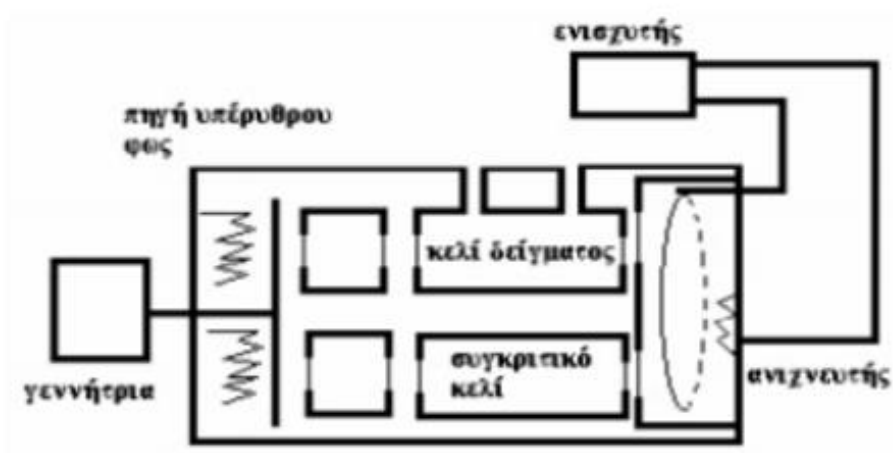
Οι στήλες χρωματογραφίας χρησιμεύουν στον ποιοτικό διαχωρισμό των συστατικών του εκάστοτε μίγματος. Η επιλογή της στήλης εξαρτάται από το δείγμα που πρόκειται να αναλυθεί. Οι στήλες αυτές είναι σωληνοειδείς αγωγοί που περιέχουν ένα υγρό ή ένα πορώδες ή ένα πολυμερές υλικό. Τα συγκεκριμένα υλικά έχουν την ικανότητα να διαχωρίζουν τους διαφορετικούς τύπους μορίων. Το φέρον αέριο (π.χ. He) ωθεί το αέριο μίγμα να περάσει μέσα από τις στήλες με πίεση. Εκεί, το υλικό πλήρωσης επιτρέπει στα μικρότερα μόρια να φτάσουν γρηγορότερα στον αναλυτή σε σύγκριση με τα μεγαλύτερα, καθώς συναντούν μικρότερη αντίσταση. Έτσι, με βάση το χρόνο που τα μόρια του κάθε συστατικού φτάνουν στον αναλυτή (χρόνος συγκράτησης – retention time), επιτυγχάνεται ένας ποιοτικός διαχωρισμός των επιμέρους συστατικών του μίγματος. Ο τύπος της στήλης που χρησιμοποιείται, εξαρτάται από το μέσο μοριακό μέγεθος των ειδών που πρόκειται να αναλυθούν καθώς και από τη χημική τους σύσταση. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση δύο ή ακόμα και περισσότερων στηλών σε σειρά.

Το σύστημα ανάλυσης περιελάμβανε έναν αέριο χρωματογράφο SHIMADZU GC-14B εξοπλισμένο με έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) καθώς και δύο χρωματογραφικές στήλες πλήρωσης, μία στήλη Porapak QS (10 ftx 1/8 in) και μία στήλη MolecularSieve 13X (10 ftx 1/8in). Ο ποσοτικός προσδιορισμός του ποσοστού των συστατικών γίνεται με βάση το συνολικό βάρος τους και σύμφωνα με το μέγεθος του ηλεκτρικού σήματος που προκύπτει έπειτα από αριθμητική ολοκλήρωση της κορυφής σχήματος Λ για το κάθε συστατικό. Η βαθμονόμηση που απαιτείται, γίνεται με τη χρήση ενός δοκιμαστικού αερίου ή ενός πρότυπου μίγματος που περιέχει τα προς

ανάλυση αέρια σε γνωστή αναλογία. Ο διαχωρισμός του CO₂ λάμβανε χώρα στη στήλη χρωματογραφίας Porapak QS ενώ το αέριο CO διαχωριζόταν στη χρωματογραφική στήλη Molecular Sieve 13X. Οι δύο αυτές στήλες ήταν συνδεδεμένες σε σειρά με ισάριθμες πνευματικές βαλβίδες αυτόματης δειγματοληψίας και βρίσκονταν τοποθετημένες σε θάλαμο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας [1].

4.1.4.2 Ανάλυση CO, CO₂

Ο αναλυτής ANARAD GAS ANALYSER χρησιμοποιεί τη μέθοδο NDIR (non-dispersive infrared absorption). Εξαιτίας της διπολικής τους ροπής, τα μόρια των αερίων αλληλεπιδρούν με την υπέρυθη ακτινοβολία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Για τα περισσότερα αέρια, το ποσό απορρόφησης της ακτινοβολίας στην υπέρυθη περιοχή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή υπολογισμό της συγκέντρωσης του αερίου, ακόμα και παρουσία άλλων αερίων. Όμως τα μονοατομικά αέρια, όπως το ήλιο, καθώς και τα αέρια των οποίων τα άτομα περιέχουν έναν τύπο ατόμων όπως το άζωτο, το υδρογόνο και το οξυγόνο, είναι σχεδόν πάντα διαφανή στην υπέρυθη περιοχή.



Σχήμα 4.13: Αναλυτής αερίων υπέρυθρης ακτινοβολίας.

4.2 Σύνθεση των υλικών

Στην παρούσα εργασία τρεις πρώτες ύλες υποβλήθηκαν σε βραδεία πυρόλυση για την παραγωγή βιοξυλάνθρακα. Αυτές οι πρώτες ύλες ήταν: α) κελύφη από φιστίκι Αιγίνης (*Pistacia vera* L.) (PIr), που ελήφθησαν από φιστικιές οι οποίες καλλιεργούνται στην Αίγινα, β) κελύφη από καρύδι pecan (*Carya illinoensis*) (PEr), που προήλθαν από

καλλιέργειες δέντρων πεκάν από την περιοχή των Χανίων καθώς και γ) πριονίδι (SDr), από ένα ξυλουργείο που βρίσκεται στο Ακρωτήρι Χανίων. Επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες πρώτες ύλες, δεδομένου ότι παράγονται σε μεγάλες ποσότητες στην Ελλάδα και σε πολλές άλλες χώρες παγκοσμίως καθώς και η αξιοποίησή τους θεωρείται επωφελής, τόσο από περιβαλλοντική όσο και από οικονομική αλλά και κοινωνική άποψη. Οι πρώτες ύλες αποξηράθηκαν σε φούρνο (ON-O₂, MEDLINE) για 24 ώρες πριν από την χρήση τους, με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας. Στη συνέχεια, η πυρόλυση έλαβε χώρα σε έναν τροποποιημένο εργαστηριακό κλίβανο N-8L SELECTA στους 350°C για 60 λεπτά. Ο ρυθμός θέρμανσης ήταν 10°C/min. Είχαμε παροχή αζώτου στο φούρνο για 60 λεπτά με ρυθμό 100 cm³/min ώστε να επιτευχθεί απομάκρυνση του αέρα. Οι τρεις βιοξυλάνθρακες που ελήφθησαν από τις προαναφερθείσες πρώτες ύλες -κελύφη από φυστίκι Αιγίνης, καρύδι pecan και πριονίδι- εφεξής συμβολίζονται ως PI, PE και SD αντίστοιχα.

4.2.1 Σύνθεση του καταλύτη

Η μέθοδος υγρού εμποτισμού χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του καταλύτη 20wt.% Co/CeO₂. Η πρόδρομη ουσία Ce(NO₃)₃·6H₂O (99% Sigma-Aldrich) αρχικά διαλύθηκε σε αποσταγμένο νερό και θερμάνθηκε στους 125°C, με ανάδευση, έως ότου εξατμιστεί το νερό. Το δείγμα που προέκυψε ξηράνθηκε στους 110°C για 16 ώρες και στη συνέχεια πυρώθηκε στους 600°C για 2 ώρες. Η κατάλληλη ποσότητα πρόδρομης ουσίας από Co(NO₃)₃·6H₂O (99% Sigma-Aldrich) διαλύθηκε σε αποσταγμένο νερό και στη συνέχεια εμποτίστηκε με τη βοήθεια πύρωσης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για αυτό το διάλυμα, ήταν ίδια με αυτή που περιγράφηκε και στην προετοιμασία της δημητριάς.

4.2.2 Προσθήκη ανθρακικών αλάτων στην τροφοδοσία του βιοξυλάνθρακα

Σε κάθε ένα από τα τρία δείγματα της πρώτης ύλης, αναμείχθηκε ένα ευτηκτικό μείγμα ανθρακικών αλάτων λιθίου και καλίου (62 mol% Li₂CO₃ – 38 mol% K₂CO₃, Sigma Aldrich). Για την προετοιμασία της πρώτης ύλης τα δείγματα του βιοξυλάνθρακα, αραιώθηκαν αρχικά σε 250 cm³ n-εξανίου. Το διάλυμα που προέκυψε υποβλήθηκε σε κατεργασία με υπερήχους για 15 λεπτά και στη συνέχεια προστέθηκαν τα ανθρακικά άλατα. Το διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε σε θερμαινόμενη πλάκα στους 70°C για 4 ώρες έως ότου να εξατμιστεί το n-εξάνιο.

4.3 Χαρακτηρισμός των υλικών

Τα δείγματα των καυσίμων που συμπεριελήφθησαν σε αυτήν τη μελέτη (PIr, PEr, SDr) χαρακτηρίστηκαν πλήρως με τους όρους πετρογραφικής και χημικής σύνθεσης, επιφάνειας και πορώδους (BET) κρυσταλλικής δομής (XRD), θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) και μορφολογίας (SEM).

Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν χημικά μέσω της ανάλυσης των χημικών στοιχείων τους (C, H, N, S και O %wt περιεκτικότητα) σε αναλυτές LECO CHNS-932 (C, H, N, S) και LECO VTF-9000 (O). Η ανάλυση βασικών συστατικών (πτητικές ουσίες, τέφρα και περιεκτικότητα σε υγρασία) πραγματοποιήθηκε σε εξοπλισμό LECO TGA-601. Η περιεκτικότητα σε τέφρα καθορίστηκε μέσω ακτινών-X σε μια συσκευή Bruker.

Τα χαρακτηριστικά της υφής (επιφάνεια βάσης και πορώδες) των δειγμάτων καθορίστηκαν μέσω προσρόφησης-εκρόφησης N₂ ισοθεμικά στους -196°C με εύρος πίεσης 0-1 bar σε μία συσκευή Micrometrics Tristar 3020.

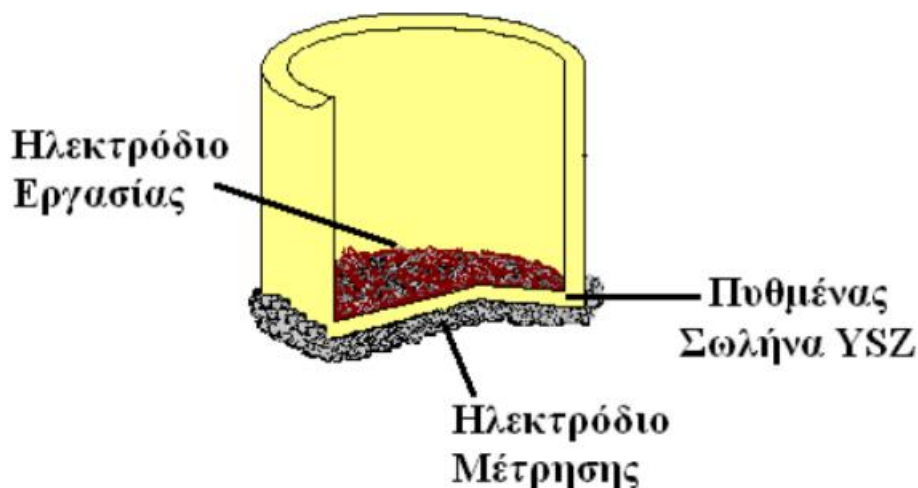
Τα διαγράμματα περίθλασης καταγράφηκαν σε μια συσκευή Bruker D8 εξοπλισμένη με μονοχρωματική πηγή Cu-Kα ακτινών-X και με ένα εσωτερικό πρότυπο σκόνης σιλκόνης. Τα αποτελέσματα της περίθλασης συλλέχθηκαν με σαρωτή βήματος 0,02° σε εύρος 5-90°, με διάστημα 2 δευτερολέπτων μεταξύ των βημάτων.

Η ενεργότητα των δειγμάτων καθορίστηκε μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης σε μία συσκευή Q5000 IR (TAInstruments). Το προφίλ της απώλειας βάρους καθορίστηκε αυξάνοντας τη θερμοκρασία ως τους 1000°C με βήμα 10°C/min, είτε μέσω αδρανούς ατμόσφαιρας (N₂) είτε μέσω αεριοποίησης (CO₂). Επίσης δημιουργήθηκαν μικρογραφίες των ακατέργαστων υλικών μέσω του μικροσκοπίου Quanta FEG 650.

4.4 Τεχνική εναπόθεσης των ηλεκτροδίων

Το ηλεκτρόδιο της καθόδου τοποθετήθηκε εξωτερικά στην κάτω πλευρά του σωλήνα YSZ, αποτελούμενο από αιώρημα ασημιού (05X metallo-organic Ag resinate) έπειτα από πύρωση σε στατικό αέρα στους 850°C για 2 ώρες. Ο ρυθμός τόσο θέρμανσης όσο και ψύξης ήταν 4°C/min. Το ηλεκτρόδιο εργασίας (άνοδος) ήταν Co/CeO₂, το οποίο παρασκευάστηκε από σκόνη Co/CeO₂ αναμεμιγμένη με αιθυλενογλυκόλη με λόγο βάρους 1:2 και στη συνέχεια τοποθετήθηκε με τη βοήθεια ενός πινέλου στο εσωτερικό

κάτω μέρος του σωλήνα YSZ. Η διαδικασία της πύρωσης περιελάμβανε θέρμανση, με ατμοσφαιρικό αέρα, έως τους 850°C για 2 ώρες με ρυθμό θέρμανσης 4°C/min. Μετά την πύρωση, η κυψέλη αφέθηκε να ψυχθεί φυσικά και στους 200°C το ηλεκτρόδιο ανάχθηκε με ροή από 100% H₂ (30 cm³/min) για 2 ώρες. Το τελικό βάρος των ηλεκτροδίων ήταν 115 και 150 mg αντίστοιχα, για την άνοδο και την κάθοδο. Μια τομή του σωλήνα YSZ με τα εναποτεθειμένα ηλεκτρόδια παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.14.



Σχήμα 4.14: Ο πυθμένας του αντιδραστήρα μεμβράνης YSZ, με σύστημα δύο ηλεκτροδίων.

4.5 Μετρήσεις ελέγχου ενεργότητας σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος

Ο αντιδραστήρας μεμβράνης YSZ του προηγούμενου σχήματος έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα σε παρόμοιες μελέτες και θεωρείται ότι προσομοιάζει ικανοποιητικά έναν αντιδραστήρα συνεχούς ροής και πλήρους ανάμιξης. Οι μετρήσεις της μετατροπής των αντιδρώντων και ο ρυθμός σχηματισμού των προϊόντων της αντίδρασης υπολογίστηκαν με βάση τις ενδείξεις του αέριου χρωματογράφου καθώς και των αναλυτών CO₂ και CO (όπου αυτοί χρησιμοποιήθηκαν). Η μετατροπή για το κάθε αντιδρών ιδίνεται από τη σχέση:

$$x(\%) = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100 \quad (4.1)$$

Όπου C_{in} και C_{out} , οι επί τοις εκατό ενδείξεις του χρωματογράφου για τις συγκεντρώσεις του αντιδρώντος i , στα ρεύματα εισόδου (in) και εξόδου (out) από τον αντιδραστήρα, αντίστοιχα.

Οι ρυθμοί κατανάλωσης των αντιδρώντων (i) και παραγωγής των προϊόντων (j) υπολογίστηκαν από τις σχέσεις:

$$r_i = -\frac{[i_{in}] \times F_{T,in} - [i_{out}] \times F_{T,out}}{100 \times 22400 \times 60} \left[mol \cdot s^{-1} \right] \quad (4.2)$$

$$r_j = \frac{[j] \times F_{T,out}}{100 \times 22400 \times 60} \left[mol \cdot s^{-1} \right] \quad (4.3)$$

Όπου $F_{T,in}$ και $F_{T,out}$ η συνολική ογκομετρική παροχή στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα σε cm^3/s (συνθήκες STP) (διατηρούταν σταθερή), ενώ τα $22400 cm^3/mol$ (συνθήκες STP) και $60 s/min$, χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή των μονάδων στο SI. Τα $[i_{in}]$, $[i_{out}]$ και $[j]$ αντιστοιχούν στις επί τοις εκατό ενδείξεις του χρωματογράφου για τα αντιδρώντα i , στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα και για τα προϊόντα j , στην έξοδο του αντιδραστήρα.

4.6 Ηλεκτροχημική άντληση/απομάκρυνση O^{2-}

Η ηλεκτροχημική άντληση/απομάκρυνση αγωγίμων ειδών (O^{2-}) βασίζεται σε χρήση στερεών ηλεκτρολυτών. Όταν ένας στερεός ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτροδίο-καταλύτη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως in situ δότης προωθητή ή δέκτης ηλεκτρονίων, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα να ενισχύονται ελεγχόμενα η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα των υπό μελέτη αντιδράσεων.

Η μεθοδολογία και ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων έχει ως ακολούθως. Αν σε ένα ηλεκτροχημικό κελί (αντιδραστήρα) στερεού ηλεκτρολύτη εφαρμοστεί ένα σταθερό ρεύμα ή δυναμικό με χρήση ενός γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη, μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη και του ηλεκτροδίου μέτρησης, προκαλείται μεταφορά ιόντων, στην περίπτωση της YSZ ιόντα O^{2-} , προς την ενεργή καταλυτική επιφάνεια από το φορέα (YSZ). Ο ρυθμός παροχής ιόντων δίνεται από το νόμο του Faraday με:

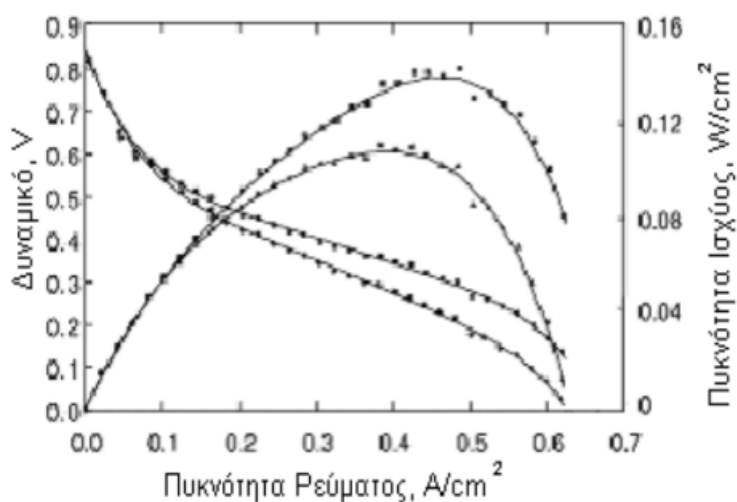
$$G = \frac{I}{z \cdot F} \quad (4.4)$$

Όπου I είναι το επιβαλλόμενο ρεύμα, z το φορτίο του μεταφερόμενου ιόντος και F η σταθερά του Faraday. Τα ιόντα διαχέονται σε όλη την καταλυτική επιφάνεια και αλληλεπιδρούν ηλεκτρονιακά με αυτήν έχοντας ως αποτέλεσμα την αλλαγή του έργου εξόδου του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη.

Για την έναρξη των μετρήσεων έπρεπε η θερμοκρασία του αντιδραστήρα να σταθεροποιηθεί στην επιθυμητή. Όταν συνέβαινε αυτό και εφόσον σταθεροποιούνταν το σύστημα, επιβαλλόταν δυναμικό μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μετρήσεως, με τη βοήθεια ενός γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη (VersaSTAT 4). Έτσι παρατηρούταν η μεταβολή των ρυθμών κατανάλωσης και παραγωγής των αντιδρώντων και των προϊόντων αντίστοιχα. Όταν οι ρυθμοί αυτοί σταθεροποιούνταν, τότε το κύκλωμα άνοιγε και οι ρυθμοί κατανάλωσης και παραγωγής επανέρχονταν στις αρχικές τους τιμές. Η επιβολή του δυναμικού διαρκούσε τόσο χρόνο, όσο απαιτούσε το σύστημα για να σταθεροποιηθεί.

4.7 Μετρήσεις της κυψέλης καυσίμου

Η απόδοση των κυψελών καυσίμου καθορίζεται από το δυναμικό μετράται στην έξοδο της κυψέλης, το οποίο δίνεται ως συνάρτηση της πυκνότητας του ηλεκτρικού ρεύματος ή της καμπύλης υπέρτασης όπως, φαίνεται το Σχήμα 4.15.



Σχήμα 4.15: Καμπύλες υπέρτασης και ισχύος για κυψέλη καυσίμου.

Το μετρούμενο δυναμικό E ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα του δυναμικού ισορροπίας E_0 , του δυναμικού λόγω απωλειών κατά μήκος του ηλεκτρολύτη E και των αναπτυσσόμενων υπέρτασεων:

$$E = E_0 - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (4.5)$$

Με η συμβολίζεται η υπέρταση, που είναι το φαινόμενο της απόκλισης του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος που οφείλεται σε διάφορες αντιστρεπτότητες κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου, δηλαδή $\eta = E - E_0$. Η υπέρταση χαρακτηρίζεται ως ανοδική (θετική) όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι θετική, οπότε $E > E_0$ και ως καθοδική (αρνητική) όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι αρνητική, δηλαδή $E < E_0$. Πιο συγκεκριμένα, με η_{act} συμβολίζεται η υπέρταση ενεργοποίησης, με η_{ohm} ωμική υπέρταση και με η_{conc} η υπέρταση συγκέντρωσης.

Η υπέρταση ενεργοποίησης (η_{act}) συνδέεται με την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο και συνεπώς με την ταχύτητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Ονομάζεται και πόλωση του ηλεκτροδίου και η αιτία εμφάνισής της είναι ο αργός ρυθμός της ημιαντίδρασής της στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η αργή κινητική των ηλεκτροδίων έχει ιδιαίτερη επίδραση στην υπέρταση ενεργοποίησης στις κυψέλες καυσίμου. Η σχέση βάσης σύμφωνα με την οποία υπολογίζεται η υπέρταση αυτή, είναι:

$$n_{act} = \frac{R \cdot T}{a \cdot n \cdot F} \ln\left(\frac{i_0}{i}\right) \quad (4.6)$$

Όπου R είναι η σταθερά των ιδανικών αερίων, T η θερμοκρασία, F η σταθερά του Faraday, n ο αριθμός των ηλεκτρονίων τα οποία εναλλάσσονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής διαδικασίας που πραγματοποιείται μέσα στην κυψέλη. Ο συντελεστής μεταφοράς που εκφράζει το λόγο της υπέρτασης που αναφέρεται στην αντίδραση, συμβολίζεται με a και με i_0 συμβολίζεται η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής.

Η μορφή της ωμικής υπέρτασης (η_{ohm}) οφείλεται στην αντίσταση που εμφανίζεται στη ροή των ηλεκτρονίων εξαιτίας του υλικού των ηλεκτροδίων καθώς επίσης και στην αντίσταση στην κίνηση των ιόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Είναι ανάλογη προς την πυκνότητα του ρεύματος και η εξάρτησή της είναι γραμμική. Υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\eta_{ohm} = I \cdot R \quad (4.7)$$

Όπου το R αναφέρεται στην ειδική αντίσταση της επιφάνειας και περιλαμβάνει όρους σχετικούς τόσο με τον ηλεκτρολύτη, όσο και με τα ηλεκτρόδια, τους συλλέκτες ρεύματος και τα καλώδια-οδηγούς που υπάρχουν στο σύστημα.

Ο περιορισμός της ωμικής υπέρτασης είναι εφικτός, αν ελαττωθεί το πάχος του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου ή χρησιμοποιηθούν ηλεκτρόδια υψηλής αγωγιμότητας, καθώς και με τον κατάλληλο σχεδιασμό των ηλεκτρικών συνδέσεων.

Η μεταφορά μάζας που λαμβάνει χώρα κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου, πραγματοποιείται με διάχυση, συναγωγή ή φυσικό διαχωρισμό. Όταν δεν υπάρχει ηλεκτρικό πεδίο, ο όρος του φυσικού διαχωρισμού είναι αμελητέος, ενώ ο όρος της συναγωγής απαλείφεται, όταν η διεργασία πραγματοποιείται σε σταθερές συνθήκες. Η υπέρταση συγκέντρωσης (η_{conc}) εκφράζει τη διάχυση μάζας φορτισμένων ή/και ουδέτερων χημικών ειδών και εξαρτάται από τη γεωμετρία της κυψέλης. Καθορίζεται από το ρυθμό ροής των αντιδρώντων στον ηλεκτρολύτη, καθώς και από το ρυθμό απομάκρυνσης των προϊόντων της αντίδρασης. Μπορεί να εμφανιστεί τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο. Όσο μεγαλύτερο είναι το ρεύμα που εφαρμόζεται στην κυψέλη, τόσο μικρότερη είναι η ζώνη των αντιδρώντων και μεγαλύτερη η παραγωγή των προϊόντων. Επομένως, σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, η υπέρταση που οφείλεται στη διάχυση μάζας, είναι μεγαλύτερη [2].

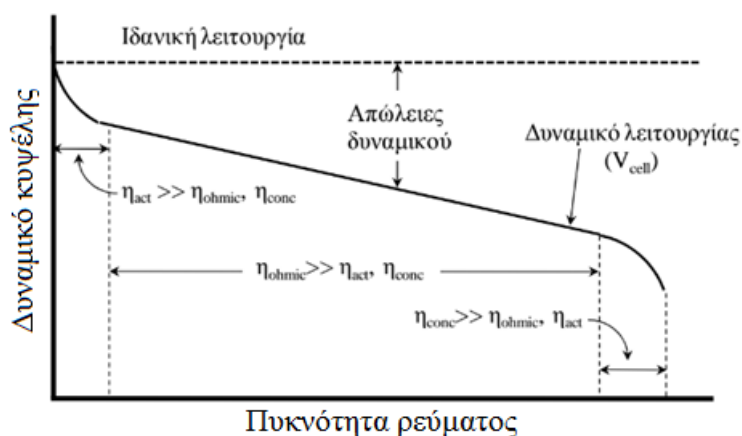
Το δυναμικό ισορροπίας προκύπτει από τη θερμοδυναμική ανάλυση της πραγματοποιούμενης αντίδρασης. Προσδιορίζεται με βάση την ελεύθερη ενέργεια Gibbs και δίνεται από τις εξισώσεις:

$$E_0 = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (4.8)$$

$$\Delta G = \Delta G^o(T) + R \cdot T \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad (4.9)$$

Όπου $\Delta G^o(T)$ είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης για την περίπτωση που όλα τα είδη βρίσκονται σε πρότυπες συνθήκες, ενώ οι πιέσεις στο δεύτερο όρο της

εξίσωσης 4.9 αναφέρονται στις πραγματικές μερικές πιέσεις των ουσιών στις συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης. Σε πειραματικές συνθήκες, ως καύσιμο στις κυψέλες καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα μίγματα υδρογονανθράκων. Οι μερικές πιέσεις των προϊόντων δε μπορούν να μετρηθούν ή να ελεγχθούν και γι' αυτό, ως δυναμικό της κυψέλης θεωρείται, κατά κύριο λόγο, το δυναμικό πρότυπης κατάστασης. Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, το μετρούμενο δυναμικό, ταυτίζεται με την ηλεκτρεγερτική δύναμη Nernst.



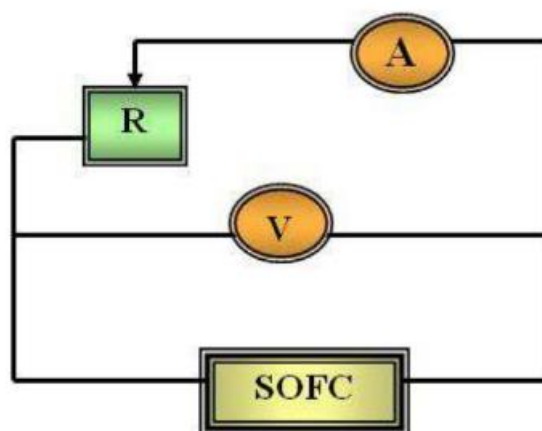
Σχήμα 4.16: Ιδανικό και πραγματικό δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου [3].

Από το Σχήμα 4.16 προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η τιμή του OCV είναι μικρότερη από τη θεωρητική τιμή.
- Υπάρχει μία εκθετική απότομη μείωση του δυναμικού, για πολύ μικρές τιμές της πυκνότητας του ρεύματος.
- Στη συνέχεια, το δυναμικό ελαττώνεται με πιο αργό ρυθμό και γραμμικά.
- Σε ορισμένες περιπτώσεις, η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται ενώ το δυναμικό ελαττώνεται γρήγορα.

Σε μια κυψέλη που λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες, η μορφή του διαγράμματος δυναμικού/ρεύματος είναι διαφορετική σε σχέση με αυτή του Σχήματος 4.16. Η αρχική πτώση του δυναμικού, είναι αρκετά μικρότερη. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCV) είναι ίσο ή ελάχιστα μικρότερο από τη θεωρητική τιμή του δυναμικού. Η αρχική πτώση του OCV είναι πολύ μικρή και το γράφημα είναι σχεδόν γραμμικό. Όπως και

στις κυψέλες καυσίμου που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, το δυναμικό ελαττώνεται γρήγορα.



Σχήμα 4.17: Σχηματική διάταξη εξωτερικού κυκλώματος.

Για τη λήψη των τυπικών καμπυλών της κυψέλης δυναμικού/πυκνότητας ρεύματος χρησιμοποιήθηκε σύστημα μέτρησης εξωτερικού κυκλώματος. Το συγκεκριμένο σύστημα αποτελείται από τρεις απλές συσκευές, δύο ψηφιακά πολύμετρα –ένα σε ρόλο βολτομέτρου και ένα άλλο σε ρόλο αμπερομέτρου- καθώς και μία συσκευή μεταβλητής αντίστασης. Η συνδεσμολογία των παραπάνω συσκευών περιλαμβάνει σύνδεση της συσκευής μεταβλητής αντίστασης σε σειρά με το αμπερόμετρο και στη συνέχεια παράλληλη σύνδεση αυτών, με το βολτόμετρο (Σχήμα 4.17). Σύμφωνα με τη διαδικασία μέτρησης, πραγματοποιείται διαδοχική επιβολή αντίστασης στο σύστημα, που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη ένδειξη του αμπερομέτρου, ενώ ταυτόχρονα λαμβάνεται και η τιμή της τάσης, από την ένδειξη του βολτομέτρου. Έτσι, εάν για παράδειγμα, επιθυμείται η λήψη μικρών ρευμάτων, επιβάλλονται αρκετά μεγάλες τιμές της αντίστασης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι δυνατό να παρασταθούν γραφικά σε διαγράμματα δυναμικού/πυκνότητας ρεύματος, παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με τη συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου. Επιπλέον, παρατίθενται διαγράμματα πυκνότητας ισχύος/πυκνότητας ρεύματος, από τα οποία είναι δυνατό να διαπιστωθεί η μέγιστη απόδοση λειτουργίας της κυψέλης, για συγκεκριμένη τιμή τόσο του δυναμικού, όσο και της πυκνότητας του ρεύματος.

4.8 Φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης

Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) έχει αρχίσει να διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στις βασικές και εφαρμοσμένες επιστήμες τόσο των υλικών όσο και της ηλεκτροχημείας [4, 5]. Πρόκειται για μια μέθοδο χαρακτηρισμού της ηλεκτροχημικής απόδοσης των συστημάτων, στα οποία η συνολική συμπεριφορά καθορίζεται από διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες και αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου.

Για να εκτιμηθεί η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων και των ηλεκτρολυτών, οι ηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιούνται συνήθως με κελιά που έχουν δύο ίδιας όψης ηλεκτρόδια στις επιφάνειες του δείγματος, το οποίο είναι κυλινδρικής ή ορθογωνικής διατομής. Το δείγμα μπορεί να εκτίθεται σε συνθήκες κενού, ή σε ουδέτερη ατμόσφαιρα, όπως Αργό, ή σε κάποιο αντιδρών μίγμα. Η γενική ιδέα είναι η εφαρμογή μιας ηλεκτρικής διέγερσης (γνωστό δυναμικό ή ρεύμα) στα ηλεκτρόδια και η παρατήρηση της απόκρισης (προκύπτον ρεύμα ή δυναμικό).

Υπό την προϋπόθεση ότι οι ιδιότητες του συστήματος ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη είναι χρονικά αμετάβλητες, ένας από τους βασικούς σκοπούς της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης είναι να εξετάσει αυτές τις ιδιότητες, τις συσχετίσεις τους και τις εξαρτήσεις τους σε ελεγχόμενες μεταβλητές όπως η θερμοκρασία, μερική πίεση αντιδρώντων και η εφαρμογή στατικού δυναμικού ή ρεύματος.

Όταν το κελί διεγείρεται ηλεκτρικά λαμβάνουν χώρα διεργασίες που οδηγούν στη συνολική ηλεκτρική απόκριση. Περιλαμβάνουν τη μεταφορά των ηλεκτρονίων μέσω των ηλεκτρικών αγωγών, τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη προς και από φορτισμένα ή αφόρτιστα ατομικά είδη που προέρχονται από τα υλικά του κελιού και από το ατμοσφαιρικό τους περιβάλλον (αντιδράσεις οξειδωσης ή αναγωγής) καθώς και τη ροή των φορτισμένων ατόμων μέσω του ηλεκτρολύτη.

Ο ρυθμός ροής των φορτισμένων σωματιδίων (ρεύματος) εξαρτάται από την ωμική αντίσταση των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη και από τους ρυθμούς των φυσικοχημικών διεργασιών και των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη. Η ροή, μπορεί να εμποδίζεται

περαιτέρω από δομικές ανωμαλίες σε κάθε όριο κόκκων (ιδίως αν υπάρχουν δευτερογενείς φάσεις σε αυτές τις περιοχές) και από σημειακές αστοχίες μέσα στην κύρια μάζα του κάθε υλικού.

Σύμφωνα με την τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης, ένα εναλλασσόμενο σήμα $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$, περιέχοντας τη συχνότητα $f = \omega/2\pi$, εφαρμόζεται σε ένα ηλεκτροχημικό κελί και μετρείται το προκύπτον σταθερό ρεύμα $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi)$. Εδώ ϕ είναι η διαφορά φάσης μεταξύ δυναμικού και ρεύματος, η οποία είναι μηδέν για καθαρή ωμική συμπεριφορά, ενώ εάν υπάρχει μόνο χωρητική συμπεριφορά το ρεύμα I θα προηγείται του δυναμικού V κατά 90° . Σε ένα πραγματικό σύστημα που αποτελείται από αντιστάσεις και πυκνωτές, το δυναμικό θα υστερεί πάντα έναντι του ρεύματος με διαφορά φάσης μικρότερη από 90° . Η συμβατική σύνθετη αντίσταση εκφράζει την αντίσταση που συναντά το μεταφερόμενο φορτίο σε ένα σύστημα και ορίζεται ως εξής:

$$Z(\omega) = V(t) / I(t) \quad (4.10)$$

Το μέγεθος ή το μέτρο της είναι $|Z(\omega)| = \{V_0/I_0\}(\omega)$ και η γωνία φάσης είναι $\phi(\omega)$.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης βασίζεται στην εφαρμογή μιας βηματικής μεταβολής ή μιας συνεχούς διακύμανσης (π.χ. ημιτονοειδούς) στο ηλεκτροχημικό σύστημα που βρίσκεται σε ισορροπία ή εκτός ισορροπίας αλλά σε σταθερή κατάσταση και στην εν συνεχεία, στην ανάλυση της χαλάρωσης (relaxation) του συστήματος στη νέα σταθερή κατάσταση. Καθώς οι επιμέρους διεργασίες αποκαθίστανται με διαφορετικές ταχύτητες, κατάλληλη ανάλυση με χρήση λογισμικού επιτρέπει το διαχωρισμό τους και τη μελέτη τους.

Συγκεκριμένα, ένα μικρού μεγέθους μεταβαλλόμενο σήμα (10-30 mV), εφαρμόζεται σε ένα συνεχές δυναμικό [6]. Το βασικό πλεονέκτημα στην περίπτωση αυτή, είναι ότι η απόκριση του συστήματος είναι γραμμική συνάρτηση της εφαρμοζόμενης διακύμανσης και μπορεί πλήρως να περιγραφεί από τη σύνθετη αντίσταση Z του ηλεκτροχημικού συστήματος η οποία ορίζεται κατ' αντιστοιχία του νόμου του Ohm για συνεχή ηλεκτρικά σήματα ως εξής:

$$Z = \frac{V}{I} \quad (4.11)$$

Σε ορισμένες περιπτώσεις αντί της σύνθετης αντίστασης Z χρησιμοποιείται η αγωγιμότητα Y που είναι το αντίστροφο της Z :

$$Y = \frac{1}{Z} \quad (4.12)$$

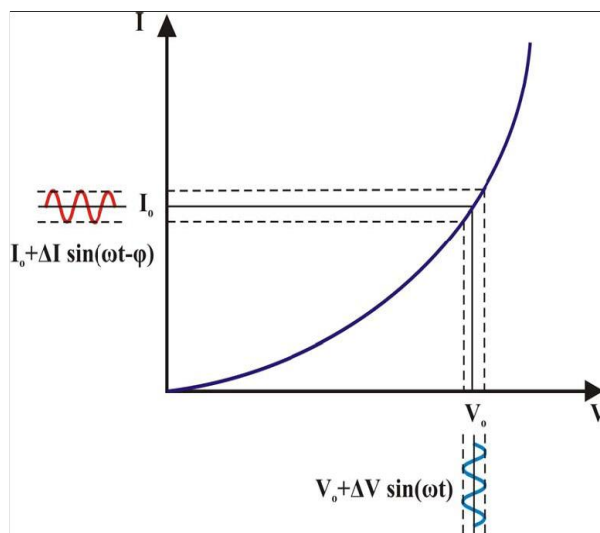
Στο Σχήμα 4.18, φαίνεται η περίπτωση που επί ενός συνεχούς δυναμικού πόλωσης που εφαρμόζεται σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα εφαρμόζεται μια ημιτονοειδής ταλάντωση οπότε το δυναμικό μεταβάλλεται σε συνάρτηση με το χρόνο t σύμφωνα με την εξίσωση:

$$V = V_0 + |\Delta V| \cdot \sin(\omega t) \quad (4.13)$$

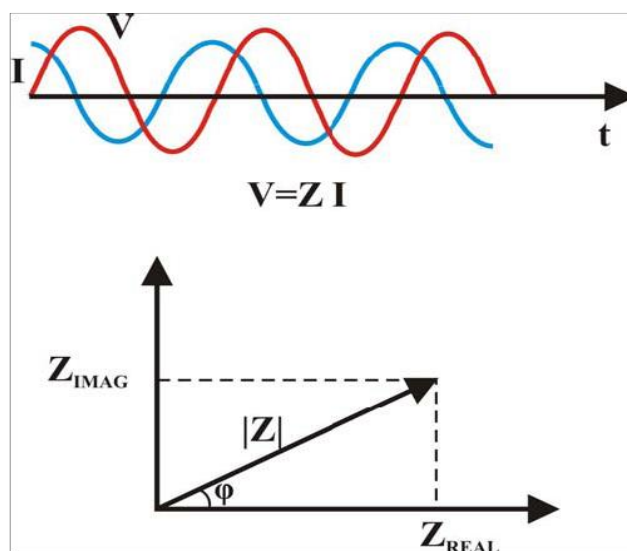
Το ρεύμα που αποτελεί την ανταπόκριση του συστήματος ακολουθεί μια αντίστοιχη σχέση:

$$I = I_0 + |\Delta I| \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (4.14)$$

Δηλαδή και στην περίπτωση του ρεύματος εφαρμόζεται μια ημιτονοειδής ταλάντωση στη συνεχή τιμή του που αντιστοιχεί στη συνεχή τιμή του δυναμικού πόλωσης. Η ταλάντωση του ρεύματος ακολουθεί (ή προηγείται) αυτής του δυναμικού με διαφορά φάσης φ , όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.19. ΔV και ΔI είναι τα αντίστοιχα εύρη των ταλαντώσεων και το ω ισούται με $2\pi f$ όπου f είναι η συχνότητα σε Hertz. Γνωστών των V και I , η σύνθετη αντίσταση του συστήματος υπολογίζεται με βάση την Εξίσωση 4.11.



Σχήμα 4.18: Αρχή ανάλυσης ενός μη γραμμικού ηλεκτροχημικού συστήματος που βασίζεται στην εφαρμογή επί του συνεχούς δυναμικού πόλωσης ενός ημιτονοειδούς σήματος μικρού εύρους.



Σχήμα 4.19: Κυματομορφές εφαρμοζόμενου δυναμικού και προκύπτοντος ρεύματος. Ανάλυση σύνθετης αντίστασης σε πραγματική και φανταστική συνιστώσα.

Για την αναπαράσταση κυματομορφών V , I γίνεται χρήση του περιστρεφόμενου ανύσματος που έχει μέγεθος ίσο με το εύρος της ταλάντωσης [7, 8]. Επίσης για τη διευκόλυνση αριθμητικών υπολογισμών, οι κυματομορφές εκφράζονται με τη μορφή μιγαδικών αριθμών.

Σύμφωνα με αυτή την έκφραση, κάθε ένα από τα φυσικά μεγέθη V , I και Z θεωρείται σαν το άθροισμα δύο συνιστωσών, της πραγματικής και της φανταστικής συνιστώσας. Έτσι για τη σύνθετη αντίσταση (και αντίστοιχα για τα άλλα δύο μεγέθη) μπορεί να γραφεί:

$$Z = Z_{REAL} + j \cdot Z_{IMAG} \quad (4.15)$$

Όπου Z_{REAL} , είναι το πραγματικό και Z_{IMAG} , το φανταστικό μέρος της σύνθετης αντίστασης, ενώ το j , ισούται με $\sqrt{-1}$.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.19 το μέγεθος $|Z|$ του διανύσματος της σύνθετης αντίστασης και η διαφορά φάσης, φ , προσδιορίζονται αντίστοιχα από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$|Z| = \sqrt{Z_{REAL}^2 + Z_{IMAG}^2} \quad (4.16)$$

$$\tan \varphi = \frac{Z_{IMAG}}{Z_{REAL}} \quad (4.17)$$

Για τη μελέτη διαφόρων ηλεκτροχημικών συστημάτων, καθίσταται αναγκαίος ο προσδιορισμός της σύνθετης αντίστασης για ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων που πρέπει να καλύπτει την περιοχή από 10^{-2} Hz έως και 10^6 Hz.

Οι τιμές της σύνθετης αντίστασης που έχουν υπολογιστεί για τις συχνότητες που επιλέχθηκαν, χρησιμοποιούνται συνήθως για τον προσδιορισμό ενός ηλεκτρικού κύκλωματος που έχει την ίδια ανταπόκριση με το ηλεκτροχημικό σύστημα. Το κύκλωμα, αυτό όπως αναφέρθηκε, αποκαλείται “ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα” και αποτελείται από ηλεκτρικά στοιχεία όπως πηνία, πυκνωτές και ωμικές αντιστάσεις. Το κάθε ένα από τα παραπάνω στοιχεία, συνδέεται με συγκεκριμένα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροχημικού συστήματος, τη στιγμή που οι τιμές τους προσδιορίζονται με κατάλληλη προσαρμογή, στις τιμές της σύνθετης αντίστασης που έχουν υπολογιστεί.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1] C.A. Ponce de León, M. Bontes-Bayón, J.A. Caruso, “Elemental Speciation by Chromatographic Separation with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Detection”, *J. Chromatography A* 974 (2002) 1.
- [2] Savvas L Douvartzides, “Ethanol Utilization for Generation of Electricity in Solid Oxide Fuel Cells”, PHD Thesis (2004), University of Thessaly, Department of Mechanical and Industrial Engineering, Volos.
- [3] C. Vayenas, M. Jaksic, S Bebelis and S. Neophytides, “The Electrochemical Activation of Catalytic Reactions, Modern Aspects in Electrochemistry”, eds Bockris, Conway and White, Plenum 29 (1996) 57.
- [4] Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons Inc.;2001.
- [5] Mac Donald JR. *Impedance Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons Inc; 1987.
- [6] Gabrielli C. *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, Technical Report. University P. et M. Curie, Paris; 1990.
- [7] Pletcher D, Greef R, Peat R, Peter LM, Robinson J. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Chichester, England: Horwood Publishing; 1990.
- [8] EG@G Princeton Applied Research. *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*, Application Note AC-1.

Κεφάλαιο 5: Μελέτη χρήσης βιοξυλάνθρακα αγροτικών υπολειμμάτων προς παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος σε DCFCs - Πειραματικά αποτελέσματα

5.1 Εισαγωγή

Οι παγκόσμιες απαιτήσεις σε ενέργεια αυξάνουν διαρκώς, εξαιτίας κυρίως της αύξησης του πληθυσμού και της αλματώδους τεχνολογικής ανάπτυξης. Ωστόσο, η παραγωγή ενέργειας εξακολουθεί να βασίζεται σε μεγάλο ποσοστό (>85%) σε μη ανανεώσιμες πηγές (ορυκτά καύσιμα), όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, συντελώντας σε επικείμενη εξάντληση αυτών καθώς και σε σημαντική επιβάρυνση του περιβάλλοντος.

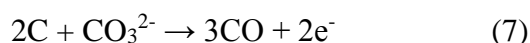
Η βιομάζα, μπορεί να αποτελέσει ένα εν δυνάμει ενεργειακό φορέα, αφού αποτελεί μια ανανεώσιμη και συνάμα φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας. Ωστόσο, η ενεργειακή εκμετάλλευση της βιομάζας βασίζεται κυρίως στη διεργασία καύσης με αποδόσεις μικρότερες από 35%. Στο πλαίσιο αυτό, η ανάπτυξη περισσότερο αποδοτικών και περιβαλλοντικά φιλικών εναλλακτικών τεχνολογιών ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας, είναι ζωτικής σημασίας για τη μετάβαση σε μια αειφόρο ενεργειακή οικονομία [1].

Η ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου με άμεση τροφοδοσία άνθρακα (DCFCs) προσφέρει νέους ορίζοντες για την απευθείας μετατροπή ανθρακούχων πρώτων υλών σε ηλεκτρική ενέργεια. Οι DCFCs μετατρέπουν τη χημική ενέργεια των ανθρακούχων στερεών καυσίμων απευθείας σε ηλεκτρική, με θεωρητικές αποδόσεις οι οποίες προσεγγίζουν το 100% και χαμηλές εκπομπές ρύπων ανά μονάδα παραγόμενης ισχύος [2, 3].

Η αρχή λειτουργίας των DCFCs βασίζεται στην ηλεκτροχημική οξειδωση του άνθρακα από O^{2-} , τα οποία μεταφέρονται από την κάθοδο διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη προς την άνοδο, παράγοντας CO_2 (Εξ. 1) και CO (Εξ. 2). Στην άνοδο μπορούν επίσης να λάβουν χώρα δευτερεύουσες αντιδράσεις, όπως η αντίδραση Boudouard [4] (Εξ. 3) και η ηλεκτροχημική οξειδωση του *in situ* παραγόμενου CO (Εξ. 4).



Οι αντιδράσεις (1) και (2) παρεμποδίζονται κυρίως από την περιορισμένη αλληλεπίδραση στη διεπαφή στερεού άνθρακα/στερεού ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίου. Ωστόσο, η διάχυση του άνθρακα στην ενεργή ηλεκτροχημική ζώνη της ανόδου μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά μέσω της χρήσης τηγμένων ανθρακικών αλάτων, οπότε οι παρακάτω αντιδράσεις μπορούν να διεξάγονται ταυτόχρονα με τις αντιδράσεις (1)-(4), συμβάλλοντας στην περαιτέρω κατανάλωση άνθρακα:



Με βάση τα παραπάνω καθίσταται φανερό ότι η ανάπτυξη κυψελών καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας βιομάζας μπορεί να αποτελέσει μια εξαιρετικά αποδοτική και συνάμα περιβαλλοντικά φιλική εναλλακτική τεχνολογία αξιοποίησης της βιομάζας. Ιδιαίτερα σημαντική τόσο από οικονομική όσο και περιβαλλοντική άποψη είναι η ενεργειακή αξιοποίηση τοπικών πηγών βιομάζας, συνεισφέροντας σημαντικά στην κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων αποκεντρωμένων συστημάτων.

Η παρούσα εργασία εστιάζεται στην ενεργειακή αξιοποίηση βιοξυλάνθρακα σε κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με στερεά καύσιμα του τύπου: Βιοξυλάνθρακας|Co-CeO₂|YSZ|Ag|Αέρας. Μελετήθηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι βιοξυλάνθρακα: κελύφη από φιστίκι Αιγίνης (PI), κελύφη από καρύδι pecan (PE) και πριονίδι (SD). Εξετάζονται διάφορες παράμετροι που αφορούν στην θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καθώς και στην επίδραση της προσθήκης τήγματος ανθρακικών αλάτων (62 mol% Li₂CO₃ + 38 mol% K₂CO₃) στο στερεό καύσιμο. Η βέλτιστη ηλεκτροχημική συμπεριφορά επιτεύχθηκε για το δείγμα PI (15.5 mW/cm²) σε σύγκριση με 14 και 10 mW/cm² για τα δείγματα PE και SD, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα ερμηνεύονται επί τη βάση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του καυσίμου και της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης.

5.2 Χαρακτηρισμός των υλικών

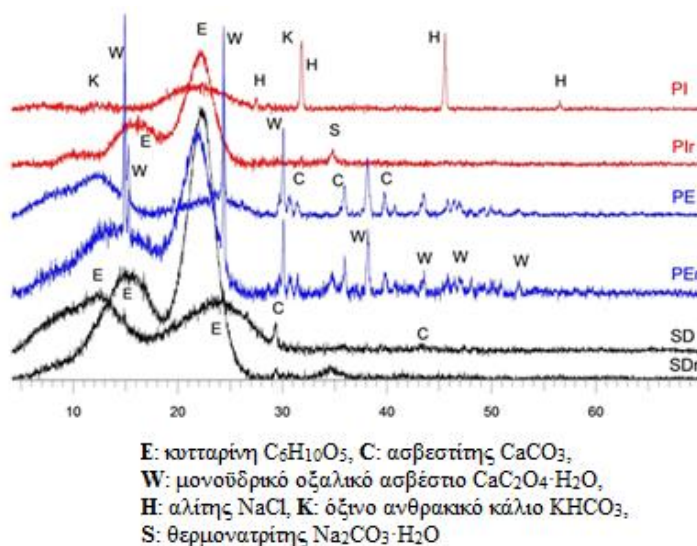
Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζεται ο χαρακτηρισμός για τα κελύφη από φιστίκι Αιγίνης (PIr), τα κελύφη από καρύδι pecan (PEr), και το πριονίδι (SDr), καθώς και των αντίστοιχων βιοξυλανθράκων που παράγονται μετά από πυρόλυση στους 350°C για 60 λεπτά (PI, PE και SD, αντίστοιχα).

Πίνακας 5.1: Χαρακτηρισμός των πρώτων υλών και συγκεκριμένα τα κελύφη από φιστίκι Αιγίνης (PIr), από καρύδι pecan (PEr), και τα πριονίδια (SDr) καθώς και των παραγόμενων βιοξυλανθράκων (PI,PE και SD, αντίστοιχα).

	PIr	PI	PEr	PE	SDr	SD
Απόδοση πυρόλυσης, %	-	31.6	-	44.5	-	30.6
pH	4.2	5.1	4.8	4.9	3.7	4.5
Πτητική ύλη, %	86	48.1	71.3	40.9	89.6	42.9
Ξυλόανθρακας, %	14	51.9	28.7	59.1	10.4	57.1
Σταθερός άνθρακας, %	12.4	50.2	27	57.3	8.8	55.4
Τέφρα, %	1.6	1.7	1.7	1.8	1.6	1.7
% C	45.9	70.0	47.4	65.6	46.7	63.2
% H	6.04	3.3	5.4	3.0	5.8	2.1
% N	0.42	0.23	0.63	0.60	0.51	0.32
Πορώδες, %	15.2	27.9	12.8	24.2	10.4	21.9
Ειδική επιφάνεια-BET, m²/g	-	6.4	-	3.2	-	2.6

Πιο αναλυτικά, η απόδοση της πυρόλυσης κυμαίνεται μεταξύ 30.6 και 44.5% για τους παραγόμενους βιοξυλάνθρακες. Το pH για τους βιοξυλάνθρακες PI, PE και SD, είναι 5.1, 4.9 και 4.5, αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές είναι υψηλότερες, εάν συγκριθούν με εκείνες των αντίστοιχων πρώτων υλών, υποδεικνύοντας μια αύξηση προς τη βασική περιοχή, έπειτα από τη διαδικασία της πυρόλυσης. Η περιεκτικότητα σε πτητική ύλη (VM-volatile matter) στους βιοξυλάνθρακες έχει μειωθεί σημαντικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους, ενώ ο ξυλάνθρακας και το περιεχόμενο σε σταθερό άνθρακα (FC-fixed carbon) αυξάνουν ανάλογα. Αναφορικά με την πτητική ύλη, είναι συνήθως σε υψηλά ποσοστά για βιοξυλάνθρακες χαμηλής θερμοκρασίας και μπορεί να συσχετιστεί με τα επίπεδα βιοδιασπώμενου άνθρακα [5]. Συγκεκριμένα, το περιεχόμενο σε πτητικά του βιοξυλάνθρακα PI είναι σημαντικά υψηλότερο (48.1%), σε σύγκριση με εκείνο των PE και SD (40.9% και 42.9%, αντίστοιχα). Η περιεκτικότητα σε τέφρα, η οποία εκφράζει το περιεχόμενο σε ανόργανη ύλη, είναι χαμηλή και αρκετά παρόμοια σε όλα τα δείγματα και κυμαίνεται μεταξύ 1.6 και 1.8%. Η ποσοστιαία περιεκτικότητα άνθρακα (C) σε όλους τους βιοξυλάνθρακες αυξάνει σε σύγκριση με τις πρώτες ύλες, ενώ η περιεκτικότητα σε υδρογόνο (H) και άζωτο (N) μειώνεται αναλόγως. Δεν εντοπίστηκε θείο στα δείγματα που εξετάστηκαν. Ο βιοξυλάνθρακας PI έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα (70%), ακολουθούμενος από τον PE (65.6%) και τέλος το SD (63.2%). Η ίδια τάση παρατηρείται για την περιεκτικότητα σε υδρογόνο, όπου $PI (3.3\%) > PE (3\%) > SD (2.1\%)$. Εν αντιθέσει, το δείγμα PI έχει τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε σταθερό άνθρακα (50.2%) σε σύγκριση με τους SD (55.4%) και PE (57.3%). Όλες αυτές οι παράμετροι αναμένεται να έχουν σημαντική επίδραση στα χαρακτηριστικά των κυψελών καυσίμου DCFC, όπως θα παρουσιαστεί παρακάτω. Η τιμή της ειδικής επιφάνειας-BET των βιοξυλάνθρακων που πυρολύθηκαν στους 350°C είναι αρκετά χαμηλή και πιο συγκεκριμένα μετρήθηκε για τα τρία δείγματά μας: $PI (6.4 \text{ m}^2/\text{g}) > PE (3.2 \text{ m}^2/\text{g}) > SD (2.6 \text{ m}^2/\text{g})$. Η ίδια σειρά προέκυψε και για τις τιμές που ελήφθησαν για το πορώδες: $PI (27.9\%) > PE (24.2\%) > SD (21.9\%)$. Μπορεί να επιτευχθεί σημαντική βελτίωση σχετικά με τα χαρακτηριστικά επιφάνειας-υφής, με τη χρήση υψηλότερων θερμοκρασιών πυρόλυσης [6]. Για παράδειγμα, μετά από πυρόλυση στους 550°C, οι τιμές της ειδικής επιφάνειας είναι σαφώς υψηλότερες και συγκεκριμένα 351, 299 και 85 m²/g για PI, PE και SD, αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα με τα δεδομένα της ανάλυσης SEM, τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Το Σχήμα 5.1 δείχνει τα πρότυπα XRD των πρώτων υλών, καθώς και αυτά των αντίστοιχων βιοξυλανθράκων τους. Η κυτταρίνη, που αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα δομικά συστατικά του πρωτογενούς κυτταρικού τοιχώματος των φυτών, εντοπίστηκε σε όλες τις πρώτες ύλες που εξετάστηκαν.

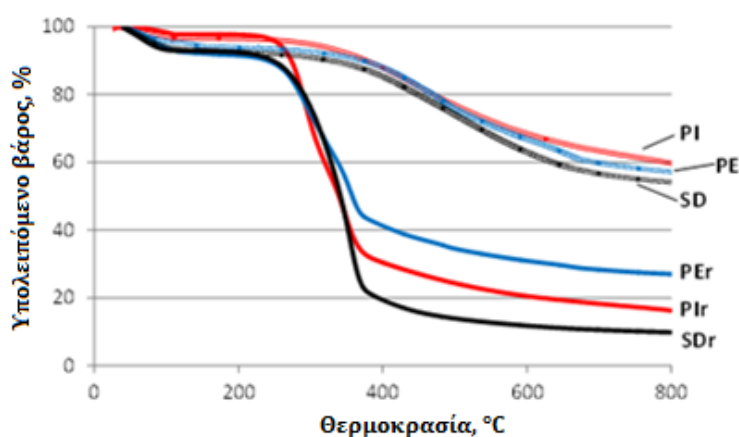


Σχήμα 5.1: Πρότυπα XRD των κελυφών από φιστίκι Αιγίνης (PIr), από καρύδι pecan (PEr), από πριονίδια (SDr) και των παραγόμενων βιοξυλανθράκων (PI, PE και SD, αντίστοιχα).

Ωστόσο, μετά την πυρόλυση η ένταση των κορυφών είναι μικρότερη και γίνονται ευρύτερες υποδεικνύοντας μία λιγότερο διατεταγμένη δομή. Οι κορυφές των υπολειμματικών ανόργανων φάσεων, όπως το όξινο ανθρακικό κάλιο, ο ασβεστίτης και το μονοϋδρικό οξαλικό ασβέστιο, εντοπίζονται πιο εύκολα στους βιοξυλάνθρακες λόγω της αποσύνθεσης των οργανικών φάσεων σε θερμοκρασία $350^\circ C$. Η παρουσία αλίτη στους βιοξυλάνθρακες τύπου PI οφείλεται στα υπολείμματα άλατος που δεν αφαιρέθηκε πλήρως από τα κελύφη των φιστικιών. Τα πρότυπα XRD των βιοξυλανθράκων χαρακτηρίζονται από το περισσότερο ή λιγότερο αυξημένο φάσμα βάσης μεταξύ 2-θίτα (άξονας) από 15° έως 30° , λόγω της παρουσίας οργανικής ύλης [7]. Πιο συγκεκριμένα, η τυπική κορυφή της ανθρακούχου σύστασης στο (002) μπορεί να παρατηρηθεί περίπου στους 25° . Βέβαια, είναι προφανές ότι αυτή η κορυφή είναι ευρύτερη και ασθενέστερη σε δείγματα PI και PE, σε σύγκριση με το δείγμα SD, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται σε μια λιγότερο διατεταγμένη δομή. Δεδομένου ότι η δομή του άνθρακα στους βιοξυλάνθρακες μπορεί να επηρεάσει την ενεργότητα και

την αγωγιμότητα τους, θα ήταν αναμενόμενη μία αντίστοιχη μεταβολή στην απόδοση των κυψελών καυσίμου DCFC.

Η αλλαγή στη μάζα τόσο των πρώτων υλών όσο και των βιοξυλανθράκων, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, αξιολογήθηκε με τη βοήθεια μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης υπό ροή αζώτου. Τα Σχήματα 5.2 και 5.3 απεικονίζουν τις καμπύλες TG (υπολειπόμενου βάρους) και DTG (ρυθμού απώλειας βάρους), αντίστοιχα, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για πρώτες ύλες PIr, PEr και SDr, καθώς και για τους βιοξυλάνθρακες τους.

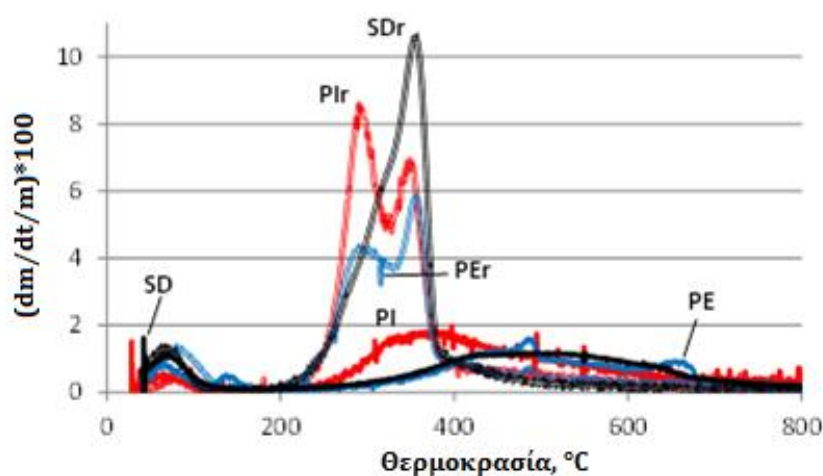


Σχήμα 5.2: Καμπύλες TG συναρτήσει της θερμοκρασίας, για κελύφη από φιστίκι Αιγίνης (PIr), από καρύδι pecan (PEr), πριονίδια (SDr) και για τους παραγόμενους βιοξυλάνθρακες (PI, PE και SD, αντίστοιχα).

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.2, το συνολικό υπολογιζόμενο υπολειπόμενο βάρος για SDr, PIr και PEr είναι σχεδόν 10, 16 και 27% αντίστοιχα, ενώ για τους παραγόμενους βιοξυλάνθρακες είναι 54.5, 57 και 54% (SD, PI και PE, αντίστοιχα). Οι καμπύλες DTG στο Σχήμα 5.3 δείχνουν ότι η μεγάλη απώλεια βάρους για όλες τις πρώτες ύλες εκκίνησε περίπου στους 250°C, όπως επιβεβαιώνεται και από τις αντίστοιχες καμπύλες TG (Σχήμα 5.2).

Οι δύο διακριτές κορυφές φαίνονται καθαρά στην καμπύλη DTG των PIr και PEr, τα οποία είναι τυπικά για την πυρόλυση λιγνοκυτταρικών υλικών. Η πρώτη κορυφή περίπου στους 300°C αντιπροσωπεύει την αποσύνθεση της ημικυτταρίνης το οποίο λαμβάνει χώρα μεταξύ 150 και 350°C. Η δεύτερη κορυφή περίπου στους 350°C αφορά στην αποσύνθεση της κυτταρίνης η οποία συνήθως λαμβάνει χώρα σε ένα σχετικά

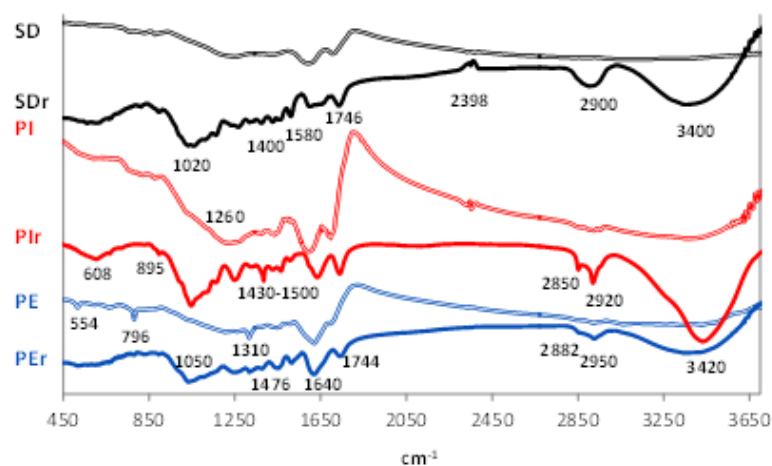
μικρό εύρος θερμοκρασιών από 275 έως 350°C. Η παρουσία κυτταρίνης στα PIr και PEr επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση XRD, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα.



Σχήμα 5.3: Καμπύλες DTG συναρτήσεως της θερμοκρασίας, για κελύφη από φιστίκι Αιγίνης (PIr), από καρύδι pecan (PEr), πριονίδια (SDr) και για τους παραγόμενους βιοξυλάνθρακες (PI, PE και SD, αντίστοιχα).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.3, η θερμική αποσύνθεση των βιοξυλάνθρακων εκκίνησε περίπου στους 300°C και η σημαντική απώλεια βάρους τους εμφανίζεται στο φάσμα θερμοκρασιών 300-400°C. Η σταδιακή αποσύνθεση της λιγνίνης σε μία ευρύτερη κλίμακα θερμοκρασίας (συνήθως μεταξύ 275 και 500°C) αντιπροσωπεύεται από το επίπεδο τμήμα των καμπυλών DTG των βιοξυλάνθρακων [8, 9].

Το Σχήμα 5.4 δείχνει τα φάσματα FTIR από τα κελύφη φιστικιού Αιγίνης (PIr), από καρύδι pecan (PEr), πριονίδια (SDr) καθώς και από τους παραγόμενους βιοξυλάνθρακες (PI, PE και SD, αντίστοιχα), ενώ οι σχετικές αντιστοιχίες φαίνονται στον Πίνακα 5.2. Όλα τα φάσματα είναι χαρακτηριστικά ενός γενικά οξυγονωμένου υδρογονάνθρακα λόγω της περιεκτικότητάς του σε κυτταρίνη, τη στιγμή που παρουσιάζεται μια απώλεια χημικής ποικιλίας για τους βιοξυλάνθρακες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες πρώτες ύλες, η οποία οδηγεί σε κύριες ζώνες εξασθένησης.



Σχήμα 5.4: Φάσματα FTIR για τα κελύφη φιστικιού Αιγίνης (PIr), καρδιού pecan (PEr), για τα πριονίδια (SDr) και τους παραγόμενους βιοξυλάνθρακες (PI, PE και SD, αντίστοιχα).

Οι ευρείες κορυφές, που εντοπίζονται κυρίως στις πρώτες ύλες κοντά στα 3430 cm^{-1} , υποδεικνύουν την παρουσία έκτασης της ομάδας υδροξυλίου (-OH). Οι κορυφές μεταξύ 2950 και 2850 cm^{-1} , οι οποίες επίσης εμφανίζονται στις πρώτες ύλες, αποδίδονται σε αλειφατικές δονήσεις αποσύνθεσης O-H. Η μικρή κορυφή στα 2398 cm^{-1} οφείλεται στην παρουσία του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα. Οι ζώνες γύρω στα 1740 cm^{-1} για όλες τις πρώτες ύλες, οι οποίες είναι ελαφρώς μετατοπισμένες για όλους τους βιοξυλάνθρακες περίπου στα 1700 cm^{-1} , έχουν αποδοθεί σε δόνηση ν ($\text{C} = \text{O}$) σε καρβονυλομάδα ή στην παρουσία καρβοξυλικών δεσμών. Οι ζώνες στα περίπου 1600 cm^{-1} είναι λόγω της παρουσίας αρωματικών κυκλικών δεσμών $\text{C} = \text{O}$ (πιθανόν -COOH) ή $\text{C} = \text{C}$ που εκτείνεται από αρωματικές ομάδες σε λιγνίνη, υποδηλώνοντας την παρουσία υπολειμματικής λιγνίνης μετά την αποσύνθεση.

Οι χαρακτηριστικές κορυφές που εμφανίζονται στα $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ στις πρώτες ύλες και σχεδόν εξαφανίζονται σε όλους τους βιοξυλάνθρακες αποδίδονται σε μορφές δακτυλίου C6. Η ζώνη στα 1260 cm^{-1} , η οποία παρατηρείται κυρίως στο PIr και σχεδόν εξαφανίζεται μετά την πυρόλυση (βιοξυλάνθρακας PI), αποδίδεται σε παραμόρφωση δεσμού $\text{C} = \text{C}$.

Οι έντονες ζώνες που εμφανίζονται στα 1050 cm^{-1} για τα PIr και PEr και στα 1020 cm^{-1} για το SDR είναι χαρακτηριστικές δονήσεις παραμόρφωσης O-H ή β-γλυκοσιδικού δεσμοί στην κυτταρίνη και ημικυτταρίνη. Αυτές οι κορυφές εξαφανίζονται σε όλους τους βιοξυλάνθρακες γεγονός που υποδεικνύει την αποσύνθεση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης. Η παρουσία αρωματικών και ετεροαρωματικών ενώσεων στην περιοχή των $900\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ επιβεβαιώνεται με τις δονήσεις του δεσμού C-H.

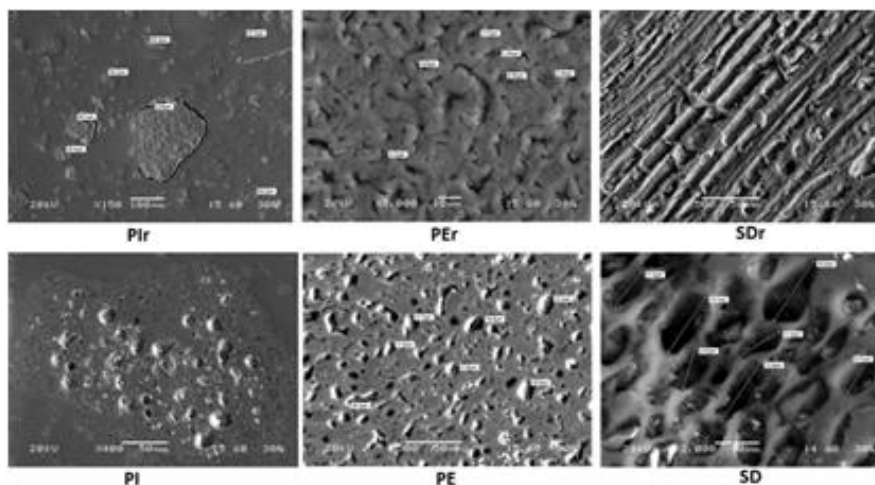
Ο βιοξυλάνθρακας PE εμφανίζει επίσης τρεις μικρές κορυφές: στα 1310 cm^{-1} εξαιτίας της δόνησης του δεσμού δ (C = H) σε αλκάνια και ομάδες αλκυλίου, στα 796 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται σε αρωματικές και ετεροαρωματικές ενώσεις επιβεβαιωμένες από δονήσεις έκτασης του δεσμού C-H και ακόμη στα 554 cm^{-1} που οφείλεται σε δονήσεις κάμψης -OH εκτός επιπέδου. Είναι επίσης αξιοσημείωτο ότι η ζώνη που βρίσκεται περίπου στα 1740 cm^{-1} , η οποία προέκυψε μετά την πυρόλυση, ποικίλει σημαντικά στην ένταση, ακολουθώντας τη σειρά: PI>PE>SD. Το τελευταίο προκύπτει σύμφωνα με το περιεχόμενο C στους βιοξυλάνθρακες (Πίνακας 5.1), υποδεικνύοντας την υψηλότερη συγκέντρωση καρβονυλίου και/ή καρβοξυλικών ομάδων στο δείγμα PI, που ακολουθείται από τα δείγματα PE και SD. Επιπλέον, η ίδια τάση φαίνεται να ακολουθείται σε σχέση με ομάδες -OH (περίπου στα 3400 cm^{-1}). Αυτά τα ευρήματα έχουν ιδιαίτερη σημασία, δεδομένου ότι ο πληθυσμός των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων οξυγόνου (π.χ. ομάδες καρβονυλίου, καρβοξυλίου και υδροξυλίου) ασκεί μια έντονη επίδραση στην απόδοση των κυψελών DCFC [2].

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα φάσμάτων FTIR.

Κυματριθμός (cm^{-1})	Αντιστοιχία	Παραπομπές
3400	Έκταση υδροξυλικής ομάδας (-OH)	15
2950–2850	Δόνηση αποσύνθεσης αλειφατικού C–H	16, 17
2398	Ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα	18
1740	Δόνηση $\nu(\text{C}=\text{O})$ σε καρβονυλομάδα ή παρουσία καρβοξυλικών δεσμών	19
1600	Έκταση αρωματικών κυκλικών C=O ή C=C	20, 21
1500–1400	Κυκλικές δομές C6	22
1310	Δόνηση $\delta(\text{C}=\text{H})$ σε αλκάνια και αλκαλικές ομάδες	23
1260	Έκταση του δεσμού C=C	7
1050, 1020	Δονήσεις αποσύνθεσης του δεσμού O–H, β-γλυκοσιδικοί δεσμοί στην κυτταρίνη και ημικυτταρίνη	24
900–600	Δονήσεις δεσμού C–H	25
796	Δονήσεις έκτασης του δεσμού C–H	16
554	Δονήσεις κάμψης των δεσμών –OH	17

Στο Σχήμα 5.5, παρουσιάζονται οι απεικονίσεις SEM τόσο των πρώτων υλών όσο και των αντίστοιχων βιοξυλανθράκων τους. Η δομή του PIG είναι ετερογενής περιέχοντας σωματίδια διαφορετικού μεγέθους (27 έως 228 μm). Στο βιοξυλάνθρακα PI λαμβάνει χώρα κάποια συσσωμάτωση και αποκαλύπτεται μια πορώδης δομή, τη στιγμή που η διάμετρος των πόρων κυμαίνεται μεταξύ 10 και 32 μm . Η δομή του PEI είναι αρκετά ομοιογενής και μετά την πυρόλυση μια μικροπορώδης δομή σχηματίζεται λόγω της απελευθέρωσης των πτητικών, ενώ η διάμετρος των πόρων κυμαίνεται μεταξύ 8 και

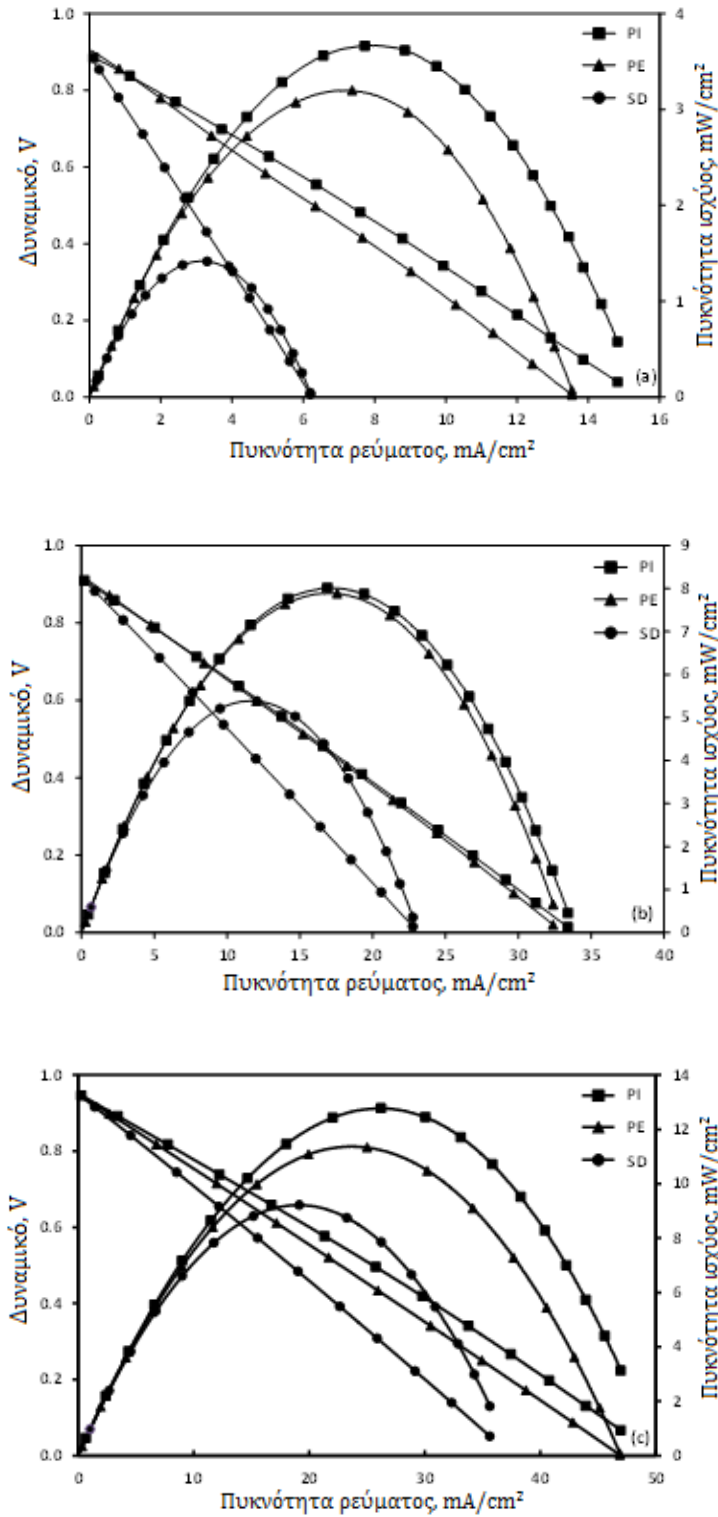
28 μm . Η «ανώδης» δομή του SDr είναι ελαφρώς αλλαγμένη μετά την πυρόλυση στους 350°C και παρατηρείται η εμφάνιση πόρων με διάμετρο 9-16 μm , ως αποτέλεσμα της απελευθέρωσης των πτητικών υψηλού μοριακού βάρους.



Σχήμα 5.5: Απεικονίσεις SEM από τα κελύφη φιστικιών Αιγίνης (PIr), καρυδιών pecan (PEr), από πριονίδια (SDr) και τους παραγόμενους βιοξυλάνθρακες (PI, PE και SD, αντίστοιχα).

5.3 Απόδοση της κυψέλης DCFC

Το Σχήμα 5.6 δείχνει την επίδραση του τύπου βιοξυλάνθρακα στα χαρακτηριστικά των κυψελών DCFCs, αναφορικά με το δυναμικό της κυψέλης, την πυκνότητα ρεύματος και την πυκνότητα ισχύος στους 700 , 750 και 800°C υπό ροή CO_2 . Η καλύτερη απόδοση επιτυγχάνεται από το δείγμα PI η οποία καταδεικνύει μέγιστη πυκνότητα ισχύος 3.7 , 8.0 και 12.8 mW/cm^2 στους 700 , 750 και 800°C , αντίστοιχα. Ελαφρώς χαμηλότερες τιμές καταγράφονται για το δείγμα PE, ενώ πολύ χαμηλότερες πυκνότητες ισχύος λαμβάνονται με το δείγμα SD, δηλαδή, 1.4 , 5.4 και 9.2 mW/cm^2 στους 700 , 750 και 800°C , αντίστοιχα. Έτσι, με την ακόλουθη σειρά, από την άποψη της μέγιστης πυκνότητας ισχύος που επετεύχθη και καταγράφηκε σε όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν, είναι: $\text{PI} > \text{PE} > \text{SD}$.



Σχήμα 5.6: Επίδραση του τύπου του βιοξυλάνθρακα στην απόδοση κυψέλης καυσίμου DCFC στους 700 (a), 750 (b) και 800°C (c). Τροφοδοσία: 800mg βιοξυλάνθρακας, ροή CO₂=30 cm³ min⁻¹.

Παρόμοια απόδοση κυψέλης DCFC έχει ληφθεί, με τη χρήση Cu/CeO₂ αντί Co/CeO₂ ως άνοδος και ξυλάνθρακας προερχόμενος από πεύκο, ως τροφοδοσία και συγκεκριμένα 7 και 12 mW/cm² στους 750 και 800°C, αντίστοιχα. Αντίθετα, χαμηλότερες τιμές επιτεύχθηκαν για συμβατικά καύσιμα άνθρακα, δηλαδή, 3.4 και 4.6 mW/cm² με τον ανθρακίτη και τον ασφαλτούχο άνθρακα, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας τη δυνατότητα-προοπτική των βιοκαυσίμων ως τροφοδοσία για τις κυψέλες DCFC [3]. Με παρόμοιο τρόπο, οι Kulkarni et al. [10] πέτυχαν μέγιστη πυκνότητα ισχύος 40 mW/cm² στους 800°C, με τη χρήση 2% κ.β. νικέλιο (Ni) σε δημητρία ενισχυμένη με ύττρια (20 mol% YDC) ως ηλεκτρόδιο ανόδου και ξυλάνθρακα προερχόμενο από καρύδα ως καύσιμο.

Αναφορικά με το αναπτυσσόμενο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (OCV), παρατηρείται μια σαφής αύξηση των απόλυτων τιμών του OCV με την αύξηση της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα (Πίνακας 5.3). Για παράδειγμα, οι υψηλότερες απόλυτες τιμές του OCV ήταν 887, 912 και 949 mV και καταγράφηκαν στους 700, 750 και 800°C αντίστοιχα, για το PI. Το δείγμα PE δείχνει ελαφρώς υψηλότερες απόλυτες τιμές δυναμικού σε σύγκριση με τους βιοξυλάνθρακες SD και PI, αν και είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές του (περίπου 1.0 Volt). Ωστόσο, καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, οι τιμές του OCV συγκλίνουν για όλα τα δείγματα (Πίνακας 5.3).

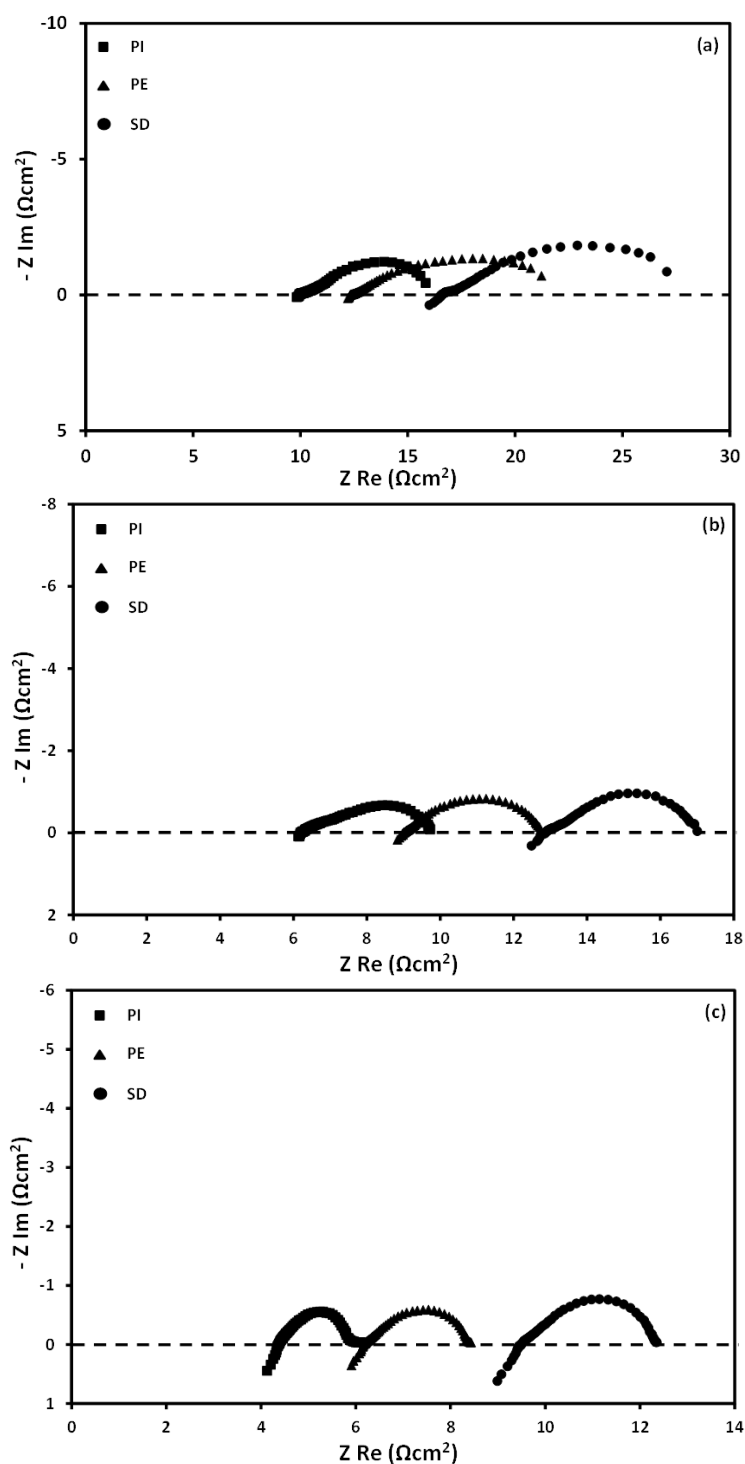
Πίνακας 5.3: Επίδραση του τύπου και της θερμοκρασίας του βιοξυλάνθρακα καθώς και της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου (άμεση ή υβριδική), σχετικά με τα χαρακτηριστικά της κυψέλης στους 700, 750 και 800°C.

Βιοξυλάνθρακας	Λειτουργία DCFC			Λειτουργία HCFC		
	OCV (mV)	P _{max} (mW/cm ²)	R _{OHMIC} (Ωcm ²)	OCV (mV)	P _{max} (mW/cm ²)	R _{OHMIC} (Ωcm ²)
700°C						
SD	885	1.4	16.6	1010	1.9	11.2
PE	903	3.2	12.3	1007	3.9	8.9
PI	887	3.7	9.5	1018	4.5	6.0
750°C						
SD	914	5.4	12.9	1028	6.0	8.5
PE	918	7.9	9	1023	9.3	6.3
PI	912	8.0	6.2	1034	10.5	4.3
800°C						
SD	948	9.2	9.5	1052	9.7	5.9
PE	948	11.4	6.2	1052	14.1	5.0
PI	949	12.8	4.4	1051	15.5	3.4

Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζονται τα φάσματα σύνθετης αντίστασης του αντίστοιχου ανοικτού κυκλώματος σύμφωνα με την αύξηση της θερμοκρασίας της κυψέλης στους 700, 750 και 800°C και ελήφθησαν σε συνθήκες πανομοιότυπες με εκείνες που περιγράφονται στο Σχήμα 5.6. Αποτελούνται από ένα μικρό τόξο υψηλής συχνότητας (HF-high frequency), επικαλυπτόμενο από ένα μεγάλο τόξο χαμηλής συχνότητας (LF-low frequency). Σε όλες τις περιπτώσεις, το μέγεθος και των δύο τόξων, που δείχνει την αντίσταση του ηλεκτροδίου, μειώθηκε αισθητά με την αύξηση της θερμοκρασίας της κυψέλης. Πιο συγκεκριμένα, τόσο η ωμική (σημείο τομής του υψίσυχνου τόξου με τον πραγματικό άξονα) όσο και η αντίσταση του ηλεκτροδίου μειώνονται σημαντικά με τη σειρά $PI < PE < SD$, καθώς και με την αύξηση της θερμοκρασίας της κυψέλης, σε πλήρη συμφωνία με την παρατηρούμενη απόδοση της κυψέλης DCFC (Σχήμα 5.6). Συγκεκριμένα, η ωμική αντίσταση μειώθηκε από 16.6 σε 9.5 Ωcm^2 κατά την αύξηση της θερμοκρασίας κυψέλης από 700 έως 800°C έχοντας ως πρώτη ύλη το SD. Περαιτέρω μείωση της ωμικής αντίστασης έως 6.2 και 4.4 Ωcm^2 στους 800°C μετρήθηκε όταν χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη τα PE και PI, αντιστοίχως. Έχει αναφερθεί μια παρόμοια τιμή με εκείνη που σημειώθηκε έχοντας ως τροφοδοσία το PI, -ίση με 3.98 Ωcm^2 - στους 800°C, για ξυλάνθρακα που προήλθε από καρύδα, όταν 40% mol CO_2/N_2 και 2% κ.β. Ni/YDC χρησιμοποιήθηκαν ως φέρον αέριο και υλικό ανόδου, αντίστοιχα [10].

Οι παρατηρούμενες μεταβολές στην ωμική αντίσταση κατά τη χρήση διαφορετικών πρώτων υλών στην ίδια θερμοκρασία, μπορούν να αποδοθούν στη διαφορετική ενεργότητά τους ως προς την αντίστροφη αντίδραση Boudouard. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα διαφορετικό ποσό του *in situ* σχηματιζόμενου CO, που με τη σειρά του οδηγεί σε διαφορετικό βαθμό αναγωγής της ανόδου Co/CeO₂, όπως επαληθεύτηκε από μετρήσεις αγωγιμότητας μέσω τετραπλού αισθητήρα [11]. Ομοίως, η αντίσταση του ηλεκτροδίου κυρίως επηρεάζεται από τον τύπο καυσίμου και τη θερμοκρασία λειτουργίας. Καθώς η θερμοκρασία της κυψέλης μειώνεται από τους 800 στους 700°C, οι αντιστάσεις του ηλεκτροδίου αυξάνονται περίπου 3.5-4.0 φορές. Συγκεκριμένα, έχοντας ως πρώτη ύλη το PI, η αντίσταση του ηλεκτροδίου είναι 8.8, 3.8 και 2.2 Ωcm^2 στους 700, 750 και 800°C, αντίστοιχα. Επιπλέον, η αντίσταση του ηλεκτροδίου εξαρτάται σημαντικά από τον τύπο του καυσίμου, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των κυψελών. Για την τροφοδοσία των PI, PE και SD, οι αντιστάσεις των

ηλεκτροδίων στους 700°C είναι ίσες με 5.9, 8.8 και 10.5 Ωcm², αντίστοιχα και σχετίζονται άμεσα με την επιτευχθείσα απόδοση της κυψέλης DCFC. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται επίσης στους 800°C, έχοντας ωστόσο, μικρότερες διαφορές μεταξύ των δειγμάτων.



Σχήμα 5.7: Επίδραση του τύπου του βιοξυλάνθρακα σε φάσματα σύνθετης αντίστασης σε λειτουργία DCFC στους 700 (a), 750 (b) και 800°C (c). Τροφοδοσία: 800 mg βιοξυλάνθρακας, ροή CO₂=30 cm³ min⁻¹.

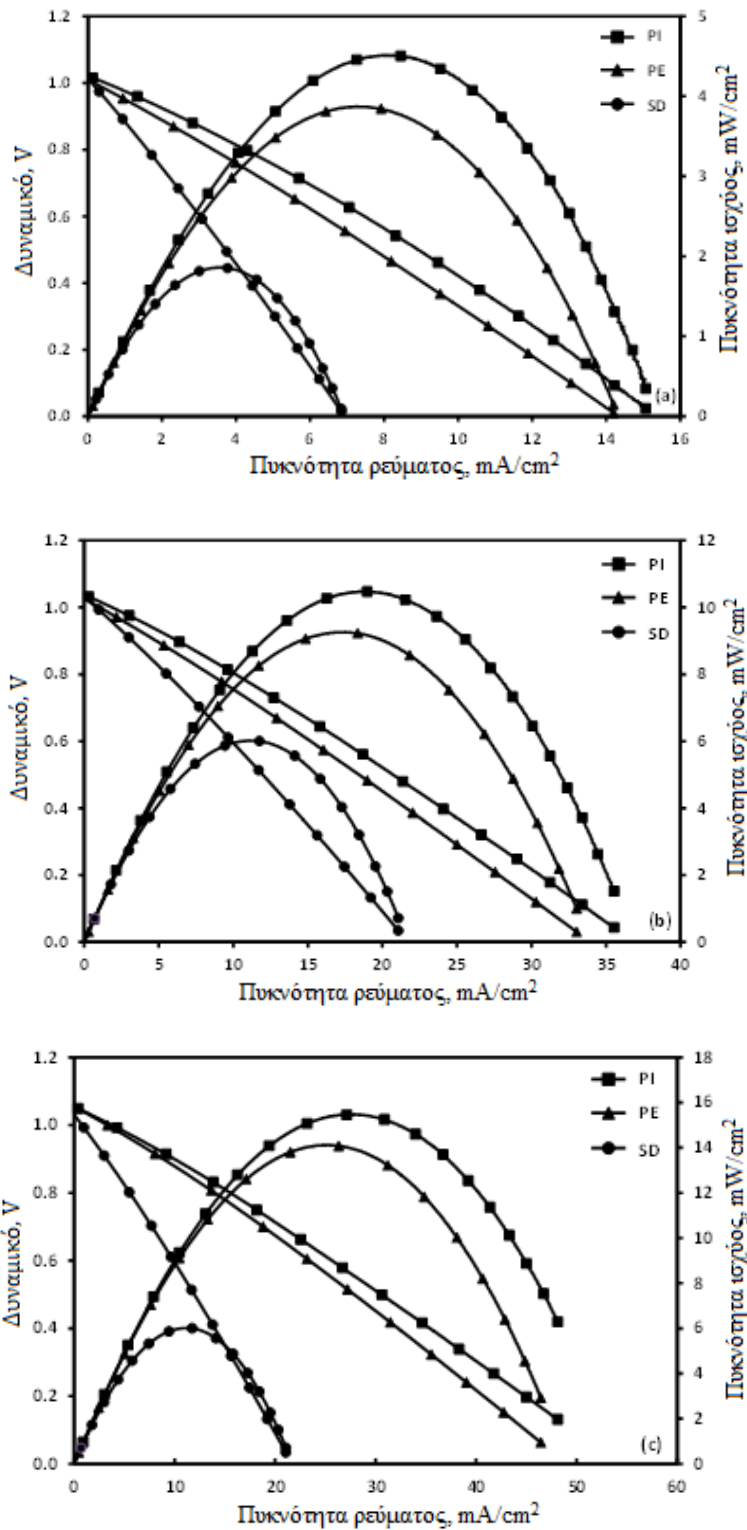
Με βάση τις τιμές της ψευδο-χωρητικότητας των δύο τόξων, οι οποίες κυμαίνονται αντίστοιχα περίπου 10^{-3} - 10^{-5} F/cm² για το τόξο HF και 10^{-1} - 10^{-3} F/cm² για το τόξο LF, μπορεί να υποστηριχθεί με ασφάλεια ότι το τόξο HF αποδίδεται στις διεργασίες μεταφοράς που αφορούν τον άνθρακα και τις αντιδράσεις ηλεκτρο-οξειδωσης του CO, ενώ το τόξο LF αντιστοιχεί σε περιορισμούς μεταφοράς μάζας.

Δεδομένου ότι τα υλικά της καθόδου και του ηλεκτρολύτη όπως επίσης και η ανοδική αλλά και η καθοδική ατμόσφαιρα είναι ταυτόσημες σε όλες τις περιπτώσεις που αναλύθηκαν, οι αντίστοιχες μεταβολές στα φάσματα σύνθετης αντίστασης μπορούν να αποδοθούν στα χαρακτηριστικά του εκάστοτε βιοξυλάνθρακα που χρησιμοποιείται. Επιπλέον, δεδομένου ότι η αντίσταση του ηλεκτροδίου απεικονίζεται σύμφωνα με το μέγεθος των δύο τόξων στα φάσματα ηλεκτροχημικής αντίστασης (EIS) αντανακλά την κινητική ηλεκτροδίου και τους περιορισμούς μεταφοράς μάζας, η παρατηρούμενη συμπεριφορά της κυψέλης DCFC (Σχήμα 5.6) μπορεί να αποδοθεί στις επαγόμενες τροποποιήσεις της πρώτης ύλης, στα χαρακτηριστικά της DCFC .

Ειδικότερα, η ενεργότητα των διαφόρων βιοξυλανθράκων προς τα ανιόντα O²⁻ στην τριεπιφάνεια ($C + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e^-$ και $C + O^{2-} \rightarrow CO + 2e^-$), καθώς και προς το CO₂ μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$), αντικατοπτρίζονται στα φάσματα σύνθετης αντίστασης και στην ισχύ εξόδου που επετεύχθη. Είναι σημαντικό το γεγονός ότι η αυξημένη ενεργότητα των βιοξυλανθράκων προς το CO₂ οδηγεί σε ένα υψηλότερο ποσό του in situ σχηματιζόμενου CO, το οποίο εξαιτίας της γρηγορότερης κινητικής ηλεκτρο-οξειδωσης και των καλύτερων χαρακτηριστικών διάχυσης σε σύγκριση με το στερεό βιοξυλάνθρακα, οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές υπερτάσεων τόσο ενεργοποίησης όσο και συγκέντρωσης και συνεπώς σε καλύτερη ηλεκτροχημική απόδοση. Σύμφωνα με τις παραπάνω διαπιστώσεις, η ενεργότητα του βιοξυλάνθρακα φαίνεται να ευνοείται από την αυξημένη περιεκτικότητα σε άνθρακα, υδρογόνο αλλά και σε πτητικές ουσίες, καθώς και από το υψηλό πορώδες και την οξύτητα, ενώ εμποδίζεται από τις αυξημένο περιεχόμενο σε σταθερό άνθρακα και ξυλάνθρακα (Πίνακας 5.1). Επιπλέον, η διαταραχή στη δομή του κρυστάλλου και το σχετικό πλήθος των επιφανειακών ομάδων καρβονυλίου/υδροξυλίου ευνοούν την ενεργότητα των διαφόρων βιοξυλανθράκων.

Στο Σχήμα 5.8 απεικονίζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα που λαμβάνονται από την κυψέλη καυσίμου υβριδικής λειτουργίας άνθρακα (HCFC), όπου βιοξυλάνθρακας συντροφοδοτείται με ένα εύτηκτο μίγμα ηλεκτρολύτη 62% mol Li_2CO_3 -38% mol K_2CO_3 σε αναλογία βάρους 4:1. Η ίδια τάση, σε σχέση με τις επιπτώσεις του τύπου βιοξυλάνθρακα στην απόδοση των κυψελών, σημειώθηκε σύμφωνα με την υβριδική κατάσταση λειτουργίας και ήταν: $\text{PI} > \text{PE} > \text{SD}$. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η αύξηση της μέγιστης πυκνότητας ισχύος επιτυγχάνεται με τη χρήση εύτηκτων μιγμάτων τετηγμένων ανθρακικών αλάτων ως πρόσθετο του βιοξυλάνθρακα στο θάλαμο ανόδου. Σε όλες τις περιπτώσεις, και ανεξάρτητα από τον τύπο του βιοξυλάνθρακα και τη θερμοκρασία, καταγράφηκε μια αύξηση της ισχύος εξόδου περίπου της τάξης του 20-30% σε σύγκριση με τις μη υβριδικές κυψέλες DCFCs (Πίνακας 5.3).

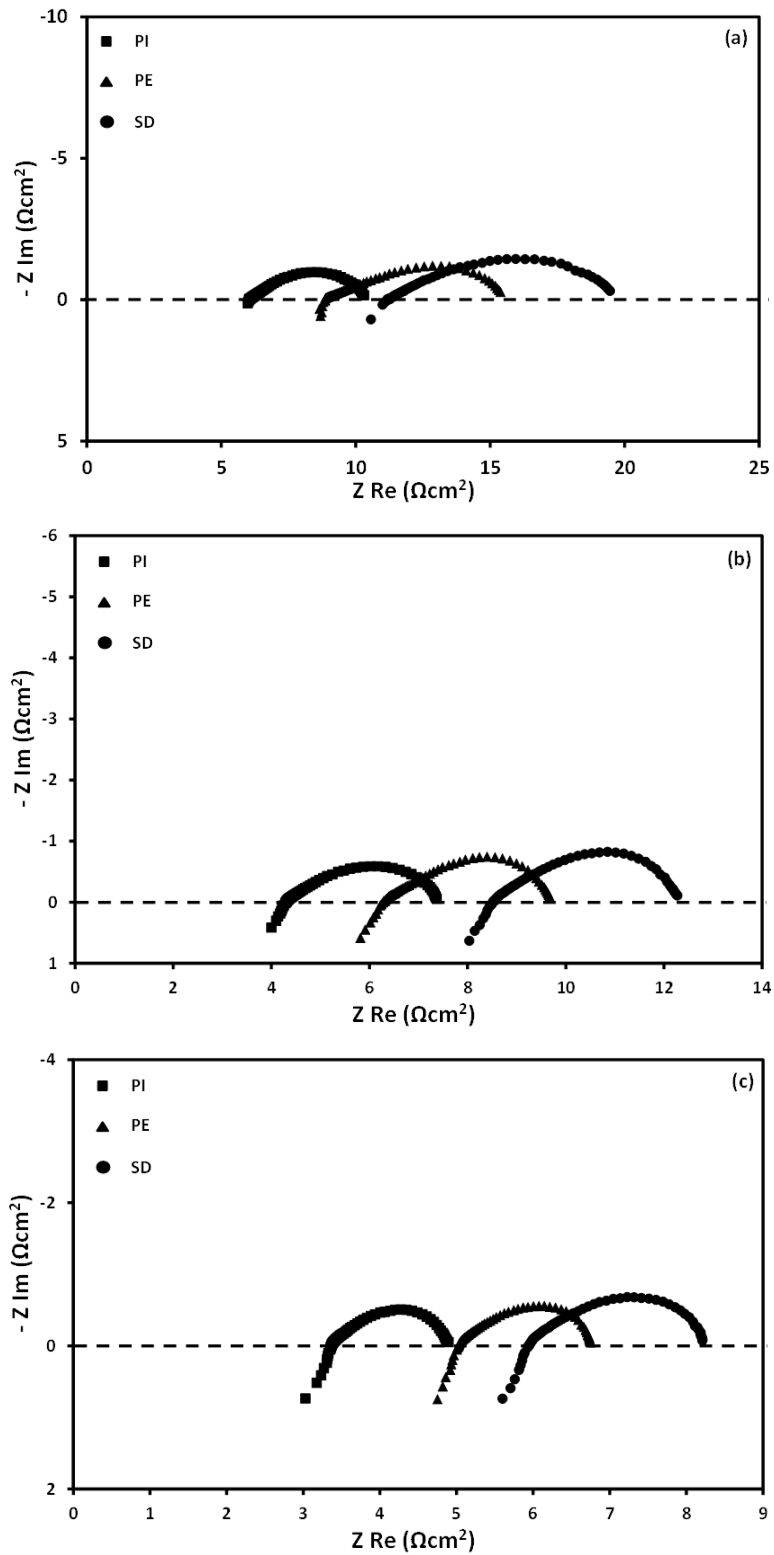
Οι απόλυτες τιμές OCV γενικά αυξάνονται με τη θερμοκρασία λειτουργίας και όταν τα ανθρακικά εγχέονται εντός της τροφοδοσίας βιοξυλάνθρακα (Πίνακας 5.3). Εν αντιθέσει, δεν σημειώθηκαν σημαντικές μεταβολές στις τιμές OCV που καταγράφηκαν μετά την αλλαγή του τύπου του βιοξυλάνθρακα στην ίδια θερμοκρασία, ιδιαίτερα στους 800°C, όπως παρατηρείται επίσης σε απουσία μίγματος ανθρακικών. Η απόκλιση που παρατηρείται από τις θεωρητικές τιμές του OCV (περίπου 1.0 Volt) στο πλαίσιο λειτουργίας τόσο DCFC όσο και HCFC μπορεί να αποδοθεί στο σύνθετο σύστημα τόσο των χημικών όσο και των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου, που λαμβάνουν χώρα στο θάλαμο της ανόδου. Κατά παρόμοιο τρόπο, έχει τεκμηριωθεί στην βιβλιογραφία ότι οι απόλυτες τιμές αναπτυσσόμενου δυναμικού ανοικτού κυκλώματος μπορούν να μεταβληθούν σημαντικά από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του καυσίμου, τον τύπο του φορέα του αερίου, τις συνθήκες λειτουργίας, καθώς και από την παρουσία ανθρακικών αλάτων [3, 12, 13]. Όλες αυτές οι παράμετροι επηρεάζουν σημαντικά την έκταση των χημικών αντιδράσεων σε αέρια φάση/επιφάνεια και τις διαδικασίες μεταφοράς φορτίου στο θάλαμο ανόδου, καθορίζοντας τη σύνθεση του αερίου της ανόδου και, κατά συνέπεια, τις αναπτυγμένες τιμές του OCV.



Σχήμα 5.8: Επίδραση του τύπου του βιοξυλάνθρακα στην απόδοση κυψέλης HCFC στους 700 (a), 750 (b) και 800°C (c). Τροφοδοσία: 800mg βιοξυλάνθρακας + 200mg ανθρακικά άλατα, ροή CO₂=30 cm³min⁻¹.

Τα φάσματα σύνθετης αντίστασης του ανοιχτού κυκλώματος (Σχήμα 5.9) είναι σε τέλεια συμφωνία με τα χαρακτηριστικά των κυψελών που παρατηρήθηκαν. Η ωμική αντίσταση μειώνεται σημαντικά με την προσθήκη των ανθρακικών αλάτων στην πρώτη ύλη, για παράδειγμα, από 9.9, 6.2 και 4.4 Ωcm² σε 6.1, 4.3 και 3.4 Ωcm² στους 700, 750 και 800°C, αντίστοιχα, για το βιοξυλάνθρακα PI. Η επίδραση των ανθρακικών στην ωμική αντίσταση είναι μεγαλύτερη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και για τους λιγότερο αντιδραστικούς βιοξυλάνθρακες, δηλαδή για τα δείγματα PE και SD. Επιπλέον, επετεύχθη μια σαφής βελτίωση στην αντίσταση των ηλεκτροδίων για όλους τους τύπους βιοξυλάνθρακα όταν τα ανθρακικά αναμίχθηκαν με την πρώτη ύλη και καθώς η θερμοκρασία της κυψέλης αυξάνεται, ακολουθώντας την ίδια σειρά όπως και στην περίπτωση των πειραμάτων της τροφοδοσίας χωρίς την προσθήκη των ανθρακικών, δηλαδή PI > PE > SD. Πιο συγκεκριμένα, η αντίσταση του ηλεκτροδίου μειώνεται έπειτα από έγχυση των ανθρακικών στο βιοξυλάνθρακα PI από 5.9, 3.6 και 1.6 Ωcm² σε 4.3, 3.1 και 1.5 Ωcm², στους 700, 750 και 800°C, αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τιμές παρουσία ανθρακικών αλάτων για τους βιοξυλάνθρακες PE (1.7 Ωcm²) και SD (2.3 Ωcm²) στους 800°C είναι υψηλότερες σε σύγκριση με το μείγμα PI-ανθρακικών και σαφώς χαμηλότερες αναφορικά με την τροφοδοσία για τα μεμονωμένα PE (2.2 Ωcm²) και SD (2.9 Ωcm²).

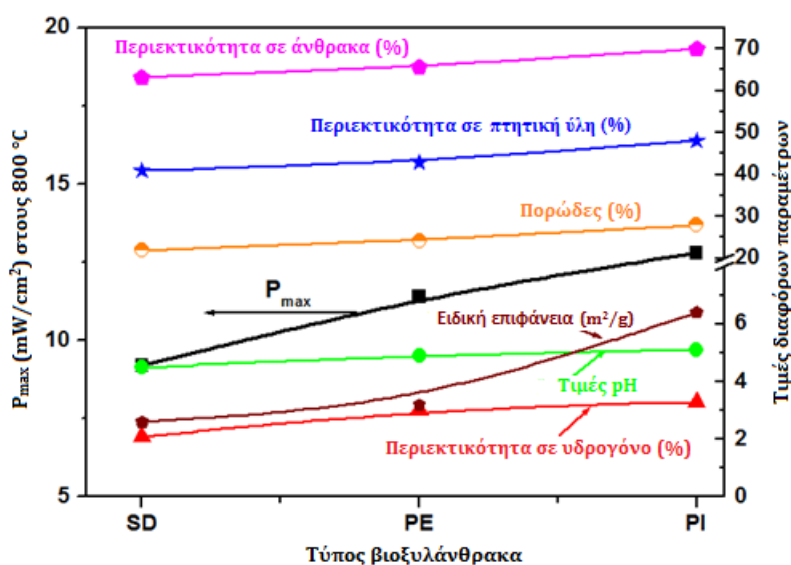
Η προαναφερθείσα συμπεριφορά σχετικά με τις βελτιώσεις που παρατηρήθηκαν τόσο στην ωμική όσο και στην αντίσταση του ηλεκτροδίου με τη συν-παρουσία ανθρακικών αλάτων στο μίγμα, μπορεί επίσης να αποδοθεί στον επιπρόσθετο σχηματισμό CO από τις αντιδράσεις $C + 2CO_3^{2-} \rightarrow 3CO_2 + 4e^-$, $C + CO_3^{2-} \rightarrow CO + CO_2 + 2e^-$ και $2C + CO_3^{2-} \rightarrow 3CO + 2e^-$ που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της κυψέλης HCFC. Αυτό το *in situ* σχηματιζόμενο CO συμβάλλει στην περαιτέρω αναγωγή του Co/CeO₂ στο ηλεκτρόδιο, βελτιώνοντας έτσι την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα [14]. Επιπλέον, παρέχει μια έμμεση διαδρομή ώστε να βελτιώσει την απόδοση της κυψέλης μέσω της ταχύτερης κινητικής και διάχυσης των ηλεκτροδίων σε σύγκριση με την άμεση ηλεκτρο-οξειδωση και μεταφορά μάζας στερεού βιοξυλάνθρακα [3]. Η παραπάνω αιτιολόγηση συμβαδίζει με τα φάσματα σύνθετης αντίστασης (Σχήμα 5.9).



Σχήμα 5.9: Επίδραση του τύπου του βιοξυλάνθρακα σε φάσματα σύνθετης αντίστασης σε λειτουργία HCFC στους 700 (a), 750 (b) και 800°C (c). Τροφοδοσία: 800mg βιοξυλάνθρακας + 200mg ανθρακικά άλατα, ροή CO₂=30 cm³min⁻¹.

Το πρώτο τόξο HF, που αποδόθηκε στις διεργασίες μεταφοράς φορίου, έχει προφανώς εξαφανιστεί, ενώ το δεύτερο τόξο LF μειώθηκε αισθητά, σε σύγκριση με την απουσία ανθρακικών αλάτων (Σχήμα 5.7), γεγονός που υποδεικνύει ότι με την παρουσία ανθρακικών αλάτων η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κατά κύριο λόγο οφείλεται στην ταχεία αντίδραση της ηλεκτρο-οξειδωσης του CO.

Σύμφωνα με τις παραπάνω διαπιστώσεις, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του βιοξυλάνθρακα, όπως η περιεκτικότητα σε άνθρακα, σε υδρογόνο και πτητική ύλη, καθώς και η οξύτητα, η παρουσία ομάδων καρβονυλίου/καρβοξυλίου, ο βαθμός γραφητικής δομής, το πορώδες και η ειδική επιφάνεια διαδραματίζουν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην ηλεκτροχημική απόδοση. Είναι ενδιαφέρον ότι η περιεκτικότητα σε πτητικές ουσίες, η επιφάνεια, καθώς και η περιεκτικότητα σε άνθρακα και υδρογόνο σε γενικές γραμμές, ακολουθούν την ίδια τάση με την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, δηλαδή $PI > PE > SD$, υποδεικνύοντας τον ζωτικής σημασίας ρόλο τους, στην απόδοση των κυψελών καυσίμου. Αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές στο Σχήμα 5.10, το οποίο απεικονίζει την επίδραση των προαναφερόμενων παραμέτρων στην παραγόμενη ισχύ στους 800°C.



Σχήμα 5.10: Συσχέτιση μεταξύ της ισχύος εξόδου της κυψέλης DCFC στους 800°C και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του βιοξυλάνθρακα.

Επιπλέον, η υψηλή συγκέντρωση ομάδων καρβονυλίου/υδροξυλίου στο δείγμα βιοξυλάνθρακα PI (Σχήμα 5.4), σε συνδυασμό με την κρυσταλλική του διαταραχή (Σχήμα 5.1) μπορεί να αιτιολογήσει την ανώτερη απόδοση του στην λειτουργία της κυψέλης DCFC, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δείγματα βιοξυλανθράκων PE και SD. Επιπλέον, με τη βελτίωση των δομικών χαρακτηριστικών των βιοξυλανθράκων, όπως είναι το πορώδες και η ειδική επιφάνεια-BET, μπορεί να βελτιωθεί η απόδοση της κυψέλης DCFC. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί κυρίως στην καλύτερη διάχυση των αντιδρώντων/ενδιάμεσων μέσα στη δομή του άνθρακα, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενεργότητάς τους. Η ευεργετική επίδραση των προαναφερόμενων παραμέτρων έχει τεκμηριωθεί στη βιβλιογραφία [2, 3].

Παρόμοια συμπεράσματα, αναφορικά με την επίδραση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του άνθρακα στην απόδοση των κυψελών DCFC, έχουν εξαχθεί από τους Kaklidis et al. [3], που παρατήρησαν ότι μεταξύ των διαφόρων πρώτων υλών που εξετάστηκαν σε κυψέλες DCFC, δηλαδή ανθρακίτη, ασφαλούχο άνθρακα και ξυλάνθρακα που προήλθε από πεύκο, η βέλτιστη απόδοση σημειώθηκε από τον ξυλάνθρακα ο οποίος εμφάνισε υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητική ύλη και άνθρακα, ενώ η συγκέντρωση των ομάδων καρβονυλίου/υδροξυλίου καθώς και η κρυσταλλική διαταραχή του, ακολούθησε ακριβώς την ίδια τάση με την παρατηρούμενη απόδοση της DCFC.

Τα παρόντα ευρήματα κατέδειξαν τον ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο του CO, το οποίο σχηματίζεται *in situ* μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$), ή μέσω της αλληλεπίδρασης του άνθρακα με τα ανθρακικά άλατα (αντιδράσεις $C + CO_3^{2-} \rightarrow CO + CO_2 + 2e^-$ και $2C + CO_3^{2-} \rightarrow 3CO + 2e^-$), για την παραγωγή ισχύος. Η διαφορετική ενεργότητα των βιοξυλανθράκων προς CO₂ (Σχήμα 5.6) οδήγησε σε μια διαφορετική ποσότητα παραγόμενου CO, το οποίο με τη σειρά του επηρεάζει τη συνολική απόδοση της κυψέλης DCFC. Επίσης, όταν τα ανθρακικά εγχέονται στο ανθρακούχο καύσιμο, το επιπλέον CO που σχηματίζεται οδηγεί σε μια υψηλότερη απόδοση της κυψέλης (Σχήμα 5.8). Αυτή η έντονη συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση του CO στην αναγωγή της ανόδου [11] καθώς και στην ταχύτερη κινητική της ηλεκτρο-οξειδώσής του σε σχέση με το στερεό βιοξυλάνθρακα [3, 11, 14]. Ο βασικός ρόλος του CO αναφορικά με τα χαρακτηριστικά της DCFC έχει ήδη αποδειχθεί στη βιβλιογραφία [3, 11, 14]. Συνδυάζοντας τις μετρήσεις κυψέλης

καυσίμου με την ανάλυση αέριας φάσης (μετρήσεις GC) εμφανίστηκε μια σχεδόν γραμμική συσχέτιση μεταξύ της ισχύος εξόδου και του ρυθμού σχηματισμού του CO [3]. Επιπλέον, οι μελέτες φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης, σε συνδυασμό με την ανάλυση των απαερίων έχουν επιβεβαιώσει την ευεργετική επίδραση του *in situ* παραγόμενου CO στην ωμική και την αντίσταση ηλεκτροδίου, και κατά συνέπεια στην απόδοση της κυψέλης DCFC [3, 11, 14].

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι η ισχύς εξόδου που επιτεύχθηκε στην παρούσα μελέτη στο πλαίσιο λειτουργίας τόσο DCFC όσο και HCFC είναι σχετικά χαμηλή. Αυτή η επίδοση, οφείλεται κατά κύριο λόγο στις ωμικές απώλειες, που προέρχονται από τον σημαντικό πάχος (1.2 mm) ηλεκτρολύτη YSZ. Επιπλέον, θα μπορούσε να επιτευχθεί καλύτερη διεπιφανειακή αντίσταση και βελτιωμένη απόδοση της κυψέλης, βελτιώνοντας την πρόσφυση ηλεκτροδίων στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη και στη διαμόρφωση του συνεργαζόμενου συλλέκτη ρεύματος.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1] M. Dudek, P. Tomczyk, R. Socha, M. Skrzypkiewicz, J. Jewulski, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8(6): 8442-8463.
- [2] T.M. Gür, *Chemical Reviews* 113 (8): 6179-6206.
- [3] N. Kaklidis, V. Kyriakou, I. Garagounis, A. Arenillas, J.A. Menéndez, G.E. Marnellos and M. Konsolakis, *Royal Society Chemistry: Advances* 4 (36): 18792-18800.
- [4] Chien A.C., Chuang S.S.C., *Journal of Power Sources* 196: 4719-4723.
- [5] Laird DA, Brown RC, Amonette JE, Lehmann J., *Biofuels, Bioprod Bior*, 2009, 3(5), 547–62.
- [6] Komnitsas K, Zaharaki D, Bartzas G, Kaliakatsou G, Kritikaki A., *Desalin Water Treat*, 2014, 1–10 doi:10.1080/19443994.2014.981227.
- [7] Cao X, Harris W., *Bioresource Technol*, 2010, 101(14), 5222–8.
- [8] Vamvuka D, Sfakiotakis S., *Renew Energ*, 2011, 36(9), 2433–9.
- [9] Ververis C, Georghiou K, Christodoulakis N, Santas P, Santas R., *Ind Crop Prod*, 2004, 19(3), 245–54.
- [10] Kulkarni A, Giddey S, Badwal SPS., *J Solid State Electrochem*, 2015, 19,325–35.
- [11] Kaklidis N, Garagounis I, Kyriakou V, Besikiotis V, Arenillas A, Menéndez JA, Marnellos GE, Konsolakis M., *Int J Hydrogen Energ*, 2015; doi:10.1016/j.ijhydene.2015.02.007.
- [12] Jiang C, Irvine JTS., *J Power Sources*, 2011, 196(17), 7318–22.
- [13] Nabae Y, Pointon KD, Irvine JTS., *Energy Environ Sci*, 2008, 1, 148–55.
- [14] Konsolakis M, Marnellos GE, Al-Musa A, Kaklidis N, Garagounis I, Kyriakou V., *Chinese J Catal*, 2015, 36, 509–16.

- [15] Liu Z, Quek A, Hoekman SK, Balasubramanian R., *Fuel*, 2013, 103, 943–9.
- [16] Angin D, Şensöz S., *Int J Phytoremediat*, 2014, 16(7–8), 684–93.
- [17] Ghani WAWAK, Mohd A, Da Silva G, Bachmann RT, Taufiq–Yap YH, Rashid U, Al–Muhtaseb AH., *Ind Crop Prod*, 2013, 44, 18–24.
- [18] Socrates G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. John Wiley & Sons Ltd, 3rd ed. England, 2001.
- [19] Sharma RK, Wooten JB, Baliga VL, Lin X, Geoffrey Chan W, Hajaligol MR., *Fuel*, 2004, 83(11-12), 1469–82.
- [20] Chen B, Chen Z, Lv S., *Bioresource Technol*, 2011, 102(2), 716–23.
- [21] Gray M, Johnson MG, Dragila MI, Kleber M., *Biomass Bioenerg*, 2014, 61, 196–205.
- [22] Cao X, Zhong L, Peng X, Sun S, Li S, Liu S, Sun R., *Bioresource Technol*, 2014, 155, 21–7.
- [23] Caglar A, Demirbas A., *Energ Convers Manage*, 2000, 41(16), 1749–56.
- [24] Mimmo T, Panzacchi P, Baratieria M, Davies CA, Tonon G., *Biomass Bioenerg*, 2014, 62, 149–57.
- [25] Hossain MK, Strezov V, Chan KY, Ziolkowski A, Nelson PF., *J Environ Manage*, 2011, 92(1), 223–8.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Είναι γεγονός πως στη σύγχρονη καθημερινότητα επικρατούν διαρκώς αυξανόμενες απαιτήσεις σε ενέργεια. Σε αυτό συμβάλουν τόσο η συνεχόμενη αύξηση του πληθυσμού όσο και η κατακόρυφη άνοδος του βιοτικού επιπέδου των ανθρώπων των αναπτυγμένων χωρών. Αναφορικά με την κατανάλωση ενέργειας, σε παγκόσμιο επίπεδο, το μεγαλύτερο ποσοστό αυτής (περίπου 85%), προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων όπως γαιανθράκων, πετρελαίου και φυσικού αερίου. Ωστόσο αφενός τα ορυκτά καύσιμα είναι πεπερασμένα και αφετέρου προκαλούν ιδιαίτερη επιβάρυνση και ρύπανση του περιβάλλοντος. Για τους παραπάνω λόγους, η ανθρωπότητα έχει στραφεί στην χρήση των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ). Οι ΑΠΕ είναι μορφές εκμεταλλεύσιμης ενέργειας η οποία προέρχεται από διάφορες φυσικές διεργασίες και συμβάλουν στην κάλυψη των ενεργειακών αναγκών, στην προστασία του περιβάλλοντος και στην απεξάρτηση από πηγές εισαγωγής ενέργειας. Ωστόσο, σε αρκετές μορφές των ΑΠΕ (αιολική, ηλιακή, υδροηλεκτρική) προσδίδεται η έννοια της μεταβλητότητας, καθώς η παροχή και η απόδοσή τους εξαρτάται από την εποχή του έτους αλλά και το γεωγραφικό πλάτος και το κλίμα μια περιοχής.

Κάτι τέτοιο δεν ισχύει στην περίπτωση της ενέργειας από βιομάζα. Η βιομάζα βρίσκεται διαθέσιμη στο περιβάλλον, δεν επηρεάζεται από τις συνήθεις αλλαγές που παρουσιάζονται στις κλιματολογικές συνθήκες και μπορεί να παρέχει μία σταθερή και αξιόπιστη ροή ενέργειας. Μπορούμε να αντιληφθούμε τη χρησιμότητα της αξιοποίησής της -ειδικά στη χώρα μας- αν αναλογιστούμε τα μεγέθη των αγροδοσικών υπολειμμάτων που καταλήγουν ετησίως στις χωματερές ή καίγονται σε ανοιχτές εστίες καύσης εγκυμονώντας εξαιρετικά μεγάλο κίνδυνο πυρκαγιάς. Άμεση σχέση με τη βιομάζα, έχει ο βιοξυλάνθρακας που είναι ένα πλούσιο σε άνθρακα, λεπτόκοκκο και πορώδες υλικό, το οποίο παράγεται με τη θέρμανση οργανικής ύλης σε θερμοκρασίες που δεν υπερβαίνουν τους 700°C.

Στο πλαίσιο της εξεύρεσης και υιοθέτησης καθαρότερων και αποδοτικότερων τρόπων παραγωγής ενέργειας έχει έρθει στο προσκήνιο η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου. Η λειτουργία τους στηρίζεται σε απευθείας μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, με απουσία της ενδιάμεσης μετάβασης σε θερμική, όπως στις συμβατικές μορφές παραγωγής ενέργειας. Ειδικότερα, οι κυψέλες καυσίμου απευθείας

τροφοδοσίας με άνθρακα (DCFCs) αποτελούν τον μοναδικό τύπο κυψέλης καυσίμου, όπου η χημική ενέργεια του άνθρακα μπορεί να μετατραπεί απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια με αποδόσεις που θεωρητικά φτάνουν το 100%.

Βασεί των παραπάνω, στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι βιοξυλάνθρακα και συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν κελύφη από φιστίκι Αιγίνης (PI), κελύφη από καρύδι pecan (PE) και πριονίδια (SD), ως πρώτη ύλη σε μια κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) σε διάταξη Βιοξυλάνθρακα|Co-CeO₂|YSZ/Ag|Αέρας. Επίσης διερευνήθηκε η υβριδική λειτουργία, με προσθήκη ανθρακικών αλάτων στο βιοξυλάνθρακα που αποτέλεσε την πρώτη ύλη/τροφοδοσία. Η βέλτιστη απόδοση, αναφορικά με τη μέγιστη πυκνότητα ισχύος (P_{max}), λήφθηκε κατά την υβριδική λειτουργία της κυψέλης HCFC, για το βιοξυλάνθρακα PI, όπου επιτεύχθηκε μέγιστη παραγωγή ισχύος ίση με 15.5 mW/cm² στους 800°C, σε σύγκριση με 14 και 10 mW/cm² για τα δείγματα των βιοξυλανθράκων PE και SD, αντίστοιχα. Στη βάση μιας εκτεταμένης μελέτης χαρακτηρισμού αλλά και μέσω της τεχνικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης, προέκυψε και παρουσιάστηκε μία άμεση συσχέτιση μεταξύ των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του βιοξυλάνθρακα και της απόδοσης ισχύος. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα, υδρογόνο και πτητική ύλη, το πορώδες και η ειδική επιφάνεια-BET, η οξύτητα, η παρουσία ομάδων καρβονυλίου/καρβοξυλίου, καθώς και η διαταραχή της δομής του άνθρακα επηρεάζουν σε ιδιαίτερα μεγάλο βαθμό, την ηλεκτροχημική απόδοση των κυψελών DCFC που τροφοδοτούνται με βιοξυλάνθρακα. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης, αποδεικνύουν τη σκοπιμότητα της χρήσης-αξιοποίησης, παγκοσμίως διαθέσιμων και χαμηλού κόστους προϊόντων που προέρχονται από βιομάζα, όπως είναι οι βιοξυλάνθρακες, ως πρώτη ύλη σε κυψέλες καυσίμου άμεσης χρήσης άνθρακα.