

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΜΕΣΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ

N. Κακλίδης^{1,2,*}, E. Πάπιστα¹, A. Λαμπρόπουλος¹, Γ. Βαρβούτης^{1,3}, K. Αθανασίου⁴, M. Κονσολάκης⁵ και Γ.Ε. Μαρνέλλος^{1,2,3}

¹Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

²Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

³Ινστιτούτο Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

⁴Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη, Ελλάδα

⁵Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

(*nkaklidis@uowm.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία διερευνάται η επίδραση της τροφοδοσίας διαφορετικού τύπου αγροτικών υπολειμμάτων (ελαιοπυρήνας (OK) και κλαδέματα αμπελοκαλλιέργειών (GV)) και των βιοεξανθρακωμάτων τους στους 500 °C, στην απόδοση κυψέλης καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με στερεά καύσιμα (DCFC) του τύπου: καύσιμο|Co-CeO₂/YSZ/LSM|αέρας. Επιπλέον, εξετάστηκε διεξοδικά η εξάρτηση της ηλεκτροχημικής απόδοσης της κυψέλης από την θερμοκρασία λειτουργίας (700 – 800 °C), την προσθήκη καταλύτη ή/και εύτηκτου τήγματος ανθρακικών αλάτων στα καύσιμα. Η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση έδειξε ότι τα πρωτογενή καύσιμα εμφανίζουν παρόμοια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, όμως η θερμική τους κατεργασία προς παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων αύξησε την περιεκτικότητα σε άνθρακα οδηγώντας σε καύσιμα με βελτιωμένη ενεργότητα αεριοποίησης παρουσία ατμόσφαιρας CO₂. Οι εν λόγω τροποποιήσεις στην σύσταση και την ενεργότητα των καυσίμων αντανακλώνται στην ηλεκτροχημική απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Συγκεκριμένα, η εξανθράκωση του ελαιοπυρήνα και η προσθήκη καταλύτη και τήγματος ανθρακικών αλάτων στο μίγμα τροφοδοσίας οδήγησε σε αύξηση 370% της παραγόμενης μέγιστης πυκνότητας ισχύος στους 800 °C (34.2 mW.cm⁻²) σε σύγκριση με την χρήση αποκλειστικά πρωτογενούς OK (9.2 mW.cm⁻²). Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και στην περίπτωση του πρωτογενούς GV. Η επίδραση των παραπάνω παραμέτρων στα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου είναι δυνατό να επεξηγηθεί επί τη βάση της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, η οποία επιβεβαίωσε την επίδραση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των καυσίμων και των λειτουργικών παραμέτρων της DCFC, τόσο στην συνολική αντίσταση όσο και στην διεπιφανειακή αντίσταση πόλωσης, και κατά συνέπεια στην ηλεκτροχημική απόδοση της κυψέλης καυσίμου.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι απαιτήσεις σε ενέργεια βαίνουν διαρκώς αυξανόμενες εξαιτίας κυρίως της αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού και της αλματώδους τεχνολογικής ανάπτυξης. Ωστόσο, η παραγωγή ενέργειας εξακολουθεί να βασίζεται σε μεγάλο ποσοστό (>85%) στα ορυκτά καύσιμα, συντελώντας στην επικείμενη εξάντληση τους καθώς και σε σημαντική επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Η βιομάζα, μπορεί να αποτελέσει ένα εν δυνάμει ενεργειακό φορέα προς την κατεύθυνση της αιφόρου ενέργειας, αφού είναι μία ανανεώσιμη και συνάμα φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας. Ωστόσο, σήμερα, η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα βασίζεται κυρίως στη διεργασία καύσης με αποδόσεις μικρότερες από 35% λόγω των θερμοδυναμικών περιορισμών του κύκλου Rankine. Στο πλαίσιο αυτό, η ανάπτυξη περισσότερο αποδοτικών και περιβαλλοντικά φιλικών τεχνολογιών ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας, είναι ζωτικής σημασίας για την μετάβαση σε μία οικονομία χαμηλού άνθρακα ^[1].

Η ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας άνθρακα (DCFCs) προσφέρει νέους ορίζοντες για την μετατροπή ανθρακούχων πρώτων υλών σε ηλεκτρική ενέργεια. Οι DCFCs μετατρέπουν τη χημική ενέργεια των στερεών καυσίμων απευθείας σε ηλεκτρική, με θεωρητικές

αποδόσεις, οι οποίες προσεγγίζουν το 100% και χαμηλές εκπομπές ρύπων (CO₂) ανά μονάδα παραγόμενης ισχύος [2,3]. Η αρχή λειτουργίας των DCFCs βασίζεται στην ηλεκτροχημική οξείδωση του άνθρακα από ιόντα O²⁻, τα οποία μεταφέρονται από την κάθοδο, που εκτίθεται σε ατμοσφαιρικό αέρα, διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη προς την άνοδο, παράγοντας CO₂ (Εξ. 1, πλήρης ηλεκτρο-οξείδωση) και CO (Εξ. 2, μερική ηλεκτρο-οξείδωση). Στο ανοδικό θάλαμο της κυψέλης μπορούν επίσης να λάβουν χώρα δευτερεύουσες αντιδράσεις, όπως η αντίστροφη αντίδραση Boudouard [4] (Εξ. 3) και η μετέπειτα ηλεκτροχημική οξείδωση του CO (Εξ. 4).



Οι αντιδράσεις (1) και (2) παρεμποδίζονται τόσο κινητικά όσο και ως προς την διάχυση της βιομάζας από την περιορισμένη αλληλεπίδραση του στερεού άνθρακα/στερεού ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίου. Ωστόσο, η μεταφορά του άνθρακα στην ενεργή τριεπιφάνεια της ανόδου μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά μέσω της χρήσης τήγματος ανθρακικών αλάτων, οπότε οι παρακάτω αντιδράσεις μπορούν να διεξάγονται παράλληλα με τις αντιδράσεις (1)-(4):



Επίσης η χρήση καταλυτών στο μίγμα καυσίμου δύναται να ευνοήσει την αεριοποίηση του καυσίμου προς CO (Εξ. 3), και κατ' επέκταση την ηλεκτροχημική απόδοση της κυψέλης μέσω της βελτιωμένης διάχυσης και ταχύτερης ηλεκτρο-οξείδωσης του CO στην άνοδο, σε σύγκριση με τα στερεά ανθρακούχα καύσιμα (Εξ. 4). Με βάση τα παραπάνω καθίσταται φανερό ότι η ανάπτυξη DCFCs με τροφοδοσία βιομάζας μπορεί να αποτελέσει μια εξαιρετικά αποδοτική και συνάμα περιβαλλοντικά φιλική εναλλακτική τεχνολογία ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας.

Επιπλέον, πρόσφατα οι ερευνητικές προσπάθειες κατευθύνονται στην μελέτη διεργασιών επεξεργασίας της πρωτογενούς βιομάζας με σκοπό την βελτίωση των εγγενών χαρακτηριστικών της ως καύσιμο. Υπάρχουν διάφορες θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας για την αναβάθμιση της βιομάζας, που βασίζονται κυρίως σε διεργασίες εξανθράκωσης. Το τελικό βιο-εξανθράκωμα, διαθέτει πλεονεκτήματα σε σύγκριση με την βιομάζα: (i) υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα, (ii) ομοιογενή σύσταση, (iii) καλύτερη υδροφοβική συμπεριφορά, (iv) αμελητέα βιολογική δραστηριότητα και (v) βελτιωμένες ιδιότητες άλεσης (90% λιγότερη ενέργεια).

Στην παρούσα εργασία μελετάται η δυνατότητα απευθείας μετατροπής κλαδεμάτων αμπελοκαλλιέργειών και ελαιοπυρήνα καθώς και των βιο-εξανθρακωμάτων τους σε ηλεκτρική ενέργεια σε κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας στερεών καυσίμων υποβοηθούμενες μέσω εσωτερικής καταλυτικής αεριοποίησης. Παράλληλα, εξετάζονται διάφορες παράμετροι που αφορούν στον τύπο του καυσίμου, στη θερμοκρασία λειτουργίας καθώς και στην επίδραση της προσθήκης καταλύτη ή/και τήγματος ανθρακικών αλάτων στο στερεό καύσιμο τροφοδοσίας.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παραγωγή βιο-εξανθρακωμάτων και χαρακτηρισμός καυσίμων

Για την παραγωγή των βιο-εξανθρακωμάτων χρησιμοποιήθηκε πρωτογενής ελαιοπυρήνας (OK) και κλαδέματα αμπελοκαλλιέργειών (GV) με κοκκομετρία 0.2 – 3 mm, τα οποία αρχικά ξηράνθηκαν για 16 h στους 120 °C. Στην συνέχεια 75 gr των δειγμάτων OK και GV εισήχθησαν σε σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα, ο οποίος τοποθετήθηκε σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών για τη θερμική επεξεργασία της βιομάζας. Η θερμοκρασία κατεργασίας που επιλέχθηκε ήταν 500 °C (ήπια εξανθράκωση), η οποία προέκυψε από προκαταρκτικά πειράματα διερεύνησης της ενεργότητας αεριοποίησης βιο-εξανθρακωμάτων στους 300, 500 και 800 °C, ενώ τα αντίστοιχα δείγματα συμβολίζονται ως OK500 και GV500. Η θερμική επεξεργασία έλαβε χώρα υπό ροή N₂ (250 cm³/min) και ρυθμό θέρμανσης 20 °C/min, ως την τελική θερμοκρασία εξανθράκωσης, η οποία διατηρούνταν σταθερή για 1 h. Στην συνέχεια τα δείγματα ψύχθηκαν με φυσικό τρόπο υπό την ίδια ροή N₂.

Τόσο τα πρωτογενή καύσιμα όσο και τα παραγόμενα βιο-εξανθρακώματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τη χημική σύσταση (στοιχειακή και προσεγγιστική ανάλυση) και την μορφολογία της επιφάνειάς τους (SEM).

Παρασκευή υλικών και κυψέλης καυσίμου – Ηλεκτροχημικές μετρήσεις

Ως ανοδικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε 40 %κ.β. Co/CeO₂ ενώ ο καταλύτης με τον οποίο αναμίχθηκε το καύσιμο τροφοδοσίας ήταν 40 %κ.β. Co/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂. Για την παρασκευή των φορέων CeO₂ και Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ χρησιμοποιήθηκε η υδροθερμική μέθοδος^[5], ενώ η προσθήκη του μετάλλου στους φορείς πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού^[6].

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε κυψέλη που αποτελούνταν από σωλήνα YSZ (ΕΚΕΠΥ) πάχους 1.0 mm, κλειστό στο ένα του άκρο. Το καθοδικό ηλεκτρόδιο αποτελούνταν από μικτό οξειδίο μαγγανίου, λανθανίου, στροντίου τύπου περοβσκίτη (LSM), το οποίο αναμίχθηκε με τερπινιόλη σε αναλογία βάρους 1:2 και το αιώρημα που προέκυψε εναποτέθηκε με χρήση πινέλου στον εξωτερικό πυθμένα της YSZ και πυρώθηκε παρουσία αέρα στους 1100 °C για 2 h. Παρόμοια, για την άνοδο, σκόνη από 40 %κ.β. Co/CeO₂ αναμίχθηκε επίσης με τερπινιόλη σε αναλογία βάρους 1:2 και το παχύρευστο αιώρημα εναποτέθηκε στον εσωτερικό πυθμένα του σωλήνα YSZ. Στη συνέχεια, ακολούθησε πύρωση υπό ατμοσφαιρικό αέρα, στους 1200 °C επί 6 h με ρυθμό θέρμανσης 4 °C/min. Μετά την πύρωση, η κυψέλη ψύχθηκε και στην συνέχεια πριν τα πειράματα, η άνοδος ανάχθηκε στους 800 °C υπό ροή 30 cm³/min H₂ για 2 h. Σε κάθε περίπτωση, η φαινόμενη επιφάνεια τόσο του ανοδικού όσο και του καθοδικού ηλεκτροδίου ήταν ίση με 1.7 cm².

Τα ηλεκτροχημικά πειράματα διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος 700 – 800 °C. Σε κάθε πείραμα η κυψέλη φορτώνεται με 800 mg καυσίμου. Η επίδραση του καταλύτη (40 %κ.β. Co/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂) ή/και του τήγματος ανθρακικών αλάτων (62 mol% Li₂CO₃ + 38 mol% K₂CO₃) ελέγχθηκε διαμέσου της ανάμιξης του καυσίμου με 160 mg καταλύτη ή/και 160 mg ανθρακικών αλάτων, η οποία πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του εμποτισμού^[3]. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε καθαρό CO₂ με ροή 30 cm³/min, ενώ το καθοδικό ηλεκτρόδιο ήταν εκτεθειμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης πραγματοποιήθηκαν σε εύρος συχνοτήτων 0.1 Hz – 1 MHz σε ηλεκτροχημικό σταθμό Versa Stat 4.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

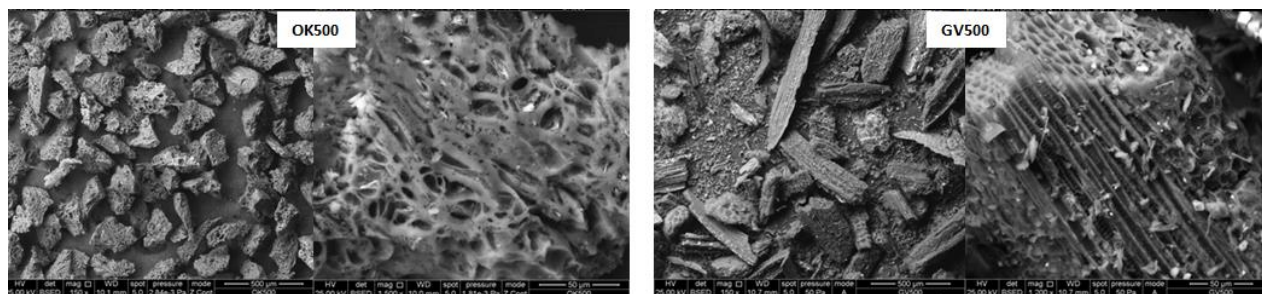
Ανάλυση δειγμάτων καυσίμου

Στον Πίνακα 1, παρουσιάζεται η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση των καυσίμων. Όπως ήταν αναμενόμενο, η ανάλυση δεν διαφέρει σημαντικά όσον αφορά στον διαφορετικό τύπο βιομάζας. Τόσο το OK όσο και το GV εμφανίζουν παραπλήσιες τιμές στοιχειακής και προσεγγιστικής ανάλυσης. Ξεκάθαρη είναι η διαφορά στα δεδομένα των αναλύσεων μεταξύ των πρωτογενών καυσίμων (OK, GV) και των αντίστοιχων βιο-εξανθρακωμάτων (OK500, GV500). Είναι προφανές ότι στα βιο-εξανθρακώματα τόσο η περιεκτικότητα σε άνθρακα όσο και σε σταθερό άνθρακα είναι σημαντικά υψηλότερες σε σύγκριση με τα πρωτογενή καύσιμα, ενώ η περιεκτικότητα σε οξυγόνο, υγρασία και πτητική ύλη μειώνονται. Επίσης παρατηρείται μικρή μείωση στην περιεκτικότητα σε στοιχειακό υδρογόνο και θείο στα βιο-εξανθρακώματα σε σχέση με τα πρωτογενή OK και GV.

Πίνακας 1. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση των καυσίμων

| | Στοιχειακή ανάλυση (% κ.β.) | | | | | Προσεγγιστική ανάλυση (% κ.β.) | | | |
|--------------|-----------------------------|-----|-----|------|------|--------------------------------|-------|--------------------|-------------------|
| | C | H | N | O | S | Υγρασία | Τέφρα | Πτητική ύλη (d.b.) | Σταθερός άνθρακας |
| OK | 50.2 | 5.9 | 0.7 | 40.2 | 0.02 | 7.4 | 2.9 | 75.8 | 13.9 |
| OK500 | 81.9 | 2.9 | 0.8 | 8.0 | 0.0 | 4.5 | 6.4 | 15.0 | 74.1 |
| GV | 47.0 | 5.7 | 1.0 | 41.4 | 0.06 | 7.2 | 4.8 | 76.4 | 11.6 |
| GV500 | 77.1 | 2.9 | 1.5 | 10.0 | 0.0 | 4.6 | 8.6 | 17.7 | 69.1 |

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται ενδεικτικές εικόνες SEM των βιο-εξανθρακωμάτων OK500 και GV500 που προέκυψαν μετά από θερμική επεξεργασία στους 500 °C. Φαίνεται ότι τα δύο δείγματα παρουσιάζουν διαφορετική μορφολογία. Τα σωματίδια OK500 έχουν ακανόνιστο σχήμα με στρογγυλεμένες άκρες, ενώ τα GV500 παρουσιάζουν ινώδη μορφολογία.



Σχήμα 1. Εικόνες SEM των βιο-εξανθρακωμάτων OK500 και GV500.

Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις DCFC

Στον πίνακα 2 παρουσιάζεται η επίδραση του τύπου του καυσίμου, της προσθήκης καταλύτη ή/και ανθρακικών αλάτων στο μίγμα τροφοδοσίας και της θερμοκρασίας λειτουργίας (700 – 800 °C) στα χαρακτηριστικά της κυψέλης (απόλυτη τιμή δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, OCV, και μέγιστη πυκνότητα ισχύος, P_{max}) υπό ροή CO₂ ως φέρον αέριο. Σε ότι αφορά τα πρωτογενή καύσιμα (OK, GV), παρατηρείται ότι οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος δεν διαφέρουν σημαντικά συνάδοντας με τις παραπλήσιες τιμές στοιχειακής και προσεγγιστικής ανάλυσης. Ελαφρώς πιο αυξημένες ήταν οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος που ελήφθησαν στη περίπτωση του OK (9.2 mW/cm²) σε σύγκριση με το δείγμα GV (8.7 mW/cm²) στους 800°C.

Πίνακας 2. Επίδραση του τύπου καυσίμου και των μιγμάτων τροφοδοσίας στο αναπτυσσόμενο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος και στη μέγιστη παραγόμενη πυκνότητα ισχύος.

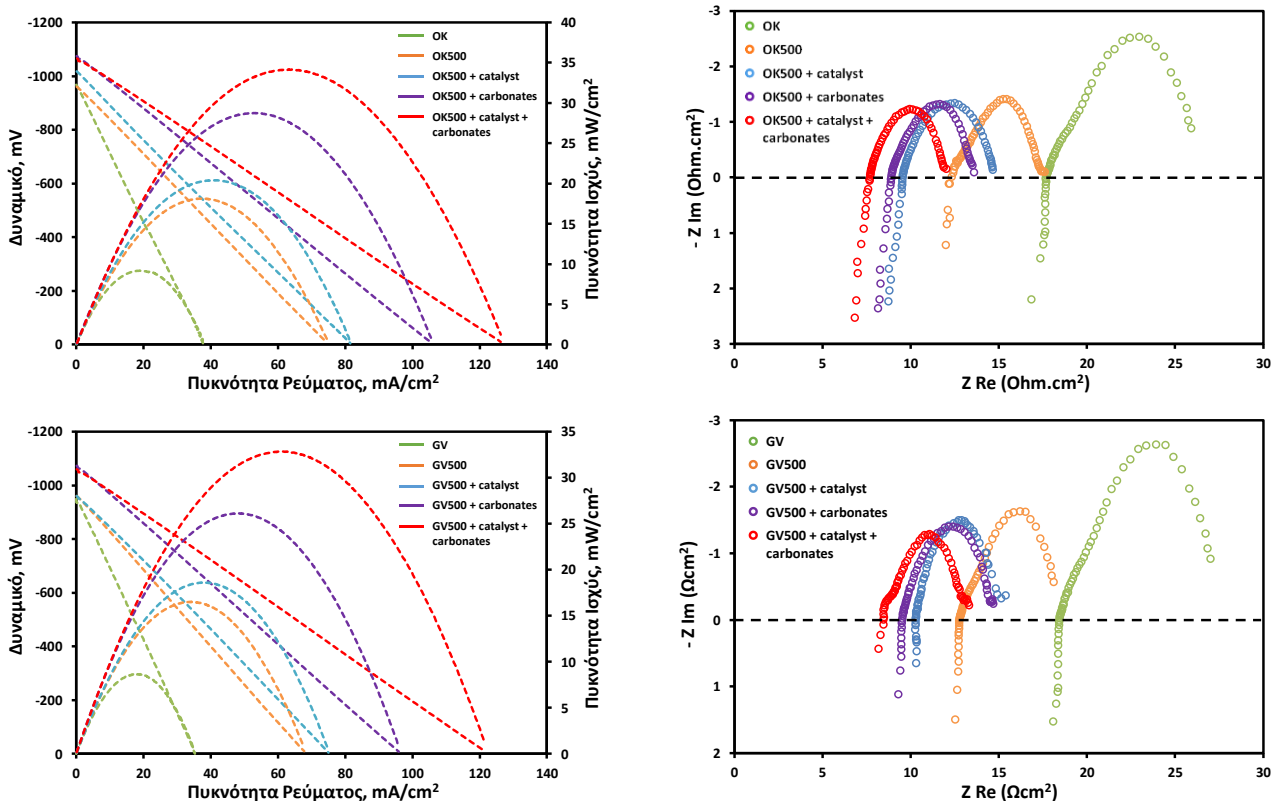
| Τροφοδοσία | 700 °C | | 725 °C | | 750 °C | | 775 °C | | 800 °C | |
|-------------------------------|----------|---------------------------------|----------|---------------------------------|----------|---------------------------------|----------|---------------------------------|----------|---------------------------------|
| | OCV (mV) | P_{max} (mW/cm ²) | OCV (mV) | P_{max} (mW/cm ²) | OCV (mV) | P_{max} (mW/cm ²) | OCV (mV) | P_{max} (mW/cm ²) | OCV (mV) | P_{max} (mW/cm ²) |
| OK | 954 | 3.8 | 954 | 5.2 | 959 | 6.1 | 962 | 7.7 | 967 | 9.2 |
| OK500 | 946 | 9.9 | 947 | 11.1 | 948 | 13.8 | 952 | 16.6 | 959 | 18.1 |
| OK500 + καταλύτης | 972 | 13.8 | 981 | 14.5 | 1000 | 16.0 | 1004 | 17.3 | 1017 | 20.4 |
| OK500 + ανθρακικά | 1031 | 17.6 | 1035 | 20.9 | 1055 | 23.9 | 1069 | 26.6 | 1074 | 28.8 |
| OK500 + καταλύτης + ανθρακικά | 1023 | 21.3 | 1028 | 24.8 | 1043 | 25.8 | 1056 | 29.4 | 1064 | 34.2 |
| GV | 934 | 3.8 | 937 | 4.9 | 938 | 6.0 | 941 | 7.3 | 949 | 8.7 |
| GV500 | 948 | 9.0 | 949 | 10.3 | 952 | 12.4 | 960 | 15.2 | 972 | 16.5 |
| GV500 + καταλύτης | 958 | 12.3 | 959 | 13.8 | 966 | 14.1 | 972 | 16.4 | 980 | 18.6 |
| GV500 + ανθρακικά | 1028 | 17.2 | 1033 | 20.3 | 1053 | 22.9 | 1067 | 25.1 | 1071 | 26.1 |
| GV500 + καταλύτης + ανθρακικά | 1023 | 19.8 | 1028 | 21.9 | 1054 | 23.8 | 1055 | 28.1 | 1059 | 32.8 |

Τα ίδια συμπεράσματα προκύπτουν και από την σύγκριση της ηλεκτροχημικής απόδοσης στις περιπτώσεις των OK500 και GV500, όπου όμως οι επιτευχθείσες μέγιστες πυκνότητες ισχύος είναι σχεδόν διπλάσιες σε σύγκριση με τα πρωτογενή καύσιμα. Περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης επιτυγχάνεται με την προσθήκη καταλύτη ή/και ανθρακικών αλάτων. Για το δείγμα OK500, η προσθήκη καταλύτη αύξησε την απόδοση κατά 12%, των ανθρακικών αλάτων κατά 59% ενώ η

ταυτόχρονη χρήση καταλύτη και ανθρακικών αλάτων κατά 89% στους 800 °C, σε σύγκριση με την τροφοδοσία OK500. Τα αντίστοιχα ποσοστά αύξησης της παραγόμενης μέγιστης πυκνότητας ισχύος στους 800 °C για το δείγμα GV500 ήταν 13, 58 και 98%, αντίστοιχα. Σε όλες τις περιπτώσεις είναι εμφανής η θετική επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας, η οποία οδηγεί σε αυξανόμενες τιμές του αναπτυσσόμενου OCV και της μέγιστης παραγόμενης ισχύος.

Στο Σχήμα 3, απεικονίζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες δυναμικού κυψέλης – πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος – πυκνότητας ρεύματος της DCFC καθώς και τα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης στους 800 °C, για τους διαφορετικούς τύπους καυσίμων (OK, GV, OK500 και GV500), απουσία και παρουσία καταλύτη ή/και μίγματος ανθρακικών αλάτων. Είναι εμφανής η ευεργετική δράση τόσο της εξανθράκωσης των πρωτογενών καυσίμων όσο και της προσθήκης καταλύτη ή/και του τήγματος ανθρακικών αλάτων.

Τα φάσματα εμπέδησης συνάδουν με τις μετρήσεις κυψέλης καυσίμου. Οι συνολικές αντιστάσεις και οι αντιστάσεις πόλωσης των ηλεκτροδίων μειώνονται με την χρήση βιο-εξανθρακωμάτων και με την προσθήκη καταλύτη ή/και ανθρακικών αλάτων. Η μείωση της συνολικής αντίστασης οφείλεται στην βαθμιαία αναγωγή του ανοδικού ηλεκτροδίου από το επιτόπου παραγόμενο CO μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard ^[7]. Από την ανάλυση των φασμάτων προκύπτει ότι υφίστανται δύο αλληλεπικαλυπτόμενα τόξα, τα οποία με βάση τις τιμές ψευδο-χωρητικότητας τους αποδίδονται σε αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου (ηλεκτρο-οξείδωση του άνθρακα ή του CO) στις υψηλές συχνότητες και σε διεργασίες μεταφοράς μάζας (διάχυση του στερεού άνθρακα και των καυσίμων χημικών ειδών στην ενεργή τριεπιφάνεια) στις χαμηλές συχνότητες, με τις τελευταίες να θεωρούνται υπεύθυνες για το 85-90% των εμφανιζόμενων διεπιφανειακών υπερτάσεων.



Σχήμα 3. Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κυψέλης καυσίμου και φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης στους 800 °C, με χρήση διαφορετικών τύπων καυσίμων, απουσία και παρουσία καταλύτη ή/και ανθρακικών αλάτων στο μίγμα τροφοδοσίας. Τροφοδοσία: 800 mg καυσίμου (+160 mg ανθρακικών αλάτων + 160 mg καταλύτη). Ροή αερίου τροφοδοσίας (100% CO₂) = 30 cm³/min.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

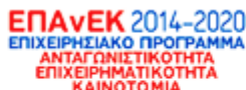
Στην εργασία εξετάστηκε η δυνατότητα απευθείας μετατροπής ελαιοπυρηνόξυλου και κλαδεμάτων αμπελοκαλλιέργειών σε ηλεκτρική ενέργεια σε κυψέλες καυσίμου στερεού

ηλεκτρολύτη άμεσης τροφοδοσίας με στερεά βιοκαύσιμα. Εξετάστηκαν διεξοδικά διάφορες παράμετροι που αφορούν στον τύπο των αγροτικών υπολειμμάτων (OK, GV), στην επίδραση της εξανθράκωσης τους στους 500 °C (OK500, GV500), της θερμοκρασίας λειτουργίας (700 – 800 °C) καθώς και της προσθήκης τήγματος ανθρακικών αλάτων (62 mol% Li₂CO₃ + 38 mol% K₂CO₃) ή/και καταλύτη στο στερεό καύσιμο. Διαπιστώθηκε ότι τα πρωτογενή καύσιμα διαθέτουν παρόμοια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, όμως τα παραγόμενα βιο-εξανθρακώματα εμφάνισαν αυξημένη περιεκτικότητα σε άνθρακα με βελτιωμένες αποδόσεις αεριοποίησης με CO₂ και αυξημένες ηλεκτροχημικές αποδόσεις. Η ανθρακοποίηση των πρωτογενών καυσίμων σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη χρήση καταλύτη ή/και τήγματος ανθρακικών αλάτων οδήγησε σε όλες τις περιπτώσεις σε σημαντική αύξηση της παραγόμενης πυκνότητας ισχύος. Τα αποτελέσματα ερμηνεύονται κυρίως επί τη βάση του επιτόπιου σχηματισμού CO διαμέσου της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard, η οποία ευνοείται στα παραγόμενα βιο-εξανθρακώματα, καθώς και υπό την παρουσία καταλύτη ή/και ανθρακικών αλάτων. Το επιτόπου σχηματιζόμενο CO φαίνεται να επηρεάζει θετικά την αντίσταση της κυψέλης και τις διεπιφανειακές αντιστάσεις, συμβάλλοντας στην βελτίωση της ηλεκτροκινητικής του ηλεκτροδίου όσο και στον περιορισμό των αντιστάσεων στην μεταφορά μάζας που οφείλονται στην περιορισμένη διάχυση των στερεών καυσίμων στη ενεργή τριεπιφάνεια. Οι αλλαγές αυτές αντανακλώνται στα χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου συντελώντας σε αύξηση της παρατηρούμενης ηλεκτροχημικής απόδοσης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνεΚ) (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-01894).

Η μεταδιδακτορική έρευνα του κ. Κακλίδη πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της πράξης «ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΜΕΤΑΔΙΔΑΚΤΟΡΩΝ ΕΡΕΥΝΗΤΩΝ/ ΕΡΕΥΝΗΤΡΙΩΝ» του Ε.Π «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση», 2014-2020, η οποία υλοποιείται από το Ι.Κ.Υ. και συγχρηματοδοτήθηκε από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο και το Ελληνικό δημόσιο.



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M. Dudek, P. Tomczyk, R. Socha, M. Skrzypkiewicz, J. Jewulski. Int. J. Electrochem. Sci. 8(6) (2013) 8442-8463.
- [2] T.M. Gür. Chemical Reviews 113 (8) (2013) 6179-6206.
- [3] N. Kaklidis, V. Kyriakou, I. Garagounis, A. Arenillas, J.A. Menéndez, G.E. Marnellos, M. Konsolakis. Royal Society Chemistry: Advances 4(36) (2014) 18792-18800.
- [4] A.C. Chien, S.S.C. Chuang. Journal of Power Sources 196 (2011) 4719-4723.
- [5] M. Lykaki, E. Pachatouridou, E. Iliopoulou, S.A.C. Carabineiro, M. Konsolakis. RSC Advances 7(10) (2017) 6160-6169.
- [6] N. Kaklidis, R. Strandbakke, A. Arenillas, J.A. Menendez, M. Konsolakis, G.E. Marnellos. Int. J. Hydrog. Energy 4 (2019) 10033–10042.
- [7] N. Kaklidis, I. Garagounis, V. Kyriakou, V. Besikiotis, A. Arenillas, J.A. Menéndez, G.E. Marnellos, M. Konsolakis. Int. J. Hydrog. Energy 40 (2015) 14353–13363.