

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

Ν. Κακλίδης^{1,2,*}, Ε. Πάπιστα¹, Α. Λαμπρόπουλος¹, Γ. Βαρβούτης^{1,3}, Κ. Αθανασίου⁴, Μ. Κονσολάκης⁵ και Γ.Ε. Μαρνέλλος^{1,2,3}



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

- ✓ Περισσότερο από 30% της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας βασίζεται σε ορυκτά καύσιμα με ενεργειακές αποδόσεις που δεν υπερβαίνουν το 40%, λόγω των θερμοδυναμικών περιορισμών, οδηγώντας σε υψηλές εκπομπές CO₂/MWh.
- ✓ Η υιοθέτηση ανανεώσιμων καυσίμων και αποδοτικών διατάξεων μετατροπής ενέργειας μπορεί να οδηγήσει σε μία οικονομία χαμηλού άνθρακα.
- ✓ Η βιομάζα και ιδιαίτερα τα αγροτικά υπολείμματα, αποτελούν μία φθηνή και ευρέως διαθέσιμη ανανεώσιμη καύσιμη Α ύλη.
- ✓ Οι κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας άνθρακα (DCFCs) μετατρέπουν τη χημική ενέργεια των στερεών καυσίμων απευθείας σε ηλεκτρική με αποδόσεις που θεωρητικά προσεγγίζουν το 100%.

ΣΚΟΠΟΣ

- ✓ Μελετάται η επίδραση του τύπου του καυσίμου (ελαιοπυρήνας και κλαδέματα αμπελοκαλλιτεργιών) καθώς και των βιο-εξανθρακωμάτων τους στην ηλεκτροχημική απόδοση DCFC απουσία και παρουσία καταλύτη ή/και τήγματος ανθρακικών αλάτων στο στερεό καύσιμο τροφοδοσίας.

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟ-ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

- ✓ Για την παραγωγή των βιο-εξανθρακωμάτων χρησιμοποιήθηκε πρωτογενής ελαιοπυρήνας (OK) και κλαδέματα αμπελοκαλλιτεργιών (GV) με κοκκομετρία 0.2 – 3 mm.
- ✓ 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 που διατηρούνταν σταθερή για 1 h.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΟΔΟ

Απουσία Ανθρακικών Αλάτων

- (1) $C + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e^-$
- (2) $C + O^{2-} \rightarrow CO + 2e^-$
- (3) $CO_2 + C \rightarrow 2CO$
- (4) $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$

Παρουσία Ανθρακικών Αλάτων

- (5) $C + 2CO_3^{2-} \rightarrow 3CO_2 + 4e^-$
- (6) $C + CO_3^{2-} \rightarrow CO + CO_2 + 2e^-$
- (7) $2C + CO_3^{2-} \rightarrow 3CO + 2e^-$

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ✓ Διαπιστώθηκε ότι τα πρωτογενή καύσιμα διαθέτουν παρόμοια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, όμως τα παραγόμενα βιο-εξανθρακώματα εμφανισαν αυξημένη περιεκτικότητα σε άνθρακα, που οδήγησε σε βελτιωμένες αποδόσεις αεριοποίησης με CO₂ και αυξημένες ηλεκτροχημικές αποδόσεις.
- ✓ Η εξανθράκωση 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.
- ✓ 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.
- ✓ Οι αλλαγές αυτές αντανακλώνται στα χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου συντελώντας σε αύξηση της παρατηρούμενης ηλεκτροχημικής απόδοσης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

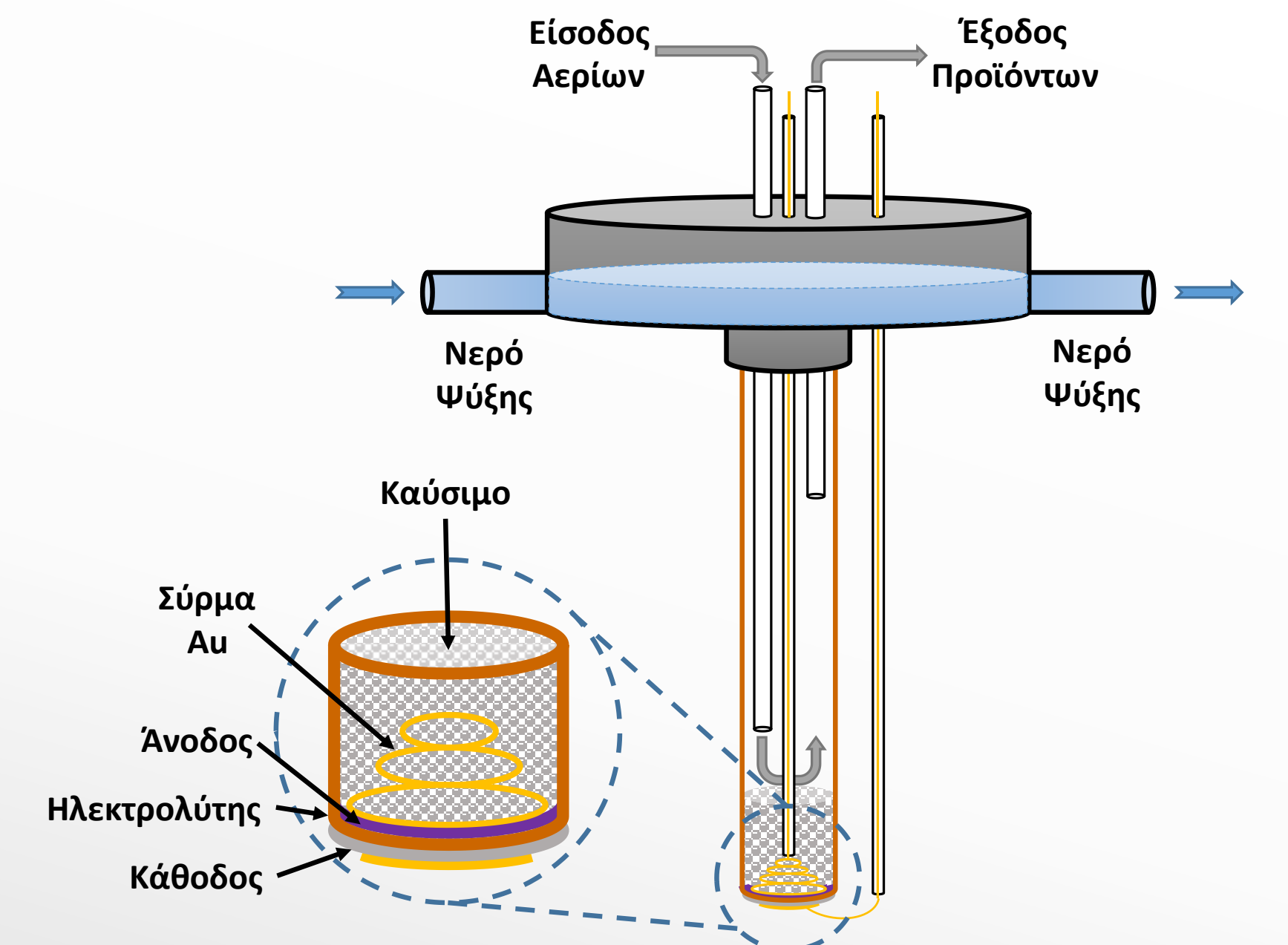
Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ) (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-01894).



Ο Δρ. Ν. Κακλίδης εκφράζει τις ευχαριστίες του στη πράξη «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.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

- ✓ Η DCFC που χρησιμοποιήθηκε ήταν του τύπου: καύσιμο|Co-CeO₂/YSZ/LSM|αέρας με 1.7 cm² επιφάνεια ηλεκτροδίου.
- ✓ 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, ενώ η προσθήκη του μετάλλου στους φορείς πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.
- ✓ Ως καύσιμα χρησιμοποιήθηκαν ελαιοπυρήνας (OK) και κλαδέματα αμπελοκαλλιτεργιών (GV) και τα βιο-εξανθρακώματά τους στους 500 °C.
- ✓ Οι καμπύλες τάσης-ρεύματος λαμβάνονται με χρήση ψηφιακού πολύμετρου (RE60-69) και κυτίου μεταβλητής αντίστασης (Time Electronics 1051).
- ✓ Τα φάσματα εμπέδησης λαμβάνονται σε εύρος συχνοτήτων 0.1 Hz - 1 MHz σε ηλεκτροχημικό σταθμό Versa Stat 4.
- ✓ Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 700-800 °C με 800 mg καυσίμου και 160 mg καταλύτη ή/και μίγματος ανθρακικών αλάτων.

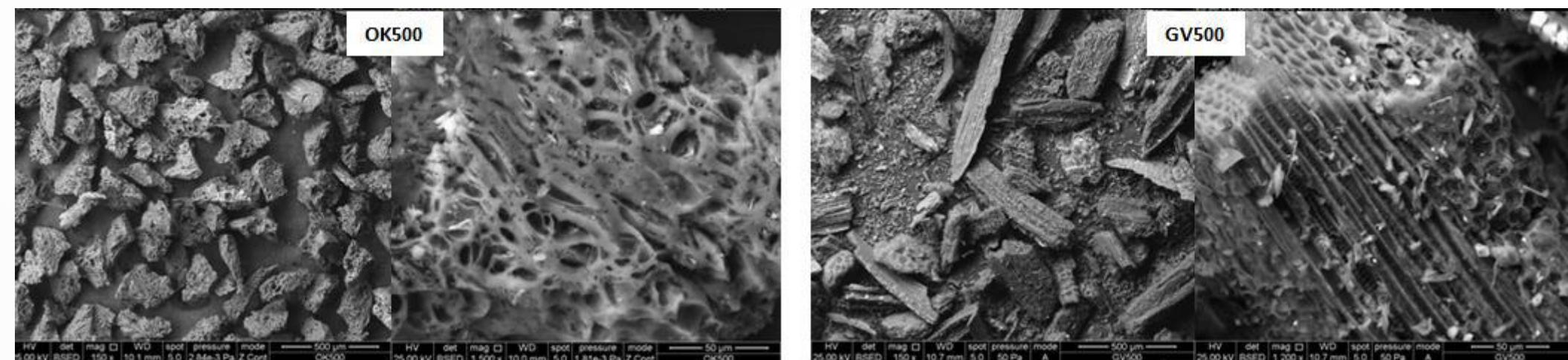


ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στοιχειακή και Προσεγγιστική ανάλυση καυσίμων

	Στοιχειακή ανάλυση (κ.β.%)					Προσεγγιστική ανάλυση (κ.β.%)			
	C	H	N	O	S	Υγρασία	Τέφρα	Πτητική ύλη	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

Εικόνες SEM των βιο-εξανθρακωμάτων OK500 και GV500



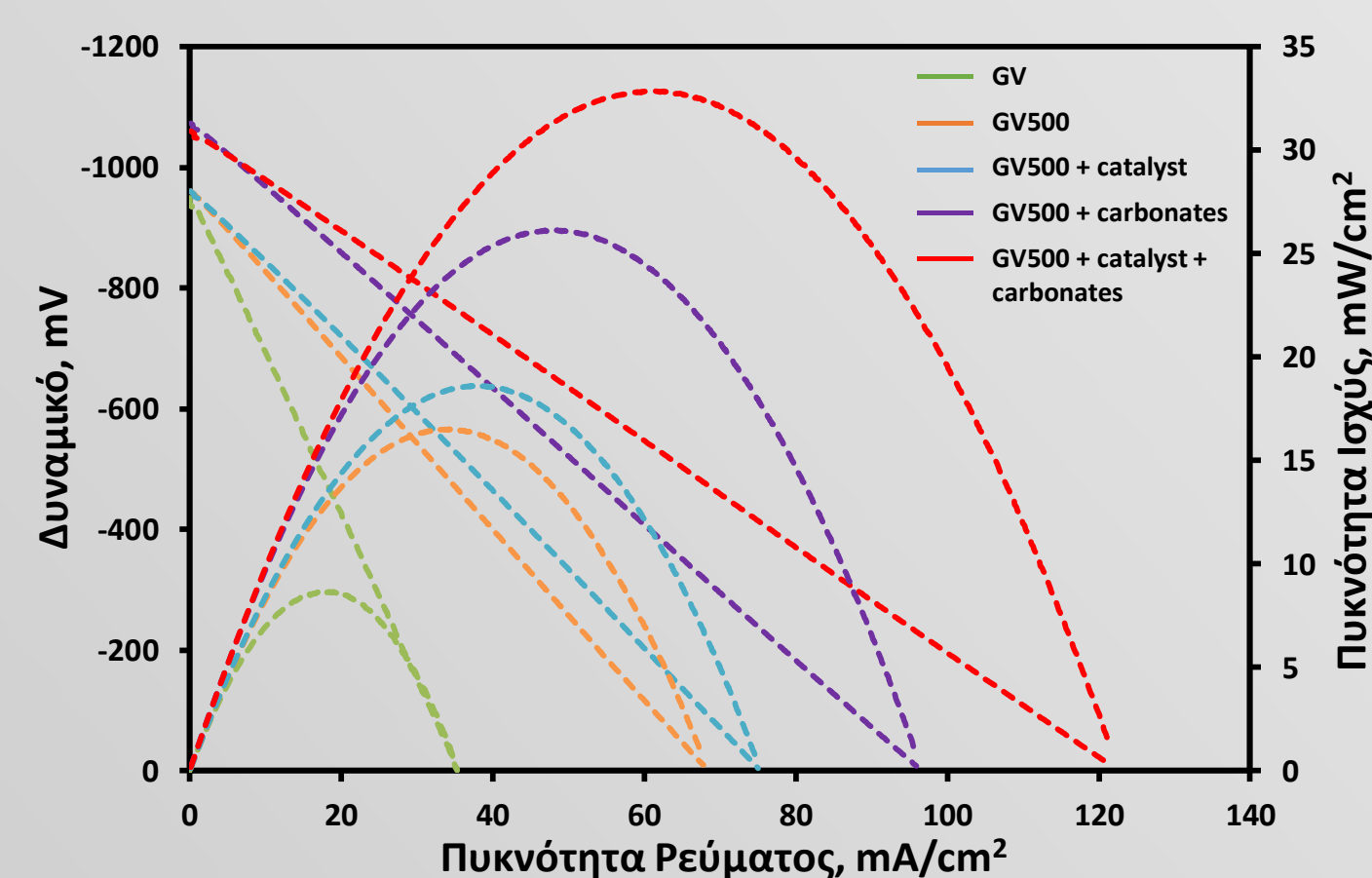
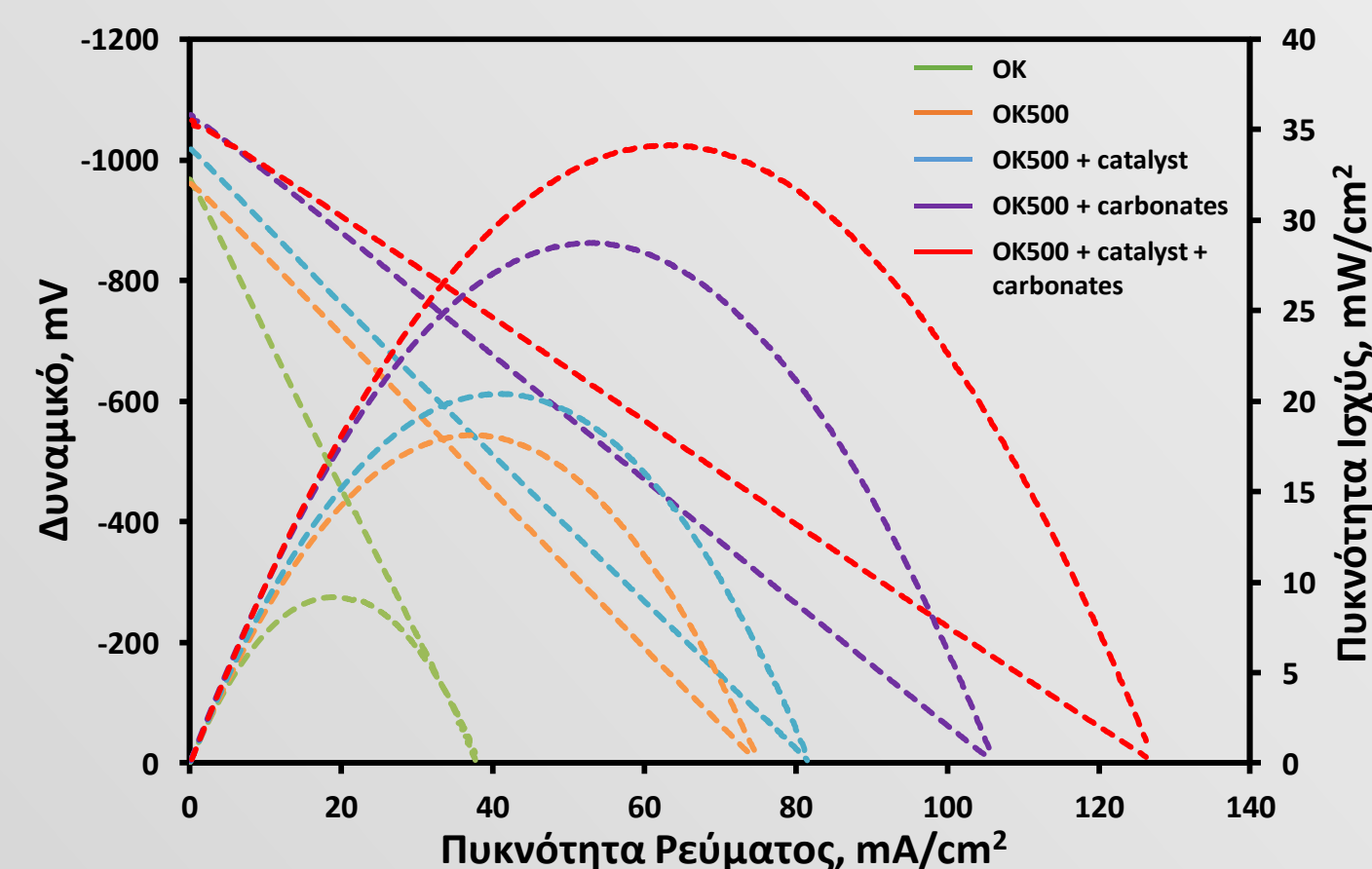
- ✓ Τα δύο δείγματα παρουσιάζουν διαφορετική μορφολογία.
- ✓ Τα σωματίδια OK500 έχουν ακανόνιστο σχήμα με στρογγυλεμένες άκρες, ενώ τα GV500 παρουσιάζουν ινώδη μορφολογία.

Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις DCFC

Καύσιμο	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	3.83	944	5.20	939	6.10	948	7.67	967	9.15
OK500	949	9.90	947	11.07	948	13.78	952	16.60	959	18.14
OK500 + καταλύτης	972	13.76	981	14.54	1000	16.00	1004	17.27	1017	20.42
OK500 + ανθρακικά άλατα	1031	17.57	1035	20.95	1055	23.90	1069	26.61	1074	28.78
OK500 + καταλύτης + ανθρακικά άλατα	1023	21.31	1028	24.77	1043	25.75	1056	29.39	1064	34.15
GV	934	3.77	933	4.91	925	6.04	931	7.27	949	8.65
GV500	948	9.01	949	10.27	952	12.44	960	15.23	972	16.52
GV500 + καταλύτης	958	12.32	956	13.81	966	14.13	972	16.40	960	18.62
GV500 + ανθρακικά άλατα	1028	17.19	1033	20.30	1053	22.93	1067	25.05	1071	26.11
GV500 + καταλύτης + ανθρακικά άλατα	1023	19.82	1028	21.86	1054	23.79	1065	28.11	1059	32.84

- ✓ 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.
- ✓ Στις περιπτώσεις των OK500 και GV500, οι επιτευχθείσες μέγιστες πυκνότητες ισχύος είναι σχεδόν διπλάσιες σε σύγκριση με τα πρωτογενή καύσιμα.
- ✓ 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.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κυψέλης καυσίμων και φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης στους 800 °C



- ✓ Είναι εμφανής η ευεργετική δράση τόσο της εξανθράκωσης των πρωτογενών καυσίμων όσο και της προσθήκης καταλύτη ή/και του τήγματος ανθρακικών αλάτων στην επιτευχθείσα ηλεκτροχημική απόδοση DCFC.

- ✓ Οι συνολικές αντιστάσεις της κυψέλης και οι αντιστάσεις πόλωσης των ηλεκτροδίων μειώνονται με την χρήση βιο-εξανθρακωμάτων και με την προσθήκη καταλύτη ή/και ανθρακικών αλάτων.

