



Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων Κοζάνη

“ΕΞΕΤΑΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ
ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΖΥΜΩΣΗΣ ΚΑΙ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ
ΤΥΠΟΥ PEM, ΣΥΝΟΛΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ 1 kW”

ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ



ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΟΜΑΔΑ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ &
ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Επίκουρος Καθ. Γ. Μαρνέλλος
Δρ. Κ. Αθανασίου
Υπ. Διδ. Ν. Κακλίδης

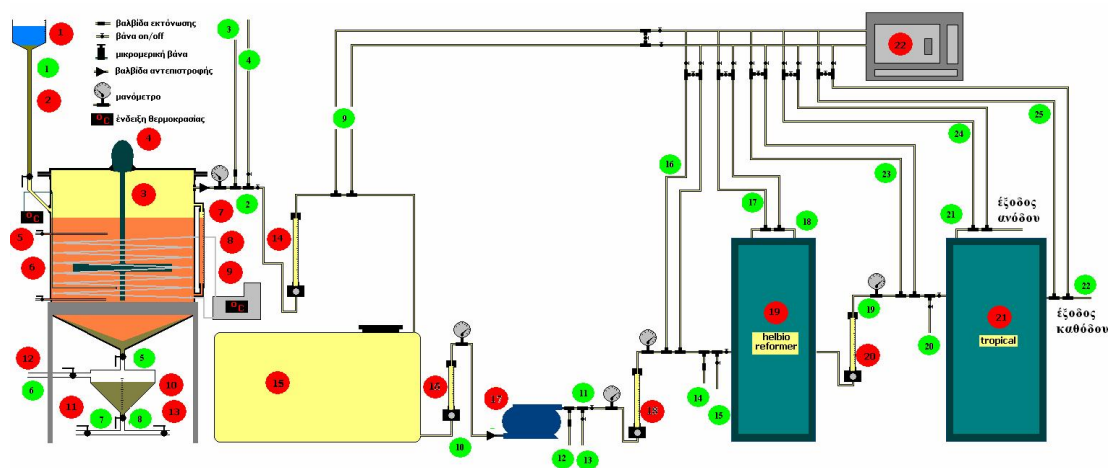
ΚΟΖΑΝΗ
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2008

1. Εισαγωγή

Στα πλαίσια υλοποίησης του εγκεκριμένου Ευρωπαϊκού έργου EURE/SMART του INTERREG IIC με τίτλο “Europe Uses Renewable Energy”, κατασκευάστηκε η συνδυασμένη μονάδα αναερόβιας ζύμωσης κτηνοτροφικών υποπροϊόντων και κυψέλης καυσίμου τύπου PEM, συνολικής ισχύος 1 kW, η οποία εγκαταστάθηκε στον αύλιο χώρο του ΚΕΠΕ Ν.Α. Κοζάνης. Η Ερευνητική Ομάδα των Εναλλακτικών & Ανανεώσιμων Καυσίμων του Τμήματος Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας ανέλαβε να εξετάσει την σωστή λειτουργία και διασύνδεση των επιμέρους κύριων συσκευών, από τις οποίες αποτελείται η ολοκληρωμένη μονάδα, δηλαδή α) τον Αναερόβιο ζυμωτή β) τον Αναμορφωτή βιοαερίου και γ) την Κυψέλη καυσίμου τύπου PEM.

2. Συνοπτική περιγραφή της συνδυασμένης μονάδας

Ένα συνοπτικό διάγραμμα ροής της μονάδας απεικονίζεται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1: Συνοπτικό διάγραμμα ροής της συνδυασμένης μονάδας αναερόβιας ζύμωσης και κυψέλης καυσίμου τύπου PEM

Η μονάδα έχει ως στόχο την μετατροπή κτηνοτροφικών απορριμμάτων σε βιοαέριο και τελικά την παραγωγή, σε κυψέλη καυσίμου τύπου PEM, ηλεκτρικής ισχύος 1 kW. Συγκεκριμένα, τα κτηνοτροφικά απορρίμματα αραιωμένα σε νερό εισέρχονται στην δεξαμενή του αναερόβιου ζυμωτή. Σε σταθερή θερμοκρασία και υπό συνεχή ανάδευση, από τον αναερόβιο ζυμωτή παράγεται βιοαέριο (μίγμα CH_4/CO_2 και ίχνη H_2S), η σύσταση του οποίου εξαρτάται από την Α' ύλη (απορρίμματα). Στην συνέχεια απομακρύνονται τα ίχνη H_2S και το βιοαέριο εισέρχεται σε μία διάταξη, η οποία

αποτελείται από πέντε καταλυτικούς αντιδραστήρες σε σειρά, όπου μετατρέπεται σε ένα αέριο μίγμα πλούσιο σε H_2 (περίπου 70-80%). Ουσιαστικά η συγκεκριμένη διάταξη περιλαμβάνει έναν αντιδραστήρα αναμόρφωσης με υδρατμούς του βιοαερίου σε αέριο σύνθεσης (CO και H_2), το οποίο στην συνέχεια μέσω δύο αντιδραστήρων μετατόπισης του υδραερίου (υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας) και δύο αντιδραστήρων μεθανιοποίησης, μετατρέπεται σε ένα μίγμα πλούσιο σε υδρογόνο. Σκοπός όλων αυτών των σταδίων είναι η μείωση του CO (αποτελεί δηλητήριο για τα ηλεκτρόδια Pt των κυψελών καυσίμου τύπου PEM) σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες των 50 ppm. Τέλος, το παραγόμενο αέριο μίγμα από την διάταξη των αντιδραστήρων, οδηγείται στην κυψέλη καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος 1 kW.

3. Εργασίες/Μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν

Αρχικοί Έλεγχοι

Αρχικά, ελέγχθηκε η συνολική διάταξη για τυχόν αστοχίες του κατασκευαστή. Στην συνέχεια επιβεβαιώθηκαν οι λειτουργικές και τεχνικές προδιαγραφές του εξοπλισμού, μετά την εγκατάσταση της στον αύλιο χώρο του ΚΕΠΕ Ν.Α Κοζάνης. Επίσης, εξετάστηκαν όλες οι συνδέσεις και σωληνώσεις, ως προς την στεγανότητά τους και για διαρροές αερίων, με τη χρήση σαπυνοδιαλύματος.

Ο εξοπλισμός στο σύνολο του, ήταν σύμφωνος με τις προδιαγραφές που είχαν περιγραφεί στην προκήρυξη του διαγωνισμού για την προμήθεια των οργάνων. Επίσης, οι συνδέσεις και οι σωληνώσεις ήταν σωστά τοποθετημένες και δεν παρουσιάστηκαν διαρροές αερίων.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε η βαθμονόμηση των διαφόρων ροομέτρων της μονάδας. Συγκεκριμένα, σε κάθε ροόμετρο τροφοδοτούνταν, σε καθορισμένη ογκομετρική παροχή (χρησιμοποιήθηκε ροόμετρο φυσαλίδας), μίγματα CH_4/CO_2 σε διάφορες αναλογίες ώστε να προσομοιαστεί το μίγμα του βιοαερίου που θα παράγεται από τον αναερόβιο ζυμωτή. Σε κάθε ένδειξη του ροομέτρου καταγραφόταν η ογκομετρική παροχή και κατασκευάστηκαν για κάθε ροόμετρο διαγράμματα, όπου η πραγματική ογκομετρική παροχή απεικονιζόταν στον κάθετο άξονα και η αντίστοιχη ένδειξη του ροομέτρου στον οριζόντιο άξονα. Τα σημεία ενώθηκαν σε μία καμπύλη, η οποία μελλοντικά ανάλογα με την ένδειξη του ροομέτρου θα απεικονίζει ουσιαστικά την πραγματική ογκομετρική παροχή που διαρρέει τα ροόμετρα.

Εξέταση λειτουργίας του αναερόβιου ζυμωτή

Αρχικά εξετάστηκαν όλες οι συνδέσεις/σωληνώσεις, η στεγανότητα του αναερόβιου ζυμωτή και η λειτουργία του αναδευτήρα και του θερμοσίφωνα (boiler). Δεν διαπιστώθηκαν προβλήματα κατά την προκαταρκτική εξέταση. Στην συνέχεια, ακολούθησε η διαδικασία εκκίνησης της λειτουργίας (start up) του αναερόβιου ζυμωτή.

Η διαδικασία εκκίνησης περιελάμβανε αρχικά την τροφοδοσία του ζυμωτή με κτηνοτροφικά απορρίμματα (κοπριά από αγελάδες) αραιωμένα σε νερό. Αρχικά, και σε θερμοκρασία λειτουργίας 37°C, παρατηρήθηκαν προϊόντα οξείδωσης (π.χ. CO, CO₂, H₂O), τα οποία αποδόθηκαν στο οξυγόνο του αέρα που περιέχεται στην δεξαμενή. Στην συνέχεια οι ρυθμοί των συγκεκριμένων προϊόντων μειώθηκαν με το χρόνο, όπου ξεκίνησε η παραγωγή του βιοαερίου (μίγμα CH₄ και CO₂), η σύσταση του οποίου σταθεροποιήθηκε κατά την 15^η ημέρα λειτουργίας του αναερόβιου ζυμωτή. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι όταν η περιεκτικότητα του βιοαερίου σταθεροποιήθηκε, ξεκίνησε η διαδικασία ρύθμισης του pH του διαλύματος με βαθμιαία προσθήκη NaOH. Η επιθυμητή τιμή του pH του περιεχομένου της δεξαμενής ήταν ίση με 7. Συνεπώς, ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβανόταν δείγμα από την δεξαμενή και μετρούταν η τιμή του pH σε πεχάμετρο ειδικό για λύματα. Αρχικά η τιμή του pH ήταν ίση με 5,8 και προστέθηκε ανάλογη ποσότητα NaOH. Μετά από ένα σύντομο χρονικό διάστημα μετρήθηκε ξανά το pH, το οποίο βρέθηκε ίσο με 6,8. Θεωρήθηκε ότι η συγκεκριμένη τιμή ήταν ικανοποιητική και κατά συνέπεια σταμάτησε η προσθήκη του NaOH.

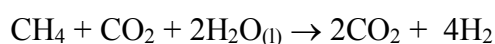
Η τελική σύσταση (κατά mole), σε μόνιμη κατάσταση, του βιοαερίου ήταν ίση με 62% CH₄ και 36% CO₂ σε συνολική ογκομετρική ροή ίση με 125 lt/hr, δηλαδή 25,8 lt CH₄/day. Η συγκεκριμένη αναλογία θεωρείται ιδιαίτερος θετική, ως πρώτο δείγμα, όσον αφορά την μετέπειτα παραγωγή υδρογόνου στην διεργασία αναμόρφωσης και τελικά το ύψος της παραγόμενης ισχύος στην κυψέλη καυσίμου. Στην συνέχεια και κατά την 20^η ημέρα διαπιστώθηκε μείωση στις παραγόμενες ποσότητες, οπότε τροφοδοτήθηκε ο αναερόβιος ζυμωτής με περαιτέρω ποσότητα Α' ύλης.

Η ανάλυση της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε CH₄ και CO₂, πραγματοποιήθηκε σε αέριο χρωματογράφο (SHIMADJU GC-14B), ο οποίος ήταν εξοπλισμένος με

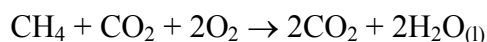
ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και στήλες διαχωρισμού Molecular Sieve 13X και Porapak QS. Επίσης, η μέτρηση του pH, πραγματοποιούνταν λαμβάνοντας κατά τακτά χρονικά διαστήματα δείγματα από το περιεχόμενο της δεξαμενής μέσω ειδικής διαμορφωμένης διάταξης.

Εξέταση λειτουργίας της διεργασίας αναμόρφωσης του βιοαερίου

Η συγκεκριμένη διάταξη βασίζεται στην διεργασία αναμόρφωσης του παραγόμενου βιοαερίου από τον αναερόβιο ζυμωτή με ατμό για την παραγωγή μίγματος υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα κατά την αντίδραση:



Η αντίδραση αναμόρφωσης είναι μια ενδόθερμη διεργασία η οποία απαιτεί θερμότητα για τη διεξαγωγή της. Για την αυτονομία του συστήματος (ώστε να μην απαιτείται εξωτερική παροχή ηλεκτρικής ενέργειας), η απαιτούμενη θερμότητα λαμβάνεται από την ταυτόχρονη καύση μέρους του καυσίμου σύμφωνα με την αντίδραση καύσης του βιοαερίου:

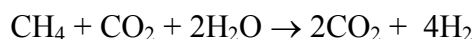


Για την επίτευξη αυτονομίας του συστήματος, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι απαιτείται η κατά το δυνατό μέγιστη ανάκτηση της παραγόμενης θερμότητας, χρησιμοποιήθηκαν πλακοειδείς αντιδραστήρες-εναλλάκτες θερμότητας, στους οποίους πραγματοποιούνται ταυτόχρονα οι δύο ανωτέρω αντιδράσεις. Σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας των αντιδραστήρων τοιχώματος, εκατέρωθεν της διαχωριστικής επιφάνειας των δύο ρευμάτων του αντιδραστήρα-εναλλάκτη εναποτέθηκαν οι καταλύτες της ενδόθερμης αντίδρασης και της αντίδρασης καύσης, αντίστοιχα. Η θερμότητα που εκλύεται κατά την καύση χρησιμοποιείται στην ενδόθερμη αντίδραση στην αντίθετη πλευρά του τοιχώματος, η οποία πραγματοποιείται επίσης σε μικρούς χρόνους παραμονής. Σχηματική αναπαράσταση τομής μιας πλάκας ενός πλακοειδούς αντιδραστήρα παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.

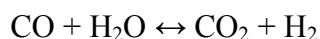
Σχήμα 2: Σχηματική παράσταση τομής πλακοειδούς αντιδραστήρα

Αρχικά, το νερό εισάγεται σε ατμο-γεννήτρια όπου αεριοποιείται. Στην έξοδο της ατμο-γεννήτριας ο ατμός αναμιγνύεται με το βιοαέριο, και το μίγμα προθερμαίνεται σε εναλλάκτη-προθερμαντή έτσι ώστε η θερμοκρασία εισόδου του αερίου ρεύματος προς αναμόρφωση στον αντιδραστήρα να φτάσει σε ικανοποιητικά επίπεδα (~560⁰C).

Στη συνέχεια το μίγμα αναμορφώνεται σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 650-750⁰C, όπου λαμβάνει χώρα η εξής αντίδραση:

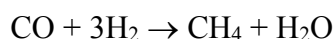


Στο αέριο ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα αναμόρφωσης εκτός από το CO₂ και το H₂, υπάρχει σημαντική ποσότητα CO (~10%). Έτσι, ακολουθεί η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (Water Gas Shift), που σκοπό έχει την απομάκρυνση του CO, το οποίο αποτελεί «δηλητήριο» για τα ηλεκτρόδια Pt των κυψελών καυσίμου τύπου PEM, αλλά και την επιπλέον παραγωγή υδρογόνου:



Η αντίδραση πραγματοποιείται σε δύο στάδια: ένα σε υψηλή θερμοκρασία (~ 285 ⁰C) και ένα σε χαμηλή (~245 ⁰C). Το αέριο ρεύμα στην έξοδο του αντιδραστήρα υψηλής θερμοκρασίας περιέχει 3-5% CO, ενώ μετά τον αντιδραστήρα χαμηλής θερμοκρασίας το CO κυμαίνεται από 0,3-1%. Ακολουθεί η αντίδραση μεθανοποίησης του CO, με την οποία επιτυγχάνεται μείωση της συγκέντρωσής του στα επιθυμητά επίπεδα (< 30 ppm). Και αυτή η διεργασία λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Στους δύο αντιδραστήρες μεθανοποίησης το υπολειπόμενο CO στην ουσία εκμηδενίζεται αφού αντιδρά

εκλεκτικά με κλάσμα του υδρογόνου του ρεύματος, οδηγώντας σε μεθάνιο (μικρές ποσότητες που δεν επηρεάζουν τη λειτουργία των κυψελών καυσίμου) κατά την ακόλουθη στοιχειομετρία:



Για τον έλεγχο της λειτουργίας του συστήματος αναμόρφωσης, αποφασίστηκε να εξεταστούν δύο διαφορετικές τροφοδοσίες μία με καθαρό μεθάνιο (100%) και μία δεύτερη που θα προσομοιάζει το βιοαέριο που παράγεται από τον αναερόβιο ζυμωτή, οπότε επιλέχθηκε η αναλογία $\text{CH}_4/\text{CO}_2=60/40$. Το τελικό αποτέλεσμα ελέγχθηκε από δύο αναλυτές H_2 και CO συνεχούς ανάλυσης (HORIBA), όπου θα μετριοταν το ρεύμα εξόδου από τον 5^ο καταλυτικό αντιδραστήρα, όπου σύμφωνα με τις τεχνικές προδιαγραφές του κατασκευαστή η περιεκτικότητα σε υδρογόνο θα πρέπει να ήταν μεγαλύτερη από 70% ενώ η συγκέντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα μικρότερη από 30 ppm, ώστε αυτό το ρεύμα να ήταν κατάλληλο για την απ' ευθείας τροφοδοσία του στην κυψέλη καυσίμου.

Λόγω της μεταβλητότητας των συγκεντρώσεων του μεθανίου στην τροφοδοσία της μονάδας αναμόρφωσης η λειτουργία της μονάδας γίνεται μόνο χειροκίνητα. Ουσιαστικά τρεις είναι οι είσοδοι στην μονάδα, το βιοαέριο που παράγεται από τον ζυμωτή, το νερό που απαιτείται για την αναμόρφωση του βιοαερίου και ο αέρας για την καύση. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι ένα μέρος του βιοαερίου χρησιμοποιείται για την καύση του και το υπόλοιπο για την αναμόρφωσή του σε υδρογόνο.

Αρχικά, και προτού ξεκινήσει η λειτουργία του συστήματος, πραγματοποιήθηκε η βαθμονόμηση των ροομέτρων μάζας που ελέγχουν την ποσότητα του βιοαερίου που εισάγεται για καύση, την ποσότητα του βιοαερίου που εισέρχεται για την αναμόρφωση, την ποσότητα του νερού και την ποσότητα του αέρα. Η βαθμονόμηση πραγματοποιήθηκε με την ίδια λογική που ακολουθήθηκε στην περίπτωση των ροομέτρων του αναερόβιου ζυμωτή, μόνο που στην προκειμένη περίπτωση δεν υπήρχαν ενδείξεις στα ροόμετρα αλλά αναλογικά σήματα δυναμικού και έντασης ρεύματος. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν, παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 1: Βαθμονόμηση ηλεκτρικών ροόμετρων (MFC) για παροχή καθαρού μεθανίου ή μίγματος 60%-40% μεθανίου-διοξειδίου στο κανάλι της αναμόρφωσης και στο κανάλι της καύσης.

MFC-1, Βιοαέριο Αναμόρφωσης

MFC-2, Βιοαέριο Καύσης

	Βαθμονόμηση 100% CH ₄	Βαθμονόμηση 60-40% CH ₄ – CO ₂		Βαθμονόμηση 100% CH ₄	Βαθμονόμηση 60-40% CH ₄ – CO ₂
Έξοδος (V)	Ρυθμός Ροής (l/min)	Ρυθμός Ροής (l/min)	Έξοδος (V)	Ρυθμός Ροής (l/min)	Ρυθμός Ροής (l/min)
0	0	0	0	0	0
0,5	0,54	0,45	0,5	0,37	0,30
1	1,06	0,90	1	0,73	0,60
1,5	1,60	1,35	1,5	1,08	0,90
2	2,16	1,80	2	1,45	1,20
2,5	2,65	2,25	2,5	1,78	1,50
3	3,19	2,70	3	2,12	1,80
3,5	3,70	3,15	3,5	2,48	2,10
4	4,16	3,60	4	2,76	2,40
4,5	4,88	4,05	4,5	3,10	2,70
5	5,22	4,50	5	3,47	3,00

Εξισώσεις γραμμικού τύπου μέσω ελαχίστων τετραγώνων:

100% CH₄: Ροή = 1,0517*V - 0,0232

Ροή = 0,6829*V - 0,0563

Μίγμα: Ροή = 0,9*V

Ροή = 0,59988*V - 0,032

Πίνακας 2: Βαθμονόμηση αντλιών αέρα και νερού

Αντλία αέρα

Έξοδος (mA)	Ρυθμός Ροής Αέρα (l/min)
7,5	0,54
8	2,46
8,5	4,38
9	6,29
9,5	8,21
10	10,12
10,5	12,04
11	13,95
11,5	15,87
12	17,78
12,5	19,70
13	21,62
13,5	23,53
14	25,45
15	27,36
15,5	29,04
16	30,73
16,5	32,42
17	34,10
17,5	35,79
18	37,48
18,5	39,16
19	40,85
19,5	42,54
20	44,22

Αντλία νερού

Έξοδος (V)	Ρυθμός Νερού (ml/min)
0	0
2	5,8
3	8,7
4	11,6
5	14,5
6	17,4
7	20,3
8	23,2
9	26,1
10	29,0

Εξισώσεις γραμμικού τύπου μέσω ελαχίστων τετραγώνων:

Αέρας: Ροή = $3,4474 \cdot I - 24,274$

Νερό: Ροή = $2,9 \cdot V$

Ουσιαστικά και βάσει των οδηγιών του κατασκευαστή, ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δοθεί στην διαδικασία έναρξης της μονάδας και ιδιαίτερα στις θερμοκρασίες λειτουργίας των καταλυτικών αντιδραστήρων. Συγκεκριμένα και όπως διαπιστώθηκε από τις δοκιμές, εάν προσεγγιστούν και σταθεροποιηθούν οι επιθυμητές θερμοκρασίες λειτουργίας των αντιδραστήρων τότε το σύστημα λειτουργεί απρόσκοπτα και σύμφωνα με τις προδιαγραφές ($H_2 > 70\%$ και $CO < 30$ ppm). Συνεπώς, οι τιμές των θερμοκρασιών λειτουργίας των αντιδραστήρων αποτελούν ένδειξη για την σωστή λειτουργία του συστήματος.

Το επόμενο βήμα ήταν η έναρξη λειτουργίας της μονάδας. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος όλων των τιμών των θερμοστοιχείων για εξακρίβωση ότι όλα λειτουργούν κανονικά. Στην συνέχεια ρυθμίστηκαν τα set points των εναλλακτών θερμότητας-αντιδραστήρων μετατόπισης και μεθανοποίησης. Αυτό επιτεύχθηκε από τον πίνακα “HEAT EXCHANGERS” του ηλεκτρονικού πίνακα ελέγχου. Οι θερμοκρασίες λειτουργίας των καταλυτών των συγκεκριμένων αντιδραστήρων είναι:

285 °C, για τον αντιδραστήρα μετατόπισης του υδραερίου υψηλής θερμοκρασίας

245 °C, για τον αντιδραστήρα μετατόπισης του υδραερίου χαμηλής θερμοκρασίας

210 °C, για τον 1^ο αντιδραστήρα μεθανοποίησης και

205 °C, για τον 2^ο αντιδραστήρα μεθανοποίησης

Έπειτα, ανοίξαμε την βαλβίδα V4 προς την έξοδο και ρυθμίσαμε την ροή του αέρα για την καύση στα 20mA (Πίνακας 2) για μερικά δευτερόλεπτα για τον καθαρισμό των θαλάμων καύσης. Στην συνέχεια ρυθμίσαμε τα set points της ροής του αέρα και του κλάσματος του βιοαερίου για καύση στις κατάλληλες παροχές και εκκινήσαμε τον σπινθηριστή για την επίτευξη ανάφλεξης του μίγματος (πίνακας “BURNER”). Οι παροχές αυτές ήταν ίσες με 4,5 lt/min αέρα και 0,25 lt/min βιοαερίου. Μετέπειτα, αυξήσαμε σταδιακά και παράλληλα τις ροές του βιοαερίου και του αέρα (με λόγο κοντά στον στοιχειομετρικό της καύσης του μεθανίου, περίπου 0,9-1) και ελέγχουμε την τιμή της θερμοκρασίας T_0 της οθόνης “BURNER”, έτσι ώστε η T_0 να πλησιάσει τους 750-770 °C. Οι τελικές τιμές ήταν ίσες με 9,5 lt/min αέρας και 0,6 lt/min καθαρού μεθανίου.

Ακολούθησε η προθέρμανση των θαλάμων καύσης. Στο στάδιο αυτό η θερμοκρασία T_0 δεν πρέπει να ξεπερνά τους 770-780 °C, ενώ περιμέναμε έτσι ώστε η θερμοκρασία

T_{burner} της οθόνης “REFORMER TEMP” να ξεπεράσει τους 450°C . Η όλη διαδικασία διήρκησε περίπου 20 λεπτά.

Το σημείο αυτό ήταν ιδιαίτερα κρίσιμο αφού θα πρέπει να σβήσει η καύση η οποία γίνεται μπροστά στον καυστήρα και να μεταφερθεί μέσα στους θαλάμους καύσης ώστε να γίνεται καταλυτικά στις πλάκες καύσης. Αυτό επιτεύχθηκε αρχικά μειώνοντας λίγο την παροχή του αέρα, και μετά κλείνοντας την παροχή μεθανίου για 1-2 sec και ανοίγοντάς την εν συνεχεία. Οι τελικές παροχές αέρα και μεθανίου που απαιτήθηκαν ήταν ίσες με 6,5 και 0,6 lt/min, αντίστοιχα και ο λόγος τους κοντά στον στοιχειομετρικό. Η καύση όντως είχε μεταφερθεί μέσα στις καταλυτικές πλάκες, αφού η T_{burner} αυξανόταν σταδιακά, ενώ αφού η καύση δεν ελάμβανε χώρα στην αρχή του καυστήρα, η T_0 μειωνόταν συνεχώς.

Παράλληλα, με την προθέρμανση των θερμαντήρων αέρα (set point= 140°C) στο ενεργό πεδίο της οθόνης “SHIFT PREHEATER” και γυρίζοντας τον διπλανό διακόπτη στη θέση ON, αυξανόταν σταδιακά οι ποσότητες του καυσίμου και αέρα διατηρώντας ένα λόγο περίσσειας περίπου 1,1-1,2 ώστε η θερμοκρασία T_{burner} να αυξάνεται σταδιακά. Όταν η θερμοκρασία των θερμαντήρων αυξήθηκε στους 80°C , άνοιξε η παροχή του αέρα ώστε να λάβει χώρα η προθέρμανση των αντιδραστήρων μετατόπισης και μεθανοποίησης. Αυτό επιτεύχθηκε ανοίγοντας της βαλβίδες H. UP και H. DOWN της οθόνης “SHIFT PREHEATER” καθώς και το μπουτόν λειτουργίας της αντλίας αέρα.

Όταν η θερμοκρασία όλων των αντιδραστήρων μετατόπισης και μεθανοποίησης ξεπέρασε τους 100°C (E9, E10, E11 και E12 στην οθόνη “HEAT EXCHANGERS”) και η θερμοκρασία $T_{\text{burner out}}$ ξεπέρασε τους 230°C , το σύστημα ήταν πλέον έτοιμο να υποδεχθεί την υγρή παροχή του νερού. Αυτό πραγματοποιήθηκε ενεργοποιώντας τα πεδία της βαλβίδας V_3 , της λειτουργίας της αντλίας και ρυθμίζοντας σε συγκεκριμένο set point την αντλία νερού. Αρχικά, η παροχή του νερού ρυθμίζεται περίπου στο 25% της δυναμικότητας και σταδιακά αυξάνεται μέχρι το 100% αυτής.

Στην συνέχεια, αναμένεται μέχρι η θερμοκρασία στους θαλάμους καύσης (T_{burner} στην οθόνη “REFORMER TEMP”) να προσεγγίσει τους 770°C , οπότε και διακόπτεται η θέρμανση των θερμαντήρων (set point στους heater = 0), καθώς και η παροχή του αέρα

(κλείνοντας το μπουτόν λειτουργίας αέρα, και τις βαλβίδες H. UP και H. DOWN στην οθόνη “SHIFT PREHEATER”).

Έπειτα, ξεκίνησε η λειτουργία του αναμορφωτή ανοίγοντας την παροχή του βιοαερίου αναμόρφωσης (βαλβίδα V_1 στη οθόνη “REFORMER FEED”) και ρυθμίσαμε την παροχή του περίπου στο 25% της δυναμικότητας, ενώ αυξανόταν σταδιακά μέχρι και το 100% της δυναμικότητας.

Οι ροές για τη σωστή λειτουργία της μονάδας σε διάφορες δυναμικότητες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Οι ροές αυτές αντιστοιχούν σε μίγμα CH_4/CO_2 σε ποσοστά 60-40%, και ο λόγος Νερού/C είναι ίσος με 3.5.

Πίνακας 3: Ροές βιοαερίου, νερού, αέρα για τις διεργασίες αναμόρφωσης και καύσης

Δυναμικότητα μονάδας	Αναμόρφωση		Καύση	
	Ροή βιοαερίου (l/min)	Ροή νερού (ml/min)	Ροή βιοαερίου (l/min)	Ροή αέρα (l/min)
500W	3,89	6,4	2,59	21
750W	5,83	9,6	3,89	30

Οι τελικές τιμές των θερμοκρασιών τόσο των καταλυτικών αντιδραστήρων όσο και των βοηθητικών παροχών σε λειτουργία σε μόνιμη κατάσταση, ήταν ίσες με:

Αντιδραστήρας μετατόπισης του υδραερίου υψηλής θερμοκρασίας = 285 °C

Αντιδραστήρας μετατόπισης του υδραερίου χαμηλής θερμοκρασίας = 245 °C

1^{ος} Αντιδραστήρας μεθανιοποίησης = 210 °C

2^{ος} Αντιδραστήρας μεθανιοποίησης = 205 °C

Θερμοκρασία Ατμού, $T_{\text{steam out}} = 130$ °C

Θερμοκρασία Εισόδου Αναμόρφωσης, $T_{\text{ref inlet}} = 565$ °C

Θερμοκρασία Εξόδου Αναμόρφωσης, $T_{\text{ref out}} = 667$ °C

Θερμοκρασία Καυστήρα προ Σπινθηριστή, $T_{\text{pro ignite}} = 112$ °C

Θερμοκρασία Θαλάμου Καύσης, $T_{\text{burner}} = 806$ °C

Θερμοκρασία Εξόδου Καύσης, $T_{\text{burnerout}} = 644$ °C

Τελικά, στις συνθήκες αυτές και για τις δύο τροφοδοσίες που χρησιμοποιήθηκαν (καθαρό μεθάνιο και $\text{CH}_4/\text{CO}_2=60/40$) ελέγχθηκε η παραγωγή υδρογόνου, η οποία κυμαινόταν από 72,6 – 77,2%, ενώ η συγκέντρωση του CO από 12 – 20 ppm. Οι τιμές αυτές ήταν άκρως ικανοποιητικές για την τροφοδοσία της κυψέλης καυσίμου.

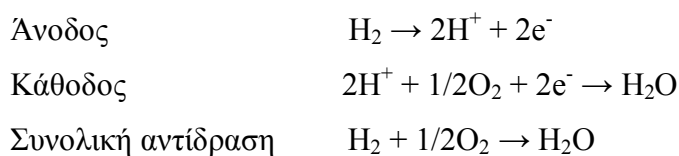
Σε μόνιμες συνθήκες και για τη σωστή λειτουργία της μονάδας αμέσως μετά την διαδικασία έναρξης, ελέγχονταν σε διαρκή βάση τα παρακάτω:

1. Όλες οι παρεχόμενες ροές είναι οι απαιτούμενες.
2. Η θερμοκρασία καύσης (T_{burner}) να κυμαίνεται μεταξύ 790-820 °C.
3. Οι θερμοκρασίες T_0 και $T_{\text{pro ignit}}$, η τιμή των οποίων όταν αυξηθεί υπερβολικά (> 800-900 °C), υποδηλώνει ότι η καύση έχει γυρίσει προς τα πίσω και γίνεται μπροστά στον καυστήρα και όχι στις καταλυτικές πλάκες.
4. Οι πιέσεις εισόδου και εξόδου του συστήματος να είναι μεταξύ 0,05-0,15 bar.
5. Οι θερμοκρασίες λειτουργίας των αντιδραστήρων και των βοηθητικών παροχών να είναι εντός ορίων.

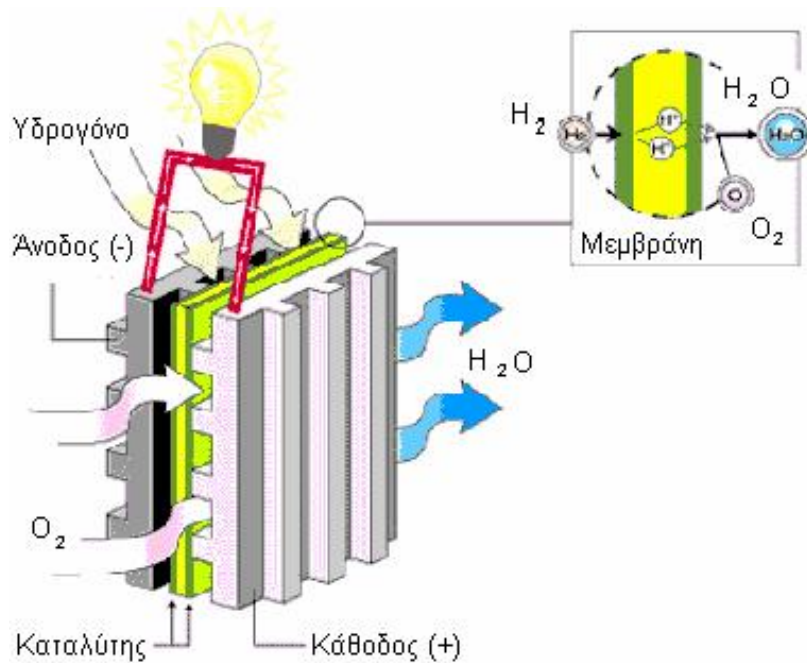
Εξέταση λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου τύπου PEM

Οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν μια νέα, τεχνολογία αιχμής που συγκαταλέγεται στα εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας και προβλέπεται ότι θα μπορέσει να αντικαταστήσει επάξια τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Πρόκειται για συσκευές που μετατρέπουν άμεσα τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου ταυτόχρονα σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα. Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια και ένα ηλεκτρολυτικό μέσο. Το ένα ηλεκτρόδιο τροφοδοτείται συνεχώς με καύσιμο, ενώ το άλλο εκτίθεται σε κάποιο οξειδωτικό μέσο (συνήθως τον ατμοσφαιρικό αέρα) και συνδέονται μεταξύ τους μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος.

Η πιο απλή κυψελίδα καυσίμου είναι αυτή που τροφοδοτείται με H_2 στην άνοδο και O_2 στην κάθοδο. Το H_2 στην άνοδο διασπάται σε ιόντα H^+ και ηλεκτρόνια e^- . Τα ιόντα μέσω του ηλεκτρολύτη φτάνουν στην κάθοδο, ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια. Μόλις τα ιόντα και τα e^- φτάσουν στην κάθοδο πραγματοποιείται αντίδραση με το O_2 και παράγεται νερό και θερμότητα. Οι ημιαντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και στην κάθοδο, καθώς και η συνολική αντίδραση φαίνονται παρακάτω:



Μια κυψελίδα καυσίμου που χρησιμοποιεί υδρογόνο ως καύσιμο και οξυγόνο ως οξειδωτικό παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3: Κυψελίδα καυσίμου με H_2 ως καύσιμο και O_2 ως οξειδωτικό

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των κυψελίδων καυσίμου που καθιστούν ελκυστική την ανάπτυξή τους είναι:

- Καλύτερη εκμετάλλευση της ενέργειας του καυσίμου, σε σύγκριση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης, λόγω του υψηλού βαθμού απόδοσης.
- Απλότητα στην κατασκευή, καθώς η κυψελίδα καυσίμου περιλαμβάνει ελάχιστα ή καθόλου κινητά μέρη, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε συστήματα υψηλής αξιοπιστίας, χαμηλής ηχητικής όχλησης και μεγάλης διάρκειας ζωής.
- Χαμηλές εκπομπές. Τα προϊόντα της κύριας αντίδρασης των κυψελίδων που χρησιμοποιούν ως καύσιμο H_2 είναι το H_2O και αυτό σημαίνει ότι οι εκπομπές τους είναι μηδενικές. Αυτό είναι και το κύριο πλεονέκτημά τους όταν χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές αυτοκίνησης.

Τα κυριότερα μειονεκτήματά τους συνοψίζονται στα εξής:

- Υψηλό αρχικό κόστος κατασκευής του συστήματος (καταλύτες, ηλεκτρολύτες, βοηθητικά εξαρτήματα).
- Η υποβάθμιση των ηλεκτροδίων και η ανάγκη για απομάκρυνση του CO από τις κυψελίδες υδρογόνου και του αέρα από τις αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου.

Στα ηλεκτροχημικά στοιχεία 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, αφού δεν καταναλώνεται για την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι κυψελίδες 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

$$\eta_{th} = \frac{W_{net}}{Q_{in}}$$

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:

$$\eta_{th,C} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

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 της χημικής ενέργειας του καυσίμου κατά τη διεργασία της καύσης, καθώς και απώλειες που οφείλονται σε αναντιστρεπτότητες των κινητών τμημάτων τους.

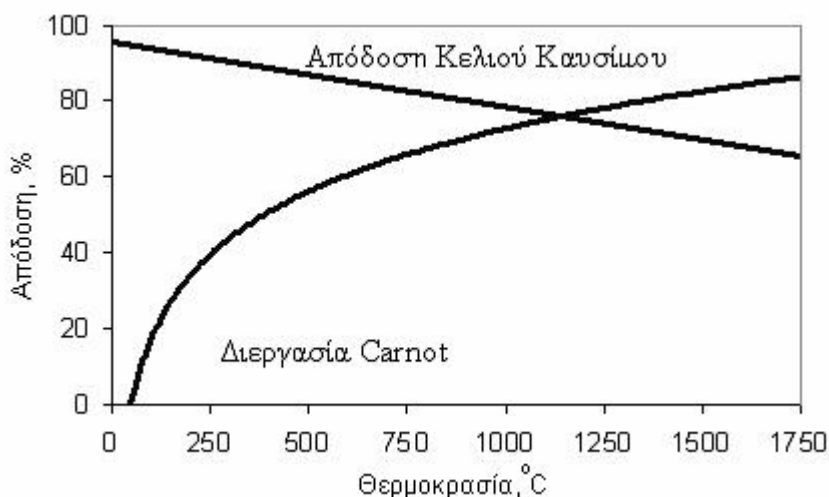
Οι κυψελίδες καυσίμου δεν περιλαμβάνουν κινητά μέρη και γι' αυτό οι αποδόσεις τους είναι υψηλότερες σε σχέση με τις θερμικές μηχανές. Η απόδοσή τους δίνεται από την εξίσωση

$$\eta_{th} = \frac{n_e \cdot F \cdot E}{HHV}$$

όπου HHV είναι η ανώτερη θερμογόνο δύναμη, F η σταθερά του Faraday ($F = 96484.6 \text{ Cb/mol}$) και n_e ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται ανά mole

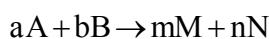
καυσίμου. Ο όρος ($n_e \cdot F \cdot E$) αντιστοιχεί στο έργο της κυψελίδας που παράγεται από την κίνηση των ηλεκτρονίων, λόγω της διαφοράς δυναμικού.

Το μέγιστο έργο που μπορεί να παραχθεί από μια κυψελίδα 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 $W_{\max, \text{cell}} = -\Delta G$. Στο Σχήμα 4 πραγματοποιείται η σύγκριση των αποδόσεων μιας κυψελίδας καυσίμου και μιας συμβατικής θερμικής μηχανής.



Σχήμα 4: Σύγκριση της απόδοσης κελιού καυσίμου και θερμικής μηχανής (Carnot)

Μια από τις πιο βασικές σχέσεις της ηλεκτροχημικής κινητικής είναι η εξίσωση του Nerst. Για μια θεωρητική συνολική αντίδραση της μορφής



η εξίσωση του Nerst δίνεται από τη σχέση:

$$E = E_o - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

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

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό, καθοριστικό για τη συμπεριφορά των ηλεκτροδίων, είναι το ρεύμα ανταλλαγής I_o . Εξ' ορισμού το ρεύμα ανταλλαγής είναι ο ρυθμός οξείδωσης ή αναγωγής μιας ημιαντίδρασης σε κατάσταση ισορροπίας. Κατά την

οξειδωση στην άνοδο αναπτύσσεται το ανοδικό ρεύμα I_a , ενώ κατά την αναγωγή (κάθοδος) το καθοδικό ρεύμα I_c . Στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει $I_o = I_a = -I_c$ και το αντίστοιχο δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι το δυναμικό ισορροπίας E_o .

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

$$i = i_o \cdot \left[\exp\left(\frac{-n\beta F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{n(1-\beta)F \eta}{RT}\right) \right]$$

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

Υπέρταση ονομάζεται η απόκλιση από το αντιστρεπτό δυναμικό ή δυναμικό ισορροπίας (δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος) που οφείλεται σε διάφορες αναντιστρεπτότητες κατά τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου, δηλαδή $\eta = E - E_o$.

Κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου- ηλεκτρολύτη λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίου. Η αντίδραση της μεταφοράς φορτίου είναι δυνατό να συνοδεύεται και από επιμέρους χημικές αντιδράσεις ή φυσικά φαινόμενα όπως τη διάχυση των αντιδρώντων προς τα ηλεκτρόδια. Στην περίπτωση που κάποια από αυτές τις αντιδράσεις πραγματοποιείται με βραδύ ρυθμό, επιβραδύνεται η μεταφορά φορτίου. Το φορτίο συσσωρεύεται στη μία πλευρά της διαχωριστικής επιφάνειας και εμφανίζεται το φαινόμενο της υπέρτασης.

Υπάρχουν τέσσερα κύρια είδη υπέρτασης:

✓ Υπέρταση Ενεργοποίησης η_{act}

Συνδέεται άμεσα με την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο και συνεπώς με την ταχύτητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Ονομάζεται και πόλωση του ηλεκτροδίου και αιτία εμφάνισής της είναι ο αργός ρυθμός της ημιαντίδρασης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η αργή κινητική των ηλεκτροδίων έχει ιδιαίτερη επίδραση στην υπέρταση ενεργοποίησης κυρίως στις κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας. Η σχέση βάση της οποίας υπολογίζεται η υπέρταση είναι

$$\eta_{act} = \frac{RT}{anF} \ln\left(\frac{i_o}{i}\right)$$

όπου με α συμβολίζεται ο συντελεστής μεταφοράς που εκφράζει το λόγο της υπέρτασης που αναφέρεται στην αντίδραση και με i_0 συμβολίζεται η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής.

✓ Υπέρταση Συγκέντρωσης η_{conc}

Η μεταφορά μάζας που λαμβάνει χώρα κατά τη λειτουργία μιας κυψελίδας 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 εξαφανίζεται όταν η διεργασία πραγματοποιείται σε σταθερές συνθήκες. Η υπέρταση συγκέντρωσης εκφράζει τη διάχυση μάζας και εξαρτάται από τη γεωμετρία της κυψελίδας. Καθορίζεται από το ρυθμό ροής των αντιδρώντων στον ηλεκτρολύτη και από το ρυθμό απομάκρυνσης των προϊόντων της αντίδρασης και μπορεί να εμφανιστεί τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο. Όσο μεγαλύτερο είναι το ρεύμα που εφαρμόζεται στην κυψελίδα, τόσο μικρότερη είναι η ζώνη των αντιδρώντων και μεγαλύτερη η παραγωγή των προϊόντων. Συνεπώς, σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος η υπέρταση που οφείλεται στη διάχυση μάζας είναι μεγαλύτερη.

✓ Ωμική Υπέρταση η_{ohm}

Η μορφή αυτή της υπέρτασης οφείλεται στην αντίσταση που εμφανίζεται στη ροή των ηλεκτρονίων εξαιτίας του υλικού των ηλεκτροδίων καθώς και στην αντίσταση στην κίνηση των ιόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Είναι ανάλογη προς την πυκνότητα του ρεύματος και η εξάρτηση της είναι γραμμική.

Υπολογίζεται από τη σχέση :

$$\eta_{\text{ohm}} = I \cdot R$$

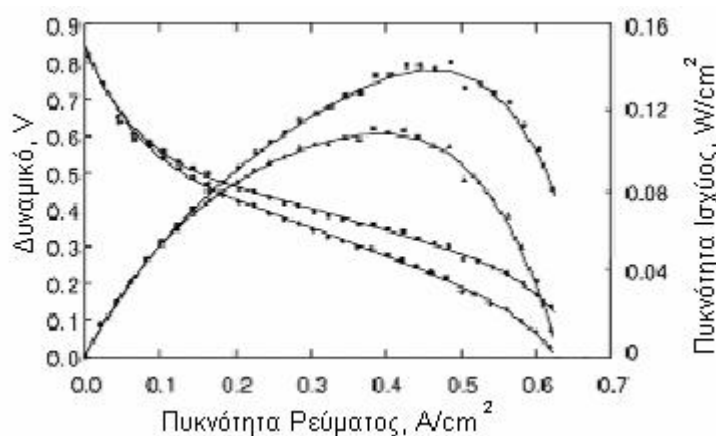
όπου το R αναφέρεται στην ειδική αντίσταση της επιφάνειας και περιλαμβάνει όρους σχετικούς όχι μόνο με τον ηλεκτρολύτη, αλλά και με τα ηλεκτρόδια, τους συλλέκτες ρεύματος και τα καλώδια-οδηγούς που υπάρχουν στο σύστημα.

✓ Υπέρταση Λόγω Διαπερατότητας Καυσίμου (Crossover) η_{cross}

Οφείλεται στην απώλεια καυσίμου διαμέσου του ηλεκτρολύτη, ο ρόλος του οποίου, όπως έχει αναφερθεί, είναι να άγει μόνο ιόντα. Αναπόφευκτα, μια ποσότητα καυσίμου διαπερνά τον ηλεκτρολύτη και η επίδραση στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Open

Circuit Voltage, OCV) γίνεται αισθητή, κυρίως στις κυψελίδες καυσίμου που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Η απόδοση των κυψελίδων καυσίμου καθορίζεται από το δυναμικό που μετράται στην έξοδο της κυψελίδας, το οποίο δίνεται ως συνάρτηση της πυκνότητας του ηλεκτρικού ρεύματος ή της καμπύλης υπέρτασης όπως, φαίνεται στο Σχήμα 5.



Σχήμα 5: Καμπύλες υπέρτασης και ισχύος για κυψελίδα καυσίμου

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

$$E = E_o - E_L - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc}$$

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

$$E_o = -\frac{\Delta G}{nF}$$

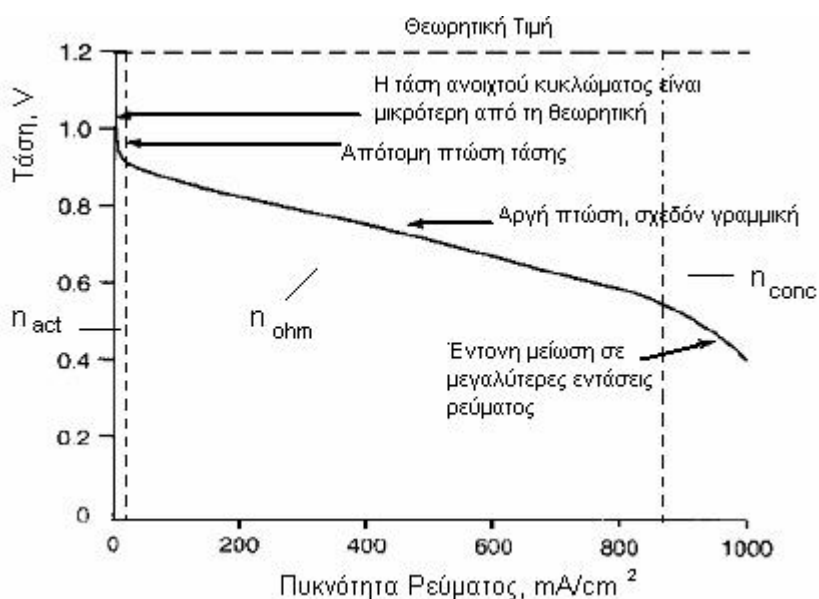
και

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

όπου $\Delta G^o(T)$ είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs τη αντίδρασης για την περίπτωση που όλα τα είδη βρίσκονται σε πρότυπες συνθήκες, ενώ οι πιέσεις στο δεύτερο όρο της εξίσωσης αναφέρονται στις πραγματικές πιέσεις των ουσιών στις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας. Σε πειραματικές συνθήκες, ως καύσιμο στις κυψελίδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι υδρογονάνθρακες. Οι μερικές πιέσεις των προϊόντων δεν μπορούν να μετρηθούν ή να ελεγχθούν και γι' αυτό ως δυναμικό της κυψελίδας

θεωρείται, κατά κύριο λόγο, το δυναμικό πρότυπης κατάστασης. Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος το μετρούμενο δυναμικό ταυτίζεται με την ηλεκτρεγερτική δύναμη του Nerst.

Η θεωρητική τιμή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCV) μιας κυψελίδας που λειτουργεί με υδρογόνο δίνεται από τη σχέση $E = -\frac{\Delta G}{2F}$ από την οποία προκύπτει μια τιμή περίπου ίση με 1,2 V για θερμοκρασία λειτουργίας 100°C. Ωστόσο, στην πράξη η τιμή του δυναμικού είναι πολλές φορές μικρότερη από τη θεωρητική. Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται η απόδοση μιας κυψελίδας που λειτουργεί στους 70°C και σε πίεση 1 atm.

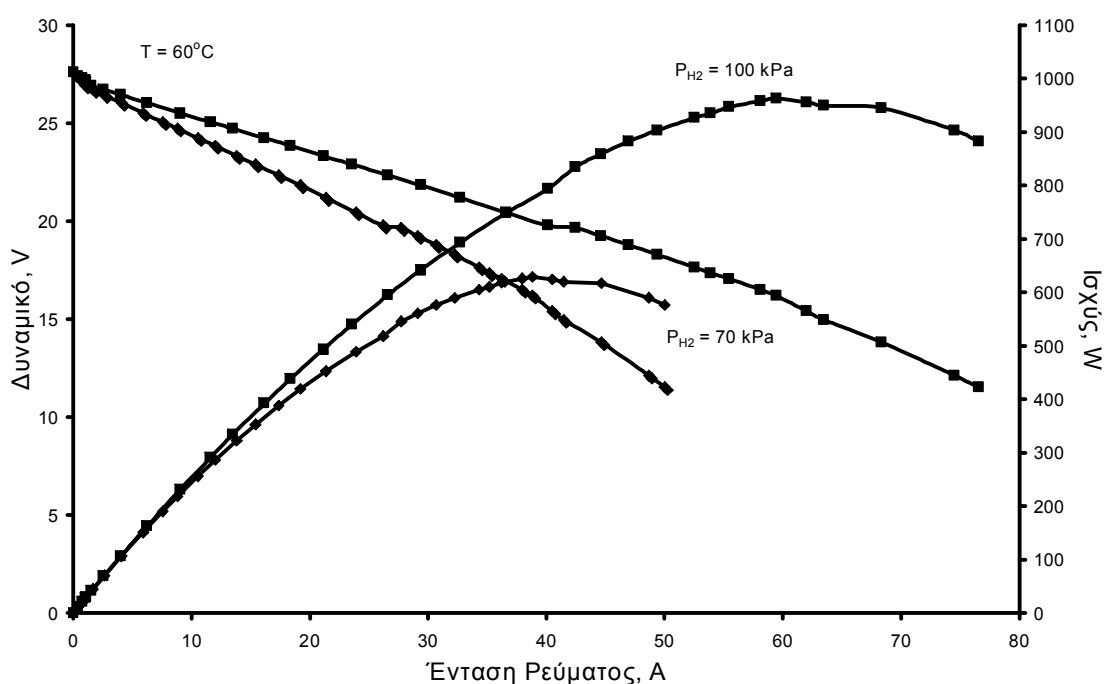


Σχήμα 6: Γραφική παράσταση δυναμικού/ρεύματος για κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας

Η κυψέλη καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε στην συνδυασμένη μονάδα, ήταν μία κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), η οποία λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες (25 – 100°C). Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι μια μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων τύπου NAFION (πολυφθοροσουλφονικό οξύ), η οποία χαρακτηρίζεται από την εξαιρετική πρωτονιακή αγωγιμότητά της. Το ανοδικό ηλεκτρόδιο αποτελείται από άνθρακα με επίστρωση ηλεκτροκαταλύτη από διμεταλλικό μίγμα Λευκόχρυσου-Ρουθηνίου (Pt-Ru), ενώ η κάθοδος αποτελούνταν από Λευκόχρυσο. Η επιφάνεια του κάθε ηλεκτροδίου ήταν ίση με 15 cm X 8 cm= 120 cm². Τα στοιχεία διασύνδεσης είναι, επίσης, από άνθρακα.

Η κυψέλη καυσίμου, ουσιαστικά αποτελείται από μία συστοιχία 20 μοναδιαίων κυψελών καυσίμου, η οποία κάθε μία παράγει από 45 – 50 W ηλεκτρική ισχύ, ενώ συνολικά η συστοιχία δύναται να παράγει σε ιδανικές συνθήκες μέχρι 1 kW.

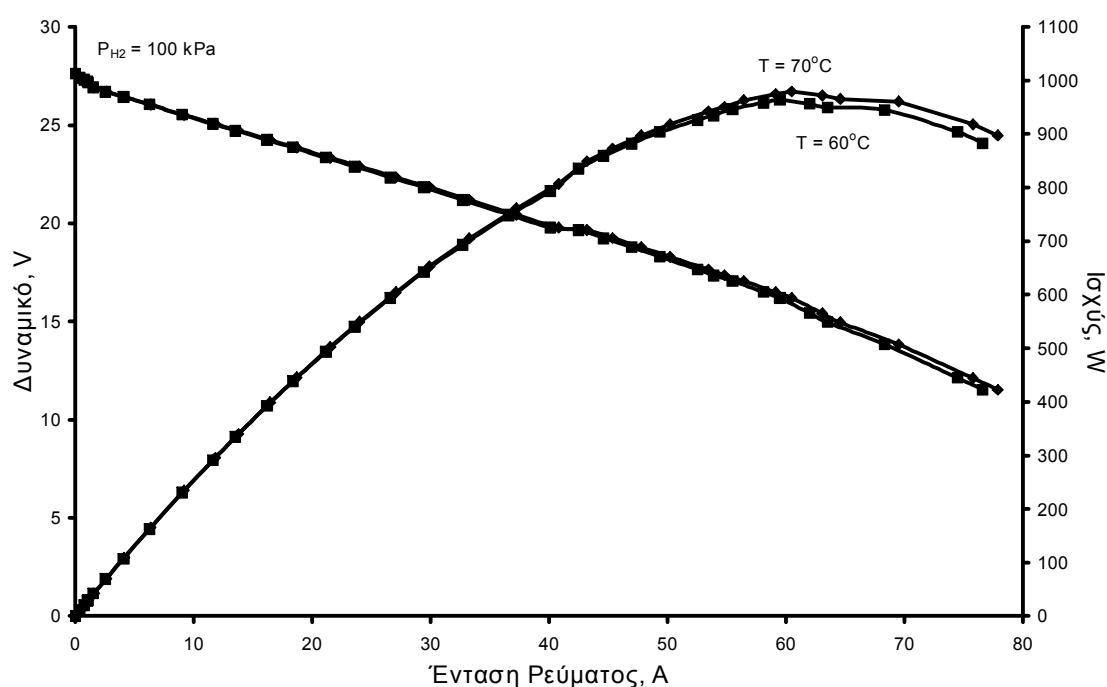
Για τον έλεγχο της σωστής λειτουργίας της συστοιχίας της κυψέλης καυσίμου, επιλέχθηκε να εξεταστούν τα χαρακτηριστικά της συστοιχίας (δυναμικό, ένταση ρεύματος και παραγόμενη ισχύς) σε δύο διαφορετικά μίγματα τροφοδοσίας, ένα με καθαρό υδρογόνο (100%) και ένα μίγμα 70% H₂ σε He. Επίσης, επιλέχθηκε να μελετηθεί και η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας για την περίπτωση τροφοδοσίας μίγματος καθαρού υδρογόνου.



Σχήμα 7: Χαρακτηριστικά δυναμικού-έντασης ρεύματος-ισχύος για την κυψέλη καυσίμου τύπου PEM. Επίδραση της μερικής πίεσης του H₂ στην τροφοδοσία. (T= 60°C)

Στο Σχήμα 7, απεικονίζεται ένα διάγραμμα δυναμικού-έντασης-ισχύος της κυψέλης καυσίμου τύπου PEM, σε θερμοκρασία λειτουργίας ίση με 60°C, στην περίπτωση τροφοδοσίας μιγμάτων 100% και 70% H₂ σε Ήλιο. Είναι φανερό ότι με αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου αυξάνεται και η παραγόμενη ισχύς, η οποία προσεγγίζει σε ικανοποιητικό βαθμό το 1 kW, όπως προδιαγράφεται στα τεχνικά χαρακτηριστικά της διάταξης. Επίσης, από την καμπύλη I-V, διαπιστώνεται ότι σε χαμηλά ρεύματα, εμφανίζεται μία μικρή υπέρταση ενεργοποίησης η οποία οφείλεται στην δυσκολία

ενεργοποίησης του ηλεκτροδίου σε χαμηλές θερμοκρασίες, όσον αφορά την οξείδωση του υδρογόνου σε πρωτόνια. Σε μεγαλύτερα ρεύματα, η συσχέτιση μεταξύ του δυναμικού και της εντάσεως του ρεύματος είναι γραμμική και οφείλεται στην ωμική υπέρταση λόγω της αντίστασης του ηλεκτρολύτη και των λοιπών ηλεκτρικών συνδέσεων, η οποία μειώνεται με αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου. Τέλος, δεν διαφάνηκε υπέρταση συγκέντρωσης, το οποίο υποδηλώνει ότι στις συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας δεν λαμβάνει χώρα αντίσταση στην μεταφορά μάζας.



Σχήμα 8: Χαρακτηριστικά δυναμικού-έντασης ρεύματος-ισχύος για την κυψέλη καυσίμου τύπου PEM. Επίδραση της θερμοκρασίας. ($P_{H_2} = 100 \text{ kPa}$)

Τέλος, στο Σχήμα 8, απεικονίζεται η συσχέτιση μεταξύ του δυναμικού-έντασης-ισχύος για μερική πίεση υδρογόνου ίση με 100 kPa και σε θερμοκρασίες λειτουργίας 60°C και 70°C. Είναι φανερό ότι υπάρχει βελτίωση στην παραγόμενη ισχύ με αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία όμως δεν είναι σημαντική.

4. Συμπεράσματα

Ο σκοπός της παρούσας τεχνικής εκθέσεως, ήταν να διαπιστώσει και να επιβεβαιώσει, μέσω πειραματικών μετρήσεων, την ορθή λειτουργία της συνδυασμένης μονάδας αναερόβιας ζύμωσης κτηνοτροφικών απορριμμάτων και κυψέλης καυσίμου συνολικής

ισχύος 1 kW, η οποία κατασκευάστηκε στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού έργου EURE/SMART του INTERREG IIC με τίτλο “Europe Uses Renewable Energy”. Μέσω των ελέγχων και πειραματικών μετρήσεων που έλαβαν χώρα, και όπως αναλύθηκε προηγουμένως, διαπιστώθηκε ότι όλες οι επιμέρους κύριες συσκευές (αναερόβιος ζυμωτής, αναμόρφωση βιοαερίου και κυψέλη καυσίμου), λειτουργούν σύμφωνα με τις τεχνικές προδιαγραφές που δόθηκαν από τον κατασκευαστή της μονάδας.

Η συγκεκριμένη μονάδα αποτελεί ένα καινοτόμο έργο (είναι το πρώτο στην Ελληνική επικράτεια) με υψηλές δυνατότητες, αφού μπορεί να επεξεργαστεί σημαντική ποσότητα απορριμμάτων και μπορεί να παράγει μέχρι 1 kW ηλεκτρική ισχύ. Στο άμεσο μέλλον, η μονάδα δύναται να επεξεργαστεί ενεργειακές καλλιέργειες, φυτικά υπολείμματα, λυματολάσπη και όλα τα ζυμώσιμα αστικά απορρίμματα.

Οι συντάκτες της τεχνικής έκθεσης θα ήθελαν σε αυτό το σημείο να επισημάνουν ότι η μονάδα δεν θα πρέπει να μείνει μόνο ως ένα επιδεικτικό έργο, αλλά να χρησιμοποιηθεί στο μέλλον ως ένα σημαντικό εργαλείο διεξαγωγής εφαρμοσμένης έρευνας σε συνεργασία με τους ακαδημαϊκούς και ερευνητικούς φορείς της Περιφέρειας Δυτικής Μακεδονίας. Για να γίνει όμως αυτό θα πρέπει να γίνουν οι παρακάτω παρεμβάσεις:

- ✓ Εγκατάσταση συστήματος απαγωγών στο χώρο του ISOBOX
- ✓ Εγκατάσταση εργαστηριακών πάγκων στο χώρο του ISOBOX
- ✓ Προμήθεια συστήματος αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή TCD και FID
- ✓ Προμήθεια συστήματος αναλυτών αερίων συνεχούς ανάλυσης CH₄, CO₂, CO, H₂, H₂S
- ✓ Εγκατάσταση συστήματος πλήρους ελέγχου και αυτοματοποίησης της λειτουργίας της μονάδας.