

**Τ.Ε.Ι ΠΑΤΡΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**«ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΦΥΣΙΚΟΥ
ΑΕΡΙΟΥ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ PEM
SOFC»**

**ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ: ΦΙΛΙΠΠΟΥ ΛΕΟΝΤΙΟΣ
Α.Μ.: 4040**

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ: ΣΚΟΥΡΑΣ ΕΥΓΕΝΙΟΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	5
ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ-ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΒΑΣΙΚΑ ΣΗΜΕΙΑ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΔΙΑΝΟΜΗΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ	
1.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
1.1.2 ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΕΡΓΑΣΙΩΝ.....	13
1.1.3 ΕΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΩΛΗΝΩΣΕΩΝ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ- ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ, ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ.....	14
1.1.4 ΤΕΧΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ	
1.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	21
1.2.2 ΦΥΣΙΚΑ ΑΕΡΙΑ Ή ΓΝΗΣΙΑ ΑΕΡΙΑ Ή ΓΑΙΑΕΡΙΑ.....	28
1.2.3 ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ	30
1.2.4 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ.....	31
1.2.5 ΠΑΡΑΓΩΓΗ.....	32
1.2.6 ΧΡΗΣΕΙΣ.....	36
1.2.7 ΚΙΝΗΣΗ ΟΧΗΜΑΤΩΝ.....	37
1.2.8 ΤΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ: ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ	
1.3.1 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ.....	42
1.3.2 ΕΞΟΙΚΟΝΟΜΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	43
1.3.3 ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΕΞΑΡΤΗΣΗΣ ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ.....	44
1.3.4 ΠΡΟΩΘΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ.....	44
1.3.5 ΤΟΝΩΣΗ ΤΗΣ ΑΠΑΣΧΟΛΗΣΗΣ.....	44
1.3.6 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ.....	45
1.3.7 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΟ ΚΑΙ ΑΠΟΔΟΤΙΚΟ	46
1.3.8 ΠΟΙΟΙ ΘΑ ΕΙΝΑΙ ΟΙ ΠΕΛΑΤΕΣ ΣΕ ΕΜΠΟΡΙΟ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ	47

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ:ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2.1.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	48
2.1.2	ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ.....	51
2.1.3	ΑΠΟ ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΕΤΑΙ.....	52
2.1.4	ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ-ΟΡΙΣΜΟΣ.....	53
2.1.5	Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	54
2.1.6	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΙΣ ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ....	54
2.1.7	ΠΩΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΕΙ ΜΙΑ ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	58
2.1.8	ΠΟΙΟ ΕΙΔΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΠΟΡΕΙ ΝΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΕΙ ΣΕ ΜΙΑ ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	59
2.1.9	ΠΩΣ ΜΙΑ ΚΥΨΕΛΗ ΜΠΟΡΕΙ ΝΑ ΣΥΓΚΡΙΘΕΙ ΜΕ ΤΙΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΠΟΥ ΤΡΟΦΟΔΟΤΟΥΝ ΕΝΑ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΟ.....	60
2.1.10	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ.....	60

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ: ΑΠΟΔΟΣΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

2.2.1	ΘΕΩΡΗΡΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ.....	62
2.2.2	ΠΡΑΚΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ.....	62
2.2.3	ΡΟΛΟΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΤΩΝ.....	63
2.2.4	ΕΝΔΟΘΕΡΜΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΤΜΟΥ.....	63
2.2.5	ΕΞΩΘΕΡΜΗ ΜΕΡΙΚΗ ΟΞΥΔΩΣΗ.....	64
2.2.6	ΑΥΤΟΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ.....	64
2.2.7	ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	65

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ: ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

2.3.1	ΤΑ ΕΙΔΗ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	66
2.3.2	ΚΥΨΕΛΕΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥ ΟΞΕΩΣ - PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells).....	68
2.3.3	ΚΥΨΕΛΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ - PEM (Proton Exchange Membrane).....	70
2.3.4	ΚΥΨΕΛΕΣ ΤΗΓΜΑΤΟΣ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΑΛΑΤΟΣ - MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells).....	72
2.3.5	ΑΛΚΑΛΙΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ - AFC (Alcaline Fuel Cells).....	73

2.3.6	ΚΥΨΕΛΕΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ - DMFC (Direct Methanol Fuel Cells).....	74
2.3.7	ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ - SOFC (Solid Oxide Fuel Cells)	76
2.3.8	ΚΥΨΕΛΕΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ-ΑΕΡΑ - ZAFC (Zinc Air Fuel Cells).....	78
2.3.9	ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ - PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cells).....	81
2.3.10	ΚΥΨΕΛΕΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ - RFC (Regenerative Fuel Cells).....	82

ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟ: ΚΥΨΕΛΕΣ PEM

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΥΨΕΛΗΣ PEM

3.1.1	ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ.....	87
3.1.2	ΜΕΜΒΡΑΝΗ ΚΥΨΕΛΗΣ.....	90
3.1.3	ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΚΥΨΕΛΗΣ.....	92
3.1.4	ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ.....	93
3.1.5	ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΝΕΡΟΥ.....	94
3.1.6	ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ – ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ.....	95
3.1.7	ΣΤΡΩΜΑΤΑ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗΣ.....	97
3.1.8	ΡΟΗ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΛΛΟΓΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ.....	98
3.1.9	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΡΥΘΜΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ-ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΑΣΗΣ ΙΔΑΝΙΚΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	98
3.1.10	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΡΥΘΜΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ.....	99
3.1.11	ΣΤΗΛΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ.....	99
3.1.12	ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΣΚΕΛΑΣΗ ΝΕΤΡΟΝΙΩΝ	100

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ:ΚΥΨΕΛΕΣ PEM

3.2.1	ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ.....	101
3.2.2	ΜΟΝΟΦΑΣΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ.....	103
3.2.3	ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΥΔΑΤΟΣ.....	108
3.2.4	ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ.....	113
3.2.5	ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ.....	116
3.2.6	ΠΑΡΟΔΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ.....	119
3.2.7	ΜΕΓΑΛΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ.....	120
3.2.8	ΥΓΡΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΥΔΑΤΟΣ.....	121
3.2.9	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΥΠΗ ΠΙΚΥΡΩΣΗ.....	128
3.2.10	ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΟ ΠΟΡΩΝ	135
3.2.11	ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ.....	137

ΜΕΡΟΣ ΤΕΤΑΡΤΟ: ΚΥΨΕΛΕΣ SOFC

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΚΥΨΕΛΕΣ SOFC

4.1.1 ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ.....	138
4.1.2 Η ΑΡΧΗ.....	143
4.1.3 ΥΛΙΚΑ.....	146
4.1.4 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ.....	147
4.1.5 ΚΑΘΟΔΟΣ.....	147
4.1.6 ΑΝΟΔΟΣ.....	148
4.1.7 ΕΚΤΙΜΗΣΕΙΣ ΣΧΕΔΙΟΥ.....	149
4.1.8 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ.....	152
4.1.9 ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ, SOFC, ΜΕ ΤΗΝ ΙΟΝΙΚΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΔΙΕΥΘΥΝΣΗΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ	154
4.1.10 ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΠΡΩΤΟΝΙΟ ΠΟΥ ΔΙΕΥΘΥΝΕΙ ΤΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ.....	157
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	159

Πρόλογος

Πρόλογος

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία αρχικά, συνιστά μια εισαγωγή γενικά για τα φυσικά αέρια, τον ορισμό και τις χρήσεις τους στη σύγχρονη εποχή. Ο άνθρακας, το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και τα ορυκτά είναι τέσσερις από τις κυριότερες πηγές ενέργειας και υλικών που υπάρχουν στη γη. Αναμφισβήτητα η κατανάλωση τους είναι πολύ μεγάλη.

Η αξιοποίηση του φυσικού αερίου αποτελεί διεθνώς έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες οικονομικής ανάπτυξης και ταυτόχρονα μείωσης της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Η δισδιάστατη αυτή θεώρηση του φυσικού αερίου δικαιολογεί το συνεχώς αυξανόμενο ερευνητικό ενδιαφέρον των τελευταίων χρόνων για την ανάπτυξη τεχνολογιών που αξιοποιούν το φυσικό αέριο προς διάφορες κατευθύνσεις. Οι προσπάθειες αξιοποίησης του ξεκίνησαν μετά την πρώτη πετρελαϊκή κρίση του 1974, ενισχύθηκαν μετά τη δεύτερη πετρελαϊκή κρίση του 1979 και παγειώθηκαν μετά τη συνειδητοποίηση των παγκόσμιων περιβαλλοντικών προβλημάτων κατά την τελευταία δεκαετία. Είναι ευρέως αποδεκτό σήμερα, ότι η αξιοποίηση του φυσικού αερίου καθώς και των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (Α.Π.Ε.), συμβάλλει αποτελεσματικά στη βελτίωση της ποιότητας του περιβάλλοντος. Έχει όντως διαπιστωθεί, ότι ο ενεργειακός τομέας ευθύνεται κατά κύριο λόγο για τη ρύπανση του περιβάλλοντος, αφού σχεδόν το 95% της ατμοσφαιρικής ρύπανσης οφείλεται στην παραγωγή, το μετασχηματισμό και τη χρήση συμβατικών καυσίμων (πετρελαιοειδών).

Για τους λόγους αυτούς, κρίθηκε σκόπιμο σ' αυτή την εργασία να γίνει συνοπτική αναφορά στην κατανομή, τη μεταφορά και τις χρήσεις του φυσικού αερίου, καθώς και στα οφέλη που αποκομίζονται από την αξιοποίηση του στην Ελλάδα.

Αναμφισβήτητα το φυσικό αέριο είναι μια εύχρηστη, οικονομική και οικολογική μορφή ενέργειας. Μπορεί να μπει σε κάθε σπίτι, όπως το ρεύμα και το νερό, με μια απλή σύνδεση με τον αγωγό παροχής. Η εγκατάσταση αποτελείται από έναν καυστήρα και έναν λέβητα ζεστού νερού και μπορεί να γίνει σε διάφορους χώρους του σπιτιού, διότι καταλαμβάνει μικρό χώρο και η λειτουργία της γίνεται χωρίς καπνό, οσμές ή θόρυβο.

Αρχίζοντας την εργασία μου λοιπόν, επεξηγώ την εγκατάσταση του φυσικού αερίου πολύ αναλυτικά και στη πορεία παραθέτω έναν γενικό ορισμό των φυσικών αερίων που ονομάζονται και αλλιώς γνήσια αέρια ή γαιαέρια. Έτσι, λέγονται τα καύσιμα αέρια που βρίσκονται στα πορώδη πετρώματα του φλοιού της γης και στα κενά των πετρωμάτων και βγαίνουν στην επιφάνεια είτε από τις ρωγμές των πετρωμάτων είτε με γεωτρήσεις. Επομένως μέσα από αυτόν τον γενικό ορισμό προκύπτει και ο ορισμός του φυσικού αερίου, πιο συγκεκριμένα, το οποίο θα μας απασχολήσει ειδικότερα. Το φυσικό αέριο λοιπόν, είναι μίγμα αερίων το οποίο αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες, σημαντικότεροι από τους οποίους είναι, το μεθάνιο και το αιθάνιο.

Βρίσκεται σε κοιλότητες του εδάφους συνήθως μαζί με το πετρέλαιο. Εξάγεται από φυσικές κοιλότητες, υπόγειες ή υποθαλάσσιες σε απομακρυσμένες περιοχές και μετά από πρωτογενή επεξεργασία μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις μέχρι τις περιοχές κατανάλωσης του με ειδικούς αγωγούς μεγάλης διαμέτρου σε υψηλή πίεση. Το κόστος και ο τρόπος μεταφοράς του από τις χώρες κατανάλωσης, αποτελεί σημαντικό παράγοντα στη διαμόρφωση της τιμής του. Είναι εξαιρετικό καύσιμο καθώς κατά την καύση του αποδίδει μεγαλύτερα ποσά ενέργειας από ό,τι το πετρέλαιο και ο άνθρακας γι' αυτό, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία.

Η διανομή του *φυσικού αερίου* ξεκίνησε στην **Ελλάδα το 1995** σε πολύ μικρή κλίμακα. Αντικατέστησε το φωταέριο του οποίου το δίκτυο χρησιμοποιήθηκε σε πρώτη φάση. Σταδιακά βλέπουμε ό,τι το *φυσικό αέριο* θα καλύψει μεγάλο μέρος της χώρας ενώ η πρώτη κάλυψη στα σημαντικότερα βιομηχανικά κέντρα της χώρας προβλεπόταν για το έτος 2000.

Το έργο του *φυσικού αερίου* είναι το μεγαλύτερο μεταπολεμικά ενεργειακό έργο της χώρας μας. Αποτελεί μια μεγάλη επένδυση η οποία οδηγεί σε μεγάλα και μακρόχρονα οφέλη πολλούς τομείς της Εθνικής Οικονομίας. Συνοπτικά η εισαγωγή του στην Ελλάδα έχει μια πληθώρα πλεονεκτημάτων τα οποία αναπτύσσονται οργανομένα στο τρίτο κεφάλαιο του πρώτου μέρους της εργασίας μου. Ενδεικτικά αναφέρω μερικά, και είναι τα εξής:

- **ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**
- **ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΕΞΑΡΤΗΣΗΣ ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ**
- **ΠΡΟΩΘΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ**
- **ΤΟΝΩΣΗ ΤΗΣ ΑΠΑΣΧΟΛΗΣΗΣ κ.α.**

Τελειώνοντας με το κεφάλαιο του *Φυσικού Αερίου* συνεχίζω με το δεύτερο μέρος της εργασίας μου, όπου δεσπόζουσα θέση κατέχουν οι *Κυψέλες Καυσίμου*, με την ιστορία και ανάπτυξη τους, τον ορισμό, τη λειτουργία τους, τις εφαρμογές, τα πλεονεκτήματα κ.ο.κ. Φυσικά το μεγάλο κεφάλαιο των *κυψελών καυσίμου* δεν κλείνει κάπου εδώ. Στη συνέχεια του τρίτου μέρους κρίνω αναγκαίο να παρουσιάσω όλα τα είδη των κυψελών καυσίμου αν και η εργασία μου αφορά τις κυψέλες PEM, SOFC, προκειμένου ο αναγνώστης να σχηματίσει μια εμπειριστατωμένη άποψη για όλες τις κυψέλες καυσίμου.

Είναι γεγονός και από όλους αποδεκτό ό,τι το μεγαλύτερο ποσοστό στη μόλυνση του περιβάλλοντος κατέχει η καύση ορυκτών καυσίμων. Επομένως ήταν επιτακτική ανάγκη η αντικατάστασή τους με κάποια πηγή που δεν θα μολύνει το περιβάλλον και αφετέρου θα μπορεί να παράγει αρκετή ποσότητα ενέργειας. Η λύση βρέθηκε στο *υδρογόνο*, το οποίο θεωρείται ως το ιδανικό καύσιμο, διότι έχει υψηλή θερμοαντική αξία, το προϊόν της καύσης του είναι καθαρό νερό, και μπορεί να μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις με μηδενικές απώλειες. Εξαιτίας της σημαντικότητας του το υδρογόνο και η προέλευση του θα αναπτυχθεί στα πλαίσια αυτού του μέρους της εργασίας μου.

Εάν προσπαθήσουμε να δώσουμε έναν ορισμό για τις *κυψέλες καυσίμου* θα μπορούσαμε να πούμε ότι η *κυψέλη καυσίμου* είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή που καταναλώνει υδρογόνο και οξυγόνο και παράγει:

- **ηλεκτρική ενέργεια**
- **θερμότητα**

- **νερό**

Η ιστορία των κυψέλων καυσίμων μας πάει πίσω στο **1839** όταν ο κύριος **William Grove** πρώτος περιέγραψε μια κυψέλη καυσίμου σε θερμοκρασία δωματίου¹ χρησιμοποιώντας έναν υγρό ηλεκτρολύτη. Οι κυριότερες εφαρμογές των κυψελών καυσίμων είναι κυρίως για συμπαραγωγή ενέργειας σε μεγάλα κτίρια, νοσοκομεία και σπίτια. Σε εφαρμογές μικρής ισχύος όπως φώτα απομακρυσμένων περιοχών, ταμπέλες δρόμων, σταθμοί επικοινωνιών και μετεωρολογικοί σταθμοί. Επιπλέον σημαντική είναι η προσφορά τους σε διαστημόπλοια, υποβρύχια, τραίνα και λεωφορεία. Τέλος χρησιμοποιούνται σε διάφορες φορητές συσκευές ισχύος: φορητά τηλέφωνα, laptop, κάμερες και φορητές συσκευές ήχου. Αναμφισβήτητα εκτός του μεγάλου εύρους εφαρμογών που έχουν, πλεονεκτούν και σε πολλά άλλα, όπως έχουν ελάχιστες εκπομπές ρύπων και είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Οι κυψέλες δεν έχουν κινητά μέρη ενώ η λειτουργία τους είναι ήσυχη και χωρίς ιδιαίτερη συντήρηση.

Μετά από αυτά, εφόσον ολοκληρώσω το δεύτερο κεφάλαιο του δεύτερου μέρους με την λειτουργία και τα πλεονεκτήματα των κυψελών καυσίμου παρνώ στο τρίτο κεφάλαιο όπου γίνεται παρουσίαση των *ειδών των κυψελών*. Υπάρχουν **πέντε** κύρια είδη κυψέλων καυσίμου που υποβάλλονται αυτήν την περίοδο στην έρευνα. Είναι όλα σε διαφορετικά επίπεδα εμποροποίησης και είναι εξεταζόμενες σε διαφορετικές εφαρμογές. Κάθε μια από τις κυψέλες καυσίμων λειτουργεί στις διαφορετικές θερμοκρασίες και χρησιμοποιεί διαφορετικούς ηλεκτρολύτες. Όλες οι κυψέλες καυσίμων λειτουργούν ουσιαστικά με το υδρογόνο ανάμεσα τους και εκείνες που λειτουργούν στις υψηλότερες θερμοκρασίες προσφέρουν τη δυνατότητα της εσωτερικής μετατροπής (μεταρρύθμιση) των καυσίμων υδρογονανθράκων στο υδρογόνο παραγωγής. Οι κυψέλες καυσίμου υψηλότερης θερμοκρασίας προσφέρουν επίσης τα πλεονεκτήματα από την άποψη της αποδοτικότητας. Είναι αυτές οι κυψέλες καυσίμου που στηρίζονται στους κεραμικούς ηλεκτρολύτες για τη λειτουργία τους.

Οι πέντε κύριοι τύποι κωτάρων καυσίμων είναι:

- ***Κύτταρο καυσίμων φωσφορικού οξέος (PAFC)***
- ***Αλκαλικά κύτταρα καυσίμων (AFC)***
- ***Λειωμένα κύτταρα καυσίμων ανθρακικού άλατος (MCFC)***
- ***Στερεά κύτταρα πολυμερών καυσίμων (SPFC)***
- ***Στερεά κύτταρα καυσίμων οξειδίων (SOFC)***

Το τρίτο μέρος εξετάζει τις κυψέλες **PEM**.

Μια πολύ σημαντική κατηγορία κυψελών καυσίμου αποτελούν οι κυψέλες μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων γνωστές και ως κυψέλες PEM. Πρόκειται για κυψέλες υδρογόνου των οποίων η φιλοσοφία λειτουργίας βασίζεται στη δημιουργία ρεύματος από τη μεταπήδηση πρωτονίων (πυρήνων υδρογόνου) μέσω μιας ημιπερατής μεμβράνης. Ουσιαστικά οι κυψέλες αυτές αποτελούνται από ένα λεπτό φύλλο πολυμερούς το οποίο διαχωρίζει την κυψέλη σε δυο ξεχωριστά μέρη, επιτρέπει δε τη

διέλευση ιόντων υδρογόνου από το ένα μέρος στο άλλο, δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό διαφορά δυναμικού μεταξύ των ακροδεκτών των δοχείων. Η πολυμερής αυτή μεμβράνη είναι καλυμμένη και από τις δυο πλευρές με μια ειδική επίστρωση μεταλλικών κραμάτων, κυρίως πλατίνας ελάχιστου πάχους (λιγότερο από 1μm). Οι επιστρώσεις αυτές δρουν ως καταλύτες. Ο ηλεκτρολύτης της κυψέλης αυτής είναι ένα στερεό όξινο οργανικό πολυμερές, η στερεή φύση του οποίου συμβάλει ιδιαίτερα στην αύξηση της μηχανικής αντοχής της κυψέλης αλλά και της γενικότερης αξιοπιστίας της.

Οι κυψέλες τύπου PEM έχουν πολλά και σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων κυψελών καυσίμου. Το σημαντικότερο ίσως πλεονέκτημά τους είναι η μεγάλη ποσότητα ισχύος που παράγουν αναλογικά με το βάρος τους. Επίσης λειτουργούν σε μικρές σχετικά θερμοκρασίες καταπονώντας ελάχιστα τα διάφορα υλικά από τα οποία απαρτίζονται. Ταυτόχρονα με το μικρό βάρος των συσκευών αυτών για δεδομένη ισχύ, οι κυψέλες αυτές έχουν και περιορισμένες διαστάσεις, οι οποίες τις καθιστούν σύμφωνα με την Επιτροπή Ενέργειας των Η.Π.Α «...ως τη βέλτιστη λύση για χρήση της

τεχνολογίας των κυψελών καυσίμων σε αυτοκίνητα και λοιπά οχήματα μικρών διαστάσεων.». Ένα ακόμα ιδιαίτερα σημαντικό πλεονέκτημα των κυψελών PEM, το οποίο έχει ιδιαίτερη σημασία όταν η κυψέλη τροφοδοτεί οχήματα είναι η άμεση απόκριση της κυψέλης στην μεταβολή των ενεργειακών αναγκών του κινητήρα. Ενώ λοιπόν οι διάφοροι άλλοι τύποι κυψελών υδρογόνου παρουσιάζουν μια σημαντική στέρηση οι κυψέλες PEM έχουν ελάχιστο χρόνο απόκρισης λειτουργώντας άνογα σε κάθε μεταβολή της ενεργειακής απαίτησης. Το μοναδικό ίσως μειονέκτημα των κυψελών υδρογόνου τύπου PEM είναι η ευαισθησία τους στο ακάθαρτο καύσιμο.

Οι κυψέλες **SOFC** έπονται με το τέταρτο μέρος. Αποτελούν άλλη μια πολλά υποσχόμενη πρόταση στον τομέα της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με τη βοήθεια κυψελών καυσίμου αν και παρουσιάζουν και αυτές ορισμένα μειονεκτήματα. Βασικό λειτουργικό τους χαρακτηριστικό είναι η στερεά κατάσταση όλων των στοιχείων που απαρτίζουν την κυψέλη συντελώντας στη μείωση του συνολικού όγκου αλλά και στην αύξηση της μηχανικής αντοχής της διάταξης. Οι έρευνες παρουσιάζουν τις κυψέλες στερεού οξειδίου σαν μια καλή λύση για την παραγωγή ενέργειας μεγάλης κλίμακας σε κεντρικούς σταθμούς παραγωγής διασυνδεδεμένους με το κεντρικό δίκτυο ηλεκτροδότησης, ή και ως αυτόνομες μονάδες παραγωγής για απομονωμένα μέρη. Ορισμένες εταιρείες ωστόσο κατασκευάζουν πειραματικές διατάξεις κυψελών στερεού οξειδίου για την τοποθέτησή τους σε μεγάλα οχήματα χωρίς ωστόσο μεγάλη επιτυχία λόγω της δυσκολίας απαγωγής των μεγάλων ποσών εκπεμπόμενης θερμότητας.

Αφού λοιπόν, ολοκληρώσω με την εισαγωγή και την ανάλυση αυτών των τύπων καυσίμων προσπαθώ να ανταποκριθώ στον τίτλο της εργασίας που είναι *Εφαρμογή τεχνολογίας φυσικού αερίου στις κυψέλες καυσίμου PEM-SOFC*, έτσι το υπόλοιπο μέρος της εργασίας μου θα εστιαστεί στις κυψέλες PEM,SOFC.

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΒΑΣΙΚΑ ΣΗΜΕΙΑ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΔΙΑΝΟΜΗΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

ΔΙΑΝΟΜΗ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ



1.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ΕΙΣΑΓΩΓΗ του φυσικού αερίου στη χώρα μας αποτελεί πλέον γεγονός. Το φυσικό αέριο αποτελεί μια καινούργια μορφή ενέργειας για τον έλληνα καταναλωτή και γι' αυτόν τον λόγο οι απορίες που ενδεχομένως υπάρχουν σε ό,τι αφορά τις συνδέσεις, τον τρόπο χρήσης, το κόστος, την ασφάλεια της νέας αυτής μορφής ενέργειας είναι πολλές. Στην πράξη, όπως φαίνεται και από τις διευκρινήσεις που δίνονται στη συνέχεια, τα πράγματα είναι πολύ απλούστερα από όσο νομίζει κανείς.

Σύνδεση: το φυσικό αέριο είναι μια εύχρηστη, οικονομική και οικολογική μορφή ενέργειας. Μπορεί να μπει σε κάθε σπίτι, όπως το ρεύμα και το νερό, με μια απλή σύνδεση με τον αγωγό παροχής. Η εγκατάσταση αποτελείται από έναν καυστήρα και έναν λέβητα ζεστού νερού και μπορεί να γίνει σε διάφορους χώρους του σπιτιού, διότι καταλαμβάνει μικρό χώρο και η λειτουργία της γίνεται χωρίς καπνό, οσμές ή θόρυβο.

Χρήση: το φυσικό αέριο δεν αλλάζει καμία από τις συνήθειες του καταναλωτή και βρίσκεται πάντα στη διάθεσή του. Καλύπτει τις καθημερινές ανάγκες του σε θέρμανση, μαγείρεμα, ζεστό νερό κλπ., ενώ από τη στιγμή που γίνεται η σύνδεση με το

δίκτυο παροχής φυσικού αερίου υπάρχει πάντα αέριο για χρήση. Η παροχή είναι σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του εικοσιτετραώρου. Αμεση παροχή ενέργειας σημαίνει γρήγορο μαγείρεμα και ζεστό νερό σε μηδενικό χρόνο. Εκτός από την κλασική μέθοδο της κεντρικής θέρμανσης υπάρχει η δυνατότητα αυτόνομης θέρμανσης για κάθε διαμέρισμα μιας πολυκατοικίας. Ακόμη και σε κατοικία θερμαινόμενη με ηλεκτρικό ρεύμα (θερμοσυσσωρευτές, ηλεκτρικά καλοριφέρ) είναι δυνατή η εγκατάσταση του φυσικού αερίου με επιτοίχιους λέβητες θέρμανσης. Ο έλεγχος κατανάλωσης γίνεται εύκολα, για να ξέρει ο καταναλωτής ανά πάσα στιγμή τι ξοδεύει και πόσο στοιχίζει.

Κόστος κατανάλωσης: φθηνότερο από 10% ως και 30%, σε σχέση με το τιμολόγιο της Δημόσιας Επιχείρησης Φωταερίου (ΔΕΦΑ) για το ναφθαέριο, θα είναι το τιμολόγιο με το οποίο θα διατίθεται το φυσικό αέριο για οικιακή και εμπορική / επαγγελματική χρήση.

Ασφάλεια κατά τη χρήση: το φυσικό αέριο είναι ελαφρύτερο από τον αέρα, με αποτέλεσμα να διαχέεται αμέσως σε αυτόν, σε περίπτωση διαρροής. Είναι μη τοξικό και λιγότερο ρυπογόνο από τα άλλα καύσιμα. Το νέο καύσιμο είναι ασφαλές και αβλαβές για τον άνθρωπο. Οι οικιακές συσκευές που κάνουν χρήση του φυσικού αερίου, όπως και κάθε συσκευή που κυκλοφορεί στο εμπόριο, διαθέτουν τα απαραίτητα πιστοποιητικά καταλληλότητας από την Επιτροπή Ευρωπαϊκών Προδιαγραφών.

Περιβάλλον: το φυσικό αέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, το οποίο εξάγεται από φυσικές κοιλάτες και είναι μια από τις πλέον καθαρές μορφές πρωτογενούς ενέργειας. Επειδή ακριβώς είναι αέριο, όταν καίγεται απελευθερώνει μηδαμινές ποσότητες στερεών σωματιδίων, λιγότερο μονοξείδιο του άνθρακα και καθόλου διοξείδιο του θείου. Λιγότερο ρυπογόνο, καθόλου τοξικό, συμβάλλει καθοριστικά στη βελτίωση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα. Άρα η φύση παρέχει από μόνη της μια λύση για την προστασία του περιβάλλοντος

Πεδίο Εφαρμογής – Ορισμοί

Το τμήμα αυτό αναφέρεται στα υλικά στις εργασίες και τον ενδεδειγμένο τρόπο κατασκευής της *εγκατάστασης καυσίμου φυσικού αερίου* από το σημείο σύνδεσης με το δίκτυο της πόλης μέχρι και τις ακραίες καταναλώσεις, στους ελέγχους και δοκιμές της εγκατάστασης και στον τρόπο επιμέτρησης και το αντικείμενο πληρωμής των διαφόρων ειδών εργασιών που περιλαμβάνονται στην εγκατάσταση αυτή.

Η εγκατάσταση αποτελείται από:

- 1. Δίκτυα σωληνώσεων**
- 2. Εξαρτήματα σωληνώσεων**
- 3. Λυόμενες συνδέσεις σωλήνων**
- 4. Βαλβίδες**
- 5. Μειωτές πίεσης**
- 6. Βάννες**
- 7. Λοιπά όργανα**
- 8. Συσκευές**

9. Σύστημα πυρανίχνευσης

Υλικά

1) Δίκτυα σωληνώσεων

Για σωληνώσεις έως 4" Σωλήνες μαύροι χωρίς ραφή κατά DIN 2448 ή χαλκοσωλήνες κατά DIN 1786

Για σωληνώσεις από 4 1/2" έως 6" Σωλήνες μαύροι χωρίς ραφή κατά DIN 2450/64 BAR

Για σωληνώσεις άνω των 6" Σωλήνες μαύροι χωρίς ραφή DIN 2450/64 BAR

2) Εξαρτήματα σωληνώσεων

Για εξαρτήματα μέχρι 2" Συγκολλητά SOCKET ή κοχλιωτά ή συγκολλητά κατά DIN 2856

Για εξαρτήματα από 2 1/2" έως 4" Συγκολλητά

Για εξαρτήματα άνω των 4" Συγκολλητά

Η χρήση εξαρτημάτων είναι υποχρεωτική και απαγορεύονται κουρμπαρίσματα ή καρφώματα.

3) Λυόμενες συνδέσεις σωλήνων

Όλες οι λυόμενες συνδέσεις σωλήνων (αν υπάρχουν) θα είναι με φλάντζες κατά DIN 2633 με παρεμβύσματα περμανίτη πάχους 2.5 mm ή άλλου υλικού αποδεδειγμένης καταλληλότητας για φυσικό αέριο.

4) Βαλβίδες

Όλα τα υλικά συμπεριλαμβανομένων και των μη μεταλλικών μερών των βαλβίδων, των στυπιοθλιπτών, των παρεμβυσμάτων και των διαφραγμάτων πρέπει να είναι αποδεδειγμένα κατάλληλα για χρήση φυσικού αερίου στις συνθήκες λειτουργίας με τεχνικά χαρακτηριστικά που θα αναφέρονται σε έντυπα του κατασκευαστή.

5) Μειωτές πίεσης

Ρυθμιστές πίεσης προβλέπονται να τοποθετηθούν:

Στις γραμμές παροχής από την σύνδεση με το δίκτυο πόλεως προς την κατανάλωση

Πριν από τις συσκευές κατανάλωσης είτε μεμονωμένα για μεγάλης ισχύος συσκευές είτε για ομάδες συσκευών μικρής ισχύος, με πίεση εξόδου 30 mbar (ρυθμιστές δευτέρου σταδίου).

Οι ρυθμιστές προ και μετά θα έχουν βαλβίδες απομόνωσης για ευχερή έλεγχο και δυνατότητα εύκολης αντικατάστασης.

Όλοι οι ρυθμιστές θα είναι κατασκευής γνωστού εργοστασίου με ελεγμένα τεχνικά χαρακτηριστικά και πιστοποιητικά καταλληλότητας.

6) Βαλβίδες, βάννες

Οι βαλβίδες είναι κυτοκαλύβδινες σφαιρικές με φλάντζες με πιστοποιητικό καταλληλότητας για φυσικό αέριο και πιστοποιητικό αντοχής σε φωτιά κατά BS 6755 API6FA:1985. Η ονομαστική πίεση λειτουργίας ορίζεται σε:

25 bar για την αέρια φάση και

16 bar μετά τους ρυθμιστές πίεσης δευτέρου σταδίου.

Τοποθετούνται σε κρίσιμα σημεία του δικτύου για χειρισμό και όπου αλλού κρίνεται σκόπιμο.

7) Λοιπά όργανα

Τα φίλτρα, τα ασφαλιστικά γραμμών, οι βαλβίδες excess flow, οι δείκτες στάθμης, τα μανόμετρα και γενικά όλα τα όργανα που θα χρησιμοποιηθούν θα είναι με πιστοποιητικά καταλληλότητας και ονομαστικής πίεσης λειτουργίας ανάλογα με τις βαλβίδες και βάννες του δικτύου όπου χρησιμοποιούνται.

8) Συσκευές

Οι συσκευές που προβλέπεται να τροφοδοτηθούν με φυσικό αέριο είναι:

Οι καυστήρες φυσικού αερίου των λεβήτων παρασκευής ζεστού νερού θέρμανσης και χρήσης.

9) Άλλες συσκευές

Αυτές θα έχουν ενσωματωμένες στη γραμμή τροφοδότησής τους κατάλληλους μειωτές πίεσης και όλες τις αναγκαίες ασφαλιστικές διατάξεις. Η σύνδεσή τους θα γίνει με φλάντζες.

10) Σύστημα πυρανίχνευσης

Το σύστημα ανίχνευσης φυσικού αερίου εγκαθίστανται σε όλους τους κλειστούς χώρους όπου είναι εγκατεστημένες και λειτουργούν συσκευές καύσης φυσικού αερίου.

Η ανίχνευση γίνεται με ειδικούς ανιχνευτές που διεγείρονται με την παρουσία φυσικού αερίου, συνδέονται κατά ζώνες σε τοπικούς πίνακες πυρανίχνευσης και τοποθετούνται σε ύψος 30 cm κάτω από την οροφή.

Σε περίπτωση ενεργοποίησης των ανιχνευτών φυσικού αερίου λόγω διαρροής ή ανίχνευση φωτιάς από ζώνες συμβατικών ανιχνευτών μέσα στους επικίνδυνους χώρους, δίδεται εντολή από τον Πίνακα πυρανίχνευσης να κλείσει η βαλβίδα παροχής φυσικού αερίου που βρίσκεται έξω από το κτίριο καθώς και η βαλβίδα αντεκρηκτικού τύπου που τοποθετείται πριν τον διανομέα φυσικού αερίου, ενώ παράλληλα σημαίνει οπτικός και ακουστικός συναγερμός.

1.1.2 ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΕΡΓΑΣΙΩΝ

Κατασκευή του δικτύου

Τα δίκτυα σωληνώσεων υγραερίου θα κατασκευασθούν με ηλεκτροσυγκόλληση από επιλεγμένο προσωπικό υπό την εποπτεία γνωστού νηογνώμονα ο οποίος θα είναι υπεύθυνος για την έκδοση των αντιστοίχων πιστοποιητικών ποιότητας και δοκιμών. Ο έλεγχος των συγκολλήσεων γίνεται με ραδιογραφικό έλεγχο κατά 10%. Όλες οι άλλες συγκολλήσεις (90%) θα ελεγχθούν με την μέθοδο penetration.

Εγκατάσταση σωληνώσεων

Η θερμική μόνωση του υπογείου δικτύου παροχής προς την κατανάλωση, δεδομένων των ευνοϊκών κλιματολογικών συνθηκών της περιοχής δεν προβλέπεται να μονωθεί θερμικά εκτός και εάν τούτο ζητηθεί από την Εταιρεία διανομής και θα αποφασισθεί επί τόπου, προ της κατασκευής.

Όλες οι σωληνώσεις διανομής θα επισημαίνονται χρωματικά κατά DIN.

Δοκιμές πίεσης

Μετά την κατασκευή του δικτύου θα γίνει δοκιμή πίεσης με αέριο άζωτο. Πίεση δοκιμής ορίζεται τουλάχιστον κατά 50% ανώτερη της πίεσης λειτουργίας του δικτύου και κατ' ελάχιστον σε 16 bar.

Προληπτικά μέτρα

Σήμανση θέσεων πυροσβεστικού υλικού, οδών διαφυγής και εξόδων κινδύνου.

Σήμανση επικίνδυνων υλικών και χώρων.

Μόνιμη ανάρτηση σε όλες τις εισόδους προς την εγκατάσταση, ευδιάκριτων πινακίδων που απαγορεύουν το κάπνισμα και την χρήση φωτιάς και πυροδοτικών συσκευών. Παρόμοιες προειδοποιητικές πινακίδες πρέπει να αναρτώνται και στις εξόδους από μη επικίνδυνες περιοχές σε επικίνδυνες.

Ανάρτηση πινακίδων σε εμφανή σημεία της εγκατάστασης, με οδηγίες πρόληψης πυρκαγιών και τρόπους ενέργειας του προσωπικού της επιχείρησης σε περίπτωση έναρξης πυρκαγιάς.

Επαρκής ηλεκτροφωτισμός.

Πρέπει να εξασφαλίζεται κατάλληλη προσπέλαση προς και γύρω από την εγκατάσταση για τα πυροσβεστικά μέσα και συστήματα και να διατηρείται συνεχώς ελεύθερη.

1.1.3 ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΣΩΛΗΝΩΣΕΩΝ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ-ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ, ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ

Η λειτουργικότητα των συσκευών και η αποφυγή διαρροών και πιθανών εκρήξεων εξαρτάται από τον ορθό σχεδιασμό, ο οποίος πρέπει να γίνεται από έμπειρο Μηχανολόγο και από τη σωστή εγκατάσταση. Η συντήρηση των σωληνώσεων αερίου πρέπει να γίνεται μόνον από κατάλληλο τεχνικό προσωπικό με τη σχετική άδεια. Για τη χρήση του φυσικού αερίου στα κτίρια πρέπει να κατασκευαστούν δίκτυα σωληνώσεων. Η κατασκευή των σωληνώσεων φυσικού αερίου πρέπει να γίνεται με Εθνικό Κανονισμό, συμβατό με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 1775: *Gas supply - Gas pipework for buildings - MOP 5 bar - Functional recommendations*, το οποίο συνέταξε η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης CEN/TC 234 *Gas Supply*.

Σήμερα στη χώρα μας βρίσκεται σε ισχύ και χρησιμοποιείται για τις οικιακές και συναφείς εγκαταστάσεις η Τεχνική Οδηγία ΤΟΤΕΕ 2471/86 *Εγκαταστάσεις σε κτίρια: Διανομή καυσίμων Αερίων* Η ΤΟΤΕΕ 2471/86 είναι δεν είναι σύγχρονη, δεν πληρεί απαιτήσεις του προτύπου EN 1775, αλλά και άλλων σχετικών Ευρωπαϊκών προτύπων και βρίσκεται σε φάση αναθεώρησης, καθ' ότι παραβιάζει τις ελάχιστες απαιτήσεις ασφάλειας, τις οποίες έχει πλέον θέσει η Ευρωπαϊκή Επιτροπή. Από τον ορθό σχεδιασμό, ο οποίος πρέπει να γίνεται από έμπειρο Μηχανολόγο, και τη σωστή εγκατάσταση και συντήρηση των σωληνώσεων αερίου εξαρτάται η λειτουργικότητα των συσκευών και η αποφυγή διαρροών και πιθανών εκρήξεων. Η κατασκευή και η συντήρηση των εγκαταστάσεων αερίου πρέπει να γίνεται μόνον από κατάλληλο τεχνικό προσωπικό που να διαθέτει τη σχετική άδεια.

Γενικές απαιτήσεις

Οι σωληνώσεις, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται τα στοιχεία μορφής (γωνίες, Τ, συστολές κτλ.), τα όργανα εξοπλισμού (βάνες) και οι διατάξεις ελέγχου, ρύθμισης, ασφάλειας και μέτρησης, πρέπει να είναι στεγανές και να είναι κατάλληλα κατασκευασμένες και συναρμολογημένες, ώστε να αντέχουν στις διάφορες μηχανικές και θερμικές καταπονήσεις, στις οποίες μπορεί να υποβληθούν.

Οι σωληνώσεις μέσα στα κτίρια δεν πρέπει να εκθέτουν σε κίνδυνο την πυροπροστασία και να οδηγούν σε έκρηξη, σε περίπτωση εκδήλωσης πυρκαγιάς. Από αυτήν την άποψη, οι σωληνώσεις και τα εξαρτήματά τους θεωρούνται ασφαλείς, αν μπορούν να αντέξουν θερμοκρασία 650 °C για 30 λεπτά τουλάχιστον.

Οι απαιτήσεις αυτές ασφάλειας καλύπτονται πλήρως από τη χρήση χαλυβδοσωλήνων για όλες τις πιέσεις και χαλκοσωλήνων στις εγκαταστάσεις φυσικού αερίου με πιέσεις λειτουργίας μέχρι 1 bar.

Σε εξωτερικές, καλυμμένες με χώμα σωληνώσεις επιτρέπεται η χρήση σωλήνων από πολυαιθυλένιο. Σωλήνες Χαλυβδοσωλήνες επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται σε όλες

τις σωληνώσεις, δηλαδή καλυμμένες με χόμα ή ακάλυπτες, εξωτερικές και εσωτερικές.

Επιτρέπονται γαλβδοσωλήνες κατά:

ΕΛΟΤ 269, γαλβδοσωλήνες με σπείρωμα μεσαίου τύπου (prEN 10255, DIN 2440)

ΕΛΟΤ 268, γαλβδοσωλήνες με σπείρωμα βαρέος τύπου (prEN 10255, DIN 2441)

Ακόμη μπορούν να χρησιμοποιηθούν γαλβδοσωλήνες καλύτερης ποιότητας κατά:

ISO 9329-1 χωρίς ραφή (prEN 10216-1)

ISO 9330-1 με ραφή,

οι ποιότητες TW 360 και TW 410 (prEN 10217-1) ή

και γαλβδοσωλήνες κατάλληλοι για βιομηχανικές εφαρμογές.

Χαλκοσωλήνες επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται ομοίως σε όλες τις σωληνώσεις. **Επιτρέπονται** χαλκοσωλήνες κατά ΕΛΟΤ EN 1057 με ελάχιστα ονομαστικά πάχη τοιχώματος για εξωτερική διάμετρο έως 22 χιλ. 1,0 χιλ. άνω των 22 χιλ. έως 42 χιλ. 1,5 χιλ. άνω των 42 χιλ. έως 89 χιλ. 2,0 χιλ. άνω των 89 χιλ. έως 108 χιλ. 2,5 χιλ.

Επιτρέπονται ακόμη σωλήνες από πολυαιθυλένιο σε εξωτερικές θαμμένες σωληνώσεις που να ικανοποιούν το πρότυπο EN 1555.

Συνδέσεις σωλήνων

Στις συγκολλήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν χαλύβδινα εξαρτήματα (Τ, γωνίες κτλ.) για συγκολλητές συνδέσεις κατά ISO 3419 (prEN 10253-1). **Επιτρέπονται** κοχλιωτές συνδέσεις έως την ονομαστική διάμετρο DN 50. **Δεν επιτρέπονται** κοχλιωτές συνδέσεις σε υπόγειες εξωτερικές σωληνώσεις. Τα σπειρώματα πρέπει να ικανοποιούν το πρότυπο ΕΛΟΤ 267.1. Η κοχλιωτή σύνδεση πρέπει να γίνεται με κυλινδρικό εσωτερικό και κωνικό εξωτερικό σπείρωμα τύπου Whitworth.

Στις κοχλιωτές συνδέσεις γαλβδοσωλήνων μπορούν να χρησιμοποιηθούν:

Εξαρτήματα από μαλακτικοποιημένο χυτοσίδηρο κατά ΕΛΟΤ 567 (prEN 10242) Χαλύβδινα εξαρτήματα με σπείρωμα κατά DIN 2980 έως DIN 2983 και DIN 2986 έως DIN 2988 (prEN 10241). Τα στεγανοποιητικά των κοχλιώσεων πρέπει να ικανοποιούν το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 751-2 ή πρότυπο ΕΛΟΤ EN 751-3.

Σε φλαντζωτές συνδέσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν:

κοχλιωτές φλάντζες με λαιμό κατά DIN 2566,

συγκολλητές φλάντζες κατά DIN 2631 έως DIN 2633,

ελεύθερες φλάντζες κατά DIN 2641 και DIN 2673.

Τα υλικά παρεμβυσμάτων πρέπει να ικανοποιούν το DIN 3535 Άρθρο 3. Οι χαλκοσωλήνες μπορούν να συνδέονται με σταθερές και λύομενες συνδέσεις. Ως σταθερές συνδέσεις σε χαλκοσωλήνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνδέσεις με σκληρή κόλληση κατά ΕΛΟΤ EN 1045 και συγκόλληση κατά ΕΛΟΤ EN 287-3 σε μεγαλύτερες διαμέτρους. Δεν επιτρέπονται συνδέσεις με μαλακή κόλληση. Ειδικά οι χαλκοσωλήνες με εξωτερική διάμετρο έως 22 χιλ. και ελάχιστο

ονομαστικό πάχος τοιχώματος 1,0 χιλ. επιτρέπεται να συνδέονται μόνο σε συνδυασμό με εξαρτήματα τριχοειδούς κόλλησης κατά ΕΛΟΤ 617. Οι εργασίες συγκολλήσεων επιτρέπεται να εκτελούνται μόνον από αδειούχους συγκολλητές. Ως λυόμενες συνδέσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο φλαντζωτές συνδέσεις. Συνδέσεις συσκευών αερίου Οι συσκευές αερίου μπορεί να συνδέονται με το δίκτυο με άκαμπτο τρόπο μέσω σωλήνων και στοιχείων μορφής και σύνδεσης από χάλυβα ή χαλκό.

Προστασία έναντι διάβρωσης

Οι χαλυβδοσωλήνες πρέπει να προστατεύονται έναντι διάβρωσης. Η προστασία μπορεί να γίνει στο εργοστάσιο με:

περιβλήματα από πολυαιθυλένιο κατά DIN 30670,

επιστρώσεις με σκόνη εποξεικής ρητίνης κατά DIN 30671 ή

ασφαλτικά περιβλήματα κατά DIN 30673.

Για την προστασία έναντι διάβρωσης, η οποία εφαρμόζεται κατά την εγκατάσταση στο κτίριο, επιτρέπονται επίδεσμοι προστασίας ή εύκαμπτοι σωλήνες PE κατά DIN 30672.

Για ακάλυπτες σωληνώσεις επί πλέον επιτρέπονται:

επιψευδαργυρώσεις, σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ 284,

προστατευτικές επιστρώσεις κατά DIN 55928 Άρθρα 1 έως 7 και 9.

Οι ακάλυπτοι χαλκοσωλήνες των εσωτερικών σωληνώσεων δε χρειάζονται προστασία έναντι διάβρωσης. Προστασία έναντι διάβρωσης προβλέπεται για τις εξωτερικές καλυμμένες με χρώμα σωληνώσεις και εσωτερικές σωληνώσεις κάτω από επίχρισμα. Για την προστασία έναντι διάβρωσης επιτρέπονται περιβλήματα από πλαστικό υλικό ή επίδεσμοι προστασίας και εύκαμπτοι σωλήνες PE κατά DIN 30672.

Τοποθέτηση σωληνώσεων

Η εγκατάσταση των σωληνώσεων ακολουθεί την προσεκτική επιλογή του είδους των σωλήνων, των λοιπών στοιχείων και των οργάνων, με στόχο την ασφαλή λειτουργία. Γίνεται βάσει κατασκευαστικών σχεδίων, στα οποία φαίνονται οι διαστάσεις (μήκη, διαμέτροι) των στοιχείων, όπως έχουν προκύψει από τη μελέτη διαστασιολόγησης. Οι σωλήνες πρέπει, κατά το δυνατό, να έχουν ευθύγραμμους οδηγούς, με ορθογώνιες αλλαγές πορείας. Πρέπει να οδεύουν παράλληλα προς τοίχους και οροφές. Επίσης πρέπει να αποφεύγονται μη αναγκαίες διασταυρώσεις με άλλες σωληνώσεις. Δεν πρέπει να υπάρχουν συνδέσεις σωλήνων μέσα σε διελεύσεις τοίχων ή σε οροφές.

Εγκατάσταση εξωτερικών σωληνώσεων

Η διαδρομή των υπόγειων σωληνώσεων πρέπει να επιλέγεται έτσι, ώστε να τηρείται απόσταση ασφαλείας από άλλες υπόγειες εγκαταστάσεις και να λαμβάνονται υπόψη λειτουργικές απαιτήσεις (π.χ. μελλοντική συντήρηση). Σε διασταυρώσεις και προσεγγίσεις καλωδίων και αγωγών πρέπει να τηρείται ελάχιστη απόσταση 0,2 μετ., ενώ σε διαφορετική περίπτωση πρέπει να αποκλειστούν επαφές με κατάλληλα μέτρα, π.χ. με ενδιάμεση ένθεση μονωτικών κελυφών ή πλακών. Οι τάφροι τοποθέτησης των σωλήνων, γενικά, κατασκευάζονται με επαρκείς διαστάσεις. Ο αγωγός πρέπει κατά κανόνα να τοποθετείται με μια υπερκάλυψη 0,6 - 1,0 μετ.

Η τοποθέτηση αγωγών αερίου σε κανάλια επιτρέπεται μόνον τότε, όταν τα κανάλια αερίζονται και εξαερίζονται επαρκώς, ή γεμίζονται ή, όταν ο αγωγός αερίου τοποθετείται σε προστατευτικούς σωλήνες, οι οποίοι τελειώνουν έξω από τα κανάλια. Οι υπόγειες σωληνώσεις δεν επιτρέπεται να καλύπτονται με κτίσμα. Εφόσον σε εξαιρετικές περιπτώσεις οι σωληνώσεις οδηγούνται κάτω από τμήματα κτιρίου χωρίς υπόγειο, τότε σ' αυτήν την περιοχή πρέπει να τοποθετούνται μέσα σε προστατευτικούς σωλήνες.

Οι υπόγειες σωληνώσεις όταν διαπερνούν μη προσπελάσιμους χώρους πρέπει να οδηγούνται μέσα από προστατευτικούς σωλήνες για να προστατευτούν έναντι διάβρωσης. Οι καλυμμένες με χόμα σωληνώσεις πρέπει επισημαίνονται καθ' όλο το μήκος τους με πλαστικό πλέγμα κίτρινου χρώματος, το οποίο τοποθετείται περίπου 40 εκ. επάνω από τους σωλήνες.

Αποφρακτικές διατάξεις

Οι σωληνώσεις πρέπει να εξοπλίζονται με ορισμένες αποφρακτικές διατάξεις (βάνες), κατά προτίμηση σφαιρικού τύπου. Κάθε εξωτερική σωλήνωση πρέπει πριν από την έξοδο από το κτίριο και κοντά στην είσοδο στο κτίριο να είναι εφοδιασμένη με μία προσιτή αποφρακτική διάταξη. Η θέση της κύριας αποφρακτικής διάταξης, η οποία διακόπτει την παροχή του κτιρίου, πρέπει να σημαίνεται μέσα στο κτίριο, αν αυτό είναι αναγκαίο λόγω του μεγέθους ή της χρήσης του κτιρίου για την εύκολη εύρεσή της (π.χ. σε σχολεία, μεγάλες πολυκατοικίες).

Μονωτικό στοιχείο

Σε μεταλλικούς αγωγούς πρέπει μέσα στα κτίρια, κοντά στην κύρια αποφρακτική διάταξη, να ενσωματωθεί ένα μονωτικό στοιχείο, το οποίο διακόπτει την ηλεκτρική συνέχειά τους, τόσο μετά την είσοδο σε ένα κτίριο, όσο και πριν από την έξοδο από ένα κτίριο. Το μονωτικό στοιχείο μπορεί να είναι ενσωματωμένο σε βάνα. Οι εσωτερικές σωληνώσεις αερίου κάθε κτιρίου πρέπει να γειώνονται. Εγκατάσταση εσωτερικών σωληνώσεων Οι αγωγοί αερίου δεν πρέπει να στερεώνονται επάνω σε άλλους αγωγούς και δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται ως φορείς για άλλους αγωγούς και φορτία. Πρέπει να διατάσσονται έτσι, ώστε να μη μπορεί να επιδράσει επάνω τους νερό συμπίκνωσης από άλλους αγωγούς.

Οι αγωγοί μπορούν να εγκαθίστανται:

- Ø ακάλυπτοι σε απόσταση από το τοίχωμα,
- Ø κάτω από το επίχρισμα χωρίς κοίλο χώρο,
- Ø ή σε φρεάτια και κανάλια.

Οι αγωγοί πρέπει να στερεώνονται μέσω κατάλληλων στηριγμάτων (π.χ. άγκιστρα) σε τοίχους. Αν οι αγωγοί εγκατασταθούν σε φρεάτια ή κανάλια, τότε αυτά πρέπει να εξαερίζονται, είτε ανά όροφο, ή τμηματικά, είτε ως σύνολο. Τα ανοίγματα προσαγωγής και απαγωγής αέρα πρέπει να έχουν μέγεθος περίπου 10 τετ. εκ. Τα φρεάτια δεν πρέπει να έχουν άλλα ανοίγματα. Δεν απαιτείται εξαερισμός, όταν τα φρεάτια ή κανάλια πληρωθούν με κατάλληλα υλικά, πχ. με άμμο. Οι αγωγοί, οι οποίοι διέρχονται από μη αεριζόμενους χώρους, πρέπει να περιβάλλονται από προστατευτικούς σωλήνες. Αν οι αγωγοί εγκατασταθούν σε ψευδοροφές, τότε ο χώρος πρέπει να αερίζεται, π.χ. με περιφερειακά ανοίγματα στην περιβάλλουσα τοιχοποιία.

Οι αγωγοί δεν πρέπει να εγκαθίστανται σε φρεάτια ανελκυστήρων, σε αγωγούς αερισμού, να διέρχονται μέσα από καπνοδόχους ή να εισέρχονται στις παρειές των καπνοδόχων. Οι σωληνώσεις επιτρέπεται να εγκατασταθούν σε κλιμακοστάσια και στις εξόδους τους, καθώς και σε διαδρόμους μόνον όταν πληρούνται οι ακόλουθες δομικές απαιτήσεις:

Οι σωληνώσεις αποτελούνται από άκαυστα υλικά.

Σε κλιμακοστάσια και στις εξόδους τους, οι σωληνώσεις πρέπει να τοποθετούνται σε φρεάτια ή κανάλια. Οι σωληνώσεις επιτρέπεται να εγκαθίστανται κάτω από το επίχρισμα χωρίς κοίλο χώρο με κάλυψη επίχρισμα τουλάχιστο 15 χιλ. από άκαυστο φορέα. Σε διαδρόμους με γενική πρόσβαση οι σωληνώσεις επιτρέπεται να τοποθετούνται ακόμη και ακάλυπτες.

Τα φρεάτια εγκατάστασης πρέπει να έχουν δείκτη πυραντίστασης τουλάχιστον 90 λεπτά.

Τα φρεάτια εγκατάστασης πρέπει να εξαερίζονται. Δεν απαιτούνται ανοίγματα αερισμού, αν τα φρεάτια γεμίζονται με άκαυστα υλικά (π.χ. με άμμο). Δεν επιτρέπονται σωληνώσεις σε πυροπροστατευμένα κλιμακοστάσια. Προστασία εσωτερικών σωληνώσεων Για τους ακάλυπτους αγωγούς, σε ξηρούς χώρους, δεν απαιτείται προστασία έναντι διάβρωσης ενώ αγωγοί κάτω από επίχρισμα πρέπει να προστατεύονται από τη διάβρωση. Οι αγωγοί αερίου δεν επιτρέπεται να τοποθετούνται μέσα στο δάπεδο. Οι αγωγοί κάτω από το δάπεδο, μέσα σε ψευδοροφή, ή μέσα σε ένα στρώμα ηχομόνωσης (ή άλλο παρόμοιο) επάνω σε ψευδοροφή, πρέπει να προστατεύονται έναντι διάβρωσης.

Όταν οι αγωγοί περνούν μέσα από οροφές, ή εξωτερικούς τοίχους, τότε πρέπει να χρησιμοποιούνται προστατευτικοί σωλήνες, οι οποίοι πρέπει να προεξέχουν. Αυτό συνιστάται να γίνεται και για αγωγούς που περνούν μέσα από εσωτερικούς τοίχους. Οι αγωγοί αερίου δεν επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται ως γειωτές προστασίας και λειτουργίας ή ως προστατευτικοί αγωγοί σε εγκαταστάσεις ισχυρών ρευμάτων. Δεν επιτρέπεται επίσης να χρησιμεύουν ως αγωγοί ή γειωτές σε αντικεραυνικές εγκαταστάσεις.

Δοκιμές σωληνώσεων

Οι σωληνώσεις χαμηλής πίεσης (μέχρι 100 mbar), οι οποίες καλύπτουν όλες τις οικιακές και πολλές από τις επαγγελματικές εφαρμογές, πρέπει να υπόκεινται σε δύο δοκιμές, τον προέλεγχο και την κύρια δοκιμή. Ο προέλεγχος είναι δοκιμή φόρτισης (αντοχής), ενώ η κύρια δοκιμή είναι δοκιμή στεγανότητας.

Ο προέλεγχος πρέπει να γίνεται με πίεση δοκιμής 1 bar, ενώ η κύρια δοκιμή με πίεση 110 mbar. Οι δοκιμές πρέπει να γίνουν πριν ο αγωγός σοβατιστεί ή κρυφτεί και οι συνδέσεις του καλυφτούν με στρώμα ή περίβλημα αντιδιαβρωτικής προστασίας. Οι δοκιμές μπορεί να γίνουν και τμηματικά, με αέρα ή αδρανές αέριο (π.χ. άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα), όχι όμως με οξυγόνο. Η πίεση δοκιμής δεν επιτρέπεται να πέσει κατά τη δοκιμή, η οποία πρέπει να διαρκέσει τουλάχιστο 10 λεπτά. Τα σημεία σύνδεσης με μετρητές αερίου, συσκευές αερίου, αγωγούς σύνδεσης συσκευών καθώς και με αγωγούς που μεταφέρουν αέριο, μπορούν να δοκιμαστούν με αέριο υπό την πίεση λειτουργίας με κατάλληλα αφρίζοντα μέσα.

1.1.4 ΤΕΧΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Το σύστημα του φυσικού αερίου έχει ως σκοπό την ασφαλή τροφοδοσία των μεγάλων καταναλωτικών κέντρων της χώρας και αποτελείται από:

- Ø το **δίκτυο μεταφοράς** του φυσικού αερίου,
- Ø τον **τερματικό σταθμό αποθήκευσης του υγροποιημένου (LNG) αλγερινού φυσικού αερίου** στην Ρεβυθούσα. Το υγροποιημένο φυσικό αέριο επαναεριοποιείται και τροφοδοτεί το δίκτυο μεταφοράς.
- Ø Το **σύστημα διανομής** του φυσικού αερίου στους καταναλωτές

ΔΙΚΤΥΟ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Στο δίκτυο μεταφοράς του φυσικού αερίου περιλαμβάνονται:

Κεντρικός αγωγός μεταφοράς αερίου υψηλής πίεσης (70 bar) από τα Ελληνοβουλγαρικά σύνορα μέχρι την Αττική, συνολικού μήκους 512 χλμ. Η διάμετρος του αγωγού είναι 36'' για τα πρώτα 100 χλμ και 30'' για τα υπόλοιπα.

Κλάδοι μεταφοράς υψηλής πίεσης προς την ανατολική Μακεδονία και Θράκη, τη Θεσσαλονίκη, το Βόλο και την Αττική, συνολικού μήκους 440 χλμ

Μετρητικοί και ρυθμιστικοί σταθμοί για τη μέτρηση της παροχής αερίου και τη ρύθμιση της πίεσης

Σύστημα τηλεχειρισμού, ελέγχου λειτουργίας και τηλεπικοινωνιών

Κέντρα λειτουργίας και συντήρησης, στην Αττική, τη Θεσσαλονίκη και τη Θεσσαλία

Συνοριακός Σταθμός Εισόδου (Border Station)

ΤΕΡΜΑΤΙΚΟΣ ΣΤΑΘΜΟΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΡΕΒΥΘΟΥΣΑΣ

Οι εγκαταστάσεις αποθήκευσης του υγροποιημένου φυσικού αερίου στην Ρεβυθούσα περιλαμβάνουν:

Δύο δεξαμενές αποθήκευσης συνολικής χωρητικότητας 130.000 κ.μ. (65.000 κ.μ. έκαστη)

Εγκαταστάσεις ελλιμενισμού δεξαμενόπλοιων

Κρυογενικές εγκαταστάσεις

Αεριοποιητές, για την επαναεριοποίηση του LNG και την τροφοδοσία του συστήματος μεταφοράς

Δύο αγωγούς διασύνδεσης της Ρεβυθούσας με το σύστημα μεταφοράς.

Ναυλωμένο δεξαμενόπλοιο χωρητικότητας 29,500 κ.μ. Υ.Φ.Α.

ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΙΑΝΟΜΗΣ

Το σύστημα διανομής αποτελείται από:

δίκτυα μέσης πίεσης (19 bar) στην Αττική, Θεσσαλονίκη, Θεσσαλία και στις βιομηχανικές περιοχές Οινοφύτων, Πλατέος Ημαθίας, Ξάνθης, Καβάλας και ΒΙΠΕ Κομοτηνής

δίκτυα χαμηλής πίεσης (4 bar) σε Αττική, Θεσσαλονίκη και Θεσσαλία, προβλεπόμενου μήκους 6.500 χλμ.

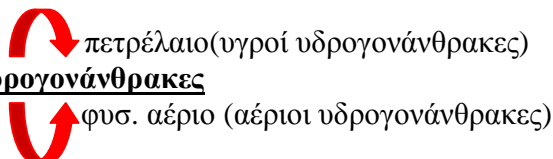
υπάρχον δίκτυο διανομής στην Αθήνα. Η ΔΕΠΑ, στο πλαίσιο του κατασκευαστικού της έργου, ολοκλήρωσε στην ευρύτερη περιοχή της πρωτεύουσας **860 χιλιόμετρα** δικτύου διανομής τα οποία προσετέθησαν στα υφιστάμενα 550 χιλιόμετρα δικτύου που ανήκαν στην Δημοτική Επιχείρηση Φωταερίου Αθηνών και ήδη τροφοδοτεί περίπου 8.000 εμπορικούς, οικιακούς και βιομηχανικούς καταναλωτές με φυσικό αέριο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ-ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Φυσικό αέριο

1.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

§ Στο παρελθόν ο άνθρωπος αναζήτησε τρόπους για να βελτιώσει την ζωή του. Από την αρχαιότητα ακόμη εκμεταλλεύτηκε μορφές ενέργειας όπως αιολική, ηλιακή και αργότερα υδροκινητική. Στην πορεία ανακάλυψε ότι μπορούσε να στραφεί και στην γη για ενέργεια. Η καθίζηση των οργανικών υλών στο υπέδαφος δημιούργησαν εκατομμύρια χρόνια πριν, ορυκτά πλούτου. Με τη σειρά της η οργανική ύλη μετατράπηκε σε **υδρογονάνθρακες** που οδήγησαν στη δημιουργία κοιτασμάτων.

§  πετρέλαιο(υγροί υδρογονάνθρακες)
§ Υδρογονάνθρακες
φυσ. αέριο (αέριοι υδρογονάνθρακες)

§ Ιστορικά υπάρχουν αναφορές στον **Πλούταρχο** (100-125 μ.Χ.) για αιώνιες φωτιές στην περιοχή του σημερινού Ιράκ που πιθανώς δηλώνουν φυσικό αέριο που διαφεύγει από το έδαφος και καίγεται. Η εκταταμένη όμως χρήση του ξεκινάει από τις αρχές του **19^{ου} αι.** οπότε και χρησιμοποιείτο ως καύσιμο για τις λάμπες φωτισμού. **Μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο** άρχισαν να κατασκευάζονται τα πρώτα δίκτυα αγωγών φυσικού αερίου μεταφέροντας το καύσιμο σε μεγάλες αποστάσεις.

Τι είναι το Φυσικό αέριο;

- Είναι καύσιμο.
- Παράγεται κατ' ευθείαν από τη φύση, με άντληση από υπόγεια κοιτάσματα.
- Είναι πραγματικά φυσικό προϊόν.

1. Το φυσ.αέριο έχει ανοδική τάση οπότε στην πορεία του αυτή παγιδεύεται σε κοιλότητες του υπεδάφους όπου και το βρίσκει ο άνθρωπος.

§ Μια εξαιρετικά σημαντική πηγή ενέργειας

2. Το φυσ.αέριο είναι:

§ Το πιο καθαρό από όλα τα καύσιμα

§ Αποτελείται αρχικά από μεθάνιο, κυρίως όμως από διοξείδιο του άνθρακα και νερό σε ατμό

§ Αντίθετα με το πετρέλαιο που παράγει επικίνδυνους ρύπους,οξειδία του θείου,του αζώτου και στάχτη

Η προμήθειά του

• Οι χώρες της Ευρώπης προμηθεύονται το Φ.Α. από τη βόρεια θάλασσα, τις χώρες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης και τις χώρες της βόρειας Αφρικής. Η μεταφορά του φυσικού αερίου από τις χώρες παραγωγής στις χώρες κατανάλωσης γίνεται με μεγάλα υπόγεια ή υποθαλάσσια δίκτυα με δεξαμενόπλοια σε υγροποιημένη μορφή.

• Στην Ελλάδα η προμήθεια του φυσικού αερίου σήμερα γίνεται από τη Ρωσία με υπόγεια δίκτυα, και από την Αλγερία με δεξαμενόπλοια. Η μελέτη για εναλλακτική προμήθεια και από την Ιταλία βρίσκεται σε εξέλιξη, ώστε να αυξηθεί η σταθερότητα και η ασφάλεια του εθνικού συστήματος φυσικού αερίου.

Στην Ελλάδα σήμερα

Το συνολικό έργο του φυσικού αερίου αναπτύσσεται ως εξής:

α) παραλαβή, με δύο σταθμούς, έναν στα ελληνοβουλγαρικά σύνορα και έναν στη νήσο Ρεβυθούσα των Μεγάρων.

β) μεταφορά, με δίκτυα υψηλής πίεσης, από τους σταθμούς παραλαβής μέχρι τα αστικά κέντρα κατανάλωσης.

γ) διανομή, με δίκτυα χαμηλής πίεσης, στους τελικούς καταναλωτές (κατοικίες, καταστήματα, βιομηχανίες) των αστικών περιοχών.

Στην Αθήνα λειτουργούν ήδη 500 χλμ. Δικτύων διανομής και τροφοδοτούν σήμερα 8.000 καταναλωτές με φυσικό αέριο.



	Φυσικό αέριο	πετρέλαιο	Καρβουνο
Οξείδιο θείου SO _x	0,3	95	147
Οξείδιο αζώτου NO _x	16	61	160
Σκόνες	1,4	8,2	32
Μονοξείδιο του άνθρακα	9	17	16
Αιωρούμενα σωματίδια	3,7	8,2	5

Ηλεκτρισμός και βιομηχανία

- Υψηλά ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα(CO₂) και οξειδίων του αζώτου(NO_x) και θειικού οξέος(SO₃)
- Το φυσικό εξοικονομεί μέχρι και 60% απόθεμα ενέργειας



Τεχνολογική πρόοδος

- Λιγότερα σημεία εξόρυξης εδάφους για μεγαλύτερες ποσότητες
- Μείωση επιδράσεων φυσικού αερίου στο περιβάλλον



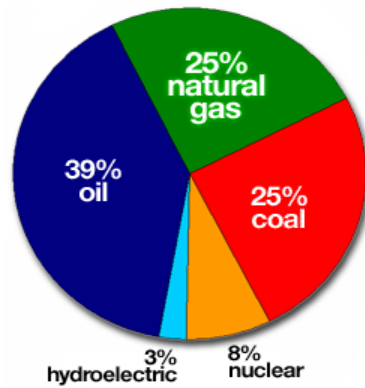
Σημεία εξόρυξης

- n** Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα αερίου βρίσκονται στην Ρωσία, Η.Π.Α., Αλγερία και Μέση Ανατολή
- n** Είναι εύκολο να καταλάβει κανείς πως όπου υπάρχει πετρέλαιο υπάρχει και φυσικό αέριο



Παγκόσμια αξιοποίησή

- n** Το ποσοστό παγκόσμιας κατανάλωσης του φυσικού αερίου είναι 25% αυτή τη στιγμή.
- n** Χώρες που χρησιμοποιούν περισσότερο το φυσικό αέριο είναι Η.Π.Α., Κίνα, Ιαπωνία, Γερμανία



Αξιοποίηση του Αερίου στην Ελλάδα

- n** Ίδρυση της ΔΕΠΑ το 1988 και εισαγωγή του στην Ελλάδα
- n** Η Ελλάδα προμηθεύεται το 74% του φυσ.αερίου από την Ρωσία και το υπόλοιπο από την Αλγερία
- n** Το δίκτυο φυσικού αερίου περιλαμβάνει την Ανατολική Μακεδονία, τη Θράκη, τη Θεσσαλονίκη, τη Θεσσαλία και την Αττική
- n** Η ΔΕΠΑ έχει ιδρύσει τις ΕΔΑ Αττικής, ΕΔΑ Θεσσαλίας, ΕΔΑ Θεσσαλονίκης



Χρήσεις του Φυσικού Αερίου

Το φυσικό αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον τριτογενή, βιομηχανικό και οικιακό τομέα

η Τριτογενής: για θέρμανση, ψύξη χώρων, παραγωγή ζεστού νερού και μαγείρεμα φαγητών.

η Βιομηχανικό: εκτός από καύσιμο και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βασικών χημικών ενώσεων

η Οικιακό: θέρμανση, παραγωγή ζεστού νερού και μαγείρεμα φαγητών

(Στην πιο κάτω εικόνα βλέπουμε ένα από τα μηχανήματα που χρησιμοποιούν φυσικό αέριο για να ζεστάνουν νερό)



Τιμολόγηση της κατανάλωσης

- n** Ως μονάδα χρέωσης ορίζεται η κιλοβατώρα(kWh)
- n** Η Ρυθμιστική Αρχή Ενέργειας καθορίζει τις τιμές του Φυσικού αερίου
- n** Οι τιμή του Φυσικού αερίου είναι διαφορετική ανάλογα με την χρήση και τον όγκο της κατανάλωσης (ταρίφες)

Τιμολόγηση της κατανάλωσης 2003

Τιμή Πώλησης	Τιμή Ευρώ/kWh
T1 Ετήσια Κατανάλωση (Από:0kWh εως:7182kWh)	0,0337244
T2 Ετήσια Κατανάλωση (Από:0kWh εως:33145kWh)	0,0241325
T3 Ετήσια Κατανάλωση (Από:33145kWh)	0,0229851
T3 (Κλιματισμός) Ετ. Κατανάλωση (Από:33145kWh)	0,0222292

1.2.2 ΦΥΣΙΚΑ ΑΕΡΙΑ Ή ΓΝΗΣΙΑ ΑΕΡΙΑ Ή ΓΑΙΑΑΕΡΙΑ

Έτσι λέγονται τα καύσιμα αέρια που βρίσκονται στα πορώδη πετρώματα του φλοιού της γης και στα κενά των πετρωμάτων και βγαίνουν στην επιφάνεια είτε από τις ρωγμές των πετρωμάτων είτε με γεωτρήσεις. Η εκμετάλλευση τους άρχισε τις τελευταίες δεκαετίες κι επειδή έχουν φθινό κόστος, χρησιμοποιούνται ευρύτατα σαν καύσιμη ύλη, στη χημική βιομηχανία, στην παρασκευή διάφορων οργανικών ενώσεων κτλ. Εκτός από τα καύσιμα φυσικά αέρια υπάρχουν και μερικά μη καύσιμα, όπως το διοξείδιο του άνθρακα, το άζωτο κ.α. Κοιτάσματα φυσικών αερίων υπάρχουν στην ΕΣΣΔ, στις ΗΠΑ, στην Πολωνία, στα μέρη που βρίσκονται κοντά σε πετρελαιοπηγές κ.α.

Επομένως το φυσικό αέριο είναι μίγμα αερίων το οποίο αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες σημαντικότεροι από τους οποίους είναι το μεθάνιο και το αιθάνιο.

Βρίσκεται σε κοιλότητες του εδάφους συνήθως μαζί με το πετρέλαιο. Έχει μεγάλη θερμογόνο δύναμη και λόγω της ευκολίας στη μεταφορά του και της σχετικά χαμηλής τιμής του χρησιμοποιείται ευρύτατα ως καύσιμο τόσο για οικιακή όσο και βιομηχανική χρήση. Επίσης χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη της χημικής βιομηχανίας. Το φυσικό αέριο είναι μίγμα υδρογοναθράκων σε αέρια κατάσταση . Το κυρίως συστατικό που αποτελείται είναι το μεθάνιο και σε πολύ μικρότερη αναλογία από άλλα αέρια, όπως:

- Ä αιθάνιο,
- Ä προπάνιο,
- Ä βουτάνιο
- Ä πεντάνιο.

Μπορεί να περιέχει και άλλες προσμίξεις καυσίμων αερίων (υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο ή και αμμωνία σε ίχνη). Συνήθως περιέχει και αδρανείς προσμίξεις, όπως άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα καθώς και ίχνη αδρανών αερίων. Οι αναλογίες των συστατικών διαφέρουν ανάλογα με την προέλευση του. Καθοριστικός παράγοντας για την σύσταση του είναι αν προέρχεται από αμιγή κοιτάσματα *φυσικού αερίου* ή παράγεται ως *σύννοδο αέριο* κοιτασμάτων πετρελαίου.

Ως *φυσικό αέριο* θεωρείται το αέριο καύσιμο που υπάρχει στη φύση, αποτελούμενο κατά βάση από μεθάνιο (CH₄) και σε μικρότερες αναλογίες από άλλα αέρια, όπως αιθάνιο και βαρύτερους υδρογονάνθρακες και μη-καύσιμα αέρια όπως άζωτο και CO₂. Οι αναλογίες των συστατικών ποικίλουν ανάλογα με την προέλευση.

Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται τα παγκόσμια γνωστά αποθέματα πετρελαίου, άνθρακα και *φυσικού αερίου* καθώς και η ετήσια κατανάλωση τους. Όπως είναι φανερό, το *φυσικό αέριο* αποτελεί την τρίτη πηγή ενέργειας στον πλανήτη μας και τα παγκοσμίως γνωστά αποθέματα του υπολογίζονται σε 141,000 τρισεκατομμύρια m³ με δεδομένα του **1995**, ενώ ο ρυθμός αύξησης τους από το **1970** είναι μεγαλύτερος από 5% ετησίως. Χαρακτηριστικά επίσης αναφέρεται ότι η κατανάλωση του *φυσικού αερίου* μεταξύ **1970** και **1994** υπερδιπλασιάστηκε.

1.2.3 ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ

Η ανακάλυψη και χρησιμοποίηση του *φυσικού αερίου* για πρώτη φορά τοποθετείται τον **7^ο π.Χ. αιώνα** στην **Ιαπωνία**. Στα νεότερα χρόνια η πρώτη χρήση του *φυσικού αερίου* έγινε στις **Η.Π.Α.** το **1821**. Ωστόσο η εκτεταμένη χρήση του καθυστέρησε σημαντικά αν και το **1868** αναφέρθηκε η **πρώτη βιομηχανική εφαρμογή** από μια εταιρεία παραγωγής πετρελαίου των Η.Π.Α. Σημαντική εφαρμογή βρήκε το *φυσικό αέριο* στις **αρχές του 20^{ου}** όταν αναπτύχθηκε η τεχνολογία σε τέτοιο βαθμό ώστε να είναι δυνατή η σχετικά ακίνδυνη μεταφορά του και η αποδοτικότερη χρησιμοποίησή του.

Ο **πρώτος αγωγός** τοποθετήθηκε το **1909** στη δυτική Βιρτζίνια των Η.Π.Α. ενώ στις αρχές της δεκαετίας του **1930** στην ίδια χώρα δημιουργήθηκε το πρώτο μεγάλο **δίκτυο μεταφοράς φυσικού αερίου** σε υψηλή πίεση. Χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα ως καύσιμο, εναλλακτικό του πετρελαίου, μετά τον Β΄ παγκόσμιο πόλεμο.

Το *φυσικό αέριο* θεωρείται ότι προέρχεται, όπως άλλωστε και το πετρέλαιο, από τη διάσπαση οργανικών ουσιών οι οποίες έχουν εγκλωβιστεί στη γήινη μάζα πριν από εκατομμύρια χρόνια. Εντοπίζεται σε φυσικές δεξαμενές είτε μαζί με το πετρέλαιο είτε μόνο του. Όταν βρίσκεται μαζί με πετρέλαιο συνήθως σχηματίζει ανεξάρτητο στρώμα, ωστόσο σε κάποιες περιπτώσεις βρίσκεται διαλυμένο σε αυτό.

Στις αρχές της δεκαετίας του **1990** τα διαπιστωμένα αποθέματα *φυσικού αερίου* ανέχονταν στα 140.000 δισεκατομμύρια κυβικά μέτρα. Τα αποθέματα αυτά υπολογίστηκε ότι αρκούσαν για ακόμη 70 χρόνια, δηλαδή 30 χρόνια περισσότερο από ότι προβλεπόταν να διαρκέσουν τα αποθέματα πετρελαίου. Τα **μεγαλύτερα αποθέματα φυσικού αερίου** βρίσκονται στις χώρες της πρώην **Ε.Σ.Σ.Δ.** και στη **Μέση Ανατολή** όπου βρίσκεται το 36% και 25% αντίστοιχα των παγκοσμίων αποθεμάτων. Μικρότερες ποσότητες βρίσκονται στις Η.Π.Α., στον Καναδά, στην Αλγερία, στη Βενεζουέλα κ.α.

Η σύσταση του *φυσικού αερίου* όπως αυτό εντοπίζεται στη φύση ποικίλει σημαντικά στα διάφορα κοιτάσματα. Αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και αιθάνιο καθώς και από προπάνιο, βουτάνια και πεντάνια. Επίσης περιέχει και κάποια ανόργανα αέρια όπως διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο, άζωτο και ήλιο.

Όταν το *φυσικό αέριο* δεν περιέχει συμπυκνώσιμους υδρογονάνθρακες (βουτάνια, πεντάνια ή και βαρύτερους υδρογονάνθρακες) ονομάζεται **ξηρό** ενώ αντίθετα αν περιέχει σημαντικές ποσότητες συμπυκνωμένων υδρογονανθράκων ονομάζεται **υγρό**. Όταν περιέχει σημαντικές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα και υδρόθειου ονομάζεται **όξινο**.

Το *φυσικό αέριο* μεταφέρεται κυρίως, υπό υψηλή πίεση (έως και 70 atm), μέσω μεγάλων δικτύων αγωγών. Τα δίκτυα αυτά είναι δυνατόν να καλύπτουν αρκετές χιλιάδες χιλιόμετρα και αποτελούνται από αγωγούς μεγάλης διατομής (έως και 0,9 m) και ενδιάμεσους σταθμούς συμπίεσης. Όπου δεν είναι δυνατή η κατασκευή αγωγών μεταφοράς το *φυσικό αέριο* μεταφέρεται υγροποιημένο μέσω ειδικά διαμορφωμένων δεξαμενόπλοιων.

Αναλόγως της σύστασης του το *φυσικό αέριο* υφίσταται διάφορες κατεργασίες αμέσως μετά τη εξόρυξή του. Έτσι επειδή το *φυσικό αέριο* το οποίο είναι πλούσιο σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρόθειο, είναι δηλαδή όξινο, μπορεί να διαβρώσει το δίκτυο μεταφοράς και τους θαλάμους καύσης, είναι απαραίτητη η απομάκρυνση των δύο αυτών αερίων πριν τη μεταφορά και τη χρησιμοποίησή του. Μια ακόμα διεργασία που

υφίσταται το *φυσικό αέριο* είναι ο καθορισμός της υγρασίας του διότι σε αέριο με υψηλή υγρασία είναι δυνατό να δημιουργηθούν ανεπιθύμητες ένυδρες ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές είναι προϊόντα της αντίδρασης του νερού με τους υδρογονάνθρακες διότι υγροποιούνται στις υψηλές πιέσεις και έτσι δημιουργούν προβλήματα στη μεταφορά.

1.2.4 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ

Η δημιουργία του μεθανίου (CH_4) περιλαμβάνει την μετατροπή οργανικής ύλης από μικροοργανισμούς (βιογένεση), την θερμική αποσύνθεση θαμμένης οργανικής ύλης (θερμογένεση), και διεργασίες βαθειά μέσα στο φλοιό της γής (αβιογένεση). Το ελαφρύ μεθάνιο μεταναστεύει προς τα ανώτερα στρώματα μέσα από τους πόρους των πετρωμάτων και τις ρηγματώσεις και είτε συσσωρεύεται κάτω από αδιαπέραστα στρώματα ή φθάνει τελικά στην επιφάνεια και εκλύεται στην ατμόσφαιρα.

Το βιογενές μεθάνιο είναι αποτέλεσμα της αποσύνθεσης οργανικής ύλης από μικροοργανισμούς που διεισδύουν στα επάνω στρώματα του φλοιού της Γης σε περιοχές που υπάρχει έλλειψη οξυγόνου, και όπου οι θερμοκρασίες δεν υπερβαίνουν τους 95°C . Το μεθάνιο αυτό δεν έχει μεγάλη πυκνότητα και διερχόμενο μέσα από τους πόρους των διαφόρων στρωμάτων εκλύεται στην ατμόσφαιρα.

Το θερμογενές μεθάνιο σχηματίζεται με παρόμοιο τρόπο όπως το πετρέλαιο. Καθώς οργανική ύλη εναποτίθεται σε λάσπη και άλλα ιζήματα, βυθίζεται και συμπιέζεται, οι υψηλότερες θερμοκρασίες που επικρατούν μέσα στην γη, διασπούν τους δεσμούς του άνθρακα στις οργανικές ενώσεις και σχηματίζεται πετρέλαιο και μικρές ποσότητες αερίων.

Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες (λόγω βάθους ενταφιασμού) το μεθάνιο γίνεται το κύριο προϊόν και μπορεί τελικά να εκτοπίσει ολοσχερώς το πετρέλαιο.

Σε αυτόν τον ταυτόχρονο σχηματισμό πετρελαίου και *φυσικού αερίου* στα αρχικά στάδια της θερμικής αποσύνθεσης οφείλεται η εμφάνιση του πετρελαίου και του *φυσικού αερίου* σε σχηματισμούς στα τελευταία 2-3 km του φλοιού της Γης. Σε βαθύτερα σημεία το μεθάνιο ίσως είναι ο μοναδικός υδρογονάνθρακας που σχηματίζεται. Σε ακόμα μεγαλύτερα βάθη, πιθανός μεταμορφισμός μπορεί να απομακρύνει όλα τα άτομα υδρογόνου από τις οργανικές ενώσεις και να αφήσει ένα υπόλοιπο κάρβουνο, πιθανώς με την μορφή γραφίτη.

Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες ο γραφίτης αυτός μπορεί να αντιδράσει με το νερό και να υπάρξει επαναδημιουργία μεθανίου. Αβιοτικό μεθάνιο σχηματίζεται με μια διαφορετική διεργασία όταν μη οργανικά αέρια, πλούσια σε υδρογόνο και άνθρακα, που υπάρχουν σε μεγάλα βάθη μέσα στην γή από την αρχή της δημιουργίας της, ανέρχονται και αντιδρούν με πετρώματα του φλοιού σχηματίζοντα στοιχεία και ενώσεις όπως άζωτο, οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα, αργό και νερό. Τέτοιες δραστηριότητες παρατηρούνται σε ηφαιστειακές περιοχές (κυρίως διοξείδιο του άνθρακα και νερό). Στην περίπτωση που αυτά τα αέρια διέλθουν μέσα από πετρώματα κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης, και απουσία οξυγόνου, τότε το κύριο, σταθερό προϊόν είναι το **μεθάνιο**.

1.2.5 ΠΑΡΑΓΩΓΗ

Το φυσικό αέριο ανευρίσκεται σε υπόγειους σχηματισμούς όπως στρώματα άμμου, κάρβουνου, και σε ταμιευτήρες με αλμυρό νερό, είτε μόνο του, είτε σε συνδυασμό με το πετρέλαιο, οπότε ανέρχεται στην επιφάνεια μαζί με αυτό. Το φυσικό αέριο, συγκρινόμενο με το πετρέλαιο και το κάρβουνο είναι ένα ιδανικό καύσιμο, καθώς είναι καθαρό, εύκολο στην μεταφορά και στην χρήση. Στην έναρξη λειτουργίας μιάς γεώτρησης ανέρχεται με φυσική κυκλοφορία (λόγω της πίεσης) στην επιφάνεια, αλλά στο τέλος πάντοτε θα απαιτηθεί κάποια μορφής άντληση για να το παραλάβουμε. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος είναι με αντλίες όπως αυτή του Σχήματος 1, που φέρνει στην επιφάνεια πετρέλαιο και φυσικό αέριο.



Σχήμα 1. Αντλία πετρελαίου και φυσικού αερίου

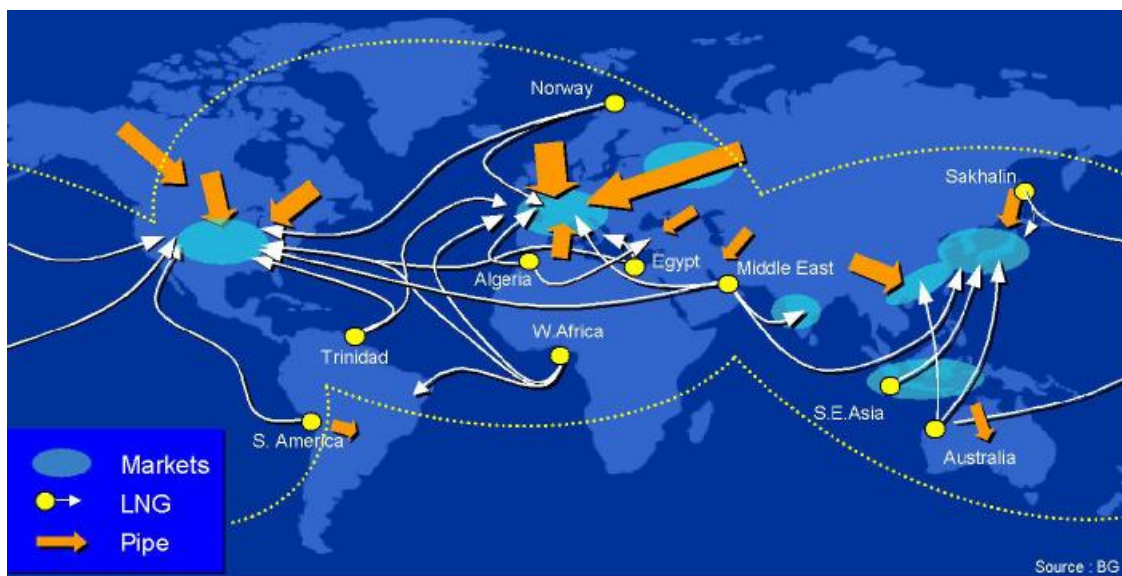
Η ροή του φυσικού αερίου από τον ταμιευτήρα μπορεί να βελτιωθεί με την δημιουργία μικροσκοπικών ρηγματώσεων μέσα στο πέτρωμα που επιτρέπουν στο αέριο να διαφύγει. Για την πρόκληση αυτών των ρηγματώσεων χρησιμοποιείται ένα ρευστό σε υψηλή πίεση (συνήθως νερό). Μαζί με το ρευστό προστίθενται και ουσίες, όπως άμμος, σφαιρίδια γυαλιού κλπ., για να διατηρηθούν τα ανοίγματα των ρηγματώσεων όταν αρχίσει να μειώνεται η πίεση με την έναρξη διαφυγής του αερίου.

Για την μεταφορά του χρησιμοποιούνται είτε αγωγοί (με σταθμούς προώθησης) είτε δεξαμενόπλοια κατάλληλα διασκευασμένα που μεταφέρουν το φυσικό αέριο σε υγροποιημένη μορφή. Το υγροποιημένο φυσικό αέριο (Liquefied Natural Gas-LNG)

αποθηκεύεται σε θερμοκρασία -160 οC. Η υγροποίηση έχει ως αποτέλεσμα και τη μείωση του όγκου του, αφού το LNG καταλαμβάνει 600 φορές μικρότερο όγκο από ισοδύναμη ποσότητα αερίου σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος.

Η σχετική περιβαλλοντική φιλικότητα του καυσίμου αυτού, η εύκολη διαχείρισή του, οι υψηλοί βαθμοί απόδοσης, που παρέχουν οι νέες τεχνολογίες κατά τη χρήση του, το καθιστούν εξαιρετικά ελκυστικό και ανταγωνιστικό.

Η διαθεσιμότητα του στην παγκόσμια αγορά εξαρτάται από τα αποθέματα. Υπολογίζεται ότι υπάρχει επάρκεια για 80-100 χρόνια, αλλά αυτό δεν είναι σταθερό αφού νέα κοιτάσματα ανακαλύπτονται συνεχώς. Οι μεγαλύτερες πηγές φυσικού αερίου βρίσκονται στην Ευρώπη (Ρώσικη Ομοσπονδία, Ουκρανία, Νορβηγία, Ολλανδία, Μεγάλη Βρετανία, Ρουμανία, Γερμανία, Γαλλία), Β. Αμερική (ΗΠΑ, Καναδάς), Ν. Αμερική (Αργεντινή, Μεξικό, Βραζιλία, Χιλή, Βενεζουέλα), περιοχή Περσικού Κόλπου (Ιράν, Κατάρ, Υεμένη, Ομάν, Η.Α., Εμιράτα), Κεντρική Ασία (περιοχή Κασπίας, Καυκάσου), Αυστραλία, Ν.Α. Ασία (Μαλαισία, Ινδονησία, Μπρουνεϊ), Β.Αφρική (Αλγερία, Λιβύη, Αίγυπτος).



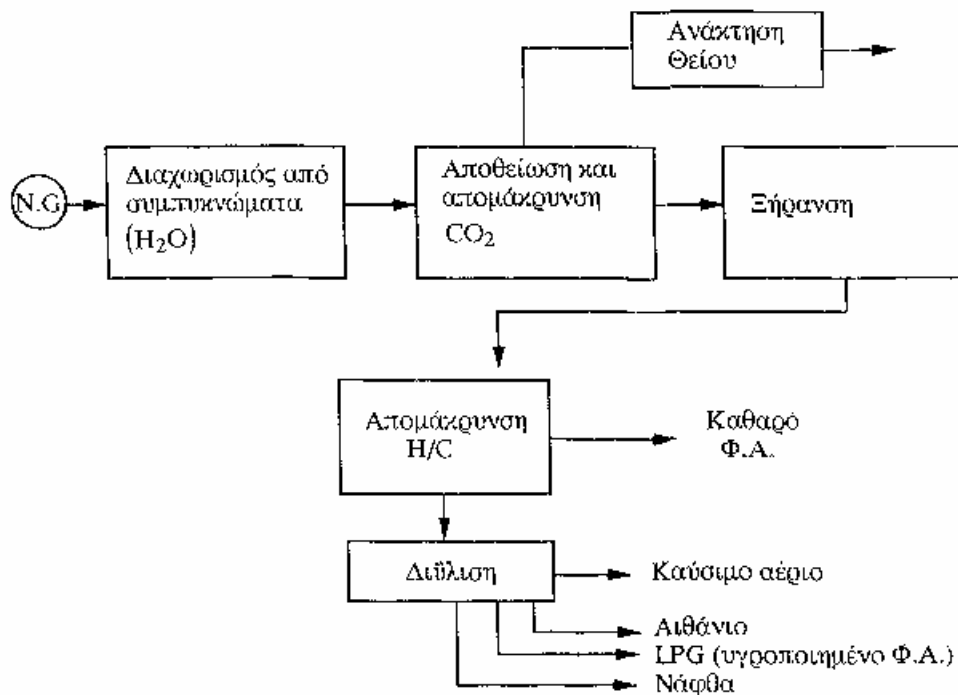
Το φυσικό αέριο εξάγεται από φυσικές κοιλότητες, υπόγειες ή υποθαλάσσιες σε απομακρυσμένες περιοχές και μετά από πρωτογενή επεξεργασία μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις μέχρι τις περιοχές κατανάλωσης του με ειδικούς αγωγούς μεγάλης διαμέτρου σε υψηλή πίεση. Το κόστος και ο τρόπος μεταφοράς του από τις χώρες κατανάλωσης, αποτελεί σημαντικό παράγοντα στη διαμόρφωση της τιμής του.

Το ενδιαφέρον για τη χρήση του φυσικού αερίου ως πρώτης ύλης στη βιομηχανία παραγωγής πετροχημικών και καυσίμων προκλήθηκε από τα αυξανόμενα αποθέματα του αερίου σε σχέση με την υψηλή τιμή του πετρελαίου που το 1981 ήταν 40 US\$ το βαρέλι, ενώ οικονομικές μελέτες στις αρχές της δεκαετίας του 80 γίνονταν, χρησιμοποιώντας ως βάση τιμής πετρελαίου τα 100 US\$ το βαρέλι, ενώ πτωτικές τάσεις διαφαίνονται έως το τέλος της δεκαετίας που διανύεται. Φυσικά η χαμηλή τιμή του πετρελαίου, καθιστά όλο και πιο δύσκολη την ανάπτυξη μιας οικονομικά ελκυστικής διεργασίας για τη μετατροπή του φυσικού αερίου.

Το περισσότερο φυσικό αέριο καταναλώνεται στο χώρο παραγωγής του αφού το μεγάλο κόστος μεταφοράς επιβαρύνει πολύ την τιμή του σε σχέση με τους υγρούς

υδρογονάνθρακες. Αυτός είναι και ο σημαντικός λόγος για την ανάπτυξη μονάδων μετατροπής μεθανίου εκεί όπου το φυσικό αέριο είναι φθηνότερο.

Το φυσικό αέριο που πρόκειται να μεταφερθεί έχει απαλλαγεί από στερεά, από H_2O καθώς και από το CO_2 και το H_2S . Το CO_2 είναι διαβρωτικό στην περίπτωση που βρίσκεται στο φυσικό αέριο παρουσία H_2O . Το H_2S είναι υψηλόδιαβρωτικό υλικό για τους σωλήνες μεταφοράς και η συγκέντρωσή του πρέπει να βρίσκεται στην περιοχή 6-50 mg/m^3 . Έτσι για παράδειγμα το Φ.Α. που προέρχεται από τη Βόρειο Αμερική διαχωρίζεται από το αιθάνιο και προπάνιο, τα οποία χρησιμοποιούνται ως τροφοδοσία στην παραγωγή αιθυλενίου. Οι βασικές διεργασίες καθαρισμού του Φ.Α. πριν τη μεταφορά και διεργασία του φαίνονται στο σχήμα.



Σχήμα 1.2 Βασικές Διεργασίες καθαρισμού του Φ.Α. πριν την μεταφορά του

Σύμφωνα με το σχήμα αυτό, η πίεση του προοριζόμενου προς καθαρισμό Φ.Α. μειώνεται στην περιοχή των 100-70 bar πριν την εισαγωγή του στη διεργασία. Στην συνέχεια τυπικές μέθοδοι ρόφησης και απορρόφησης χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση CO_2 και H_2S/COS . Συγκεντρώσεις H_2S H_2S κάτω από 1000 ppm μπορούν να απομακρυνθούν με χρήση ζεολίθων (Philips Petroleum Company for Ekofisk natural gas). Ξήρανση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ατμών H_2O ενώ διαχωρισμός του Φ.Α. από C^+_{2-} υδρογονάνθρακες, όπως αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο και άλλες παραφίνες μπορεί να επιτευχθεί είτε με μερική συμπύκνωση και διύλιση, είτε με

διεργασίες ρόφησης ή απορρόφησης. Υγροποιημένο Φ.Α. (LNG), λαμβάνεται τέλος στην περίπτωση που χρειάζεται για τη μεταφορά του ή για να εμπλουτιστεί η σύσταση του σε μεθάνιο, μετά την απομάκρυνση του αζώτου και του ηλίου (αν υπάρχει). Όλες οι διεργασίες διαχωρισμού που συμβαίνουν σε διάφορα στάδια διύλισης βασίζονται στα διαφορετικά σημεία βρασμού:

- Ø CH₄: -161.5°C
- Ø N₂: -195.8°C
- Ø He: -269.0°C, σε ατμοσφαιρική πίεση.

Τελικά το Φ.Α. μεταφέρεται με αγωγούς σε πιέσεις 20-50 atm και σε αποστάσεις χιλιάδων χιλιομέτρων. Το σύστημα αγωγών διανομής Φ.Α. μόνο στις ΗΠΑ υπερβαίνει τα 10⁶ km για μεταφορά 296·10⁹ m³/y, ενώ τα δίκτυα της Ευρώπης και της Ιαπωνίας συνεχώς επεκτείνονται. Όπως σε κάθε δίκτυο έτσι και σε αυτό του Φ.Α. είναι απαραίτητο να υπάρχουν αποθηκευτικοί χώροι για να αντιμετωπίζεται η διακύμανση της ζήτησης αλλά και για οικονομικούς και στρατηγικούς λόγους. Συνήθως χρησιμοποιούνται εξαντλημένες πηγές Φ.Α. ή πετρελαίου οι οποίες ξαναγεμίζονται υπο πίεση. Αν το Φ.Α. μεταφέρεται με πολύ μεγαλύτερες ταχύτητες στους αγωγούς συγκριτικά με το πετρέλαιο, η μεταφερόμενη ενέργεια είναι περίπου πέντε φορές μικρότερη ενώ στην περίπτωση υγροποίησης του Φ.Α. με ψύξη του στους -161,5⁰C μετατρέπεται σε υγρό και ο όγκος του μειώνεται 600 φορές. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή και η μεταφορά του Φ.Α. δια θαλάσσης.

Η εισαγωγή του Φ.Α. στην Ελλάδα αποφασίστηκε από την πολιτεία στο πλαίσιο της προσπάθειας εκσυγχρονισμού και βελτίωσης του ενεργειακού ισοζυγίου της χώρας, καθώς το Φ.Α. είναι μια σύγχρονη μορφή ενέργειας, φιλική προς το περιβάλλον που χρησιμοποιείται εύκολα και ακίνδυνα. Το αέριο που θα εισαχθεί στην Ελλάδα προέρχεται από δύο πηγές: τη Ρωσία και την Αλγερία. Το Φ.Α. από τη Ρωσία θα έρχεται μέσω αγωγού, ενώ από την Αλγερία θα μεταφέρεται με ειδικά πλοία σε υγροποιημένη μορφή.

Θερμογόνος Δύναμη του φυσικού αερίου είναι η ποσότητα ενέργειας που περιέχεται σε αυτό, τμήμα της οποίας απελευθερώνεται κατά την καύση του. Διακρίνεται σε Ανώτερη και Κατώτερη και εκφράζεται συνήθως σε Kcal/m³. Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη του φυσικού αερίου κυμαίνεται από 8500 έως 11000 Kcal/m³.

Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (ΑΘΔ) είναι η ενέργεια ανα μοναδα μαζας καυσιμου, που απελευθερωνεται κατά την πληρη καυση του, όταν η θερμοκρασια των καυσαεριων που παραγονται φθασει τους 25⁰C και οι παραγωμενοι υδρατμοι υγροποιηθουν απελευθερωνοντας ετσι τη θερμοτητα συμπυκνωσης τους.

Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη (ΚΘΔ) Ηu είναι η ενέργεια ανα μοναδα μαζας του καυσιμου, που απελευθερωνεται κατά την πληρη καυση του, όταν η θερμοκρασια των καυσαεριων που παραγονται φθασει τους 25⁰C αλλα οι υδρατμοι δεν υγροποιουνται, κρατωντας ετσι δεσμευμενη την ενεργεια συμπυκνωσης τους. Γιαυτο είναι: ΚΘΔ.<ΑΘΔ.

1.2.6 ΧΡΗΣΕΙΣ

Το φυσικό αέριο είναι εξαιρετικό καύσιμο καθώς κατά την καύση του αποδίδει μεγαλύτερα ποσά ενέργειας από ότι το πετρέλαιο και ο άνθρακας. Έτσι ένα χιλιόγραμμο φυσικού αερίου αποδίδει 55000 KJ θερμότητας ενώ ένα χιλιόγραμμο πετρελαίου και άνθρακα αποδίδει 46000 KJ θερμότητας αντίστοιχα. Σήμερα θεωρείται ότι καλύπτει περίπου το 25% των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών και χρησιμοποιείται στη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, στη βιομηχανία για θερμικές χρήσεις καθώς και στον οικιακό τομέα.

Σημαντικές είναι οι χρήσεις του φυσικού αερίου ως πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία όπου χρησιμοποιείται για την παραλαβή μεθανίου το οποίο αποτελεί και το κυριότερο συστατικό του. Από το μεθάνιο παρασκευάζεται αέριο σύνθεσης ($\text{CO} + \text{H}_2$) το οποίο είναι μια σημαντικότερη πρώτη ύλη της χημικής βιομηχανίας. Από τα υπόλοιπα συστατικά του φυσικού αερίου σημαντική είναι η χρήση του αιθανίου, το οποίο χρησιμοποιείται μεταξύ άλλων για τη παραγωγή του αιθυλενίου, των βαρύτερων υδρογονανθράκων και κυρίως των προπανίων και βουτανίων που χρησιμοποιούνται ως υγραέρια.

Το φυσικό αέριο είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία, για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας και χημικών προϊόντων, όπως αμμωνίας, μεθανόλης, αιθυλενίου και προπυλενίου. Η χρήση του στο βιομηχανικό τομέα έχει αρκετά πλεονεκτήματα, αφού εξασφαλίζεται η συνεχής παροχή αερίου από το δίκτυο, καταργούνται οι αποθηκευτικοί χώροι και το καύσιμο είναι αρκετά φιλικό προς το περιβάλλον. Για την υιοθέτηση της χρήσης του στη βιομηχανία απαιτούνται ειδικές εγκαταστάσεις για την παροχή και τη διανομή του και η μετατροπή των υπαρχόντων καυστήρων σε καυστήρες φυσικού αερίου ή διττής καύσης, δηλαδή φυσικού αερίου/πετρελαίου.

Στον εμπορικό τομέα μπορεί να χρησιμοποιηθεί κυρίως για θέρμανση χώρων, κλιματισμό, φωτισμό, παραγωγή θερμού νερού, μαγείρεμα, σε ξενοδοχειακές μονάδες, εστιατόρια, εκπαιδευτικά ιδρύματα, αθλητικά κέντρα, εμπορικά καταστήματα, μικρές βιοτεχνικές μονάδες και αλλού. Και σε αυτόν τον τομέα η χρήση του παρουσιάζει πλεονεκτήματα, αφού εξασφαλίζεται η συνεχής παροχή χωρίς τη διαρκή ενασχόληση με παραγγελίες καυσίμων, δεν χρειάζονται αποθηκευτικοί χώροι και διατήρηση αποθεμάτων, ενώ, τέλος, παρουσιάζει αυξημένη ασφάλεια στη χρήση του. Απαιτούνται και εδώ οι απαραίτητες εγκαταστάσεις και η μετατροπή των καυστήρων.

Στον οικιακό τομέα χρησιμοποιείται για παραγωγή ζεστού νερού, μαγείρεμα, θέρμανση.

Στον τομέα της ηλεκτροπαραγωγής η τεχνολογία συνδυασμένου κύκλου φυσικού αερίου στις επιχειρήσεις ηλεκτρισμού και η συμπαραγωγή θερμότητας-ηλεκτρισμού δίνουν υψηλό βαθμό ενεργειακής απόδοσης και μικρότερες εκπομπές ρύπων στην ατμόσφαιρα.

Συγκεκριμένα, η χρήση φυσικού αερίου για παραγωγή ηλεκτρισμού σε μονάδες συνδυασμένου κύκλου αυξάνει το βαθμό απόδοσης παραγωγής ηλεκτρισμού σε 50-55% έναντι 35-40% των συμβατικών ηλεκτροπαραγωγικών σταθμών.

ΧΡΗΣΕΙΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΣΤΗ ΔΕΗ:

Χρήση φυσικού αερίου στους λιγνιτικούς θερμοηλεκτρικούς σταθμούς της ΔΕΗ.

Η επέκταση του αγωγού φυσικού αερίου στην Δυτική Μακεδονία δίνει την δυνατότητα αναβάθμισης των λιγνιτικών μονάδων της ΔΕΗ στη Πτολεμαίδα σε μονάδες συνδιασμένου κύκλου, ανεξάρτητα από το πρόγραμμα που υπάρχει για τις μονάδες στο νομό Αττικής(Λαύριο ,Κερασίни), Γιωτόπουλος κ.α.

Τα σπουδαιότερα πλεονεκτήματα από την αναβάθμιση των λιγνιτικών μονάδων με πρόταξη αεριοστροβίλων που θα χρησιμοποιούν ως καύσιμο το φυσικό αέριο είναι τα ακόλουθα:

α) Αυξάνει σημαντικά τον βαθμό απόδοσης με την αναβάθμιση και τον εκσυγχρονισμό των μονάδων.

β)Αξιοποιεί φτωχότερα κοιτάσματα λιγνίτη που σήμερα απορρίπτονται.

γ)Μειώνει δραστικά την ρύπανση στην περιοχή της δυτικής Μακεδονίας .

δ)Μειώνει την χρήση πετρελαίου που είναι και ακριβότερο και πιο ρυπογόνο

ε)Γίνεται σημαντική εξοικονόμηση ψυκτικού νερού των ατμοηλεκτρικών σταθμών.

στ)Τέλος μια ορθολόγικη αξιοποίηση των λιγνιτικών κοιτασμάτων σε συνδιασμό με την χρήση του φυσικού αερίου θα επιτρέψει να εφαρμοσθεί μια μακροπρόθεσμη και ομαλή πολιτική τιμών στην ηλεκτρική ενέργεια.

1.2.7 ΚΙΝΗΣΗ ΟΧΗΜΑΤΩΝ

ΚΙΝΗΣΗ ΟΧΗΜΑΤΩΝ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΑ ΑΣΤΙΚΑ ΛΕΩΦΟΡΕΙΑ.

Η χρήση του φυσικού αερίου επεκτείνεται και στην κίνηση αυτοκινήτων, κυρίως λεωφορείων και φορτηγών, επειδή σε σύγκριση με το πετρέλαιο απόρριπτει καθαρότερα καυσαέρια. Υπολογίζεται ότι οι κινητήρες Φ.Α παράγουν κατά 80% λιγότερα οξείδια του αζώτου (NOx) και υδρογονάνθρακες (CH), καθώς και 50% λιγότερο μονοξείδιο του άνθρακα (CO) σε σύγκριση με τους κινητήρες diesel , ενώ πολύ σημαντική είναι και η μείωση των εκπεμπόμενων σωματιδίων. Βασικά προβλήματα υπάρχουν στο μειωμένο βαθμό απόδοσης των κινητήρων και στην αποθήκευση καυσίμων (φιάλες υψηλής πίεσης 200bar και όγκου (120 l) γι'αυτό απαιτείται και υψηλή υποδομή τροφοδοσίας εναλλακτικά δοκιμάζονται από πολλές αυτοκινητοβιομηχανίες συστήματα με υγροποιημένο φυσικό αέριο, που έχει καθαρότερη σύνθεση αλλά και μειώνει και σημαντικά τον όγκο της δεξαμενής καυσίμου .



Το Φυσικό Αέριο (Φ.Α.) είναι μια φυσική πηγή ενέργειας που είναι πιο διαδεδομένη σε σχέση με τα άλλα εναλλακτικά καύσιμα. Σε παγκόσμιο επίπεδο, το 43% της παγκόσμιας παραγωγής φυσικού αερίου προέρχεται από χώρες του ΟΟΣΑ και μόλις το 9,1% από χώρες της Μέσης Ανατολής. Για το πετρέλαιο, τα αντίστοιχα νούμερα είναι 28% από τον ΟΟΣΑ και 30% από τις χώρες της Μέσης Ανατολής. Ο εφοδιασμός της Ευρώπης σε φυσικό αέριο προέρχεται κατά 59% από τα μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης των 25 συν την Νορβηγία, το 24% από τη Ρωσία, το 10% από την Αλγερία και το υπόλοιπο 7% από άλλες χώρες. Η χρήση οχημάτων φυσικού αερίου (Φ.Α), εδώ και αρκετά χρόνια αποτελεί διεθνώς την πιο επιτυχημένη και εφαρμοσμένη τεχνολογία χρήσης εναλλακτικών καυσίμων στις μεταφορές, που συνδυάζει αρκετά οφέλη και παρέχει λύσεις σε πολλά προβλήματα ενεργειακής και περιβαλλοντικής απόδοσης. Πολλές από τις γνωστότερες αυτοκινητοβιομηχανίες σήμερα κατασκευάζουν σύγχρονα και αξιόπιστα οχήματα είτε αποκλειστικής χρήσης Φ.Α (CNG) είτε διπλού καυσίμου (bi-fuel) των οποίων η ασφάλεια και οι επιδόσεις είναι όμοιες ή και καλύτερες με των συμβατικών οχημάτων. Σύμφωνα με στοιχεία του Παγκοσμίου Συνδέσμου Οχημάτων Φυσικού Αερίου, κυκλοφορούν σήμερα περίπου πέντε εκατομμύρια οχήματα φυσικού αερίου. Σε πολλές από τις χώρες στις οποίες η χρήση των οχημάτων φυσικού αερίου είναι ήδη διαδεδομένη, έχουν ήδη υλοποιηθεί ή αναμένεται να υλοποιηθούν σημαντικά προγράμματα προώθησης των συγκεκριμένων οχημάτων και των απαιτούμενων υποδομών (π.χ σταθμών ανεφοδιασμού) μέσω θεσμικών και οικονομικών κινήτρων.

Η χρήση του φυσικού αερίου επιβαρύνει λιγότερο το περιβάλλον σε σύγκριση με άλλα καύσιμα. Η καύση του δεν παράγει αιθάλη, δίνει μικρότερες εκπομπές SO₂, CO και αιωρούμενων σωματιδίων, όμως δεν μειώνει ιδιαίτερα την εκπομπή οξειδίων του αζώτου (NO_x). Επίσης εκπέμπει κατά την καύση του, για την παραγωγή ίσου ποσού ενέργειας, 43 % λιγότερο CO₂ από το κάρβουνο και 30 % λιγότερο από το πετρέλαιο. Έτσι, συμβάλλει σημαντικά στη μείωση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Το φυσικό αέριο όμως περιέχει και μεθάνιο που σε περίπτωση διαρροής του ενισχύει το φαινόμενο του θερμοκηπίου, με αποτέλεσμα να αντισταθμίζονται τα οφέλη από τη μείωση του CO₂. Στα οφέλη από τη χρήση του φυσικού αερίου θα πρέπει να προστεθεί και η μείωση κατανάλωσης των συμβατικών καυσίμων κατά 4-10%, λόγω της αυξημένης ενεργειακής του απόδοσης, η τόνωση της βιομηχανικής ανάπτυξης καθώς και η τόνωση της απασχόλησης.

1.2.8 ΤΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Η διανομή του *φυσικού αερίου* ξεκίνησε στην **Ελλάδα το 1995** σε πολύ μικρή κλίμακα. Αντικατέστησε το φωταέριο του οποίου το δίκτυο χρησιμοποιήθηκε σε πρώτη φάση. Σταδιακά το *φυσικό αέριο* θα καλύψει μεγάλο μέρος της χώρας ενώ η πρώτη κάλυψη στα σημαντικότερα βιομηχανικά κέντρα της χώρας προβλεπόταν για το έτος 2000. Μετά την κατασκευή όλου του δικτύου αναμένεται ραγδαία άνοδος της κατανάλωσης *φυσικού αερίου* το οποίο προβλέπεται να καλύψει το 15-20% των ενεργειακών αναγκών της Ελλάδος.

Μετά την ολοκλήρωση του έργου η κατανάλωση του *φυσικού αερίου* θα κατανέμεται ως εξής:

- Ä Βιομηχανία (ως ενεργειακή πηγή): 45%**
- Ä Ηλεκτροπαραγωγή: 32%**
- Ä Οικιακή χρήση: 15%**
- Ä Βιομηχανία(ως πρώτη ύλη): 8%**

Ο εφοδιασμός της Ελλάδος με φυσικό αέριο γίνεται από δύο πηγές. Από έναν κύριο αγωγό μεταφοράς μέσω του οποίου περιλαμβάνεται η μεγαλύτερη ποσότητα του *φυσικού αερίου* και από έναν τερματικό σταθμό υγροποιημένου *φυσικού αερίου* όπου το *φυσικό αέριο* μεταφέρεται σε δεξαμενόπλοια. Ο κύριος αγωγός μεταφοράς *φυσικού αερίου* ξεκινάει από τον Προμαχώνα, όπου καταφθάνει από τη Ρωσία και καταλήγει στην Αθήνα. Ο τερματικός σταθμός υγροποιημένου *φυσικού αερίου* βρίσκεται στη βραχονησίδα Ρεβυθούσα από τον οποίο υποβοηθείται η τροφοδοσία του λεκανοπεδίου της Αττικής. Από τον κύριο αγωγό ξεκινάνε διακλαδώσεις από τις οποίες τροφοδοτούνται διάφορες πόλεις και βιομηχανικές περιοχές. Οι διακλαδώσεις αυτές καταλήγουν στα δίκτυα παροχής των πόλεων και τα οποία όταν ολοκληρωθούν θα περνάνε μπροστά από κάθε σπίτι.

Το *φυσικό αέριο* το οποίο παραλαμβάνεται από τη χώρα μας προέρχεται κυρίως από τη Ρωσία αλλά και από την Αλγερία. Η εκατοστιαία σύσταση αυτών των αερίων παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα:

	Χώρα Προέλευσης	
Συστατικό	Ρωσία	Αλγερία
Μεθάνιο (CH ₄)	85%	83%
Αιθάνιο (C ₂ H ₆)	7%	7,2%
Προπάνια (C ₃) και Βουτάνια (C ₄)	5%	3,3%
Πεντάνια (C ₅) και βαρύτεροι υδρογονάνθρακες	1%	0,3%
Υδρόθειο (H ₂ S)	0%	0%
Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	3%	0,2%
Άζωτο (N ₂)	5%	5,8%

Στην Ελλάδα λειτουργεί δίκτυο μεταφοράς φυσικού αερίου από την Ρωσική Ομοσπονδία. Η μεταφορά γίνεται μέσω Βουλγαρίας και ο αγωγός καταλήγει στην νήσο Ρεβυθούσα (απέναντι από την Πάχη των Μεγάρων) όπου υπάρχουν αποθηκευτικές δεξαμενές (Σχήμα 2). Εκεί υπάρχουν και εγκαταστάσεις εκφόρτωσης υγροποιημένου φυσικού αερίου, καθώς ο δεύτερος προμηθευτής της Ελλάδας είναι η Αλγερία. Το φυσικό αέριο στην Ελλάδα προορίζεται να χρησιμοποιηθεί στον οικιακό τομέα, στον εμπορικό τομέα, και στον τομέα της ηλεκτροπαραγωγής. Ο Πίνακας 1 εμφανίζει την σύσταση των δύο τύπων που εισάγονται στην Ελλάδα.

Η ΔΕΗ είναι ο μεγαλύτερος καταναλωτής της ΔΕΠΑ και χρησιμοποιεί φυσικό αέριο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Με φυσικό αέριο λειτουργεί ο σταθμός του Αγ. Γεωργίου στο Κερατσίνι από το 1997, συνολικής ισχύος 360 MW. Επίσης λειτουργούν και δύο μονάδες συνδυασμένου κύκλου στο Λαύριο (Μεγάλο και Μικρό Λαύριο, ισχύος 560 και 177 MW αντίστοιχα) και μια μονάδα συνδυασμένου κύκλου στην περιοχή της Θράκης, ισχύος 370-480 MW.

Ακόμα, το φυσικό αέριο μπορεί να βρει εφαρμογή στην **κίνηση οχημάτων**, κυρίως δημόσιας χρήσης, που επιβαρύνουν λιγότερο το περιβάλλον. Ηδη, πολλές χώρες, όπως οι ΗΠΑ, η Αργεντινή, η Ιταλία και η Γαλλία, χρησιμοποιούν αυτοκίνητα που κινούνται με φυσικό αέριο.

Στην Ελλάδα, ο ΟΑΣΑ έχει υπογράψει σύμβαση για την προμήθεια 295 αστικών λεωφορείων αντιρρυπαντικής τεχνολογίας με κινητήρα φυσικό αέριο. Εκτιμάται, ότι η κατανομή της χρήσης φυσικού αερίου μέχρι το 2010 θα είναι περίπου ως εξής: 23% στο βιομηχανικό τομέα, 27% στον εμπορικό και οικιακό, 40% για παραγωγή ηλεκτρισμού και 10% για συμπαραγωγή (ηλεκτρισμού και θερμότητας).

Κυριοι προμηθευτες ΡΩΣΙΑ,ΑΛΓΕΡΙΑ.

Η συσταση του φυσικου αεριου από το καθενα ξεχωριστα καθως και η ανωτερη και κατωτερη θερμογονος δυναμη φαινονται στο πιο κατω πινακα:

Πίνακας 1:

Πίνακας 1. Σύσταση του φυσικού αερίου στο ελληνικό σύστημα.		
	ΡΩΣΙΚΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ	ΑΛΓΕΡΙΝΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ
ΣΥΣΤΑΣΗ	% κ.ό.	% κ.ό.
Μεθάνιο (C1)	98	91,2
Αιθάνιο (C2)	0,6	6,5
Προπάνιο (C3)	0,2	1,1
Βουτάνιο (C4)	0,2	0,2
Πεντάνιο (C5) και βαρύτερα	0,1	-
Άζωτο (N ₂)	0,8	1,0
Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	0,1	-
Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη	8,600 kcal/Nm ³	9,640 kcal/Nm ³
Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη	9,200 kcal/Nm ³	10,650 kcal/Nm ³

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

Όπως αναφέραμε και πιο πάνω το φυσικό αέριο αποτελεί μίγμα αερίων υδρογονανθράκων, το οποίο εξάγεται από τις υπόγειες κοιλότητες υπό υψηλή πίεση και μεταφέρεται προς τους τόπους όπου πρόκειται να χρησιμοποιηθεί όπως είναι, χωρίς την ανάγκη περαιτέρω επεξεργασίας. Είναι άχρωμο και άοσμο. Η χαρακτηριστική του οσμή δίνεται τεχνικά ώστε να γίνεται αντιληπτό σε τυχόν διαρροές.

Το έργο του Φ.Α. είναι το μεγαλύτερο μεταπολεμικά ενεργειακό έργο της χώρας μας. Αποτελεί μια μεγάλη επένδυση η οποία οδηγεί σε μεγάλα και μακρόχρονα οφέλη πολλούς τομείς της Εθνικής Οικονομίας. Συνοπτικά η εισαγωγή του Φ.Α. στην Ελλάδα έχει τις παρακάτω επιδράσεις:

1.3.1 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Το φυσικό αέριο είναι η καθαρότερη πηγή πρωτογενούς ενέργειας, μετά τις ανανεώσιμες μορφές. Τα μεγέθη των εκπεμπόμενων ρύπων είναι σαφώς μικρότερα σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα, ενώ η βελτίωση του βαθμού απόδοσης μειώνει τη συνολική κατανάλωση καυσίμου και συνεπώς περιορίζει την ατμοσφαιρική ρύπανση.

Τα φαινόμενα ατμοσφαιρικής ρύπανσης τα οποία εμφανίζονται συχνά σε διάφορες πόλεις στην Ελλάδα και στο εξωτερικό, η ελάττωση του στρώματος του όζοντος, η διάβρωση αρχαίων μνημείων και η καταστροφή των δασών, έχουν καταστήσει κυρίαρχης σημασίας το πρόβλημα της προστασίας του περιβάλλοντος. Κύρια αιτία της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι η χρήση καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας. Η εισαγωγή του Φ.Α. στο ενεργειακό ισοζύγιο της Ελλάδας αναμένεται να μειώσει σημαντικά τις συνέπειες τόσο των ρυπών, όσο και του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα.

Το Φ.Α. θα συμβάλει ουσιαστικά στην ανακοπή της αύξησης της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με ρύπους, με δύο τρόπους: μέσω του περιορισμού της κατανάλωσης καυσίμων για το ίδιο αποτέλεσμα και μάλιστα της εξαιρετικά μειωμένης παραγωγής ρύπων κατά την κάυση του. Συγκεκριμένα το Φ.Α. δεν εκπέμπει στα καυσαέρια του οξείδια του θείου, ενώ αμελητέα είναι η εκπομπή σωματιδίων.

1.3.2 ΕΞΟΙΚΟΝΟΜΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Με την υποκατάσταση ηλεκτρικής ενέργειας από φυσικό αέριο, κυρίως στις οικιακές και εμπορικές χρήσεις, θα αποφευχθούν οι απώλειες μετατροπής του σε ηλεκτρική ενέργεια καθώς και στη μεταφορά της. Η χρησιμοποίηση φυσικού αερίου σε μονάδες συνδυασμένου κύκλου θα έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση του βαθμού απόδοσης παραγωγής ηλεκτρισμού σε 52-55% έναντι 35-40% των συμβατικών ηλεκτροπαραγωγικών σταθμών. Λόγω της «καθαρότητας» των προϊόντων καύσης του φυσικού αερίου, αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί απ' ευθείας σε ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές χωρίς την παρεμβολή εναλλακτικών που έχουν ως συνέπεια ενεργειακές απώλειες.

Το Φ.Α. θα προσφέρει ουσιαστικές ευκαιρίες για εξοικονόμηση ενέργειας λόγω των παρακάτω εφαρμογών του:

⊗ Δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με βαθμό απόδοσης 53% σε μονάδες συνδυασμένου κύκλου που χρησιμοποιούν αεροστρόβιλο, έναντι 35-40% που είναι ο βαθμός απόδοσης σε συμβατικούς σταθμούς που χρησιμοποιούν άλλα καύσιμα (άνθρακας, μαζούτ, κ.α.). είναι επίσης αξιοσημείωτο, ότι μονάδες ηλεκτροπαραγωγής με Φ.Α. απαιτούν τα μισά κεφάλαια από τις αντίστοιχες μονάδες με άνθρακα και επειδή είναι καθαρές μονάδες μπορούν να τοποθετηθούν κοντά σε αστικά κέντρα, μειώνοντας τις απώλειες μεταφοράς ηλεκτρισμού και αυξάνοντας την ευστάθεια του συστήματος.

⊗ Δυνατότητα συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας. Με τις μονάδες αυτές είναι δυνατόν ο συνολικός ενεργειακός βαθμός αποδόσεως στο σημείο κατανάλωσης να ανέλθει στο 85% και ανω, ενώ η παραγωγή ηλεκτρισμού σε κεντρικές μονάδες και θερμότητας σε αποκεντρωμένους λέβητες δίνει συνολικό ενεργειακό βαθμό από 55%.

⊗ Εφαρμογές καύσης με υψηλό βαθμό απόδοσης στη βιομηχανία. Επειδή το Φ.Α. παράγει «καθαρά καυσαέρια», μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές απεθείας θέρμανσης, όπως ξήανση, θερμική κατεργασία, παραγωγή κεραμικών και γυαλιού, χωρίς την παρεμβολή θερμαντικού μέσου (π.χ. ατμού), με αποτέλεσμα τον αυξημένο βαθμό αποδόσεως. Σε κάθε περίπτωση το Φ.Α. αποδίδει καλύτερα ως καύσιμο λόγω της καλύτερης καύσης των μειωμένων επικαθήσεων στις ζπιφάνειες εναλλαγής θερμότητας.

⊗ Υποκατάσταση ηλεκτρισμού για θερμικές χρήσεις (μαγείρεμα, παραγωγή ζεστού νερού κ.λ.π.) στα νοικοκυριά ή εμπορικές επιχειρήσεις. Με τον τρόπο αυτό, ο βαθμός εκμετάλλευσης πρωτογενούς ενέργειας θα ανέλθει από 35% σε 70% περίπου για το ίδιο αποτέλεσμα. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι το Φ.Α. υπερτερεί κατά πολύ από το υγραέριο, (LPG), σε θέματα χειρισμού και ασφαλείας, δεδομένου ότι είναι ελαφρύτερο του αέρος και διαχέεται σε περίπτωση διαρροής. Επιπλέον το Φ.Α. δεμν απαιτεί δεξαμενές αποθήκευσης από τους καταναλωτές.

1.3.3 ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΕΞΑΡΤΗΣΗΣ ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

Η χρήση του *φυσικού αερίου* θα έχει σημαντικές θετικές επιδράσεις στη δομή του ενεργειακού ισοζυγίου της χώρας, μια και θα μειωθεί η εξάρτηση μας από το πετρέλαιο.

Σήμερα το πετρέλαιο καλύπτει το 60% των αναγκών πρωτογενούς ενέργειας της χώρας. Το Φ.Α. θα αντικαταστήσει κατά ένα μέρος προϊόντα πετρελαίου σε εφαρμογές καύσεως.

1.3.4 ΠΡΟΩΘΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

Η χρησιμοποίηση του καθαρού φυσικού αερίου θα καταστήσει πολλές βιομηχανικές επενδύσεις αποδεκτές από τον τοπικό πληθυσμό, υποβοηθώντας έτσι τη βιομηχανική ανάπτυξη χωρίς επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Επιπλέον, η εισαγωγή τεχνολογιών αυξημένης ενεργειακής απόδοσης αλλά και αυτή καθαυτή η τιμή του Φ.Α., θα βελτιώσει το κόστος παραγωγής.

Επίσης με το Φ.Α. καθίσταται δυνατή η λειτουργία των μονάδων παραγωγής αμμωνίας. Η αμμωνία είναι η βασική πρώτη ύλη παραγωγής λιπασμάτων, ενός κλάδου ιδιαίτερα σημαντικού για την Ελληνική οικονομία. Τέλος, το Φ.Α. θα δώσει την ευκαιρία για ανακαίνιση και εκσυγχρονισμό του ενεργειακού εξοπλισμού των βιομηχανιών.

1.3.5 ΤΟΝΩΣΗ ΤΗΣ ΑΠΑΣΧΟΛΗΣΗΣ

Η διεύρυνση της χρήσης του *φυσικού αερίου* στον οικιακό, εμπορικό και βιομηχανικό τομέα συμβάλλει αποτελεσματικά στην αντιμετώπιση της ανεργίας με τη δημιουργία νέων θέσεων και ειδικοτήτων στην αγορά εργασίας. Οφέλη από τη χρήση του *φυσικού αερίου* στον οικιακό και εμπορικό τομέα:

- Είναι η πιο οικονομική ενέργεια.
- Οδηγεί σε γρήγορη απόσβεση της επένδυσης.
- Η μέτρηση γίνεται με ακρίβεια.
- Ο λογαριασμός πληρώνεται μετά την κατανάλωση του.
- Δεν απαιτείται αποθηκευτικός χώρος *Φυσικό Αέριο* στο σπίτι.

Περισσότερο από πενήντα εκατομμύρια νοικοκυριά στην Ευρώπη και πάνω από τα μισά νοικοκυριά της Αμερικής απολαμβάνουν καθημερινά τις ευκολίες, την αυτονομία, την ασφάλεια και την οικονομία που τους προσφέρει η μόνιμη και σταθερή παροχή του *Φυσικού Αερίου*:

- Στη θέρμανση, χωρίς εξαρτήσεις και με σταθερή παροχή κάτω από τον απόλυτο έλεγχο σας.
- Στο μαγείρεμα, χωρίς χρόνους αναμονής και με άμεση ρύθμιση της θερμοκρασίας.
- Στο ζεστό νερό, τη στιγμή που το θέλετε, όπου και όταν το θέλετε
- Και σε πολλές άλλες λειτουργίες του νοικοκυριού.

Βασικά πλεονεκτήματα του *Φυσικού Αερίου* στον οικιακό τομέα:

- Αυτονομία, αμεσότητα και ταχύτητα.
- Σταθερή και μόνιμη παροχή, χωρίς εξαρτήσεις
- Ασφάλεια στη χρήση, χωρίς οσμές, θορύβους και ρύπους.
- Εύκολη και απλή εγκατάσταση εξοπλισμού με καθαρότητα και οικονομία χώρων.
- Μεγαλύτερη διάρκεια ζωής των συσκευών και του εξοπλισμού, με υψηλότερη απόδοση και μικρότερο κόστος συντήρησης, χωρίς πρόσθετες δαπάνες για την ομαλή λειτουργία του.
- Οικονομία αφού χρεώνεται όσο ακριβώς χρησιμοποιείται. Δεν προπληρώνεται όπως το πετρέλαιο.
- Είναι οικονομικότερο από το πετρέλαιο και είναι αρκετά φθηνότερο από τον ηλεκτρισμό.

Φυσικό αέριο σε επιχειρήσεις του τριτογενούς τομέα ξενοδοχεία και νοσοκομεία, εκπαιδευτικά ιδρύματα, αθλητικά και πολιτιστικά κέντρα, μεγάλα κτίρια γραφείων, χώροι αναψυχής, εμπορικά κέντρα και καταστήματα, μπορούν τώρα να χρησιμοποιήσουν το *φυσικό αέριο* για θέρμανση των χώρων, παραγωγή ζεστού νερού, μαγείρεμα καθώς και άλλες εξειδικευμένες εργασίες, εκμεταλλευόμενα τα ασύγκριτα πλεονεκτήματα του και επιτυγχάνοντας μεγάλες οικονομίες κλίμακας και απόλυτη λειτουργικότητα.

Ακόμα και μια σειρά επαγγελματιών θα βρουν στο *φυσικό αέριο* τη συμφέρουσα λύση στις καθημερινές ανάγκες των επιχειρήσεων τους. Αρτοποιεία, εστιατόρια, εργαστήρια ζαχαροπλαστικής, πλυντήρια και στεγνωτήρια, συνεργεία αυτοκινήτων με φούρνους βαφής περιλαμβάνονται στο μακρύ κατάλογο των καταναλωτών του *φυσικού αερίου* στον τριτογενή τομέα:

- Συνεχής παροχή και έλλειψη απασχόλησης με παραγγελίες και παραλαβές καυσίμων.
- Δυνατότητα εκμετάλλευσης σημερινών αποθηκευτικών χώρων-δεξαμενών.
- Αισθητική αρτιότητα, αυξημένη καθαριότητα χώρων και συσκευών.
- Μειωμένη συντήρηση, ορθολογική χρήση ενέργειας, μείωση λειτουργικών δαπανών, οικονομία.
- Επιμήκυνση της διάρκειας ζωής του εξοπλισμού, υψηλότερη απόδοση.

1.3.6 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Η επεξεργασία του *φυσικού αερίου* συγκαταλέγεται στις θερμοχημικές μεθόδους. Το χαμηλό κόστος επεξεργασίας του και η αφθονία του είναι κυρίως οι λόγοι για τους οποίους αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη αυτή τη στιγμή για την παραγωγή υδρογόνου. Το *φυσικό αέριο* χρησιμοποιείται για το 45% της

συνολικής παραγωγής του υδρογόνου. Το υπόλοιπο ποσοστό μοιράζεται άνισα. 30% έχουμε από επεξεργασία πετρελαίου, 15% από κάρβουνο και το υπόλοιπο 5% από ηλεκτρόλυση.

Το κύριο μέρος της διαδικασίας αποτελείται από την επεξεργασία και μετατροπή του αερίου μεθανίου του φυσικού αερίου (αναμόρφωση αμού μεθανίου). Στα προϊόντα αυτής συγκαταλέγεται και διοξείδιο του άνθρακα το οποίο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Για την αποφυγή αυτού του γεγονότος γίνεται έρευνα πάνω στη βελτίωση της διαδικασίας ώστε το CO₂ αυτό να απορροφάται κατά τη διαδικασία μετατροπής, κάτι το οποίο με τη σειρά του θα οδηγήσει σε παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας υδρογόνου, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και σε μειωμένο κόστος κατά ένα ποσοστό 25%-30%.

1.3.7 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΟ ΚΑΙ ΑΠΟΔΟΤΙΚΟ

ΤΟ ΦΥΣΙΚΟ αέριο είναι οικονομικότερο και πιο αποδοτικό σε σύγκριση με άλλα καύσιμα. Είναι 10% φθηνότερο από άλλα καύσιμα διότι με την «καθαρή» χρήση του προσφέρει εξοικονόμηση ενέργειας και οικονομία στη θερμαντική ύλη. Είναι γνωστό ότι καθημερινά οι καταναλωτές χρεώνονται για ηλεκτρική ενέργεια που δεν καταναλώνουν, όταν ζεσταίνουν τον θερμοσίφωνα αλλά χρησιμοποιούν ελάχιστο νερό, ή περιμένουν να ζεσταθούν ο φούρνος και οι εστίες της κουζίνας για να μπορέσουν να μαγειρέψουν, ενώ ο μετρητής αρχίζει να «γράφει» από την πρώτη στιγμή. Με το φυσικό αέριο η θερμοκρασία ρυθμίζεται για να χρησιμοποιηθεί άμεσα, χωρίς σπατάλες. Επίσης η θέρμανση δεν απαιτεί προπληρωμή του καυσίμου. Ο καταναλωτής πληρώνει ό,τι ακριβώς καταναλώνει, μετά την κατανάλωση, όπως ακριβώς γίνεται με τους λογαριασμούς της ΔΕΗ, της ΕΥΔΑΠ κλπ., αποφεύγοντας τις έκτακτες δαπάνες για την αγορά πετρελαίου.

Επιπλέον ο καταναλωτής αποφεύγει τις ώρες αναμονής ώσπου να ζεσταθεί ο θερμοσίφοντας, εξοικονομώντας χρόνο. Με το φυσικό αέριο κάθε στιγμή της ημέρας και της νύχτας υπάρχει ζεστό νερό. Το ίδιο συμβαίνει και σε όλες τις άλλες οικιακές χρήσεις (φούρνος, εστίες της κουζίνας), αφού το μαγείρεμα με το φυσικό αέριο γίνεται γρήγορα και η θερμοκρασία είναι απολύτως ελεγχόμενη.

Η συγκεκριμένη μορφή ενέργειας καταργεί τις αντιοικονομικές και «βρώμικες» δεξαμενές πετρελαίου, ενώ οι καυστήρες αντικαθίστανται από καινούργιους νέας τεχνολογίας και έτσι εξοικονομείται ακόμη ένας χώρος προς εκμετάλλευση, καθαρός, χωρίς οσμές και θορύβους. Σε ό,τι αφορά δε τη συντήρηση, από τη στιγμή εγκατάστασής της η μονάδα «φροντίζει» μόνη της για τη σωστή λειτουργία της. Δεν απαιτεί σχεδόν καθόλου έξοδα συντήρησης των εγκαταστάσεων, απλώς έναν περιοδικό έλεγχο καλής λειτουργίας. Η καθαρότητα του φυσικού αερίου εξασφαλίζει στις οικιακές συσκευές μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, υψηλότερη απόδοση και μικρότερο κόστος συντήρησης.

1.3.8 ΠΟΙΟΙ ΘΑ ΕΙΝΑΙ ΟΙ ΠΕΛΑΤΕΣ ΣΕ ΕΜΠΟΡΙΟ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

Το φυσικό αέριο δεν προορίζεται μόνο για οικιακή χρήση. Η βιομηχανία θεωρείται ο σημαντικότερος πελάτης για αυτή την κατηγορία καυσίμου, διότι αυτό χρησιμοποιείται στις βιομηχανικές εφαρμογές ως πηγή ενέργειας αλλά και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών προϊόντων. Μία από τις κυριότερες «συνεργασίες» του φυσικού αερίου είναι με τη ΔΕΗ, για την παραγωγή ηλεκτρισμού.

Παράλληλα προσφέρει εναλλακτικές λύσεις και στον εμπορικό τομέα. Ξενοδοχεία, νοσοκομεία, εστιατόρια, αρτοποιεία, πλυντήρια - καθαριστήρια, εργαστήρια, αθλητικά κέντρα αλλά και θερμοκήπια περιλαμβάνονται στον μακρύ κατάλογο των καταναλωτών του νέου καυσίμου. Ήδη με το υπάρχον δίκτυο εξυπηρετούνται μεγάλα νοσοκομεία (Ευαγγελισμός, Ιπποκράτειο, Ερυθρός Σταυρός, 401 Στρατιωτικό Νοσοκομείο κλπ.), μεγάλα ξενοδοχεία (Hilton, Caravel, Intercontinental, Ledra Marriot κλπ.) και βιομηχανίες, κυρίως στο Θριάσιο Πεδίο, όπως η Αθηναϊκή Ζυθοποιία, η Softex, η Ελληνική Βιομηχανία Γάλακτος κ.ά.

Η Ελλάδα περιμένει πολλά από το φυσικό αέριο. Περιμένει λύσεις στο ενεργειακό πρόβλημα, περιμένει λύσεις στην οικονομία, περιμένει τη δημιουργία θέσεων εργασίας. Το φυσικό αέριο απαντά με μια σύγχρονη, ασφαλή, οικονομική και οικολογική λύση. Μας εξασφαλίζει για πάρα πολλά χρόνια με άφθονα αποθέματα στη φύση. Προσφέρει μείωση της εξάρτησής μας από το πετρέλαιο και θα συμβάλει στη δημιουργία νέων θέσεων εργασίας για την εισαγωγή και διανομή του αλλά και για την ανάπτυξη νέων επιχειρήσεων με δραστηριότητες σε αυτόν τον τομέα.



Αγωγοί φυσικού αερίου στη βόρεια Σιβηρία. Ο ενεργειακός πλούτος του υπεδάφους της απέραντης αυτής περιοχής είναι ανεξάντλητος

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ



2.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Χωρίς αμφιβολία το μεγαλύτερο ποσοστό στη μόλυνση του περιβάλλοντος κατέχει η καύση ορυκτών καυσίμων, ενώ παράλληλα το μεγαλύτερο ποσό ενέργειας περιέχεται από αυτές τις πηγές, που σε μερικές δεκαετίες θα έχουν εξαντληθεί. Επομένως ήταν επιτακτική ανάγκη η αντικατάστασή τους με κάποια πηγή που δεν θα μολύνει το περιβάλλον και αφετέρου θα μπορεί να παράγει αρκετή ποσότητα ενέργειας. Η λύση βρέθηκε στο *υδρογόνο*, το οποίο θεωρείται ως το ιδανικό καύσιμο, διότι έχει υψηλή θερμαντική αξία, το προϊόν της καύσης του είναι καθαρό νερό, και μπορεί να μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις με μηδενικές απώλειες. Η παραγωγή του υδρογόνου σήμερα γίνεται κυρίως από το *φυσικό αέριο* με την επίδραση υδρατμών, αλλά η πιο φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος είναι η παραγωγή του από **ηλεκτρόλυση του νερού**. Αλλά το σημαντικότερο πλεονέκτημα του υδρογόνου είναι ότι μπορεί να τροφοδοτήσει τις κυψέλες καυσίμου.

Η πρώτη εμφάνιση κυψελών καυσίμων ήταν το **1839** από τον **Sir William Grove**, ένα Ουαλλέζο δικαστή και επιστήμονα. Αλλά η πρώτη της εφαρμογή ήταν, όταν η κυβέρνηση των Η.Π.Α. αποφάσισε να επιλέξει στο διαστημικό πρόγραμμα της τις κυψέλες καυσίμων τη δεκαετία του '60. Τα διαστημόπλοια Gemini και Apollo κατά την αποστολή τους στο διάστημα εφοδιάστηκαν με ενέργεια και παρέχουν ακόμα και τώρα ηλεκτρική ενέργεια και νερό για το διαστημικό λεωφορείο. Επίσης μεγάλο **πλεονέκτημα** των κυψελών καυσίμων είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν από πολλά καύσιμα και από πηγές ανανεώσιμης ενέργειας. Εκτός από το υδρογόνο που βρίσκεται σε μεγάλη αφθονία πάνω στη γη μπορεί να χρησιμοποιηθούν καύσιμα που περιέχουν υδρογόνο όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη και το φυσικό αέριο. Κατά τη χρησιμοποίηση καυσίμων εκτός από το καθαρό υδρογόνο απαιτείται ένας μετασχηματιστής ή επεξεργαστής καυσίμων. Η συγκεκριμένη συσκευή έχει σαν σκοπό

να παράγει υδρογόνο από καύσιμα όπως η βενζίνη , η μεθανόλη , η αιθανόλη ή η νάφθα.

Υπάρχουν τρία είδη μετασχηματιστών για τις κυψέλες καυσίμων :

οι μετασχηματιστές ατμού
της μερικής οξειδωσης
και του αυτοθερμικού μετασχηματιστή.

Οι μετασχηματιστές ατμού συνδυάζουν τα καύσιμα με τον ατμό και τη θερμότητα για να παράγουν υδρογόνο. Οι μετασχηματιστές της μερικής οξειδωσης συνδυάζουν χημικά τα καύσιμα με το οξυγόνο για να παράγουν μονοξείδιο υδρογόνου και άνθρακα. Οι αυτοθερμικοί μετασχηματιστές συνδυάζουν χημικά τα καύσιμα και με τον ατμό και με το οξυγόνο έτσι ώστε η αντίδραση να είναι σε θερμική ισορροπία. Οι κυψέλες καυσίμων που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο έχουν μηδενικές εκπομπές καυσαερίων και είναι αποδοτικότερες από τα αυτοκίνητα που βασίζονται σε μπαταρίες. Ενώ ταυτόχρονα παράγουν λιγότερα σε όλο το σύστημα παραγωγής αέρια του θερμοκηπίου.

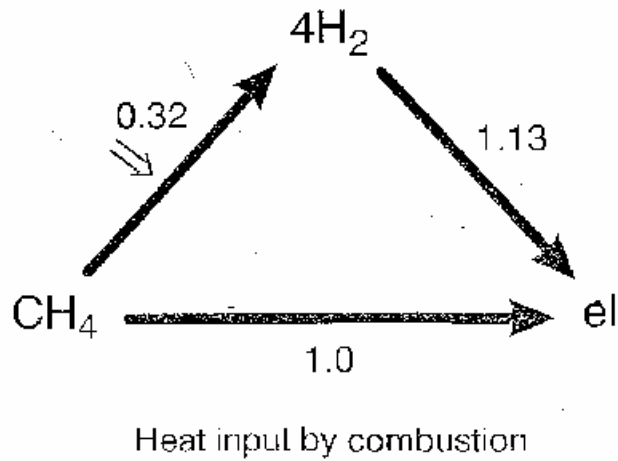
Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούνται από δυο ηλεκτρόδια:

την άνοδο
και την κάθοδο, τα οποία διαχωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη.

Ο ηλεκτρολύτης είναι από πολυμερές ή άλλο υλικό, το οποίο επιτρέπει την διέλευση ιόντων, αλλά όχι τη διέλευση των ηλεκτρονίων. Ένα καύσιμο που περιέχει υδρογόνο (π.χ. φυσικό αέριο) εισάγεται από την πλευρά της ανόδου, όπου τα ηλεκτρόνια του υδρογόνου ελευθερώνονται και κινούνται σε ένα εξωτερικό κύκλωμα δίδοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη και φτάνουν στην κάθοδο, όπου ενώνονται με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και το οξυγόνο, παράγοντας νερό. Για να επιταχυνθεί η διαδικασία του ιονισμού του υδρογόνου χρησιμοποιείται ένας καταλύτης υψηλής αγωγιμότητας στα ηλεκτρόδια (π.χ. πλατίνα). Όταν το καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι καθαρό υδρογόνο, τα μόνα παράγωγα της διεργασίας αυτής είναι ηλεκτρικό ρεύμα, καθαρό νερό και θερμότητα.

.....

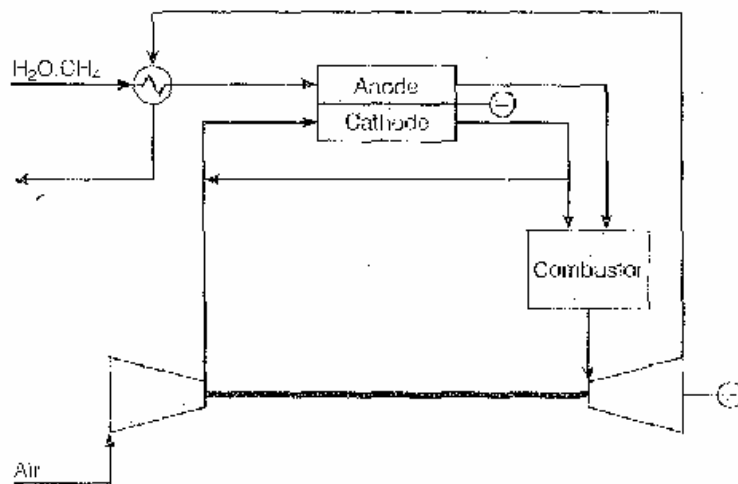
Με τις κυψέλες καυσίμων, είναι δυνατό να μετατραπεί η ελεύθερη ενέργεια του μεθανίου ή το υδρογόνο και άλλα καύσιμα, άμεσα στην ηλεκτρική ενέργεια όπως εκφράζεται από την εξίσωση Nernst ($E^0 = nF\Delta G^0$). Σημαίνει ότι η ηλεκτρική αποδοτικότητα μιας κυψέλης καυσίμου εκφράζεται απλά από το $\Delta G^0 / \Delta H^0$ για την αντίδραση καύση. Ως εκ τούτου, η καύση μεθανίου, η ιδανική αποδοτικότητα είναι κοντά στον ανεξάρτητο 100% της θερμοκρασίας. Η ιδανική αποδοτικότητα για τα καύσιμα υδρογόνου είναι λιγότερο από 100% και μειώνεται με τη θερμοκρασία λόγω μιας αρνητικής ανατροπής. Αυτό επεξηγείται στο σχέδιο 4 που παρουσιάζει ενεργειακές αλλαγές που πηγαίνουν από το μεθάνιο στην ηλεκτρική ενέργεια άμεσα ή μέσω του υδρογόνου. Το στοιχείο απεικονίζει ένα σύστημα σε 25°C. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες, η διαφορά μεταξύ της ιδανικής αποδοτικότητας για την άμεση και έμμεση διαδρομή αυξάνεται. Σε 650°C, η ιδανική αποδοτικότητα για την άμεση μετατροπή μεθανίου παραμένει κοντά σε 100% ενώ για το υδρογόνο, είναι περίπου 80%.

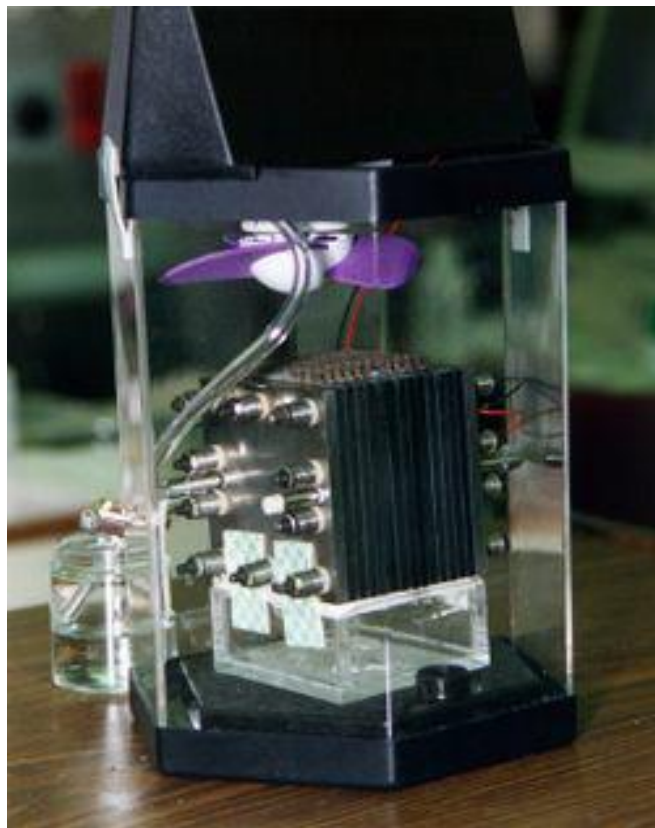


Εικόνα 4. Μετατροπή του μεθανίου σε ηλεκτρική ενέργεια.

Είναι σημαντικό ότι η μετατροπή του μεθανίου στο υδρογόνο συνδέεται με την ηλεκτροχημική αντίδραση του υδρογόνου και οι δύο αντιδράσεις πραγματοποιούνται στις ίδιες θερμοκρασίες όπως οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC).

Το αέριο εξάτμισης από τις κυψέλες SOFC παρέχει ένα υδρογόνο που περιέχει το λίγο μίγμα αερίου καυσίμων για την αίθουσα καύσης του στροβίλου αερίου που επιτρέπει έναν αποδοτικότερο έλεγχο της μέγιστης θερμοκρασίας που είναι επιτεύξιμος με την προσθήκη του αέρα πλεονάσματος. Κατ' αυτό τον τρόπο, οι θερμοδυναμικοί περιορισμοί που περιγράφονται ανωτέρω για τη χημική ανάκτηση παρακάμπτονται. Τέτοια σχέδια θεωρούνται ότι έχουν τις ηλεκτρικές αποδόσεις κοντά σε 70%. Η κυψέλη καυσίμου είναι σε θέση να επιτύχει την υψηλότερη μετατροπή μεθανίου από το σχέδιο για τη χημική ανάκτηση που παρουσιάζεται στο σχέδιο 3.





Κυψέλη Καυσίμου. Ο πραγματικός αριθμός κυψελών καυσίμων είναι η βαλμένη σε στρώσεις κυβική δομή στο κέντρο της εικόνας.

2.1.2 ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

Το επιθυμητό καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο, που μπορεί όμως να παραχθεί και από κάποιο άλλο καύσιμο, φορέα υδρογόνου, μετά από κατάλληλη επεξεργασία. Τέτοιοι φορείς είναι η αμμωνία, το φυσικό αέριο, παράγωγα του πετρελαίου, το υγρό προπάνιο και η βιομάζα. Καθαρό υδρογόνο μπορεί επίσης να παραχθεί με την ηλεκτρόλυση νερού, η οποία όταν επιτυγχάνεται με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως ηλιακή, αιολική και γεωθερμία. Αυτή τη στιγμή το καταλληλότερο καύσιμο για τις κυψέλες καυσίμου είναι το φυσικό αέριο το οποίο αναλύσαμε στην αρχή της εργασίας μας.

Το υδρογόνο ήταν το πρώτο στοιχείο που σχηματίστηκε μετά το Big Bang και είναι ακόμα το πιο κοινό στοιχείο στο σύμπαν. Το υδρογόνο είναι ένα άχρωμο και άοσμο αέριο το οποίο υπάρχει άφθονο. Σαν καύσιμο μπορεί να ανακτηθεί από το φυσικό αέριο, το μεθάνιο ή το πετρέλαιο. Μπορεί να χαρακτηριστεί σαν το απόλυτο καύσιμο, δεν έχει καθόλου αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Είναι το πιο απλό και ελαφρύτερο στοιχείο στο σύμπαν.

Είναι άχρωμο, άοσμο, άγευστο και μη τοξικό.

Μια άλλη μέθοδος για να παραχθεί *υδρογόνο* είναι με τα βακτηρίδια και τα άλγη. Τα κυανοβακτήρια, που είναι άφθονοι στη Γη, μονοκύτταροι οργανισμοί, παράγουν *υδρογόνο* μέσω της κανονικής μεταβολικής λειτουργίας τους. Τα κυανοβακτήρια μπορούν να αναπτυχθούν στον αέρα ή το νερό, και περιέχουν τα ένζυμα που απορροφούν το φως του ήλιου για την ενέργεια και τη διάσπαση των μορίων του νερού, παράγοντας κατά συνέπεια το *υδρογόνο*. Δεδομένου ότι το κυανοβακτήριο παίρνει το νερό και το αποσυνθέτουν σε *υδρογόνο*, τα απόβλητα τους που είναι περισσότερο νερό, γίνεται τροφή για τον επόμενο μεταβολισμό.



2.1.3 ΑΠΟ ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΕΤΑΙ

Το *υδρογόνο* που παράγεται με τη βοήθεια ανανεώσιμων ενεργειακών πηγών παρέχει μια καθαρή και άφθονη πηγή ενέργειας, ικανή για τις περισσότερες από τις μελλοντικές υψηλές ανάγκες ενέργειας. Όταν το *υδρογόνο* χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας σε μια κυψέλη καυσίμων, η μόνη εκπομπή που δημιουργείται είναι το νερό, το οποίο μπορεί έπειτα να ηλεκτρολυθεί για να κάνει περισσότερο *υδρογόνο*. Αυτός ο συνεχής κύκλος ενεργειακής παραγωγής έχει τη δυνατότητα να αντικαταστήσει τις παραδοσιακές πηγές ενέργειας με κάθε ικανότητα, έτσι δεν θα έχουμε άλλες νεκρές μπαταρίες που προκαλούν μόλυνση του περιβάλλοντος ή μηχανές που καίνε βενζίνη

ή πετρέλαιο. Το μόνο μειονέκτημα είναι ότι το *υδρογόνο* είναι ακόμα ακριβότερο από τις άλλες πηγές ενέργειας όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Οι ερευνητές βοηθούν να αναπτυχθούν εκείνες οι τεχνολογίες για να παραγάγουν το *υδρογόνο* σε μαζικές ποσότητες και με φθηνότερες τιμές, προκειμένου να ανταγωνιστούν με τις παραδοσιακές πηγές της ενέργειας.

Υπάρχουν τρεις βασικοί μέθοδοι που οι επιστήμονες ερευνούν για τη φθηνή παραγωγή *υδρογόνου*. Και οι τρεις ξεχωρίζουν το *υδρογόνο* από ένα «αέρι της πετροχημικής βιομηχανίας», όπως τα ορυκτά καύσιμα ή το νερό αλλά με πολύ διαφορετικά μέσα.

2.1.4 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ-ΟΡΙΣΜΟΣ

Τι είναι η κυψέλη καυσίμου;

Η κυψέλη καυσίμου είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή που καταναλώνει υδρογόνο και οξυγόνο και παράγει:

- ηλεκτρική ενέργεια
- θερμότητα
- νερό



Συστήματα κυψελών καυσίμου μικρής ισχύος

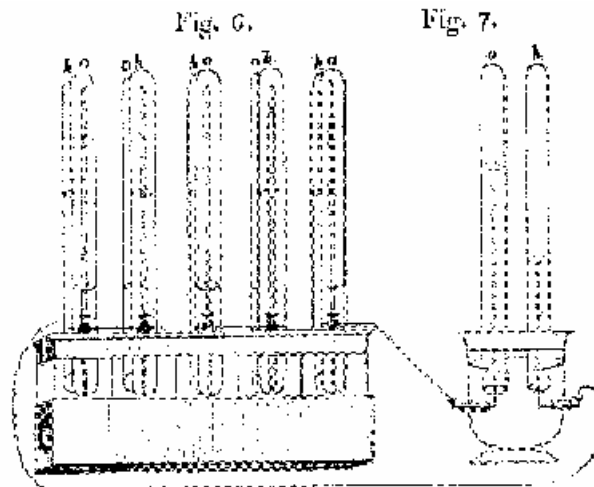
Ένας γενικός και απλός καθορισμός μιας κυψέλης καυσίμων είναι: **‘μια συσκευή ικανή να μετατρέπει τη χημική ενέργεια μιας κυψέλης σε ηλεκτρική ενέργεια’**. Για τη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια, η κυψέλη οξειδώνεται με έναν ηλεκτροχημικό τρόπο. Επομένως, μια κυψέλη καυσίμου μερικές φορές καλείται **ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας**. Οι τύποι καυσίμων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι, παραδείγματος χάριν, μεθανόλη, αιθανόλη, υδρογόνο, βιοαέριο ή αεριώδη απολιθωμένα καύσιμα όπως το φυσικό αέριο (μεθάνιο ως κύριο συστατικό). Τα στερεά ή υγρά απολιθωμένα καύσιμα πρέπει να εξαερωθούν πρώτα, όπως την αεριοποίηση άνθρακα, προτού να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν σε κυψέλες καυσίμων.

Σε απλούστερη μορφή μια κυψέλη καυσίμων αποτελείται από έναν ηλεκτρολύτη στον οποίο δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος) είναι συνδεδεμένα. Ο ηλεκτρολύτης χωρίζει το αέριο καυσίμων στην πλευρά ανόδων από το αέριο οξειδωτικών στην πλευρά καθόδων.

2.1.5 Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Όπως προαναφέραμε η πρώτη κυψέλη καυσίμων φτιάχτηκε το **1839** από τον **Sir William Grove**, έναν Ουαλλέζο δικαστή και πειραματικό επιστήμονα. Όμως σοβαρό ενδιαφέρον για την κυψέλη καυσίμων ως πρακτική γεννήτρια, δεν άρχισε παρά μόνο τη δεκαετία του '60, όταν το διαστημικό πρόγραμμα των ΗΠΑ επέλεξε τις κυψέλες καυσίμων κι όχι την επικίνδυνη πυρηνική ενέργεια και την ακριβότερη ηλιακή ενέργεια. Οι κυψέλες καυσίμων εφοδίασαν ενέργεια το διαστημικό σκάφος Gemini και Apollo, και παρέχουν ακόμα ηλεκτρική ενέργεια και νερό για το Διαστημικό Λεωφορείο.

Η ιστορία των κυττάρων καυσίμων μας πάει πίσω στο 1839 όταν ο κύριος William Grove πρώτος περιέγραψε μια κυψέλη καυσίμου σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας έναν υγρό ηλεκτρολύτη. Το 1899, ο Nernst ανακάλυψε το στερεό ηλεκτρολύτη οξειδίων. Ήταν ο Schottky που πρότεινε το 1935 τη χρήση του οξυγόνου στις κυψέλες στερεού οξειδίου. Δύο έτη αργότερα η πρώτη ενασχόληση με τις SOFC έγινε από τους Baur και Preis.



2.1.6 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΙΣ ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ



Οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου χαρακτηρίζονται από τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν και είναι:

- PAFC – Φωσφορικό οξύ
- MCFC – Τηγμένα ανθρακικά άλατα
- SOFC – Σταθεροποιημένα οξειδία
- PEMFC – Μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων
- AFC – Αλκάλια

Τύποι Κυψελών Καυσίμου					
Ηλεκτρολύτης	Μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC)	Αλκάλια (AFC)	Φωσφορικό Οξύ (PAFC)	Τηγμένα ανθρακικά άλατα (MCFC)	Σταθεροποιημένα οξειδία (SOFC)
Θερμοκρασία Λειτουργίας	80 °C	60-150 °C	Περίπου 200 °C	650 °C	800-1000 °C
Ηλεκτρικός φορέας	Ιόν υδρογόνου	Ιόν υδρογόνου	Ιόν υδρογόνου	Ανθρακικό ιόν	Ιόν οξυγόνου
Καταλύτης	Πλατίνα	Πλατίνα	Πλατίνα	Νικέλιο	Τιτανικό Ασβέστιο
Απόδοση (%)	40-50	70	40-60	>60	>60
Κυριότερες εφαρμογές	Μεταφοράς ηλεκτροπαραγωγή, φορητές ηλεκτρονικές συσκευές	Διάστημα	Ηλεκτροπαραγωγή και συμπαραγωγή σε κτηριακές εγκαταστάσεις	Κεντρικές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, συμπαραγωγής	Κεντρικές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, συμπαραγωγής

Οι κυριότερες εφαρμογές των κυψελών καυσίμων είναι κυρίως για συμπαραγωγή ενέργειας σε μεγάλα κτίρια, νοσοκομεία και σπίτια. Σε εφαρμογές μικρής ισχύος όπως φώτα απομακρυσμένων περιοχών, ταμπέλες δρόμων, σταθμοί επικοινωνιών και μετεωρολογικοί σταθμοί. Επιπλέον σημαντική είναι η προσφορά τους σε διαστημόπλοια, υποβρύχια, τραίνα και λεωφορεία. Τέλος χρησιμοποιούνται σε διάφορες φορητές συσκευές ισχύος: φορητά τηλέφωνα, laptop, κάμερες και φορητές συσκευές ήχου.

Αναμφισβήτητα εκτός του μεγάλου εύρους εφαρμογών που έχουν, πλεονεκτούν και σε πολλά άλλα, όπως έχουν ελάχιστες εκπομπές ρύπων και είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Οι κυψέλες δεν έχουν κινητά μέρη ενώ η λειτουργία τους είναι ήσυχη και χωρίς ιδιαίτερη συντήρηση.

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι είναι θέμα χρόνου που κάποια μέρα θα αποκτήσουμε ένα αυτοκίνητο που θα κινείται με κυψελίδες καυσίμου το οποίο θα μεταφέρει υδρογόνο για καύσιμο, ενώ ταυτόχρονα θα είναι φιλικό στο περιβάλλον και στον άνθρωπο. Όλα αυτά θα βοηθήσουν στο να μειωθούν τα αέρια του φαινομένου του θερμοκηπίου και να γίνει μια πιο ορθολογική χρήση των ορυκτών καυσίμων που είναι έτοιμα να εξαντληθούν. Αρκεί βέβαια η έρευνα πάνω σε αυτά τα θέματα να συνεχίσει καθώς βέβαια και η χρηματοδότηση των προγραμμάτων αυτών, αν θέλουμε όλα τα παραπάνω να γίνουν πραγματικότητα.

Το επιθυμητό καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο, που μπορεί όμως να παραχθεί και από κάποιο άλλο καύσιμο, φορέα υδρογόνου, μετά από κατάλληλη επεξεργασία. Τέτοιοι φορείς είναι η αμμωνία, το φυσικό αέριο, παράγωγα του πετρελαίου, το υγρό προπάνιο και η βιομάζα. Καθαρό υδρογόνο μπορεί επίσης να παραχθεί με την ηλεκτρόλυση νερού, η οποία όταν επιτυγχάνεται με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως ηλιακή, αιολική και γεωθερμία. Αυτή τη στιγμή το καταλληλότερο καύσιμο για τις κυψέλες καυσίμου είναι το φυσικό αέριο το οποίο αναλύσαμε στην αρχή της εργασίας μας.

Υπάρχει ποικιλία εφαρμογών στις κυψέλες καυσίμων λόγω του ευρέος φάσματος των τύπων και των μεγεθών συστημάτων (1 W άνω των 200kW). Γενικά, τα κύτταρα καυσίμων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μια από τις ακόλουθες τέσσερις εφαρμογές:

Μεταφορά

Φορητή δύναμη

Στάσιμη δύναμη

Στρατιωτικές και διαστημικές εφαρμογές

Εφαρμογές μεταφορών

Χαρακτηριστικά, οι κυψέλες καυσίμων που χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά βρίσκονται στα αυτοκίνητα και τα λεωφορεία, εντούτοις θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε σχεδόν οποιαδήποτε άλλη μορφή μεταφοράς. Αυτό οφείλεται στη δυνατότητά τους να προμηθεύουν συνεχή δύναμη στις υψηλές αποδόσεις και πυκνότητα ισχύος.

Αυτοκίνητα

Το υδρογόνο μπορεί να προτιμάται ως καύσιμο για τα αυτοκίνητα. Τα τρέχοντα συστήματα αποθήκευσης είναι ογκώδη. Επίσης, το υδρογόνο πρέπει να αποθηκευτεί στην υψηλή πίεση, το οποίο είναι επίσης ένα πρόβλημα. Οι πρόσφατες εξελίξεις στην Ιαπωνία και την Κορέα έχουν ανακαλύψει νέα υλικά που είναι σε θέση να αποθηκεύσουν το υδρογόνο στις χαμηλότερες πιέσεις (Zorbas).

Λεωφορεία

Λεωφορεία που τροφοδοτούνται από τις κυψέλες καυσίμων είναι σε τρέχουσα λειτουργία σε πολλές πόλεις. Το 1995, δοκιμασμένο συστήματα κυψέλης καυσίμων Ballard τροφοδότησε τα λεωφορεία στο Βανκούβερ και το Σικάγο. Οι δοκιμές έχουν πραγματοποιηθεί στην Ευρώπη, Καλιφόρνια και σύντομα στη δυτική Αυστραλία.

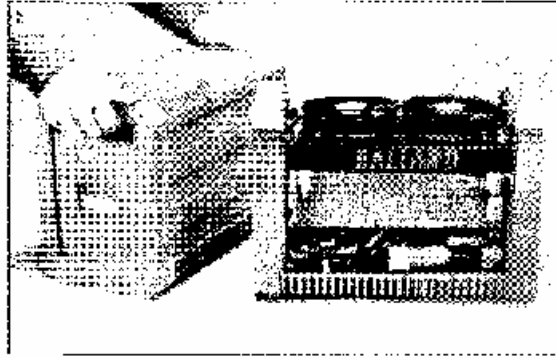
Φορητές εφαρμογές δύναμης

Οι κυψέλες καυσίμων έχουν την πιθανή εφαρμογή σε διάφορες φορητές ηλεκτρονικές συσκευές ιδιαίτερα στις προσωπικές συσκευές όπως οι υπολογιστές laptop, τα κινητά τηλέφωνα, οι τηλεοπτικές φωτογραφικές μηχανές ή τα στερεοφωνικά συγκροτήματα.

Οι κυψέλες έχουν μερικά σημαντικά πλεονεκτήματα πέρα από τις μπαταρίες για αυτές τις εφαρμογές. Ενδεχομένως μια κυψέλη καυσίμου θα μπορούσε να διαρκέσει τρεις φορές περισσότερο από μια μπαταρία. Επίσης, μια κυψέλη καυσίμου θα μπορούσε

να ξαναγεμιστεί γρηγορότερα από τις μπαταρίες χρησιμοποιώντας καύσιμα όπως το υδρογόνο ή η μεθανόλη.

Συστήματα μέχρι 1.5kW έχουν αναπτυχθεί που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τις κινητές γεννήτριες, για τη μακρινή ή συνοδευτική παροχή ηλεκτρικού ρεύματος.



Portable Fuel Cell Generator (Source: US Department of Energy)

Στάσιμες εφαρμογές δύναμης

Γενικά υπάρχουν τρεις τύποι στάσιμων εφαρμογών στις κυψέλες καυσίμων:

- Απομακρυσμένη περιοχή ή εσωτερικά συστήματα
- Βιομηχανικά ή εμπορικά συστήματα
- Συστήματα δημόσιας υπηρεσίας

Απομακρυσμένη περιοχή ή εσωτερικά συστήματα

Τα μακρινά συστήματα (RAPS) είναι μια από τις κύριες περιοχές όπου τα βιώσιμα ενεργειακά συστήματα είναι βιώσιμα λόγω του μεγάλου κόστους αυτών των περιοχών. Οι κυψέλες καυσίμων θα μπορούσαν να είναι μια επιλογή σε αυτές τις περιοχές όπου η μικρή κλίμακας παραγωγή απαιτείται.

Ομοίως, οι αστικές κατοικημένες περιοχές θα μπορούσαν να εκμεταλλευθούν μια διανεμημένη και συνεχή παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Η γενική ηλεκτρική γεννήτρια που χτίζεται από τη δύναμη βουλωμάτων είναι σε θέση να παραγάγει μέχρι 7kW της ηλεκτρικής ενέργειας, το οποίο είναι ικανοποιητικό για τις εσωτερικές εφαρμογές. Αυτή η υπερβολική θερμότητα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για το ύδωρ ή τη θέρμανση χώρου που θα μειώσουν περαιτέρω την ενεργειακή χρήση. Το υδρογόνο και το φυσικό αέριο είναι χαρακτηριστικά καύσιμα για τις εφαρμογές αυτού του μεγέθους.

Βιομηχανικά ή εμπορικά συστήματα

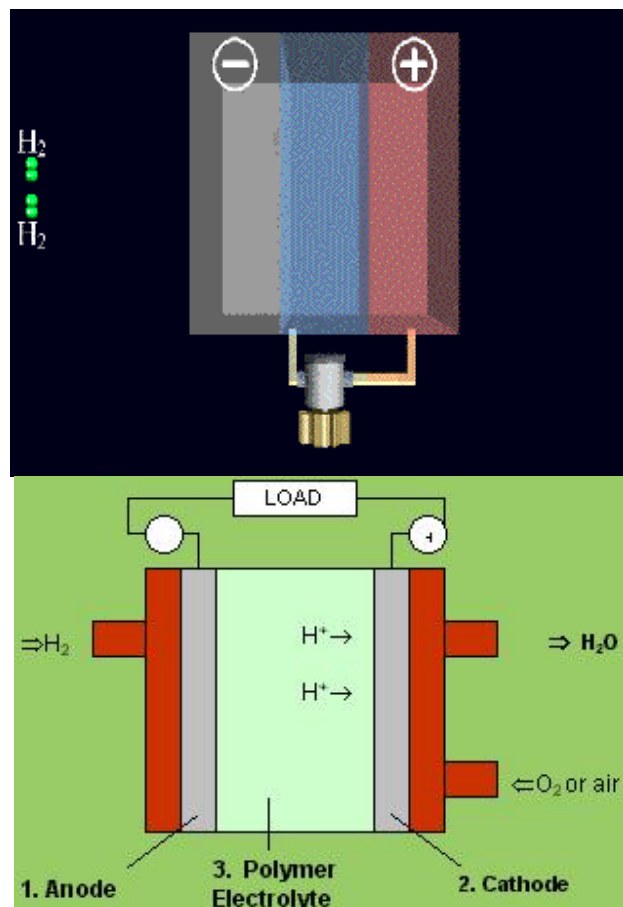
Οι κυψέλες καυσίμων μεγάλης κλίμακας (μεγαλύτερης από 10kW) μπορούν επίσης να είναι μια επιλογή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας.

Τα μεγάλα εμπορικά κτήρια ή οι βιομηχανικές περιοχές απαιτούν τα μεγάλα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας, θέρμανσης ύδατος, θέρμανσης χώρου ή/και της διαδικασίας θερμότητας. Οι κυψέλες καυσίμων που συνδυάζονται με ένα σύστημα διατήρησης

σταθερής θερμοκρασίας μπορούν να είναι σε θέση να ικανοποιήσουν μερικές ή όλες αυτές τις ανάγκες.

2.1.7 ΠΩΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΕΙ ΜΙΑ ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Η *κυψέλη καυσίμων* λειτουργεί παρόμοια με μια μπαταρία. Έχει δύο ηλεκτρόδια, μια άνοδο και μια κάθοδο, που χωρίζονται από μια μεμβράνη. Το οξυγόνο περνά πάνω από το ένα ηλεκτρόδιο και το υδρογόνο από το άλλο. Το υδρογόνο αντιδρά με έναν καταλύτη στην άνοδο (+) που μετατρέπει το αέριο υδρογόνου σε αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια (e^-) και θετικά φορτισμένα ιόντα (H^+). Τα ηλεκτρόνια ρέοντας από την κυψέλη αποτελούν ένα ρεύμα που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρική ενέργεια. Τα ιόντα του υδρογόνου τώρα κινούνται μέσω της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης προς την κάθοδο (-) όπου ενώνονται με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια για να παραγάγουν το νερό. Αντίθετα από τις μπαταρίες, οι *κυψέλες καυσίμων* ποτέ δεν φορτίζονται απ' έξω. Μία *κυψέλη καυσίμων* παράγει περίπου 0.6 Volt και και πολλές μαζί συνδυάζονται για να δώσουν την ηλεκτρική ισχύ που χρειάζεται.



2.1.8. ΠΟΙΟ ΕΙΔΟΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΜΠΟΡΕΙ ΝΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΕΙ ΣΕ ΜΙΑ ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Οι κυψέλες καυσίμων μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ποικίλα καύσιμα και μάλιστα με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Το υδρογόνο, το αφθονότερο στοιχείο στη Γη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα. Οι κυψέλες καυσίμων μπορούν επίσης να χρησιμοποιήσουν καύσιμα που περιέχουν υδρογόνο, συμπεριλαμβανομένης της μεθανόλης, της αιθανόλης, του φυσικού αερίου, και των ορυκτών καυσίμων ακόμη όπως η βενζίνη ή το ντίζελ. Τα καύσιμα που περιέχουν υδρογόνο απαιτούν γενικά έναν «μετασχηματιστή καυσίμου» που θα εξάγει από το καύσιμο το υδρογόνο. Η ενέργεια θα μπορούσε επίσης να παρασχεθεί από τη βιομάζα, τον αέρα, την ηλιακή ενέργεια ή άλλες ανανεώσιμες πηγές. Οι κυψέλες καυσίμων σήμερα λειτουργούν με πολλά διαφορετικά καύσιμα, ακόμη και αέριο από τις εγκαταστάσεις σκουπιδιών και της επεξεργασίας απόβλητου ύδατος. Επίσης η δύναμη του αέρα, οι παλίρροιες και οι υδροηλεκτρικοί στρόβιλοι μπορούν επίσης να δημιουργήσουν ηλεκτρική ενέργεια για να χωρίσουν το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Όταν το υδρογόνο παράγεται από τον ήλιο ή άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας καλείται *ηλιακό-υδρογόνο*.

Κατά χρησιμοποίηση καυσίμων εκτός από το καθαρό υδρογόνο, απαιτείται ένας *μετασχηματιστής ή επεξεργαστής καυσίμων*. **Τι είναι όμως ο μετασχηματιστής;** Είναι μια συσκευή που παράγει υδρογόνο από τα καύσιμα όπως η βενζίνη, η μεθανόλη, η αιθανόλη ή η νάφθα.

Τρία βασικά σχέδια μετασχηματιστών αξιολογούνται ως κατάλληλα για τις κυψέλες καυσίμων για χρήση τους σε οχήματα:

1. Του μετασχηματιστή του ατμού,
2. της μερικής οξειδωσης και
3. του αυτοθερμικού μετασχηματιστή.

Οι μετασχηματιστές ατμού συνδυάζουν τα καύσιμα με τον ατμό και τη θερμότητα για να παραγάγουν το υδρογόνο. Η θερμότητα που απαιτείται για να ενεργοποιηθεί το σύστημα λαμβάνεται με την καύση των καυσίμων ή του πλεονάζοντος υδρογόνου από την έξοδο των κυττάρων καυσίμων. Οι μετασχηματιστές της μερικής οξειδωσης συνδυάζουν χημικά τα καύσιμα με το οξυγόνο για να παραγάγουν μονοξειδίο υδρογόνου και άνθρακα. Το μονοξειδίο του άνθρακα αντιδρά έπειτα με τον ατμό για να παραγάγει περισσότερο υδρογόνο.

Η μερική οξειδωση ελευθερώνει θερμότητα, η οποία συλλαμβάνεται και χρησιμοποιείται αλλού στο σύστημα. Οι αυτοθερμικοί μετασχηματιστές συνδυάζουν χημικά τα καύσιμα και με τον ατμό και με το οξυγόνο έτσι ώστε η αντίδραση είναι σε θερμική ισορροπία. Ο αυτοθερμικός μετασχηματισμός, ενώ δεν είναι τόσο πλήρως αναπτυγμένος όσο οι άλλοι, προσφέρει την περισσότερη ευελιξία στη διαχείριση της θερμότητας. Γενικά, και η μεθανόλη και η βενζίνη μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε οποιαδήποτε από τα τρία σχέδια μετασχηματιστών. Οι διαφορές στη χημική φύση των καυσίμων, εντούτοις, μπορούν να ευνοήσουν ένα σχέδιο πιο πολύ από ένα άλλο.

2.1.9 ΠΩΣ ΜΙΑ ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΜΠΟΡΕΙ ΝΑ ΣΥΓΚΡΙΘΕΙ ΜΕ ΤΙΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΠΟΥ ΤΡΟΦΟΔΟΤΟΥΝ ΕΝΑ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΟ

Τα αυτοκίνητα που κάνουν χρήση *κυψέλες καυσίμων* είναι μια ελκυστική πρόοδος από τα ηλεκτρικά που απαιτούν μπαταρίες. Προσφέρουν τα πλεονεκτήματα αυτών των οχημάτων με τις μπαταρίες αλλά μπορούν επίσης να ανεφοδιαστούν σε καύσιμα γρήγορα και θα μπορούσαν να πάνε σε μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ των ανεφοδιασμών.

Οι *κυψέλες καυσίμων* που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο θα είχαν μηδενικές εκπομπές καυσαερίων και θα είναι επίσης αποδοτικότερες από τα αυτοκίνητα που βασίζονται σε μπαταρίες. Επιπλέον, τα αυτοκίνητα των *κυψελών καυσίμων* θα μπορούσαν να παραγάγουν λιγότερα «σε όλο το σύστημα της παραγωγής» αέρια του θερμοκηπίου, λαμβάνοντας υπόψη όλες τις εκπομπές που συνδέθηκαν με την επεξεργασία των καυσίμων και τη χρήση τους.

2.1.10 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

Εφαρμογές και πλεονεκτήματα των κυψελών καυσίμων

Εφαρμογές

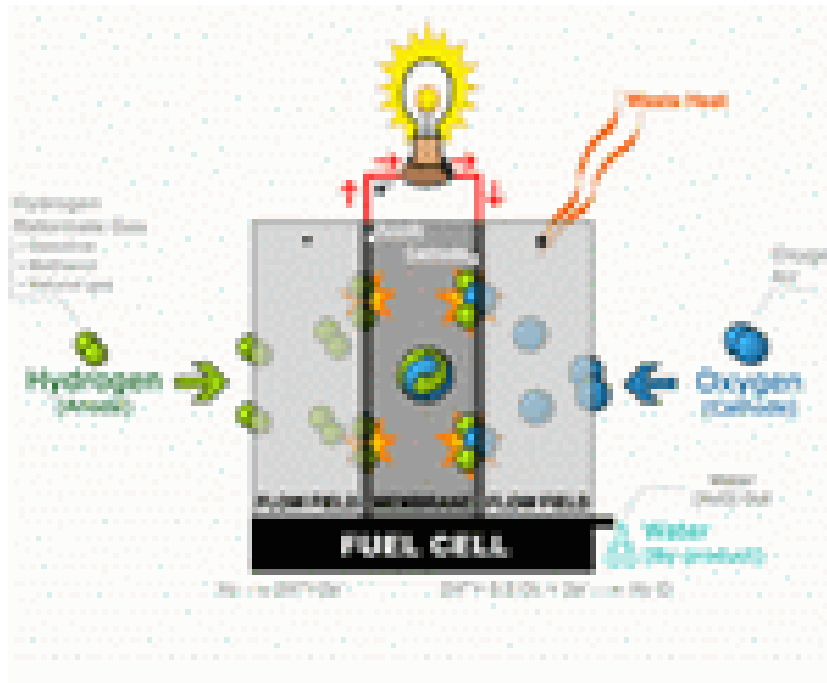
- Χρησιμοποίηση της κυψέλης καυσίμου για συμπαραγωγή ενέργειας (Παραγωγή θερμότητας και ενέργειας για ξενοδοχεία, νοσοκομεία και σπίτια).
- Αποκεντρωμένη παραγωγή ισχύος(Ερευνα και ανάπτυξη στη βιομηχανία).
- Εφαρμογές μικρής ισχύος: Φώτα απομακρυσμένων περιοχών, ταμπέλες δρόμων, σταθμοί επικοινωνιών και μετεωρολογικοί σταθμοί.
- Μεταφορές (Διαστημόπλοια, υποβρύχια, τραίνα, λεωφορεία).
- Φορητές συσκευές ισχύος: Φορητά τηλέφωνα, Laptop , κάμερες και φορητές συσκευές ήχου.

Πλεονεκτήματα

- Ελάχιστες εκπομπές ρύπων. Προστασία της ατμόσφαιρας, φιλικός προς το περιβάλλον ηλεκτρισμός.
- Οι κυψέλες δεν έχουν κινητά μέρη. Ήσυχη λειτουργία και μικρή συντήρηση.
- Μεγάλη απόδοση στην μετατροπή ηλεκτρισμού της τάξης του 40-65% . Εξοικονόμηση ενέργειας.
- Σαν αέριο ή υγρό, το υδρογόνο μπορεί εύκολα να μεταφερθεί, να φυλαχθεί και τελικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κάθε εφαρμογή όπου χρησιμοποιούνται σήμερα τα καύσιμα .
- Προσαρμοζόμενος σχεδιασμός για εφαρμογές από watt μέχρι megawatt.
- Κοστίζει λιγότερο για να μετακινηθεί το υδρογόνο σε άλλες ηπείρους ως συμπιεσμένο αέριο με τη βοήθεια σωλήνων, από ένα ίσο ποσό

ηλεκτρικής ενέργειας. Το υγρό υδρογόνο είναι η ασφαλέστερη και πιο οικονομική επιλογή για την κίνηση της ενέργειας από τους ωκεανούς.

- Το υδρογόνο είναι το πιο ασφαλές από όλα τα καύσιμα. Το αέριο υδρογόνο είναι 14 φορές ελαφρύτερο από τον αέρα και για αυτό διαχέεται ταχέως στην ατμόσφαιρα στην περίπτωση ενός ατυχήματος. Ενώ τα άλλα καύσιμα έχουν μεγάλο χρόνο επικινδυνότητας έως ότου αυτά ξεφύγουν από την θέση τους.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ:

ΑΠΟΔΟΣΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

2.2.1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

Μπορούμε να συγκρίνουμε την απόδοση μιας κυψέλη καυσίμου και μιας μηχανής εσωτερικής καύσεως σε θεωρητικό επίπεδο. Όπως το θεώρημα του Carnot της θερμοδυναμικής μας υποδεικνύει, υπάρχει κάποιο μέγιστο όριο στην απόδοση μιας θερμικής μηχανής, δηλαδή δεν είναι δυνατή η ολική μετατροπή της θερμότητας σε μηχανικό έργο αλλά μέρος αυτής εκλύεται στο περιβάλλον. Σε μία μηχανή εσωτερικής καύσης, η μηχανή δέχεται θερμότητα από κάποια δεξαμενή θερμότητας σε υψηλή θερμοκρασία T_1 και μετά τη μετατροπή ενός μέρους της ενέργειας σε μηχανικό έργο, διοχετεύει το υπόλοιπο της ενέργειας στο περιβάλλον θερμοκρασίας T_2 (χαμηλότερης της T_1). Η μέγιστη θεωρητική απόδοση δίνεται από τον τύπο

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

και είναι τόσο μεγαλύτερη, όπως φαίνεται, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά αυτών των θερμοκρασιών.

Ωστόσο σε μία κυψέλη καυσίμου δεν εμπλέκεται καμία μετατροπή θερμότητας σε μηχανική έργο οπότε και το όριο της μέγιστης απόδοσης δεν περιορίζεται όπως στην προηγούμενη περίπτωση μιας κι έτσι είναι δυνατή η λειτουργία τους ακόμα και στις χαμηλές θερμοκρασίες των 80°C.

2.2.2 ΠΡΑΚΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

Σε μια πιο πρακτική προσέγγιση, ξεκινάμε εξετάζοντας ένα ηλεκτρικά κινούμενο όχημα βασισμένο στη τεχνολογία των κυψελών καυσίμου. Με τροφοδότηση της κυψέλης με καθαρό υδρογόνο η απόδοση του μπορεί να φτάσει το 80%. Όμως κατά την μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας η οποία παράγεται από αυτό σε μηχανική (κινητική ενέργεια κινητήρα) η ολική απόδοση μειώνεται. Αν επίσης δεχτούμε το γεγονός ότι δεν υπάρχει ακόμη κάποιος πρακτικά εκμεταλλεύσιμος τρόπος αποθήκευσης καθαρού υδρογόνου επί του οχήματος για την άμεση χρήση του στην κυψέλη αλλά απαιτείται η χρήση ενός αναμορφωτή (reformer) για τη μετατροπή συμβατικών καυσίμων σε υδρογόνο, η απόδοση ελαττώνεται ακόμη περισσότερο. Καταλήγουμε μετά τα παραπάνω σε μια απόδοση του 25% με 35%.

Συγκρίνοντας το παραπάνω σχήμα με ένα το οποίο στηρίζεται στη συμβατική βενζίνη. Λόγω έκλυσης μεγάλου ποσού θερμότητας κατά την καύση του καυσίμου και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι αρκετό μέρος της παραγόμενης ενέργειας καταναλώνεται από τις διάφορες αντλίες ή ανεμιστήρες της μηχανής η απόδοση ενός τέτοιου οχήματος είναι αρκετά χαμηλή, περίπου 20%.

Θεωρούμε τώρα όχημα κινούμενο με ηλεκτρική ενέργεια με τη χρήση μπαταρίας. Η απόδοση μιας μπαταρίας είναι αρκετά υψηλή, περίπου 90%, μιας και οι περισσότερες

εκπέμπουν ένα μικρό ποσοστό θερμότητας. Κατά τη μετατροπή της ενέργειας αυτής σε κινητική του κινητήρα καταλήγουμε σε μια απόδοση 70%. Ωστόσο, πρέπει να λάβουμε υπόψη μας τη διαδικασία πίσω από την οποία κρύβεται η φόρτιση της μπαταρίας όπου χρησιμοποιούμε. Αν η μέθοδος φόρτισης της δε βασίζεται σε κάποια από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η ηλιακή ή η αιολική η παραπάνω απόδοση μειώνεται στο 40%. Εξάλλου με τη φόρτιση της μπαταρίας απαιτείται μετατροπή του εναλλασσόμενου ρεύματος που παράγεται από την περιστροφή του κινητήρα σε συνεχές, διαδικασία απόδοσης 90%. Τελικά, φτάνουμε σε ολική απόδοση περίπου 25%.

Αν και τα ποσοστά βρίσκονται κοντά το ένα στο άλλο, και άλλοι παράγοντες πρέπει να ληφθούν υπόψη όπως, η ταχύτητα ανεφοδιασμού του οχήματος, η περίοδος η οποία μεσολαβεί μεταξύ δύο ανεφοδιασμών, η μόλυνση όπου προκαλείται κ.α.

2.2.3 ΡΟΛΟΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΤΩΝ

Οι κυψέλες καυσίμου βασίζονται στο υδρογόνο. Ωστόσο οποιοδήποτε υλικό το οποίο περιέχει υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο, όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη, το φυσικό αέριο, παράγωγα του πετρελαίου, υγρό προπάνιο κτλ. Μέσω της διαδικασίας της αναμόρφωσης (reforming) επιτυγχάνεται η παραγωγή υδρογόνου από τα υλικά αυτά και κατά αυτό τον τρόπο γίνεται εφικτή η χρήση του σε εφαρμογές όπως η κίνηση ενός οχήματος χωρίς να είναι απαραίτητη αποθήκευση του αυτού καθ' αυτού.

Οι αναμορφωτές φαίνεται να είναι αναγκαίοι αφού προς το παρόν δεν υπάρχει αργανωμένη υποδομή για την παράδοση υδρογόνου ενώ δεν υπάρχουν επίσης και αποτελεσματικοί τρόποι για την αποθήκευση του ώστε να επιτευχθεί η άμεση χρήση του.

Η αναμόρφωση μπορεί να λάβει χώρα σε μεγάλη, μεσαία ή μικρή κλίμακα. Παράδειγμα της πρώτης είναι η παραγωγή του υδρογόνου σε υγρή μορφή ύστερα από επεξεργασία των καυσίμων σε μεγάλα εργοστάσια παραγωγής. Παράδειγμα της δεύτερης αποτελούν οι ήδη υπάρχοντες σταθμοί ανεφοδιασμού. Τέλος αναμόρφωση μπορεί να γίνει τοπικά με την άμεση τροφοδότηση μιας κυψέλης καυσίμου από τον αναμορφωτή όπως για παράδειγμα σε ένα όχημα το οποίο τροφοδοτείται αρχικά με συμβατική βενζίνη την οποία μετατρέπει σε υδρογόνο προς χρήση στην κυψελίδα καυσίμου. Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι αναμόρφωσης τις οποίες θα εξετάσουμε παρακάτω.

2.2.4 ΕΝΔΟΘΕΡΜΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΤΜΟΥ

Μια μέθοδος αναμόρφωσης είναι η λεγόμενη ενδόθερμη αναμόρφωση ατμού (endothermic steam reforming) η οποία συνδυάζει τα καύσιμα αυτά με ατμό εξατμίζοντας τα σε υψηλές θερμοκρασίες (της τάξεως των 760 βαθμούς C). Το υδρογόνο τότε απομακρύνεται με τη βοήθεια ειδικών μεμβρανών. Αναφερθήκαμε ήδη σε αυτή εμμέσως μιλώντας για επεξεργασία φυσικού αερίου κατά την παρουσίαση μεθόδων παραγωγής υδρογόνου. Κατά αυτήν οι παρακάτω αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα:



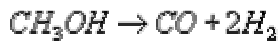
Στην περίπτωση κυψελών οι οποίες λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες όπως οι SOFC, το CO το οποίο ήδη περιέχεται στο καύσιμο ή παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα ως καύσιμο αν και είναι επίσης δυνατό να μετατραπεί σε

υδρογόνο μέσω μιας δεύτερης αντίδρασης απομακρύνσεως νερού (water shift gas reaction, WSG):



Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι είναι, καθώς καταδεικνύει και το όνομα της, ενδόθερμη πράγμα το οποίο σημαίνει ότι πρέπει να καταναλωθεί ενέργεια. Επιπλέον μειονέκτημα είναι ότι το CO δρα σαν δηλητήριο στους καταλύτες των κυψέλων χαμηλής θερμοκρασίας ακόμα και αν αυτό μετατραπεί επίσης σε υδρογόνο αφού η τελευταία αντίδραση είναι αμφίδρομη, αφήνοντας 0,5 με 1% υπόλειμμα CO.

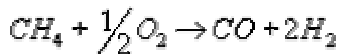
Η ίδια μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μετατροπή αλκοολών όπως η μεθανόλη. Αυτή η μετατροπή μπορεί να γίνει με δύο δρόμους όπως περιγράφουν οι παρακάτω αντιδράσεις:



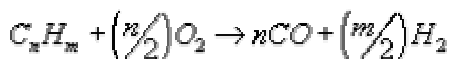
Η αναμόρφωση της μεθανόλης έχει το πλεονέκτημα ότι απαιτεί χαμηλότερες θερμοκρασίες, της τάξεως των 300 βαθμών C.

2.2.5 ΕΞΩΘΕΡΜΗ ΜΕΡΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Η μερική οξείδωση (partial oxidation) χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του μεθανίου και των υψηλών υδρογονανθράκων αλλά σπάνια για αλκοόλες. Η αντίδραση τέτοιων ενώσεων με οξυγόνο μας δίνει προϊόν υδρογόνο όπως φαίνεται και στην αντίδραση:



ή στη γενικότερη:



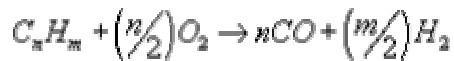
Η απόδοση της είναι μικρότερη από την ενδόθερμη αναμόρφωση ατμού για το ίδιο ποσό καυσίμου αλλά το σημαντικό πλεονέκτημα είναι το ότι πρόκειται για εξώθερμη αντίδραση κι επομένως απαιτεί μικρή ποσότητα θερμότητας για να αρχίσει η αντίδραση.

Ως προϊόν μπορεί εκτός από CO να παραχθεί και CO₂ τα οποία συμβάλλουν στη μόλυνση του περιβάλλοντος. Από την άλλη μεριά, οι ρύποι από οξείδια του αζώτου και θείου που παράγονται σήμερα είναι αρκετά πιο επιβλαβής ενώ οι κυψέλες καυσίμου τους μηδενίζουν. Η μερική οξείδωση είναι η μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται όταν υπάρχει αφθονία πετρελαίου.

2.2.6 ΑΥΤΟΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ

Συνδυάζοντας την ενδόθερμη αναμόρφωση ατμού με την εξώθερμη αντίδραση μερικής

οξειδωσης καταφέρνουμε να εκμεταλλευτούμε το ποσό θερμότητας που παράγεται από τη δεύτερη με τέτοιο τρόπο ώστε να τροφοδοτηθεί η πρώτη. Η συγκεκριμένη μέθοδος (autothermal reforming) έχει υψηλή απόδοση και χαρακτηρίζεται από γρήγορη εκκίνηση. Περιγράφεται από τις γενικές αντιδράσεις



και



2.2.7 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως στις PEM κυψέλες καυσίμων, το μονοξείδιο του άνθρακα το οποίο παράγεται όπως είδαμε παραπάνω πρέπει να απομακρυνθεί προτού διοχετευτεί το υδρογόνο στην κυψέλη καυσίμου. Ένας τρόπος για να γίνει αυτό είναι να αφαιρεθεί το μονοξείδιο του άνθρακα με τη βοήθεια μίας μεμβράνης παλλαδίου ή κράματος παλλαδίου (Carbon Monoxide Removal). Αυτές η μεμβράνες επιτρέπουν τη διέλευση μόνο μορίων υδρογόνου και όχι άλλης ένωσης. Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι η μεμβράνη οφείλει να είναι αρκετά ανθεκτική στις υψηλές πιέσεις κάτω από τις οποίες διοχετεύεται ο ατμός προς αυτήν.

Δεύτερο τρόπο αποτελεί η αφαίρεση του μονοξειδίου του άνθρακα με τη χρήση ανάλογων καταλυτών το οποίο οξειδώνει το μονοξείδιο ενώ αφήνει το υδρογόνο ανεπηρέαστο, διαδικασία η οποία μπορεί να φτάσει απόδοση ακόμα και 100% σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως επιπλέον στάδιο μετά τη πρώτη, τον καθαρισμό δηλαδή του ατμού με τη βοήθεια μεμβράνης παλλαδίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ



2.3.1 ΤΑ ΕΙΔΗ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Συνηθέστερα οι κυψέλες καυσίμων αναφέρονται μετά από τον τύπο ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Μερικά παραδείγματα δίνονται στον **πίνακα 1.1**. Μεγάλες διαφορές υπάρχουν στην εφαρμογή, στο σχέδιο, στο μέγεθος, στις δαπάνες. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται καθορίζει τη λειτουργούσα θερμοκρασία, η οποία έχει συνέπειες για το σχέδιο, η αποδοτικότητα της κυψέλης καυσίμου και, έμμεσα, για την επιλογή άλλων υλικών που απαιτούνται μέσα και γύρω από την κυψέλη καυσίμου. Η θερμοκρασία βάζει επίσης έναν περιορισμό στο είδος καυσίμων που μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Για κυψέλες καυσίμων υψηλής θερμοκρασίας, όπως οι MCFC και οι SOFC, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί το φυσικό αέριο ή το βιο αέριο, τα οποία μπορούν να μεταρρυθμιστούν εσωτερικά ανάμεσα στο υδρογόνο και στο μονοξείδιο του άνθρακα. Σε θερμοκρασία 600° C για το MCFC ακόμα ένας καταλύτης απαιτείται, αλλά η λειτουργούσα θερμοκρασία 900 έως 1000° C σε μια SOFC είναι αρκετά υψηλή για να έχει μια μεταρρύθμιση του αερίου χωρίς έναν καταλύτη. Οι υψηλές θερμοκρασίες MCFC και SOFC καθιστούν διάφορες εφαρμογές πιθανές, συμπεριλαμβανομένης της συμπαραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας και των χημικών ουσιών, της ηλεκτρόλυσης να παράγει το υδρογόνο ή την παραγωγή του οξυγόνου υψηλής καθαρότητας.

Οι κυψέλες καυσίμων χαμηλής θερμοκρασίας (SPFC, AFC και PAFC) έχουν μια πάρα πολύ χαμηλή θερμοκρασία για να επιτρέψουν την άμεση οξείδωση υδρογονανθράκων στις κυψέλες όπως το φυσικό αέριο. Για αυτές τις κυψέλες καυσίμων η συνηθισμένη επιλογή καυσίμων είναι επομένως το υδρογόνο ή μεθανόλη. Εκτός του ότι είναι ακριβές αυτές οι κυψέλες έχουν μια χαμηλότερη αξία από το φυσικό αέριο. Λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας της λειτουργίας τους αυτές οι κυψέλες καυσίμων είναι οι καλύτεροι υποψήφιοι για τις μικρής κλίμακας εφαρμογές. Μια λεπτομερής σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών τύπων κυψελών καυσίμων μπορεί να εντοπιστεί όπουδήποτε.

Πίνακας 1.1: Διάφοροι τύποι και χαρακτηριστική λειτουργούσα σειρά θερμοκρασίας T_o στις κυψέλες καυσίμων

Name	Full name	Electrolyte	$T_o(^{\circ}C)$
SPFC	Solid Polymer Fuel Cell	Proton (H^+) conducting polymer	80-90
AFC	Alcaline Fuel Cell	Potassium hydroxide	70-100
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell	Phosphoric acid	150-200
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell	A melt of potassium and lithium containing carbonate	550-650
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell	An oxygen ion conducting material	800-1000

Υπάρχουν πέντε κύρια είδη κυψέλων καυσίμου που υποβάλλονται αυτήν την περίοδο στην έρευνα. Είναι όλα σε διαφορετικά επίπεδα εμποροποίησης και είναι εξεταζόμενες σε διαφορετικές εφαρμογές. Κάθε μια από τις κυψέλες καυσίμων λειτουργεί στις διαφορετικές θερμοκρασίες και χρησιμοποιεί διαφορετικούς ηλεκτρολύτες. Όλες οι κυψέλες καυσίμων λειτουργούν ουσιαστικά με το υδρογόνο ανάμεσα τους και εκείνες που λειτουργούν στις υψηλότερες θερμοκρασίες προσφέρουν τη δυνατότητα της εσωτερικής μετατροπής (μεταρρύθμιση) των καυσίμων υδρογονανθράκων στο υδρογόνο παραγωγής. Οι κυψέλες καυσίμου υψηλότερης θερμοκρασίας προσφέρουν επίσης τα πλεονεκτήματα από την άποψη της αποδοτικότητας. Είναι αυτές οι κυψέλες καυσίμου που στηρίζονται στους κεραμικούς ηλεκτρολύτες για τη λειτουργία τους.

Οι πέντε κύριοι τύποι κυττάρων καυσίμων είναι:

- **Κύτταρο καυσίμων φωσφορικού οξέος (PAFC)**
- **Αλκαλικά κύτταρα καυσίμων (AFC)**
- **Λειωμένα κύτταρα καυσίμων ανθρακικού άλατος (MCFC)**
- **Στερεά κύτταρα πολυμερών καυσίμων (SPFC)**
- **Στερεά κύτταρα καυσίμων οξειδίων (SOFC)**

Στις παραγράφους που ακολουθούν, γίνεται προσπάθεια να πραγματοποιηθεί μια σχετικά περιορισμένη ανάλυση της φιλοσοφίας, της λειτουργίας καθώς και των βασικών χαρακτηριστικών των πιο συνηθισμένων διατάξεων κυψέλων καυσίμου. Παρά το γεγονός πως θα επικεντρωθεί η ανάλυση ιδιαίτερα σε 1-2 τύπους κυψέλων καυσίμου, κρίνεται αναγκαία η περιγραφή των υπολοίπων συστημάτων κυψέλων καυσίμου που

αναπτύσσονται, για την καλύτερη κατανόηση της τεχνολογικής προόδου πάνω στο συγκεκριμένο θέμα.

2.3.2 ΚΥΨΕΛΕΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥ ΟΞΕΩΣ

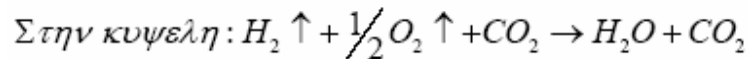
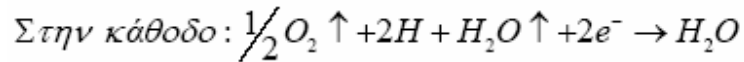
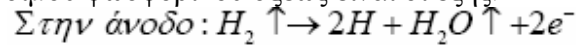
PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells)

Οι κυψέλες φωσφορικού οξέος χρησιμοποιούν το φωσφορικό οξύ σαν ηλεκτρολύτη ενώ το ρόλο του καταλύτη αναλαμβάνει η άνοδος η οποία είναι κατασκευασμένη από πλατίνα. Η θερμοκρασία λειτουργίας της διάταξης είναι 150 – 200 °C και ο βαθμός απόδοσης είναι λίγο μεγαλύτερος του 40%. Το καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι το υδρογόνο και το βασικό παράγωγο είναι το νερό το οποίο εξέρχεται με τη μορφή υδρατμών θερμοκρασίας περίπου 200 °C. Το 85% των υδρατμών χρησιμοποιείται για την παραγωγή θερμού νερού με τη βοήθεια των κατάλληλων διατάξεων εναλλαγής θερμότητας. Το θερμό αυτό νερό στις οικιακές εγκαταστάσεις ή στις εγκαταστάσεις μικρής κλίμακας μπορεί να καλύψει τις απαιτήσεις ζεστού νερού των ενοίκων καθώς επίσης να χρησιμοποιηθεί και για τη θέρμανση των χώρων του κτιρίου. Στις εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας όπου η ποσότητα του παραγόμενου ατμού είναι μεγάλη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι υπάρχουσες, γνωστές τεχνικές της απομάστευσης (χρησιμοποιούνται στα θερμοηλεκτρικά εργοστάσια παραγωγής ενέργειας), για τη δημιουργία συστήματος τηλεθέρμανσης των περιοχών που γειτονεύουν με τον σταθμό παραγωγής ενέργειας.

Η θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελών φωσφορικού οξέος πρέπει να διατηρείται συνεχώς μέσα στα φυσιολογικά επίπεδα και να μην πέφτει κάτω από το ελάχιστο όριο διότι σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 150 °C μειώνεται η ιοντική (και ηλεκτρική) αγωγιμότητα του φωσφορικού οξέως. Επιπλέον, στις χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας παράγονται μικρές ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα οι οποίες όμως διαβρώνουν

τον καταλύτη. Αντίθετα όταν η θερμοκρασία λειτουργίας είναι μέσα στα προβλεπόμενα όρια, η κυψέλη καυσίμου μπορεί να λειτουργήσει με υδρογόνο σχετικά χαμηλής καθαρότητας, ενώ είναι επιτρεπτή και η παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα σε συγκεντρώσεις έως και 1.5%. Έτσι λοιπόν δίνεται η δυνατότητα χρησιμοποίησης ορισμένων αερίων υδρογονανθράκων σαν καύσιμα όπως π.χ. το μεθάνιο.

Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου φωσφορικού οξέως είναι οι εξής:



Ο συγκεκριμένος τύπος κυψέλης καυσίμου είναι πρακτικά εμπορικά διαθέσιμος καθώς έχει αναπτυχθεί τόσο ώστε να μπορεί να παραχθεί και να λειτουργήσει κανονικά χωρίς να παρουσιάζει προβλήματα αξιοπιστίας. Έως τώρα, περισσότερα από 200 συστήματα παραγωγής ενέργειας αυτού του τύπου έχουν εγκατασταθεί ανά τον κόσμο, σε ξενοδοχεία, κτίρια γραφείων σχολεία, αεροδρόμια, εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού κ.α. Πρόκειται για την πιο ώριμη μορφή της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου, συνεπώς οι μονάδες που κατασκευάζονται είναι ιδιαίτερα αξιόπιστες, αφού έχουν προηγηθεί εντατικότατοι έλεγχοι και βελτιώσεις από την πλευρά των εταιρειών κατασκευής. Ο συγκεκριμένος τύπος κυψέλης καυσίμου είναι επίσης δυνατόν να κατασκευαστεί σε μεγάλες μονάδες παραγωγής οι οποίες παράγουν ισχύ 200kW έως και 1MW, καθιστώντας τη διάταξη αυτή ιδανική για “κεντρική” παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Επιπλέον, μια εγκατάσταση μεγάλων διαστάσεων, η οποία θα περιλαμβάνει διατάξεις διασυνδεδεμένων κυψελών Φωσφορικού Οξέως θα έχει τη δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας πολύ μεγάλη ισχύος, της τάξης των 100MW δημιουργώντας ουσιαστικά έναν μεσαίου μεγέθους σταθμό παραγωγής ενέργειας ο οποίος θα μπορεί να τροφοδοτήσει με “καθαρή” ηλεκτρική ενέργεια μια πόλη.

Οι προοπτικές για τις κυψέλες καυσίμων αυτού του τύπου είναι ιδιαίτερα ευοίωνες, γι’ αυτό το λόγο πολλοί φορείς σε διάφορες χώρες ετοιμάζουν επιχορηγήσεις μέσω ειδικών προγραμμάτων για την αξιοποίηση αυτής της τεχνολογίας.

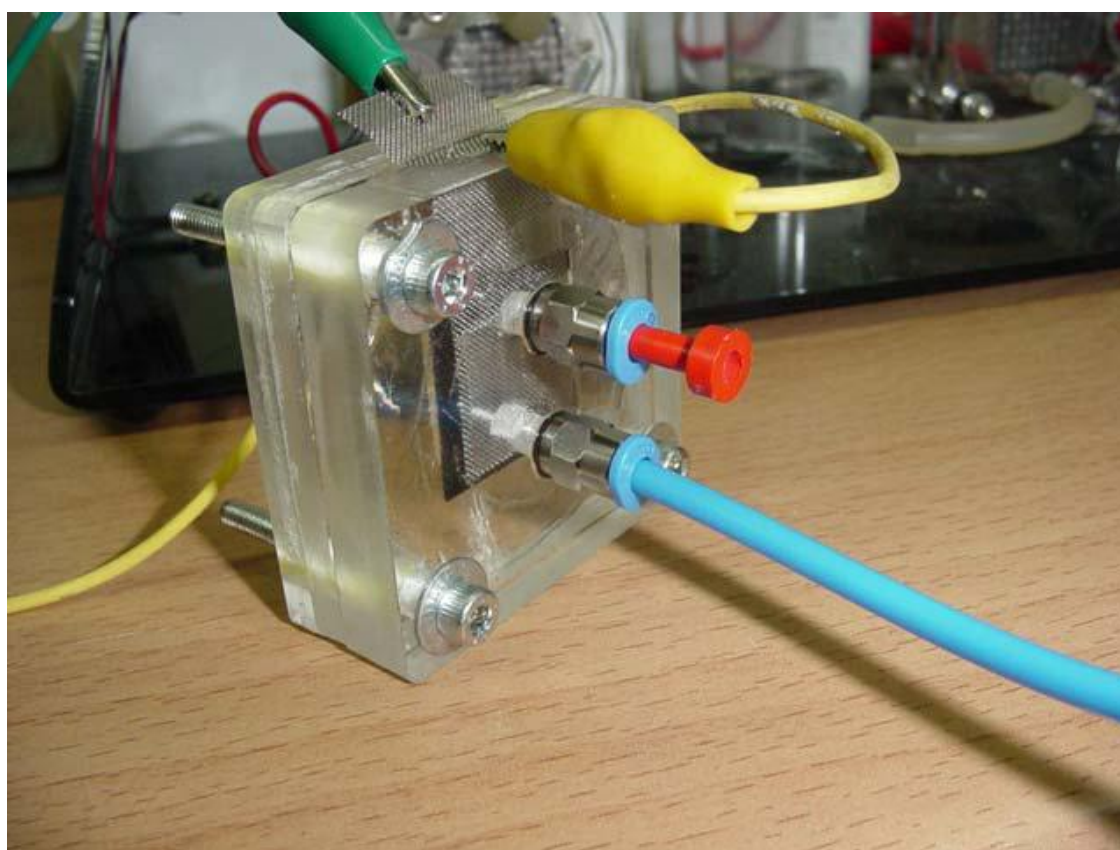
2.3.3 ΚΥΨΕΛΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ PEM (Proton Exchange Membrane)

Άλλη μια πολύ σημαντική κατηγορία κυψελών καυσίμου αποτελούν οι κυψέλες μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων γνωστές και ως κυψέλες PEM. Πρόκειται για κυψέλες υδρογόνου των οποίων η φιλοσοφία λειτουργίας βασίζεται στη δημιουργία ρεύματος από τη μεταπήδηση πρωτονίων (πυρήνων υδρογόνου) μέσω μιας ημιπερατής μεμβράνης. Ουσιαστικά οι κυψέλες αυτές αποτελούνται από ένα λεπτό φύλλο πολυμερούς το οποίο διαχωρίζει την κυψέλη σε δυο ξεχωριστά μέρη, επιτρέπει δε τη διέλευση ιόντων υδρογόνου από το ένα μέρος στο άλλο, δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό διαφορά δυναμικού μεταξύ των ακροδεκτών των δοχείων. Η πολυμερής αυτή μεμβράνη είναι καλυμμένη και από τις δυο πλευρές με μια ειδική επιστρώση μεταλλικών κραμάτων, κυρίως πλατίνας ελάχιστου πάχους (λιγότερο από 1μm). Οι επιστρώσεις αυτές δρουν ως καταλύτες. Ο ηλεκτρολύτης της κυψέλης αυτής είναι ένα στερεό όξινο οργανικό πολυμερές, η στερεή φύση του οποίου συμβάλει ιδιαίτερα στην αύξηση της μηχανικής αντοχής της κυψέλης αλλά και της γενικότερης αξιοπιστίας της.

Το υδρογόνο τροφοδοτείται στην πλευρά της ανόδου όπου με τη βοήθεια του καταλύτη, τα μόρια του υδρογόνου απελευθερώνουν ηλεκτρόνια και δημιουργούν θετικά ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια). Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω του ηλεκτρικού κυκλώματος που τροφοδοτείται από την κυψέλη και καταλήγουν στην κάθοδο. Την ίδια στιγμή τα πρωτόνια διαπερνούν τη μεμβράνη και ενώνονται με το οξυγόνο (είτε καθαρό είτε το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα) και δημιουργούν μόρια νερού. Έτσι λοιπόν ολοκληρώνεται η διαδικασία παράγοντας ζεστό νερό με θερμοκρασία περίπου 80 °C.

Οι κυψέλες τύπου PEM έχουν πολλά και σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων κυψελών καυσίμου. Το σημαντικότερο ίσως πλεονέκτημά τους είναι η μεγάλη ποσότητα ισχύος που παράγουν αναλογικά με το βάρος τους. Επίσης λειτουργούν σε μικρές σχετικά θερμοκρασίες καταπονώντας ελάχιστα τα διάφορα υλικά από τα οποία απαρτίζονται. Ταυτόχρονα με το μικρό βάρος των συσκευών αυτών για δεδομένη ισχύ, οι κυψέλες αυτές έχουν και περιορισμένες διαστάσεις, οι οποίες τις καθιστούν σύμφωνα με την Επιτροπή Ενέργειας των Η.Π.Α «...ως τη βέλτιστη λύση για χρήση της

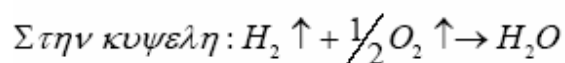
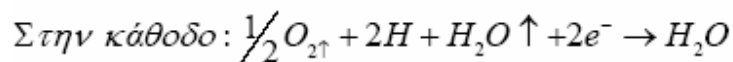
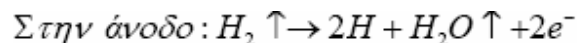
τεχνολογίας των κυψελών καυσίμων σε αυτοκίνητα και λοιπά οχήματα μικρών διαστάσεων.» Ένα ακόμα ιδιαίτερα σημαντικό πλεονέκτημα των κυψελών PEM, το οποίο έχει ιδιαίτερη σημασία όταν η κυψέλη τροφοδοτεί οχήματα είναι η άμεση απόκριση της κυψέλης στην μεταβολή των ενεργειακών αναγκών του κινητήρα. Ενώ λοιπόν οι διάφοροι άλλοι τύποι κυψελών υδρογόνου παρουσιάζουν μια σημαντική υστέρηση οι κυψέλες PEM έχουν ελάχιστο χρόνο απόκρισης λειτουργώντας άψογα σε κάθε μεταβολή της ενεργειακής απαίτησης. Το μοναδικό ίσως μειονέκτημα των κυψελών υδρογόνου τύπου PEM είναι η ευαισθησία τους στο ακάθαρτο καύσιμο. Απαιτούν λοιπόν 95% καθαρό υδρογόνο ως καύσιμο, διότι η ύπαρξη προσμίξεων εμποδίζει τη διάχυση των ιόντων μέσω της μεμβράνης, ακυρώνοντας ουσιαστικά τη λειτουργία ολόκληρης της διάταξης.



Εικόνα 16: Πειραματική κυψέλη τύπου PEM, κατασκευασμένη από την εταιρεία Tropical

Η ηλεκτρική ισχύς των κυψελών αυτού του τύπου κυμαίνεται από ελάχιστα watt τα οποία παράγονται από πολύ μικρών διαστάσεων κυψέλες για εκπαιδευτικούς σκοπούς ή για την τροφοδοσία μικροκυκλωμάτων όπως είναι π.χ. τα κινητά τηλέφωνα έως και μεσαίου μεγέθους μονάδες της τάξης

των 250kW. Τέλος στις αντιδράσεις που ακολουθούν παρατηρούμε τις ηλεκτροχημικές διεργασίες που πραγματοποιούνται στο εσωτερικό των κυψελών τύπου PEM.



Σημείωση: Οι κυψέλες τύπου PEM, λόγω της μεγάλης ανάπτυξης που γνωρίζουν, αλλά και του πολύ μεγάλου εύρους χρήσης τους, θα αναλυθούν διεξοδικά σε επόμενο κεφάλαιο.

2.3.4 ΚΥΨΕΛΕΣ ΤΗΓΜΑΤΟΣ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΑΛΑΤΟΣ

MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)

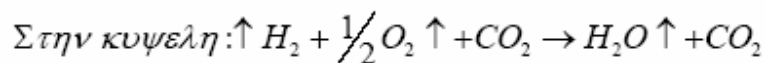
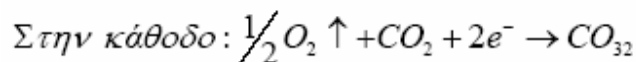
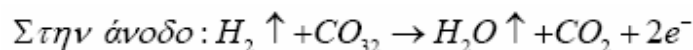
Στις κυψέλες αυτού του τύπου χρησιμοποιείται ένας υγρός ηλεκτρολύτης ο οποίος αποτελείται από ένα διάλυμα ανθρακικών αλάτων του λιθίου και του νατρίου το οποίο εμποτίζει μια ειδική μήτρα που είναι διαμορφωμένη σε μορφή πλέγματος. Η φιλοσοφία λειτουργίας αυτών των κυψελών δεν διαφέρει σε τίποτα από τις άλλες κυψέλες υγρού ηλεκτρολύτη όπως είναι οι κυψέλες φωσφορικού οξέως ωστόσο εδώ η θερμοκρασία λειτουργίας είναι ακόμα υψηλότερη αγγίζοντας τους 650 °C. Η διατήρηση της θερμοκρασίας σε τόσο υψηλά επίπεδα είναι αναγκαία για την επίτευξη ικανοποιητικής τιμής αγωγιμότητας στον ηλεκτρολύτη. Οι υψηλές αυτές θερμοκρασίες λειτουργίας, επιβάλλουν τη χρήση υλικών μεγάλης αντοχής καθώς η όλη κατασκευή υπόκειται σε έντονες θερμικές καταπονήσεις.

Ωστόσο η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας αυξάνει σημαντικά τον βαθμό απόδοσης ο οποίος πλέον ξεπερνά το 60% για την απλή λειτουργία και το 85% για λειτουργία με ταυτόχρονη θέρμανση νερού για άλλες χρήσεις^[6]. Επιπλέον λόγω της καταλυτικής επίδρασης της θερμοκρασίας στην ταχύτητα των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στις κυψέλες, δεν είναι αναγκαία η παρουσία καταλυτών οι οποίοι συνήθως κατασκευάζονται από ευγενή μέταλλα και αυξάνουν δραματικά το κόστος του προϊόντος.

Οι κυψέλες τήγματος ανθρακικών αλάτων κατασκευάζονται συνήθως με σκοπό την ηλεκτροπαραγωγή, γι' αυτό το λόγο οι περισσότερες μονάδες

που έχουν κατασκευαστεί είναι μεσαίου ή μεγάλου μεγέθους. Έχουν λοιπόν δοκιμαστεί διάφορες μονάδες παραγωγής ενέργειας με ισχύ από 10kW έως 2MW. Οι κυψέλες αυτού του τύπου μπορούν να λειτουργήσουν με πληθώρα καυσίμων αερίων, αλλά και υγρών αφού στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης ακόμα και τα υγρά καύσιμα ατμοποιούνται. Έως τώρα έχουν δοκιμαστεί με επιτυχία αρκετά είδη καυσίμων όπως το καθαρό υδρογόνο, το μονοξείδιο του άνθρακα, το φυσικό αέριο, το προπάνιο, το βιοαέριο, αέρια που παράγονται από την επεξεργασία λιθανθράκων καθώς επίσης και κανονικό ντίζελ κίνησης. Δοκιμαστικές μονάδες παραγωγής ενέργειας ισχύος περίπου 1MW λειτουργούν ήδη στην Ιταλία και την Ιαπωνία και η λειτουργία τους κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητική αλλά και αξιόπιστη.

Παρά λοιπόν τα μειονεκτήματα που δημιουργεί η πολύ υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελών MCFC υπάρχουν σημαντικές προοπτικές εδραίωσης τους στο χώρο της παραγωγής ενέργειας μεγάλης κλίμακας, κυρίως λόγω της δυνατότητάς τους να διαχειρίζονται πάρα πολλά είδη καυσίμων αλλά και λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής (απουσία καταλυτών από ευγενή μέταλλα). Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στις κυψέλες τήγματος ανθρακικών αλάτων παρουσιάζονται παρακάτω:



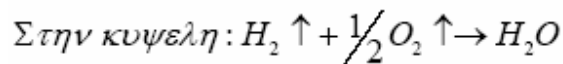
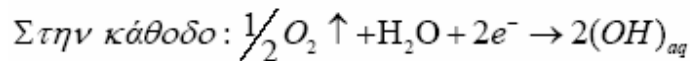
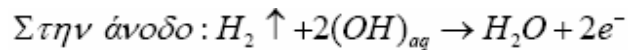
2.3.5 ΑΛΚΑΛΙΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

AFC (Alkaline Fuel Cells)

Είναι ίσως ο παλαιότερος “ευρέως” χρησιμοποιούμενος τύπος κυψελών υδρογόνου αλλά ταυτόχρονα και ένας από τους πιο αποδοτικούς. Πρωτοχρησιμοποιήθηκε της δεκαετία του '60 από τη NASA οπότε και τοποθετήθηκε σε διάφορα διαστημόπλοια για την παραγωγή ενέργειας αλλά και πόσιμου νερού για το πλήρωμα. Το πρώτο σκάφος στο οποίο τοποθετήθηκε ήταν το διαστημόπλοιο Gemini, στις διαστημικές αποστολές της δεκαετίας του '60 ενώ στη συνέχεια τοποθετήθηκαν αλκαλικές κυψέλες καυσίμων και σε όλες τις υπόλοιπες διαστημικές αποστολές μέχρι τις ημέρες μας. Η θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελών αυτών είναι 150 – 200 °C

συνεπώς το παραγόμενο νερό εξέρχεται της κυψέλης σε αέρια μορφή. Το γεγονός αυτό επέτρεψε στους σχεδιαστές των διαστημικών σκαφών να χρησιμοποιήσουν τον ατμό αυτό και για την κάλυψη μέρους των αναγκών θέρμανσης των σκαφών, ενώ ταυτόχρονα μείωναν αισθητά τη θερμοκρασία του νερού έτσι ώστε να καταστεί πόσιμο.

Η δομή των κυψελών αυτών αποτελείται κατά κύριο λόγο από ένα αλκαλικό υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου το οποίο εμποτίζει ένα μεταλλικό πλέγμα. Το διάλυμα αυτό λειτουργεί ως ηλεκτρολύτης προσδίδοντας στη διάταξη σημαντικά λειτουργικά χαρακτηριστικά. Το κύριο πλεονέκτημα της παραπάνω διάταξης σχετίζεται με την ταχύτητα των πραγματοποιούμενων αντιδράσεων. Έτσι λοιπόν στην κάθοδο, ο αλκαλικός ηλεκτρολύτης επιταχύνει σημαντικά την πραγματοποιούμενη αντίδραση αυξάνοντας σημαντικά την ολική απόδοση της κυψέλης. Μέχρι πρόσφατα, οι αλκαλικές κυψέλες υδρογόνου θεωρούνταν υπερβολικά ακριβές για χρήση από οποιονδήποτε άλλο εκτός της NASA, ωστόσο πρόσφατα ορισμένες εταιρείες κατασκευής κυψελών δήλωσαν πως έχουν δημιουργήσει εναλλακτικούς τρόπους παραγωγής των συγκεκριμένων κυψελών με πολύ μικρότερο κόστος αλλά και βελτιωμένη λειτουργική συμπεριφορά. Τα τυπικά μεγέθη ισχύος των κυψελών αυτών κυμαίνονται από τα 300watt έως τα 5kW. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στις αλκαλικές κυψέλες είναι:



2.3.6 ΚΥΨΕΛΕΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ

DMFC (Direct Methanol Fuel Cells)

Η λειτουργία των κυψελών αυτών είναι παρόμοια με αυτή των PEM αφού και στους δυο αυτούς τύπους κυψελών γίνεται χρήση στερεού πολυμερούς ως ηλεκτρολύτη. Υπάρχει λοιπόν και εδώ μια μεμβράνη κατασκευασμένη από πολυμερές υλικό μέσω της οποίας γίνεται η διέλευση των ιόντων υδρογόνου και η δημιουργία τάσης στους πόλους. Ωστόσο στις κυψέλες μεθανόλης ο καταλύτης της ανόδου αποσπά τα μόρια του υδρογόνου

από τη χημική ένωση της υγρής μεθανόλης, καθιστώντας περιττή τη χρήση μετατροπέα καυσίμου.

Η κανονική θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελών αυτών κυμαίνεται από τους 120 έως και τους 190 °C και μέσα σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος ο βαθμός απόδοσης των κυψελών είναι περίπου 40% . Το μικρό θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των κυψελών αυτών περιορίζει σε ένα βαθμό την ευελιξία των διάφορων διατάξεων, ωστόσο οι σχετικά χαμηλές τιμές αναπτυσσόμενων θερμοκρασιών ευνοούν την τοποθέτηση των κυψελών σχετικά κοντά σε άλλες διατάξεις, όπως είναι π.χ. τα ηλεκτρονικά κυκλώματα χωρίς μεγάλες απαιτήσεις κλιματισμού. Οι περισσότεροι λοιπόν κατασκευαστές κυψελών καυσίμου θεωρούν τις κυψέλες μεθανόλης σαν μια καλή λύση για παροχή ηλεκτρικής ενέργειας σε μικρές ή πολύ μικρές διατάξεις όπως είναι π.χ. τα κινητά τηλέφωνα, οι προσωπικοί υπολογιστές κ.α.



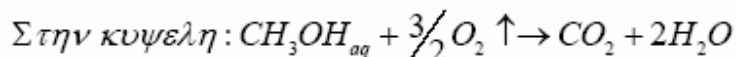
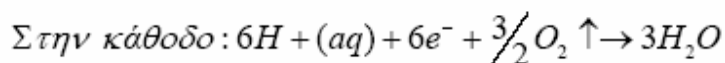
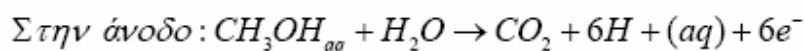
Εικόνα 17: Κυψέλες μεθανόλης (DMFC) από την εταιρεία h-tec

Είναι αξιοσημείωτο πως στις κυψέλες μεθανόλης παρουσιάζεται μια σημαντική αύξηση της απόδοσης με την αύξηση της θερμοκρασίας

λειτουργίας, έτσι λοιπόν για μια αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας κατά 50 βαθμούς παρουσιάζεται αύξηση της απόδοσης περίπου κατά 15%. Ωστόσο η αύξηση της θερμοκρασία λειτουργίας ενώ αυξάνει την απόδοση της κυψέλης, ταυτόχρονα επιδεινώνει ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της τη διάχυση καυσίμου από την άνοδο στην κάθοδο χωρίς την πραγματοποίηση οξειδωτικής αντίδρασης. Το πρόβλημα αυτό είναι ίσως το μεγαλύτερο μειονέκτημα των κυψελών μεθανόλης, και παρά το γεγονός πως πολλές εταιρείες αγωνίζονται για την εξάλειψή του τα αποτελέσματα των ερευνών δεν είναι ιδιαίτερα θετικά.

Έως αυτή τη στιγμή έχουν κατασκευαστεί αρκετές μονάδες κυψελών καυσίμου κυρίως για στρατιωτικές εφαρμογές οι οποίες λειτουργούν κανονικά. Η κύρια λειτουργία που επιτελούν είναι η τροφοδότηση ηλεκτρονικών κυκλωμάτων με ηλεκτρική ενέργεια στο πεδίο της μάχης. Βασικό προτέρημα των κυψελών αυτών στην παρούσα φάση είναι η ευκολία ανεύρεσης καυσίμου, αφού η μεθανόλη βρίσκεται αρκετά εύκολα σχεδόν σε όλο τον κόσμο.

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια λειτουργίας της κυψέλης είναι οι εξής:



2.3.7 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ **SOFC (Solid Oxide Fuel Cells)**

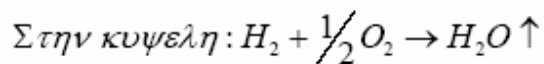
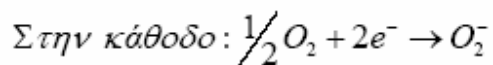
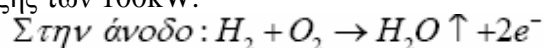
Αποτελούν άλλη μια πολλά υποσχόμενη πρόταση στον τομέα της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με τη βοήθεια κυψελών καυσίμου αν και παρουσιάζουν και αυτές ορισμένα μειονεκτήματα. Βασικό λειτουργικό τους χαρακτηριστικό είναι η στερεά κατάσταση όλων των στοιχείων που απαρτίζουν την κυψέλη συντελώντας στη μείωση του συνολικού όγκου αλλά και στην αύξηση της μηχανικής αντοχής της διάταξης. Οι έρευνες παρουσιάζουν τις κυψέλες στερεού οξειδίου σαν μια καλή λύση για την παραγωγή ενέργειας μεγάλης κλίμακας σε κεντρικούς σταθμούς παραγωγής διασυνδεδεμένους με το κεντρικό δίκτυο ηλεκτροδότησης, ή και ως αυτόνομες



Testing of the 25kW power system.

μονάδες παραγωγής για απομονωμένα μέρη. Ορισμένες εταιρείες ωστόσο κατασκευάζουν πειραματικές διατάξεις κυψελών στερεού οξειδίου για την τοποθέτησή τους σε μεγάλα οχήματα χωρίς ωστόσο μεγάλη επιτυχία λόγω της δυσκολίας απαγωγής των μεγάλων ποσών εκπεμπόμενης θερμότητας.

Η βασική διάταξη μιας κυψέλης SOFC περιλαμβάνει συνήθως κάποιο κεραμικό υλικό πολύ μεγάλης σκληρότητας, το οποίο παίζει το ρόλο του ηλεκτρολύτη. Συνήθως χρησιμοποιούνται κάποια κράματα που περιέχουν οξείδια του Ζιρκονίου καθώς και μικρές ποσότητες Υπτέρβιου, δημιουργώντας τελικά ένα συμπαγές στερεό σώμα πολύ υψηλής θερμικής και μηχανικής αντοχής. Η αντικατάσταση λοιπόν του υγρού ηλεκτρολύτη με αυτό το ανθεκτικό κεραμικό υλικό, επιτρέπει την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας σε δυσθεώρητα ύψη που αγγίζουν τους 1000 βαθμούς Κελσίου. Όπως είναι λοιπόν αναμενόμενο αυτή η τεράστια αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας εκτοξεύει την απόδοση της κυψέλης, η οποία αγγίζει το 85% για παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος της τάξης των 100kW.





Testing of the 25kW power system.

Εικόνα 18: Κυψέλη στερεού οξειδίου SOFC ισχύος 25kW

2.3.8 ΚΥΨΕΛΕΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ-ΑΕΡΑ ZAFC (Zinc - Air Fuel Cells)

Η τυπική αρχιτεκτονική μιας κυψέλης ψευδαργύρου - αέρα περιλαμβάνει ορισμένες χαρακτηριστικές διατάξεις οι οποίες κατατάσσουν την κυψέλη ανάμεσα στις ενεργειακές κυψέλες καυσίμων και τις μπαταρίες. Γενικά λοιπόν οι κυψέλες αυτές αποτελούνται από ένα ηλεκτρόδιο διάχυσης αερίου (Gas Diffusion Electrode), από την άνοδο η οποία κατασκευάζεται από ψευδάργυρο, από τον ηλεκτρολύτη καθώς και από ορισμένες διατάξεις μηχανικού διαχωρισμού.

Η λειτουργία των κυψελών αυτών βασίζεται σε συγκεκριμένες ιδιότητες καθενός από τα στοιχεία που τις απαρτίζουν ο συνδυασμός των οποίων επιτρέπει τη δημιουργία τάσης στους πόλους της κυψέλης. Αρχικά λοιπόν παρατηρείται προσρόφηση ατμοσφαιρικού οξυγόνου από την κάθοδο. Στην κάθοδο λοιπόν το ηλεκτρόδιο διάχυσης αερίου πραγματοποιεί το διαχωρισμό του οξυγόνου από τα υπόλοιπα στοιχεία του αέρα επιτρέποντας τη διέλευση του οξυγόνου στο εσωτερικό της κυψέλης. Αυτός ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με τη βοήθεια της κρυσταλλικής δομής της καθόδου η οποία λειτουργεί σαν ημιπερατό σώμα επιτρέποντας την επιλεκτική είσοδο στοιχείων στο εσωτερικό της κυψέλης. Στη συνέχεια λοιπόν το ατμοσφαιρικό οξυγόνο αντιδρά με το υδρογόνο (καύσιμο) και δημιουργεί ιόντα υδροξυλίου και μικρές ποσότητες νερού. Τα ιόντα με τη σειρά τους κινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη προς την άνοδο την οποία και οξειδώνουν παράγοντας οξείδια του ψευδαργύρου. Η διαδικασία αυτή της κίνησης των ιόντων προκαλεί μια διαφορά δυναμικού στα άκρα της κυψέλης η οποία και τροφοδοτεί τις καταναλώσεις. Στις κυψέλες ψευδαργύρου η παραγόμενη τάση κάθε κυψέλης είναι μικρή, συνεπώς είναι απαραίτητη η διασύνδεση πολλών κυψελών για την παραγωγή χρήσιμης ηλεκτρικής ισχύος. Ωστόσο οι διατάξεις αυτές έχουν αρκετά περιορισμένες διαστάσεις και βάρος σημαντικά μικρότερο από τις κλασικές μπαταρίες ανάλογης ισχύος.

Η ηλεκτροχημική διαδικασία που πραγματοποιείται μοιάζει πολύ με αυτή των κυψελών μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) ωστόσο η διαδικασία της τροφοδοσίας των κυψελών με καύσιμο μοιάζει αρκετά με τη λειτουργία των μπαταριών. Εκτός λοιπόν από το καύσιμο της κυψέλης

παρουσιάζεται και η οξείδωση της ανόδου, συνεπώς η τροφοδοσία της κυψέλης πρέπει να γίνει τόσο σε καύσιμο όσο και σε ψευδάργυρο για την άνοδο. Η τροφοδοσία καυσίμου πραγματοποιείται με τρόπο αντίστοιχο των κυψελών PEM από εξωτερικό δηλαδή δοχείο καυσίμου (υδρογόνο υπό πίεση ή εντός μεταλλοϋδριδίων). Επιπλέον όμως προσαρμόζεται και μια συσκευή αναγέννησης της ανόδου η οποία μετατρέπει τα οξείδια του ψευδαργύρου σε καθαρό ψευδάργυρο. Ουσιαστικά λοιπόν η κυψέλη λειτουργεί κανονικά μέχρι την εξάντληση του αποθέματος του καυσίμου (και ταυτόχρονα την πλήρη οξείδωση της ανόδου). Στη συνέχεια η κυψέλη συνδέεται στο δίκτυο ηλεκτροδότησης μέσω της διάταξης αναγέννησης που διαθέτει και η άνοδος μετατρέπεται ξανά σε καθαρό ψευδάργυρο. Ταυτόχρονα γίνεται και η επανατροφοδότηση της κυψέλης με καύσιμο. Η όλη διαδικασία είναι τελείως αθόρυβη, διαρκεί λιγότερο από 5 λεπτά και καταναλώνει ελάχιστη ηλεκτρική ενέργεια, συνεπώς η αναγέννηση της ανόδου δεν επιβαρύνει ουσιαστικά τη λειτουργία της κυψέλης αλλά ούτε και την ανταγωνιστικότητά της απέναντι στα υπόλοιπα συστήματα ενεργειακών κυψελών που αναπτύσσονται.

Οι κυψέλες ψευδαργύρου - αέρα παρουσιάζουν ορισμένα σημαντικά πλεονεκτήματα τα οποία τις καθιστούν ιδανικές για ορισμένες χρήσεις. Βασικό πλεονέκτημά τους είναι οι περιορισμένες διαστάσεις καθώς και αυξημένη μηχανική αντοχή. Επιπλέον οι κυψέλες ψευδαργύρου - αέρα παρουσιάζουν πολύ υψηλότερη τιμή ειδικής ισχύος σε σχέση με τις μπαταρίες, δηλαδή για δεδομένο βάρος της διάταξης η παραγόμενη ισχύς είναι μεγαλύτερη από την ισχύ που παράγουν οι κλασικές μπαταρίες. Το χαρακτηριστικό αυτό είναι πάρα πολύ σημαντικό στον τομέα των ηλεκτρικών οχημάτων όπου το βάρος των συσσωρευτών αποτελεί το μεγαλύτερο πονοκέφαλο των σχεδιαστών. Σε δοκιμές που έχουν πραγματοποιηθεί από διάφορες εταιρείες παραγωγής ηλεκτρικών οχημάτων, μετά την αντικατάσταση των κλασικών συσσωρευτών με κυψέλες ψευδαργύρου, σημειώθηκε σημαντική αύξηση των δυναμικών χαρακτηριστικών των οχημάτων (επιταχύνσεις - επιβραδύνσεις) αλλά παρουσιάστηκε και κατά 20% - 35% αύξηση της εμβέλειας λόγω μείωσης του βάρους των οχημάτων.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί πως λόγω της αφθονίας του ψευδαργύρου καθώς και των σχετικά χαμηλών εξόδων εξόρυξης του στοιχείου, το κόστος παραγωγής των κυψελών ψευδαργύρου - αέρα είναι αρκετά χαμηλό και αυτή

τη στιγμή κυμαίνεται στα επίπεδα των συμβατικών μπαταριών. Ωστόσο μια παραγωγή ευρείας κλίμακας θα μειώσει ακόμα περισσότερο το κόστος παραγωγής, τοποθετώντας τις κυψέλες ψευδαργύρου στην κορυφή την ενεργειακής αγοράς στη θέση που κατέχουν τα τελευταία χρόνια οι συμβατικοί συσσωρευτές (μολύβδου, νικελίου - καδμίου, λιθίου - ιόντων μετάλλου).

2.3.9 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ

PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cells)

Πρόκειται για τον πιο νέο τύπο ενεργειακής κυψέλης ο οποίος παρουσιάστηκε τα τελευταία χρόνια και εξελίσσεται συνεχώς παρουσιάζοντας σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των υπολοίπων κυψελών καυσίμου. Η διάταξη αυτή βασίζεται σε έναν κεραμικό ηλεκτρολύτη ο οποίος παρουσιάζει πολύ υψηλή "πρωτονική αγωγιμότητα" όταν βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία. Ως "πρωτονική αγωγιμότητα" ορίζεται η ευκολία διάχυσης πρωτονίων μεταξύ των δυο πόλων στο εσωτερικό της κυψέλης. Σοβαρό πλεονέκτημα των κεραμικών κυψελών αποτελεί ο συγκερασμός των φιλοσοφιών λειτουργίας διαφόρων άλλων κυψελών καυσίμου δημιουργώντας αξιόπιστη και ταυτόχρονα αποδοτική διάταξη παραγωγής ενέργειας.

Ειδικότερα, οι κεραμικές κυψέλες εκμεταλλεύονται τα θερμικά και κινητικά πλεονεκτήματα της φιλοσοφίας των κυψελών Στερεών Οξειδίων και Τήγματος Ανθρακικού Άλατος η οποία απαιτεί πολύ υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Έτσι λοιπόν η θερμοκρασία λειτουργίας των κεραμικών κυψελών είναι περίπου 700 °C. Ταυτόχρονα όμως υιοθετεί και τα σημαντικά πλεονεκτήματα των κυψελών Φωσφορικού Οξέως και Μembrάνης Ανταλλαγής Πρωτονίων που αφορούν τόσο την υψηλή απόδοση των εν λόγω διατάξεων όσο και την αυξημένη μηχανική τους αντοχή, σε συνδυασμό πάντα με το σχετικά χαμηλό τους βάρος.

Κατά τη διάρκεια λοιπόν της λειτουργίας των κεραμικών κυψελών με υδρογονάνθρακες, τα μόρια του καυσίμου που βρίσκονται σε αέρια φάση καθώς και οι υπάρχοντες υδρατμοί απορροφούνται από την άνοδο και αποβάλλονται στο περιβάλλον (κυρίως με τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα) ενώ στο εσωτερικό της κυψέλης παραμένει το υδρογόνο το οποίο προσροφάται από τον ηλεκτρολύτη και πραγματοποιεί τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος.

Επιπλέον η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας βοηθά κατά τη διάρκεια της χρήσης υδρογονανθράκων και συμβατικών καυσίμων, όπου αυξάνει σημαντικά το βαθμό απόδοσης της εγκατάστασης. Η δυνατότητα λοιπόν των κυψελών αυτών να διαχειριστούν συμβατικά καύσιμα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με μεγάλους βαθμούς απόδοσης, καθιστά περιττή τη χρήση των διατάξεων παραγωγής υδρογόνου με μετατροπή των ορυκτών καυσίμων (steam reforming), η οποία και ενεργοβόρα είναι και ρυπογόνος.

Δυο ακόμα πλεονεκτήματα των PCFC σχετίζονται με τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά των κυψελών αυτών και τα ευεργετικά αποτελέσματα που αποφέρουν στη λειτουργία της κυψέλης. Έτσι λοιπόν, η παρουσία στερεού ηλεκτρολύτη, εκτός του ότι αυξάνει τη μηχανική αντοχή της όλης διάταξης, αυξάνει ιδιαίτερα την αξιοπιστία της.

Αντιμετωπίζεται λοιπόν πολύ αποτελεσματικά το πρόβλημα της αφυδάτωσης της μεμβράνης το οποίο κάνει την εμφάνισή του σε ορισμένες συνθήκες λειτουργίας και όταν η διάταξη διαθέτει υγρό ηλεκτρολύτη όπως οι κυψέλες (PEM).

Τέλος αντιμετωπίζεται και το πρόβλημα της διαρροής ηλεκτρολυτικών υγρών από το κέλυφος της κυψέλης, το οποίο είναι ίσως το σημαντικότερο πρόβλημα αξιοπιστίας τόσο των διαφόρων κυψελών όσο και των κλασικών μπαταριών. Η ύπαρξη λοιπόν ηλεκτρολύτη στερεάς κατάστασης εξαλείφει τους παραπάνω κινδύνους, καθιστώντας την κυψέλη μια συμπαγή, λειτουργική και αξιόπιστη συσκευή παραγωγής ενέργειας.

2.3.10 ΚΥΨΕΛΕΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

(Regenerative Fuel Cells)

Σε προηγούμενο κεφάλαιο πραγματοποιήθηκε μεταξύ άλλων και μια σύντομη περιγραφή των πολλά υποσχόμενων κυψελών PEM (ανταλλαγή πρωτονίων). Βασική απαίτηση των κυψελών αυτών, καθώς και κάθε άλλου είδους ενεργειακής κυψέλης είναι η ανάγκη τροφοδοσίας τους συστήματος με καύσιμο. Στην περίπτωση των PEM όμως το καύσιμο αυτό είναι το καθαρό υδρογόνο το οποίο μπορεί να παραχθεί είτε με τη βοήθεια της καταλυτικής μετατροπής ατμών υδρογονανθράκων είτε μέσω ηλεκτρόλυσης καθαρού νερού. Η πρώτη μέθοδος εφαρμόζεται αρκετά σήμερα για την παραγωγή υδρογόνου για τις χρήσεις των χημικών κυρίως βιομηχανιών, ωστόσο η

διαδικασία παραγωγής του υδρογόνου είναι ιδιαίτερα ρυπογόνος αφού εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα μεγάλες ποσότητες αερίου διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον γίνεται χρήση ορυκτών καυσίμων τα αποθέματα των οποίων συνεχώς λιγοστεύουν ενώ αντίστοιχα η τιμή τους συνεχώς αυξάνεται. Το αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η παραγωγή ακριβού υδρογόνου με πολύ ρυπογόνες διαδικασίες, χωρίς δηλαδή καμία ουσιαστική περιβαλλοντική πρόβλεψη από την υιοθέτηση της τεχνολογίας του υδρογόνου.

Αντίθετα η δεύτερη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου με ηλεκτρόλυση δηλαδή ύδατος είναι απόλυτα καθαρή από άποψη παραγόμενων ρύπων αλλά απαιτεί πολύ μεγάλες ποσότητες ηλεκτρικής ενέργειας για το διαχωρισμό των μορίων του νερού σε μόρια υδρογόνου και οξυγόνου. Εάν λοιπόν αυτή η ηλεκτρική ενέργεια παραχθεί με συμβατικές μεθόδους που περιλαμβάνουν την καύση ορυκτών καυσίμων τότε για άλλη μια φορά η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου είναι σχεδόν άχρηστη. Η ουσιαστική λοιπόν ενεργειακή πρόκληση είναι η υιοθέτηση του υδρογόνου ως καύσιμο του μέλλοντος αλλά ταυτόχρονα η ανάπτυξη μη ρυπογόνων μεθόδων παρασκευής του.

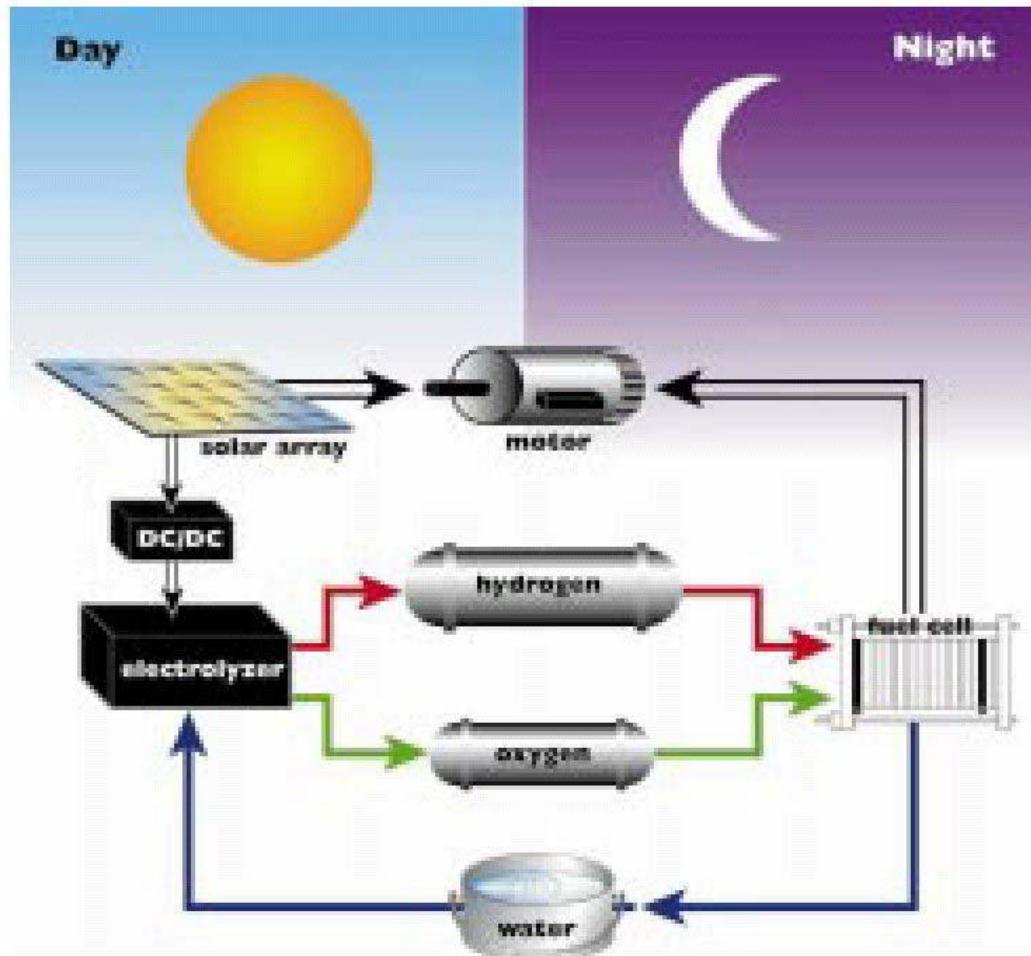
Το πιο ελπιδοφόρο ολοκληρωμένο σύστημα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από υδρογόνο θα πρέπει να λειτουργεί σύμφωνα με την παρακάτω διάταξη.

1) Διατάξεις εναλλακτικών μορφών ενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος ηλεκτρόλυσης (ανεμογεννήτριες, φωτοβολταϊκά κ.α.).

2) Συσκευές ηλεκτρόλυσης οι οποίες τροφοδοτούνται από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και παράγουν συνεχώς υδρογόνο και οξυγόνο.

3) Κυψέλες καυσίμου τύπου PEM οι οποίες τροφοδοτούνται με υδρογόνο και οξυγόνο από τις συσκευές ηλεκτρόλυσης και παράγουν ηλεκτρική ενέργεια. Το μοναδικό προϊόν των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στις κυψέλες είναι το καθαρό νερό, είτε σε υγρή είτε σε αέρια μορφή. Το νερό λοιπόν αυτό επιστρέφει στις συσκευές ηλεκτρόλυσης και η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται ασταμάτητα.

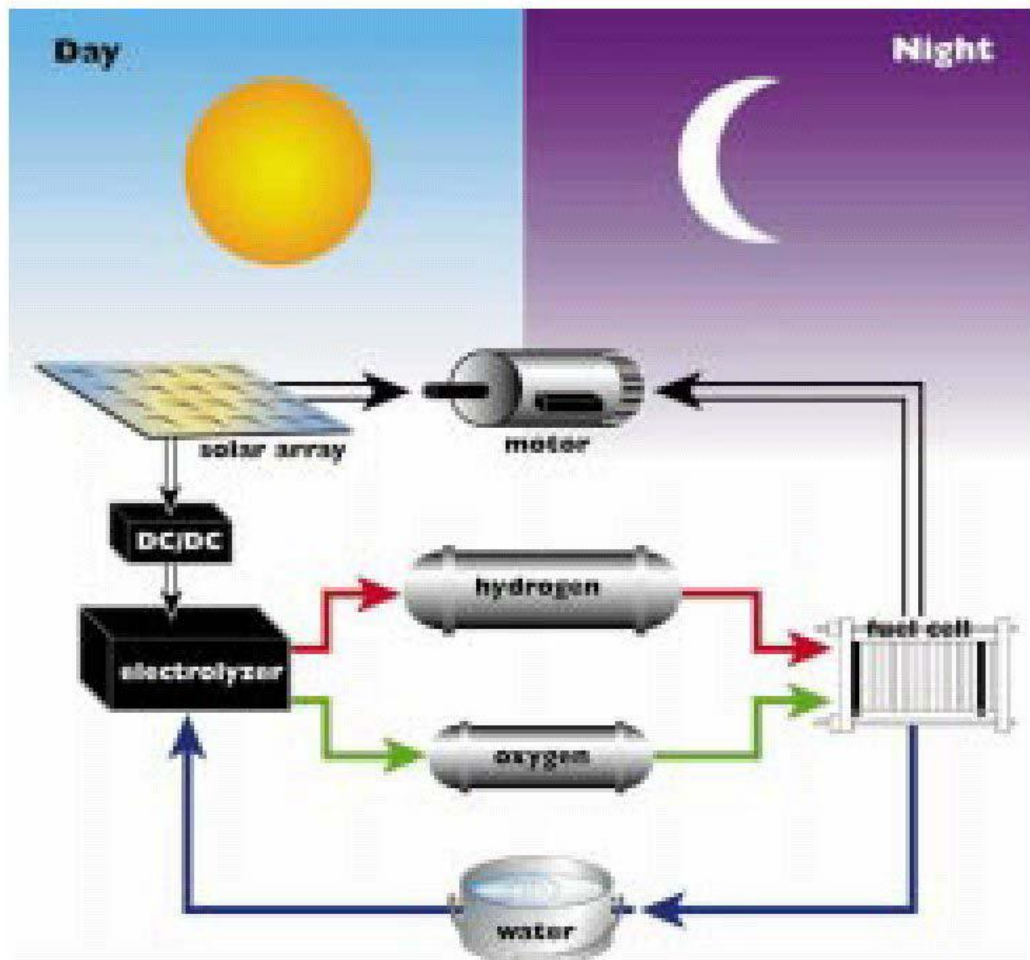
class=Section16>



Renewable regenerative fuel cell utilizing the energy source of the sun to produce power (Courtesy: Aerovironment)

Εικόνα 19: Βασική διάταξη συστήματος κυψελών αναγέννησης

Είναι προφανές ότι η παραπάνω διάταξη αποτελεί ουσιαστικά μια πιθανή ολοκληρωμένη λύση στο ενεργειακό πρόβλημα του πλανήτη αφού πρακτικά δεν υπάρχει κατανάλωση οποιουδήποτε στοιχείου του πλανήτη. Η ενέργεια του όλου συστήματος παρέχεται από τις ανανεώσιμες μορφές ενέργειας ενώ το νερό απλά συμμετέχει στη διαδικασία χωρίς να φθείρεται ή να καταναλώνεται. Οι κυψέλες αναγέννησης αναπτύσσονται σήμερα κυρίως από τη NASA καθώς επίσης και ελάχιστα Πανεπιστημιακά Ιδρύματα ανά τον κόσμο, ωστόσο όλοι οι ειδικοί εικάζουν πως οι διατάξεις αυτές θα αποτελέσουν το ενεργειακό μέλλον του πλανήτη.



Renewable regenerative fuel cell utilizing the energy source of the sun to produce power (Courtesy: Aerovironment)

Εικόνα 19: Βασική διάταξη συστήματος κυψελών αναγέννησης

Είναι προφανές ότι η παραπάνω διάταξη αποτελεί ουσιαστικά μια πιθανή ολοκληρωμένη λύση στο ενεργειακό πρόβλημα του πλανήτη αφού πρακτικά δεν υπάρχει κατανάλωση οποιουδήποτε στοιχείου του πλανήτη. Η ενέργεια του όλου συστήματος παρέχεται από τις ανανεώσιμες μορφές ενέργειας ενώ το νερό απλά συμμετέχει στη διαδικασία χωρίς να φθείρεται ή να καταναλώνεται. Οι κυψέλες αναγέννησης αναπτύσσονται σήμερα κυρίως από τη NASA καθώς επίσης και ελάχιστα Πανεπιστημιακά Ιδρύματα ανά τον κόσμο, ωστόσο όλοι οι ειδικοί εικάζουν πως οι διατάξεις αυτές θα αποτελέσουν το ενεργειακό μέλλον του πλανήτη.

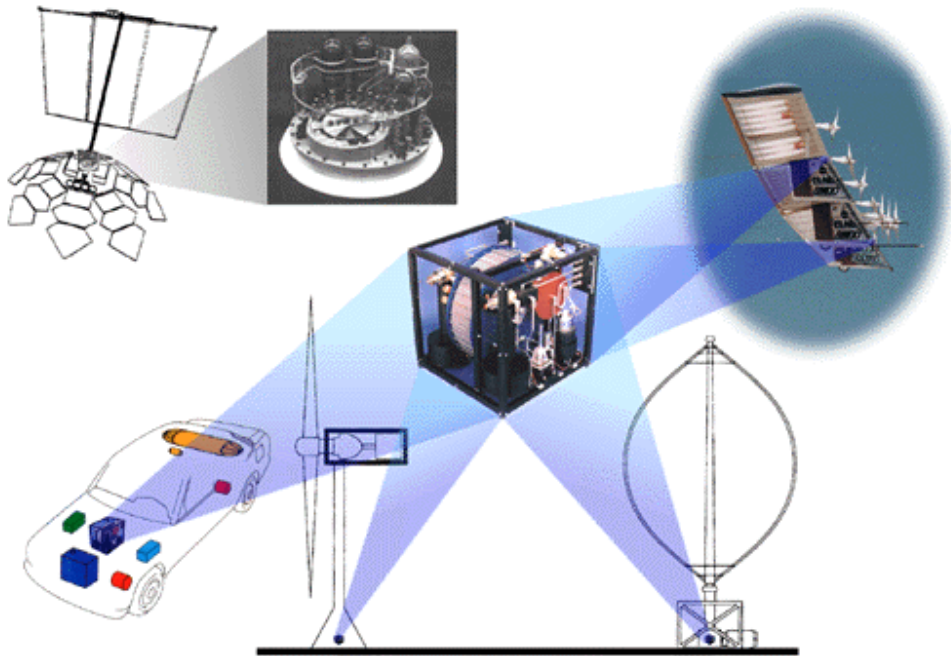
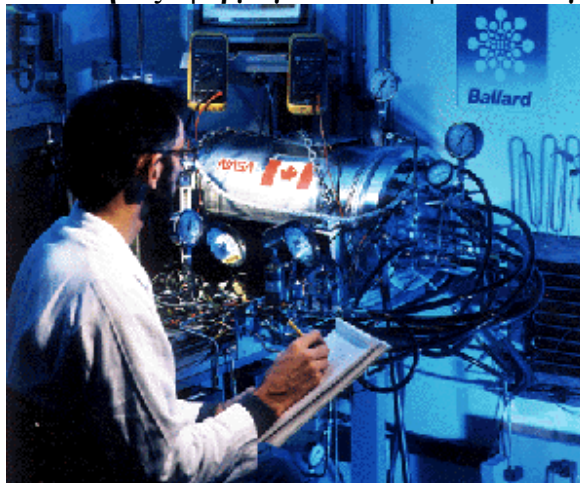


Figure 2. Unitized regenerative fuel cells will someday find a multitude of applications. URFCs are ideal for cars, solar-powered aircraft, energy storage, propulsion in satellites and micro-spacecraft, and load leveling at remote power sources such as wind turbines and solar cells.

Εικόνα 20: Πλήθος εφαρμογών των κυψελών αναγέννησης



Εικόνα 21: Πειραματική διάταξη κυψέλης αναγέννησης στα εργαστήρια της Ballard

ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟ

ΚΥΨΕΛΕΣ PEM

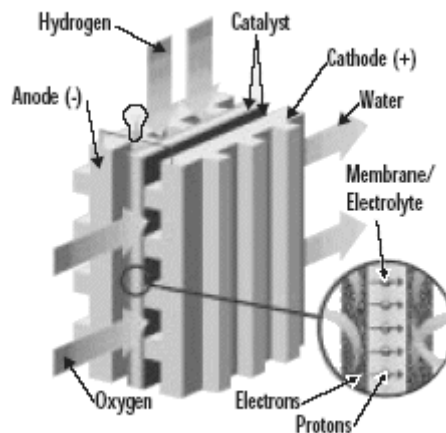
ΚΥΨΕΛΕΣ PEM

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

3.1.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Οι *κυψέλες καυσίμου* μπορούν να ταξινομηθούν βάσει του τύπου του ηλεκτρολύτη τον οποίο χρησιμοποιούν. Το πιο γνωστό είδος είναι η *κυψέλη καυσίμου* με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίου (PEM).

Μια κυψέλη καυσίμου PEM αποτελείται από τα εξής μέρη:



Κύρια μέρη κυψέλης καυσίμου PEM

=== Κυψέλη καυσίμου πολυμερισμένης μεμβράνης (PEM) ===

Αυτές οι κυψέλες (κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων, proton exchange Membrane fuel cells, PEM) λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και παράγουν ισχύ αρκετή για την εφαρμογή τους για την ικανοποίηση καθημερινών ενεργειακών αναγκών, όπως αυτή για την κίνηση ενός οχήματος. Σε αυτό βοηθά η ικανότητα τους να προσαρμόζονται σε γρήγορες αυξομειώσεις στην απαίτηση ισχύος. Η ισχύς που παράγει μια τέτοια κυψέλη κυμαίνεται μεταξύ των 50 και 250 kW. Ο συγκεκριμένος τύπος κυψέλης είναι αρκετά ευαίσθητος σε μη καθαρά καύσιμα.

Η έρευνα πάνω στις κυψέλες καυσίμου όσον αφορά εφαρμογές τους στην τροφοδότηση οχημάτων αυτή τη στιγμή είναι επικεντρωμένη κυρίως σε αυτόν τον τύπο.

Δύο ηλεκτρόδια, τα οποία διαχωρίζονται από μια μεμβράνη, η οποία έχει το ρόλο του ηλεκτρολύτη. Μεταξύ αυτής της πολυμερισμένης μεμβράνης και των ηλεκτροδίων υπάρχει ένα στρώμα καταλύτη. Αργότερα θα μελετήσουμε τα μέρη μιας

κυψέλης αναλυτικότερα. Συνοπτικά, η διαδικασία παραγωγής ηλεκτρισμού περιγράφεται από τα παρακάτω επιμέρους στάδια.

Το υδρογόνο τροφοδοτεί την άνοδο της κυψέλης, το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο ερχόμενο σε επαφή με τον καταλύτη διαχωρίζεται σε θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια. Η άνοδος και ο καταλύτης είναι τέτοιας κατασκευής ώστε η διάχυση των ατόμων του υδρογόνου να γίνεται με ομογενή τρόπο. Τα ηλεκτρόνια τα οποία απελευθερώθηκαν μεταφέρονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την άνοδο δημιουργώντας ηλεκτρισμό αφού η μεμβράνη αποτρέπει τη διέλευση τους μέσω αυτής. Για αυτό το λόγο άνοδος και καταλύτης διαλέγονται αγωγιμα υλικά.

Τα θετικά φορτισμένα ιόντα του υδρογόνου (στην ουσία αναφερόμαστε σε μεμονωμένα πρωτόνια) διαπερνούν τη μεμβράνη και ενώνονται με το οξυγόνο το οποίο τροφοδοτεί την κάθοδο, το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο, και παράγεται νερό. Όπως και πριν, την ομογενή διάχυση του οξυγόνου στον καταλύτη εξασφαλίζει η συσκευή του ηλεκτροδίου. Ο καταλύτης αναλαμβάνει την επιτάχυνση της δημιουργίας του νερού από τα συστατικά του.

Στο σχηματισμό του νερού συμμετέχουν εκτός των μορίων του οξυγόνου και των ιόντων του υδρογόνου, τα ηλεκτρόνια τα οποία διοχετεύτηκαν μέσω του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος στην κάθοδο, στην αρχή της διαδικασίας.

Τα δύο στρώματα (στηριζόμενου) καταλύτη χρησιμεύουν στην αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων διάσπασης του μορίου του υδρογόνου και της ένωσης υδρογόνου οξυγόνου για τη δημιουργία νερού, στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα. Συνήθως αποτελείται από ένα πολύ λεπτό στρώμα λευκόχρυσου (Pt) πάνω σε επιφάνεια άνθρακα. Το στρώμα αυτό είναι και το μέρος του καταλύτη το οποίο βρίσκεται σε επαφή με τη μεμβράνη. Ο καταλύτης είναι τραχύς και πορώδης ώστε να μεγιστοποιείται η εκτεθειμένη επιφάνεια του.

Οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες χαρακτηρίζουν τα παραπάνω βήματα, συνοψίζονται παρακάτω:



Οι παραπάνω αντιδράσεις σε μία απλή κυψέλη καυσίμου παράγει περίπου στα 0,7 Volts. Προκειμένου να παραχθούν μεγαλύτερες (και πρακτικά αξιοποιήσιμες) τάσεις, χρησιμοποιούνται περισσότερες κυψέλες σε σειρά (fuel cell stack).

Ενεργειακά αυτοδύναμο σύστημα με κυψέλη καυσίμου αμφίδρομης λειτουργίας

Οι Κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου έχουν καλές προοπτικές εφαρμογής ως μονάδες συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας χάρη στην υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους. Επιπλέον, μπορούν να λειτουργήσουν και ως συσκευές ηλεκτρόλυσης νερού για την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου. Συνεπώς, ένα σύστημα με κυψέλη καυσίμου μπορεί να εκμεταλλευτεί τη διαθέσιμη ηλεκτρική ενέργεια και τις συγκεκριμένες συνθήκες φορτίου, προκειμένου να παράγει το

μελλοντικό καύσιμο του (υδρογόνου) χρησιμοποιώντας νερό ως πρωτογενές υλικό. Η ηλεκτρική ενέργεια, που απαιτείται για τον σκοπό αυτόν, μπορεί να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές με φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες (π.χ. φωτοβολταϊκά στοιχεία). Οι δυνατότητες αυτές έδωσαν το κίνητρο για τη διερεύνηση της δυνατότητας λειτουργίας και της απόδοσης ενός τέτοιου συστήματος. Η λειτουργία του συστήματος αποτελείται από δύο φάσεις: τη φάση ηλεκτρόλυσης και τη φάση ηλεκτροπαραγωγής. Κατά τη φάση ηλεκτρόλυσης, η κυψέλη καυσίμου χρησιμοποιεί ηλεκτρισμό προερχόμενο από φωτοβολταϊκά στοιχεία για την ηλεκτρόλυση νερού. Τα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης αποθηκεύονται σε δεξαμενές. Κατά τη φάση ηλεκτροπαραγωγής, το υδρογόνο και το οξυγόνο αντιδρούν ηλεκτροχημικά μέσα στην κυψέλη καυσίμου παράγοντας ηλεκτρική και θερμική ισχύ. Παράλληλα παράγεται επιπλέον ηλεκτρικής ισχύς από αεροστρόβιλο που κινείται από τα αέρια που εξέρχονται από την κυψέλη.

Για τη βασική διαστασιολόγηση και τη μελέτη της ενεργειακής και ενεργειακής συμπεριφοράς του συστήματος, αναπτύχθηκε κατάλληλο μοντέλο προσομοίωσης. Για μια συγκεκριμένη τιμή της ονομαστικής ισχύος της κυψέλης καυσίμου υπολογίζονται μεταβλητές που χαρακτηρίζουν την απόδοση του συστήματος κατά τη διάρκεια ενός έτους (παραγόμενο υδρογόνο, απαιτούμενη και παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια, παραγόμενη χρήσιμη θερμότητα, βαθμοί απόδοσης, κ.λ.π.) Επίσης μελετήθηκε η επίδραση σημαντικών παραμέτρων στην απόδοση του συστήματος. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι ένα περιβαλλοντικά ουδέτερο σύστημα σαν αυτό είναι τεχνικά δυνατό και μπορεί να λειτουργήσει αυτόνομα χωρίς να απαιτείται η παροχή ηλεκτρικής ενέργειας ή καυσίμου από εξωτερικές πηγές.

Υπάρχουν πολλοί τύποι **τύποι κυψελών καυσίμου** (fuel cells), περιλαμβανομένων: PEM (Μεμβράνη Ανταλλαγής Πρωτονίου), χυτό άλας ανθρακικού οξέως, και αλκαλικό (το είδος που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα διαστήματος της NASA). Οι κυψέλες καυσίμου με το χυτό άλας ανθρακικού οξέως λειτουργούν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και είναι οι πιο κατάλληλες για μεγάλης κλίμακας λειτουργίες , όπως για ενέργεια εργοστασίων. Οι PEM κυψέλες καυσίμου είναι οι πιο κατάλληλες για μικρής κλίμακας γεννήτριες όπως για οχήματα. PEM σημαίνει Μεμβράνη Ανταλλαγής Πρωτονίου. Η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίου που χρησιμοποιείται σε μια κυψέλη καυσίμου PEM είναι ένα λεπτό στρώμα υλικού το οποίο επιτρέπει στα πρωτόνια (ιόντα υδρογόνου) να περάσουν αλλά κρατάει τα ηλεκτρόνια και ολόκληρα άτομα στη μία πλευρά.

Για να το κατανοήσουμε πιο απλά τη λειτουργία τους, οι κυψέλες καυσίμου χημικά συνδυάζουν τα αέρια του υδρογόνου και του οξυγόνου για να παράγουν ζεστό νερό και ηλεκτρισμό.

Η κυψέλη καυσίμου είναι ήσυχη, επαρκής και καθαρή. Οι κυψέλες καυσίμου συνήθως λειτουργούν με καθαρό αέριο υδρογόνου, το οποίο μπορεί να παραχθεί από ηλιακή ενέργεια, όπως και από άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ανεμογεννήτριες). Οι κυψέλες καυσίμου που λειτουργούν με υδρογόνο δεν μολύνουν το περιβάλλον, το μόνο παραπροϊόν είναι το καθαρό και ζεστό νερό. Οι κυψέλες καυσίμου έχουν βαθμό απόδοσης περίπου στο 80% ενώ στις μηχανές εσωτερικής καύσης ο βαθμός απόδοσης είναι μόνο 12%-15%, και αφού δεν υπάρχουν μετακινούμενα μέρη, οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να είναι πολύ αξιόπιστες και δεν κάνουν σχεδόν καθόλου θόρυβο.

Το υδρογόνο μπορεί να είναι πιο ασφαλές από τη βενζίνη. Εν πρώτης, το υδρογόνο

είναι πολύ ελαφρύ αέριο και έτσι αν υπάρχει διαρροή, τείνει να κατευθύνεται προς τα επάνω πολύ γρήγορα, ακόμη και μέσα από πολύ μικρές ρωγμές στην οροφή, και να διασκορπίζεται στην ενδότερη ατμόσφαιρα όπου είναι ακίνδυνο. Το υδρογόνο είναι επίσης μη τοξικό, και είναι αδύνατον να μολυνθεί οτιδήποτε με χυτό υδρογόνο. Η βενζίνη αντιθέτως είναι υγρό και παράγει λάδια που μπορούν να καούν πολύ εύκολα και τα οποία χύνονται στο έδαφος. Η βενζίνη είναι επίσης δηλητηριώδης, γι' αυτό και οι πιτσιλιές πρέπει να καθαρίζονται με μεγάλη δαπάνη για την αποφυγή της μόλυνσης των παροχών νερού. Τέλος, έχουμε όλοι δει το καταστρεπτικό αποτέλεσμα των χυμένων λαδιών στο φυσικό περιβάλλον. Αν και δεν είναι απολύτως ακίνδυνο (όπως ισχύει για κάθε εύφλεκτο υλικό), το υδρογόνο είναι ένα συγκριτικά ασφαλές καύσιμο. Οι κυψέλες καυσίμου είναι πολύ αξιόπιστες. Δεν έχουν μετακινούμενα μέρη και έτσι δεν φθείρονται. Οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούνται ήδη στα διαστημικά προγράμματα.

Οι κυψέλες καυσίμου αναπτύχθηκαν θεωρητικά αρχικά στο τέλος του 19ου αιώνα. Οι πρώτες πρακτικές κυψέλες καυσίμου κατασκευάστηκαν για το διαστημικό πρόγραμμα Απόλλων για την παραγωγή νερού για τις ανάγκες (για πόσιμο νερό ή πλύσιμο) των αστροναυτών και οι κυψέλες καυσίμου εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται στο διάστημα και σήμερα. Στη γη, οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια σε πειράματα και για την κίνηση αυτοκινήτων καθώς και οικιακή και βιομηχανική χρήση.

Αυτές οι κυψέλες (*κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων*, proton exchange membrane fuel cells, PEM) λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και παράγουν ισχύ αρκετή για την εφαρμογή τους για την ικανοποίηση καθημερινών ενεργειακών αναγκών, όπως αυτή για την κίνηση ενός οχήματος. Σε αυτό βοηθά η ικανότητα τους να προσαρμόζονται σε γρήγορες αυξομειώσεις στην απαίτηση ισχύος. Η ισχύς που παράγει μια τέτοια κυψέλη κυμαίνεται μεταξύ των 50 και 250 kW. Ο συγκεκριμένος τύπος κυψέλης είναι αρκετά ευαίσθητος σε μη καθαρά καύσιμα.

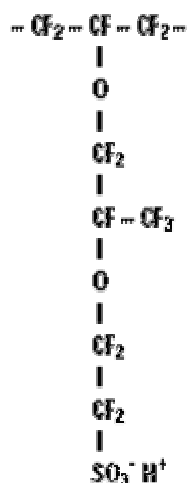
Η έρευνα πάνω στις *κυψέλες καυσίμου* όσων αφορά εφαρμογές τους στην τροφοδότηση οχημάτων αυτή τη στιγμή είναι επικεντρωμένη κυρίως σε αυτόν τον τύπο.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΥΨΕΛΗΣ PEM

3.1.2 MEMBRANE ΚΥΨΕΛΗΣ

Μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων της κυψέλης καυσίμου βρίσκεται ο ηλεκτρολύτης. Ο ηλεκτρολύτης ονομάζεται έτσι λόγω της ιδιότητας του να διίσταται σε θετικά και αρνητικά ιόντα. Στην περίπτωση μίας *PEM* κυψέλης ο ηλεκτρολύτης είναι πλαστικό

οργανικό πολυμερές και συνηθέστερα ονομάζεται μεμβράνη (membrane). Μία τυπική τέτοια μεμβράνη, όπως το Nafion (polyperfluorosulfonic acid), αποτελείται από τρεις ομάδες ατόμων.



Μίας ομάδας, παρόμοιας δομής με αυτή του Teflon (πολυτετραφθοροαιθυλένιο), με εκατοντάδες επαναλαμβανόμενες μονάδες τύπου $\text{---CF}_2\text{---CF---CF}_2\text{---}$. Μίας δεύτερης, τύπου $\text{---O---CF}_2\text{---CF---O---CF}_2\text{---CF}_2\text{---}$ στο ρόλο πλαϊνής αλυσίδας η οποία ενώνει τις προηγούμενες μονάδες με μια τρίτη, με τύπο $\text{SO}_3\text{---H}^+$.

Τα αρνητικά ιόντα του SO_3^- είναι μόνιμα ενωμένα στις πλαϊνές αλυσίδες. Ωστόσο, όταν η μεμβράνη βρεθεί σε ένυδρο περιβάλλον, απορροφώντας νερό, τα ιόντα υδρογόνου αποκτούν την ικανότητα να κινηθούν ελεύθερα. Η κίνηση αυτή γίνεται, καθώς προσκολλώνται στα πολικά μόρια του νερού, όπως περιγράφεται από τον τύπο $\text{H(H}_2\text{O)}_n^+$, και μεταπηδούν μεταξύ των SO_3^- ιόντων μέσα στη μεμβράνη. Αυτός είναι και ο λόγος όπου ο συγκεκριμένος τύπος ηλεκτρολύτη σε ένυδρη μορφή αποτελεί πολύ καλό αγωγό πρωτονίων.

Αυτό από την άλλη μεριά, τίθεται ένας περιορισμός ως προς τη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας των *PEM κυψελών καυσίμου*, αφού το νερό θα πρέπει να παραμένει σε υγρή κατάσταση. Σε συνθήκες λειτουργίας οι οποίες χαρακτηρίζονται από αυξημένες πιέσεις το όριο των 100°C αίρεται αλλά ταυτόχρονα μειώνεται και ο χρόνος ζωής της κυψέλης. Για αυτό το λόγο έρευνα γίνεται σήμερα προς αναζήτηση συν τοις άλλοις και για μεμβράνες όπου μπορούν να λειτουργήσουν σε υψηλότερες των 100°C θερμοκρασίες.

Το πάχος αυτής της μεμβράνης κυμαίνεται μεταξύ των 25 και 175 μικρών. Συγκρινόμενο δηλαδή, με ένα φύλλο χαρτί, είναι 2 με 7 φορές πιο παχύ. Για τη λειτουργία της κυψέλης απαιτείται όπως είδαμε παραπάνω, η μεμβράνη να είναι ένυδρη. Η ιδιαιτερότητα των *PEM* μεμβρανών ως ηλεκτρολύτες είναι ότι παρουσία νερού, τα αρνητικά ιόντα παραμένουν σταθερά τη θέση του ενώ μπορούν να κινηθούν μόνο τα θετικά. Η κίνηση αυτή πρέπει να γίνεται προς μία κατεύθυνση

μόνο. Επίσης η μεμβράνη εκ κατασκευής εμποδίζει το αέριο υδρογόνο να αναμειχθεί με το αέριο οξυγόνο διότι σε αντίθετη περίπτωση δεν θα ήταν δυνατή η λειτουργία της κυψέλης.

Τέλος η μεμβράνη αυτή ανήκει στην κατηγορία των ηλεκτρικών μονωτών κι έτσι παρεμποδίζεται η διέλευση ηλεκτρονίων διαμέσου αυτής και αυτά αναγκάζονται να ακολουθήσουν το δρόμο ενός εξωτερικού κυκλώματος.

3.1.3 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΚΥΨΕΛΗΣ

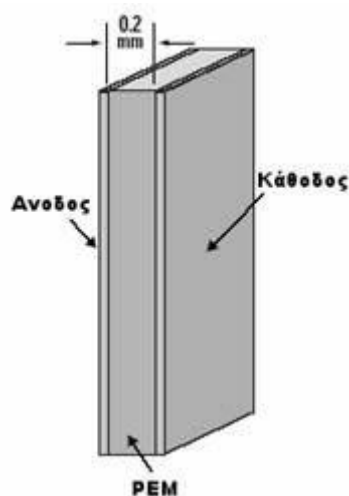
Τα ηλεκτρόδια της κυψέλης αποτελούν πολύπλοκες νανοδομές και περιέχουν καταλύτη, πόρους και ηλεκτρικά αγωγικά υλικά. Όλες οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μία κυψέλη καυσίμου αποτελούνται από δύο επιμέρους ημι-αντιδράσεις. Την οξείδωση (oxidation) του υδρογόνου η οποία πραγματοποιείται στην άνοδο και την αναγωγή (reduction) του οξυγόνου στην κάθοδο.

Με την οξείδωση του υδρογόνου παράγονται ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια), τα οποία μεταφέρονται μέσω της ιοντικά αγωγίμης μεμβράνης στην κάθοδο και ηλεκτρόνια τα οποία διοχετεύονται στο εξωτερικό κύκλωμα καθώς η διέλευση τους μέσα από τη μεμβράνη δεν είναι δυνατή.

Η αναγωγή του οξυγόνου γίνεται καθώς το οξυγόνο το οποίο παρέχεται από τον αέρα έρχεται σε επαφή με τα ιόντα υδρογόνου και παράγεται νερό και θερμότητα. Αντίθετα με τη διαδικασία της οξείδωσης, στη διαδικασία της αναγωγής δεν έχει ακόμα κατανοηθεί ο μηχανισμός της αντίδρασης πλήρως.

Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ταχύτητα της καθοδικής αντίδρασης είναι 100 φορές μικρότερη από αυτή της ανόδου και αυτό δημιουργεί ένα σημαντικό όριο στην απόδοση της κυψέλης. Η χαμηλή ταχύτητα αναγωγής του οξυγόνου οφείλεται σε 3 παράγοντες:

1. Στη μεγάλη ισχύ του δεσμού του μοριακού οξυγόνου και στην αυξημένη σταθερότητα του δεσμού Pt - O ή Pt - OH.
2. Στο ότι είναι αντίδραση μεταφοράς 4 ηλεκτρονίων
3. Στην δημιουργία παραπροϊόντων όπως το H_2O_2 (OH - OH)

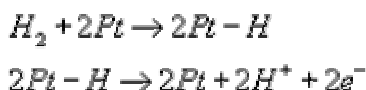


Ηλεκτρόδια PEM κυψέλης

3.1.4 ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ

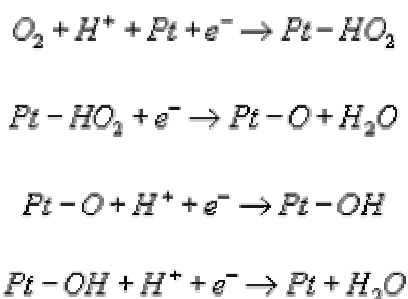
Οι δύο ημιαντιδράσεις, η οξείδωση δηλαδή του υδρογόνου και η αναγωγή του οξυγόνου, χαρακτηρίζονται από χαμηλές ταχύτητες στις χαμηλές θερμοκρασίες όπου λειτουργεί μια *PEM κυψέλη καυσίμου* και αυτό είναι που κάνει απαραίτητη την παρουσία καταλύτη. Ο καταλύτης όπου έχει μελετηθεί περισσότερο μέχρι στιγμής και για τις δύο αυτές αντιδράσεις είναι ο λευκόχρυσος, ένα αρκετά ακριβό υλικό.

Στην άνοδο ο καταλύτης δρα σε δύο στάδια, μέσω μίας διασπαστικής χημειορρόφησης και μίας αντίδρασης μεταφοράς ηλεκτρονίων, ως εξής:



Το ρυθμορυθμιστικό στάδιο της ολικής αντίδρασης αποτελεί η χημειορρόφηση.

Στην κάθοδο, αν και ο μηχανισμός αντίδρασης δε μπορεί ακόμα να περιγραφεί πλήρως, ένα μοντέλο είναι το εξής:



Στην κάθοδο εκτός από καθαρό ενεργό καταλύτη Pt γίνεται χρήση και κράμα Pt - Ru .

Ο δεσμός μεταξύ και Pt και H είναι ούτε αρκετά ασθενής έτσι ώστε να γίνεται εύκολη η διάσπαση του μοριακού υδρογόνου, ούτε αρκετά ισχυρή έτσι ώστε το ατομικό υδρογόνο να διατίθεται άμεσα για χρήση στην κυψέλη. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι που ξεχωρίζει το λευκόχρυσο ως καταλύτη. Ωστόσο επειδή πρόκειται για ακριβό υλικό απαιτείται η μεγιστοποίηση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας του καταλύτη. Έτσι κάθε ηλεκτρόδιο αποτελείται από πορώδες άνθρακα πάνω στο οποίο βρίσκονται σωματίδια Pt . Το πορώδες του ηλεκτροδίου βοηθάει στην ομοιογενή διάχυση του αερίου. Τόσο ο άνθρακας όσο και ο λευκόχρυσος αποτελούν ηλεκτρικά αγωγά υλικά έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να κινούνται ελεύθερα μέσα στο ηλεκτρόδιο. Το μέγεθος των σωματιδίων του Pt είναι της τάξης των δύο νανομέτρων, κάτι το οποίο συνεπάγεται μεγάλη ολική επιφάνεια Pt προσβάσιμη από τα αέρια ακόμα και σε μικρή μάζα καταλύτη. Αυτά τα σωματίδια βρίσκονται διεσπαρμένα πάνω σε άλλα μεγαλύτερα σωματίδια άνθρακα μεγέθους περίπου 30 nm όπου με τη σειρά τους αποτελούν μέρη της μακροδομής του καταλύτη.

Η οξείδωση του υδρογόνου λαμβάνει χώρα σε όλη την έκταση του καταλύτη, σε παραπάνω από ένα ενεργό κέντρο του δηλαδή ταυτόχρονα. Στη μεγάλη αυτή διασπορά στην ουσία οφείλεται η ύπαρξη αξιολογής ροής ρεύματος.

Μειονέκτημα στη χρήση του Pt ως καταλύτη αποτελεί, εκτός το μεγάλο κόστος του, η μείωση της καταλυτικής του δράσης του ως συνέπεια της παρουσίας διαφόρων προσμίξεων όπως το CO στο καύσιμο του υδρογόνου αν αυτό προέρχεται από αναμόρφωση άλλων καυσίμων ακόμα και στις χαμηλές συγκεντρώσεις όπου αυτό συναντάται της τάξεως του 1%. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ισχύς του δεσμού Pt - CO είναι μεγαλύτερη του δεσμού Pt - H μειώνοντας τα καταλυτικά ενεργά κέντρα αφού για το σπάσιμο του πρώτου χρειάζονται θερμοκρασίες κοντά στους 150 °C. Αυτός είναι και ο λόγος όπου δικαιολογεί την έρευνα για μεμβράνες ικανές να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες μεταξύ των 120 °C και 200 °C αφού σε αυτήν την περιοχή η δηλητηρίαση είναι ελάχιστη και μειώνει παρά ελάχιστα την ολική απόδοση της κυψέλης.

Κράμα λευκόχρυσου-ρουθηνίου (Pt - Ru), επιπλέον, παρουσιάζει, καλύτερες καταλυτικές ιδιότητες από τον καθαρό Pt στην άνοδο γεγονός το οποίο έγκειται κυρίως στη μεγαλύτερη του ανθεκτικότητα στη δηλητηρίαση από το CO , με αποτέλεσμα μεγαλύτερες τάσεις εξόδου. Μπορούμε να καταλάβουμε καλύτερα το γιατί μέσω των επόμενων αντιδράσεων στις οποίες λαμβάνουν μέρος δύο κοντινά ενεργά κέντρα, Pt και Ru



Εξάλλου η ηλεκτρονική πυκνότητα του Pt μειώνεται, καθώς αυτό βρίσκεται στον καταλύτη ως μέρος κράματος και επομένως η ισχύς του δεσμού Pt - CO μειώνεται αφήνοντας μεγαλύτερη ποσότητα PtRu ελεύθερη. Άλλα κράματα του Pt εκτός του Pt - Ru τα οποία έχουν μελετηθεί στο ρόλο του καταλύτη είναι τα Pt - Rh και Pt - Ir τα οποία όμως δεν είναι τόσο αποτελεσματικά όσο το πρώτο.

Τέλος εκτός από το CO και το CO_2 δρα σαν δηλητήριο καθώς αυτό παράγει CO όπως βλέπουμε από τις αντιδράσεις που ακολουθούν



και



3.1.5 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΝΕΡΟΥ

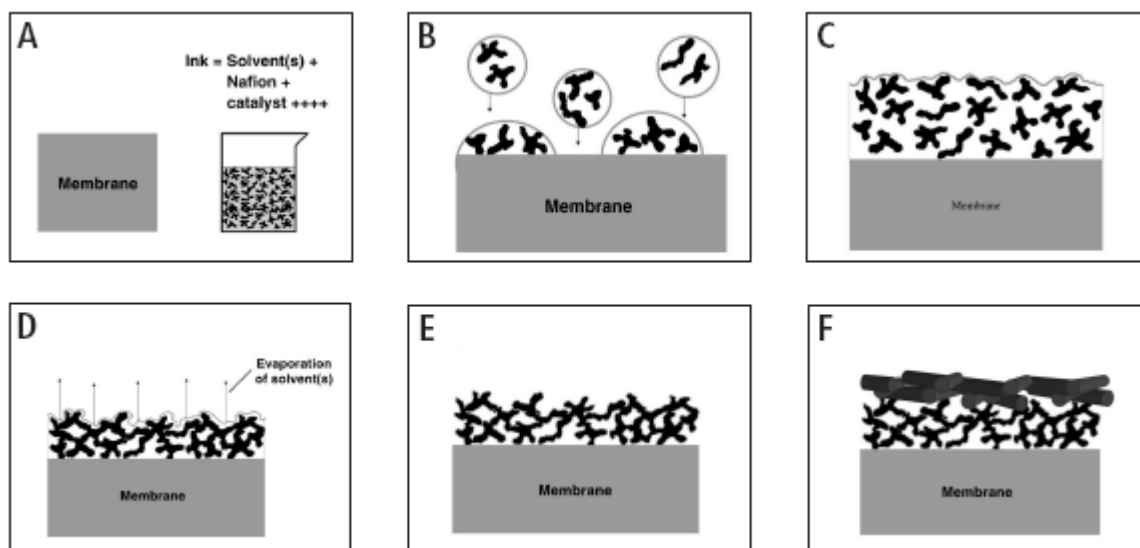
Η διαχείριση νερού (water management) είναι μία έννοια κλειδί όσον αφορά την αποτελεσματική λειτουργία μίας PEM κυψέλης. Παρόλο που το νερό αποτελεί προϊόν την αντίδρασης της κυψέλης και μεταφέρεται εκτός αυτής, τόσο το καύσιμο (υδρογόνο) όσο και ο αέρας (με το οξυγόνο που αυτός περιέχει) πρέπει να περιέχουν επαρκή ποσότητα υγρασίας έτσι ώστε η μεμβράνη να διατηρείται ένυδρη.

Ωστόσο, προσοχή πρέπει να δοθεί στο ποσό του νερού αυτού αφού λιγότερη από τη ιδανική ποσότητα επηρεάζει αρνητικά την ιοντική αγωγιμότητα της μεμβράνης με αποτέλεσμα τη μείωση του αποδιδόμενου ρεύματος. Αν ο ρυθμός με τον οποίο ο αέρας εισέρχεται στην κυψέλη είναι αργός τότε το νερό το οποίο παράγεται δεν απομακρύνεται αρκετά γρήγορα και αυτό έχει ως συνέπεια το *πλημμύρισμα* της καθόδου αποτρέποντας με τη σειρά του το οξυγόνο να εισέλθει στα καταλυτικά κέντρα της καθόδου.

3.1.6 ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ - ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ

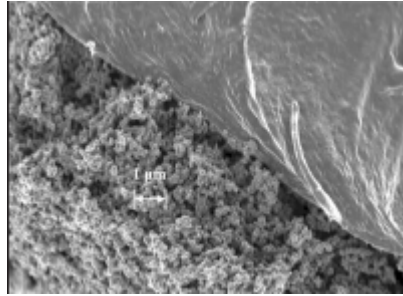
Ο συνδυασμός ανόδου, μεμβράνης και καθόδου αναφέρεται ως σύστημα μεμβράνης - ηλεκτροδίου (membrane / electrode assembly , MEA). Η κατασκευή μίας MEA γίνεται με διάφορους τρόπους. Ένας τυπικός τρόπος κατασκευής περιγράφεται παρακάτω.

Σε πρώτη φάση προετοιμάζεται ένα μεγάλης περιεκτικότητας διάλυμα σε Nafion και καταλύτη σε πτητικό διαλύτη (A). Το διάλυμα αυτό εναποτίθεται πάνω στη μεμβράνη (B) κι έτσι έχουμε το σχηματισμό ενός λεπτού υμενίου πάνω σε αυτή (C). Στη συνέχεια ο διαλύτης εξατμίζεται (D) δημιουργώντας πόρους και στη μεμβράνη τώρα βρίσκεται ένα στεγνό πορώδες στρώμα ηλεκτροδίου (E). Τέλος, πάνω σε αυτό το στρώμα εφαρμόζεται το στρώμα διαχύσεως αερίου (F) στο οποίο θα αναφερθούμε αναλυτικότερα στην επόμενη παράγραφο.

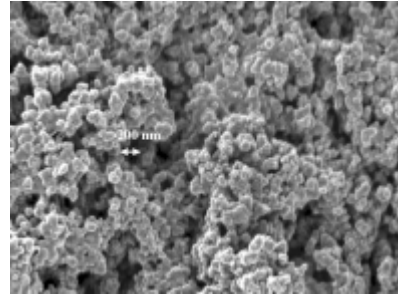


Κατασκευή ενός τυπικού συστήματος μεμβράνης ηλεκτροδίου

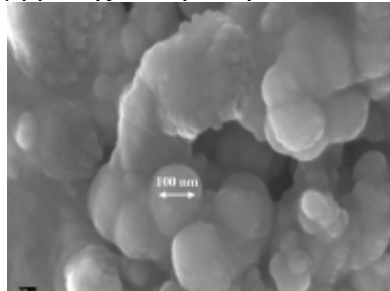
Η παραπάνω διαδικασία έχει ως προϊόν μια νανοδομημένη κατασκευή. Οι παρακάτω εικόνες, παρμένες (διαδοχικά) με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου τύπου SEM, κάνουν εμφανές τη δομή αυτή.



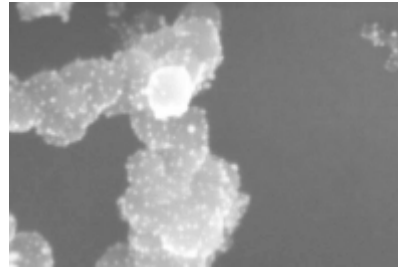
Περιοχή στο σημείο επαφής μεμβράνης και ηλεκτροδίου



Μακροδομή καταλύτη



Μικροδομή καταλύτη



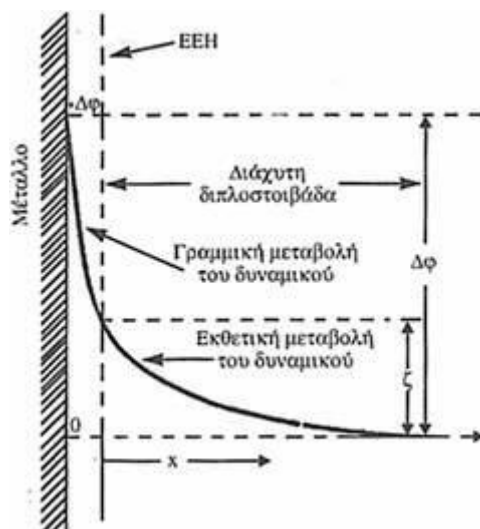
Σε μέγιστη μεγένθυση γίνονται εμφανή τα σωματίδια Pt επί του άνθρακα

Σε αυτό το σημείο θα εξετάσουμε λίγο πιο αναλυτικά τι συμβαίνει στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη. Εφαρμόζοντας τάση σε αυτή εμφανίζεται η λεγόμενη ηλεκτρική διπλοστοιβάδα (electric double layer). Επάνω στην επιφάνεια του μετάλλου υπάρχει στρώμα διπόλων νερού και μη εφυδατομένων ιόντων. Η περιοχή όπου εμφανίζεται αυτό το στρώμα ονομάζεται επίπεδο Helmholtz . Ακολουθεί στρώμα εφυδατωμένων ιόντων το οποίο ονομάζεται εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (EE H). Τέλος, πέρα από το EE H υπάρχει διάχυτη περίσσεια θετικών ή αρνητικών ιόντων, που αντισταθμίζει το συνολικό φορτίο του μετάλλου και του EE H , που ονομάζεται διάχυτη διπλοστοιβάδα ή στοιβάδα διάχυσης.

Η δημιουργία της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο φάσεων που βρίσκονται σε επαφή. Η μεταβολή του δυναμικού $\Delta\phi$ μεταξύ του μετάλλου και της κύριας μάζας του ηλεκτρολύτη με την απόσταση από την επιφάνεια του μετάλλου προς τον ηλεκτρολύτη διακρίνεται σε γραμμικής μεταξύ της επιφάνειας του μετάλλου και του EE H και σε εκθετική μεταξύ του EE H και της κύριας μάζας του διαλύματος. Η τελευταία δίνεται από τη σχέση

$$\Delta\phi_{\text{ολ}} = \zeta e^{-\kappa x}$$

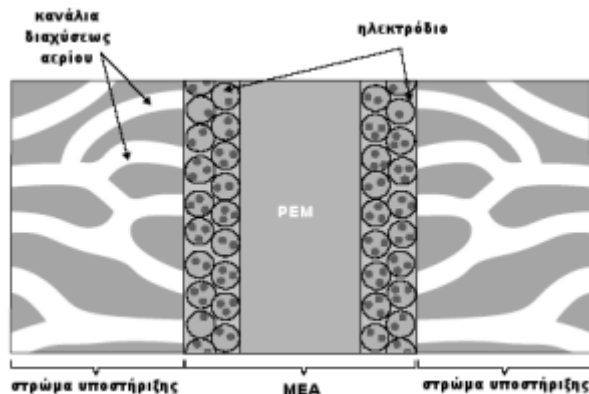
όπου x είναι η απόσταση από το EEH και κ είναι συντελεστής εξαρτώμενος από την ιονική ισχύ του διαλύματος.



Ηλεκτρονική διπλοστοιβάδα

3.1.7 ΣΤΡΩΜΑΤΑ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗΣ

Το υλικό το οποίο στηρίζει την ΜΕΑ είναι σχεδιασμένο με τέτοιο τρόπο ώστε να μεγιστοποιεί το ρεύμα το οποίο παράγεται από αυτήν. Τα στρώματα αυτά (backing layers) βρίσκονται υπό μορφή λεπτού στρώματος, το ένα δίπλα στην άνοδο και το άλλο δίπλα στην κάθοδο ενώ είναι συνήθως φτιαγμένα από πορώδη άνθρακα και έχουν πάχος το οποίο κυμαίνεται από 100 έως και 300 μικρά. Το υλικό κατασκευής διαλέγεται έτσι ώστε να άγει το ρεύμα το οποίο εισέρχεται από την άνοδο και εξέρχεται από την κάθοδο.



Την απαίτηση για πορώδη μορφή τη θέτει η ανάγκη για αποτελεσματική διάχυση του κάθε αερίου (καυσίμου ή αέρα) στην ΜΕΑ καθώς αυτό κινείται από την εξωτερική περιοχή προς τη μεμβράνη λόγω διαφοράς συγκεντρώσεως. Για αυτό το λόγο το στρώμα αυτό ονομάζεται και στρώμα διάχυσης αερίου (gas diffusion layer , GDL). Επιπλέον, τα στρώματα υποστήριξης βοηθούν στη σωστή διαχείριση νερού αφήνοντας την κατάλληλη ποσότητα νερού να εισέλθει στη μεμβράνη.

Το μέγεθος των πόρων παίζει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της κυψέλης. Μεγάλου όγκου πόροι βοηθούν στην πιο εύκολη μεταφορά των αερίων αλλά ταυτόχρονα περιορίζεται ο όγκος του αγωγίμου υλικού με αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης και μείωσης του παραγόμενου ρεύματος. Το αντίστροφο ισχύει για μικρούς πόρους.

3.1.8 ΡΟΗ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΛΛΟΓΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

Σε επαφή με τα στρώματα υποστήριξης βρίσκεται υλικό (υπό μορφή πλάκας) το οποίο έχει διττό ρόλο στη λειτουργία της κυψέλης. Κατά πρώτον, καθορίζει το πεδίο ροής (flow field) των αερίων και κατά δεύτερον συλλέγει το παραγόμενο ρεύμα. Το υλικό αυτό είναι ελαφρύ, σκληρό, ανθεκτικό σε διαβρωτικές ουσίες, μη διαπερατό από αέρια και αγωγίμο. Γραφίτης και μέταλλα χαρακτηρίζονται από αυτές τις ιδιότητες και είναι αυτά όπου συνήθως χρησιμοποιούνται.

Η πλάκες αυτές ορίζουν ένα πεδίο ροής στα εισερχόμενα αέρια. Αυτό γίνεται με τη βοήθεια καναλιών τα οποία βρίσκονται στη μία πλευρά της πλάκας με τέτοιο τρόπο ώστε το πεδίο να είναι ομοιογενές και να μεγιστοποιείται η απόδοση. Επίδραση στην απόδοση έχουν παράγοντες όπως το πλάτος και το βάθος των καναλιών αυτών. Βλέπουμε δηλαδή πως η κατασκευή των καναλιών επηρεάζει το πεδίο ροής των αερίων όπου με τη σειρά του επηρεάζει την αποδοτικότητα της κυψέλης. Εξάλλου η κατασκευή των καναλιών καθορίζει και την αποτελεσματική εισροή και εκροή του απαραίτητου για τη λειτουργία της κυψέλης νερού.

Δεύτερος σκοπός κάθε πλάκας είναι αυτός της συλλογής του παραγόμενου ρεύματος. Προκειμένου το ηλεκτρικό ρεύμα αυτό να διέλθει εκτός της κυψέλης μεταφέρεται από την άνοδο στο στρώμα υποστήριξης και στη συνέχεια στην πλάκα. Αυτή τροφοδοτεί το εξωτερικό κύκλωμα και στη συνέχεια το ρεύμα διέρχεται στην πλάκα της καθόδου.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΡΥΘΜΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

3.1.9 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΑΣΗΣ ΙΔΑΝΙΚΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Για τον υπολογισμό της τάσης μιας ιδανικής κυψέλης καυσίμου απαιτείται η γνώση των ενεργειακών διαφορών μεταξύ αντιδρώντων ($H_2 + \frac{1}{2}O_2$) και προϊόντων (H_2O). Αυτό γίνεται με τη βοήθεια της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs κατά τη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα. Γνωρίζουμε πως η σχέση μεταξύ της μέγιστης τάσης ΔE και της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs ΔG δίνεται από τη σχέση

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

όπου n είναι ο αριθμός των mol των ηλεκτρονίων όπου παίρνουν μέρος στην αντίδραση ανά mol H_2 και F η σταθερά του Faraday ίση με 96487 *joules / volt*.

Η ελεύθερη ενέργεια υπολογίζεται από το τύπο

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

όπου τα ΔH και ΔS είναι η μεταβολή της ενθαλπίας και της εντροπίας αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας θεωρητικά αριθμητικά δεδομένα για θερμοκρασία δωματίου έχουμε

$$\Delta G = -285800J - (298K)(-163,2J/K) = -273200J$$

και επομένως για την τάση ΔE έχουμε

$$\Delta E = - \left(\frac{-237200J}{2 \cdot 96487J} \right) = 1,23 V$$

Σε θερμοκρασία $80^\circ C$ η οποία και χαρακτηρίζει τη λειτουργία της κυψέλης τα ΔH και ΔS μεταβάλλονται πολύ λίγο κι έτσι έχουμε τελικά $\Delta E = 1,18 V$. Αν επιπλέον επαναλάβουμε τους υπολογισμούς όχι για καθαρό οξυγόνο αλλά για αέρα βρίσκουμε μια νέα τιμή για την τάση ίση με $1,16 V$.

3.1.10 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΡΥΘΜΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

Υποθέτουμε λειτουργία κυψέλης σε πίεση $1 atm$, θερμοκρασία $80^\circ C$, με τάση εξόδου κυψέλης $V^* = 0,7 V$ και παραγόμενο ρεύμα $I = 60A$. Τότε έχουμε

$$\text{Ισχύς θερμότητας} = \text{Ολική ισχύς} - \text{ισχύς ρεύματος} \Rightarrow$$

$$P_{\theta} = P_{\text{ολ}} - P_{\theta} = (V_{\text{ολοκλήρ}} I) - (V_{\text{κυψέλης}} I)$$

ενώ αντικαθιστώντας βρίσκουμε τελικά ότι για κάθε λεπτό λειτουργίας της κυψέλης παράγεται θερμότητα ίση με $1,7 kJ$ περίπου.

3.1.11 ΣΤΗΛΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

Όπως είδαμε η απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου δεν είναι 100% κι επομένως η θεωρητική τάση των $1,16 V$ δε συναντάται. Αντίθετα μια συνηθισμένη τιμή τάσης εξόδου ισούται περίπου με $0,7 V$. Ωστόσο επειδή αυτή η τάση είναι μικρή και επομένως ακατάλληλη για τις περισσότερες πιθανές εφαρμογές της, γίνεται χρήση παραπάνω από μιας κυψέλης συνδεδεμένες μεταξύ τους σε σειρά, δημιουργώντας αυτό το οποίο ονομάζουμε στήλη κυψέλης καυσίμου (fuel cell stack). Ανάλογα με τη χρήση όπου προορίζεται η κυψέλη η στήλη μπορεί να αποτελείται από μερικές έως και εκατοντάδες κυψέλες. Ειδικά σε περιπτώσεις όπου απαιτείται εκτός από μεγάλη τάση και μεγάλη ισχύ χρησιμοποιούνται περισσότερες από μία στήλες σε σειρά.

Προκειμένου να μειωθεί ο συνολικός όγκος και βάρος της στήλης γίνεται χρήση αντί δύο πλακών καθορισμού της ροής των αερίων, μίας. Αυτή η πλάκα έχει δύο περιοχές με κανάλια μεταφοράς, μια σε κάθε μεριά της η οποία αναλαμβάνει τη μεταφορά και διαφορετικού αερίου (υδρογόνου ή αέρα) και ονομάζεται διπολική πλάκα (bipolar plate). Στα άκρα της κυψέλης βρίσκονται δύο απλές πλάκες.

Ιδιαίτερη σημασία δίνεται στο αδιαπέραστο από αέρια της στήλης διότι σε αντίθετη περίπτωση υδρογόνου και αέρας θα ενώνονταν άμεσα χωρίς την παραγωγή εκμεταλλεύσιμου ρεύματος. Η διπολική πλάκα πρέπει επίσης να είναι αγώγιμη ώστε το ρεύμα να μπορεί να κινηθεί από τη μία κυψέλη στην επόμενη.

3.1.12 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΣΚΕΔΑΣΗ ΝΕΤΡΟΝΙΩΝ

Αναφερθήκαμε ήδη στο σημαντικό ρόλο της σωστής παροχής του νερού για τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Η κυψέλη θα πρέπει να μένει ένυδρη σε όλη τη διάρκεια της λειτουργίας της προκειμένου να είναι εφικτή η ιοντική αγωγιμότητα της μεμβράνης, σε βαθμό όμως που να αποφεύγεται το πλημμύρισμα των ηλεκτροδίων. Καθώς οι κυψέλες καυσίμου δεν είναι διαφανείς και η άμεση παρατήρηση της λειτουργίας της δεν είναι δυνατή, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί κάποια τεχνική για να επιτευχθεί αυτό.

Χρησιμοποιώντας νετρόνια μπορούμε να έχουμε εικόνα των εσωτερικών διεργασιών, εκμεταλλευόμενοι το γεγονός ότι τα νετρόνια μπορούν εύκολα να διαπεράσουν τα μέταλλα και παράλληλα να είναι ευαίσθητα στην παρουσία υδρογόνου. Κατά αυτό τον τρόπο ανιχνεύεται η πυκνότητα υδρογόνου -και επομένως η πυκνότητα του νερού- σε κάθε σημείο της κυψέλης με χωρική ανάλυση περίπου 100μm . Βάση αυτής μπορούμε να γνωρίζουμε αν σε κάποιο σημείο της κυψέλης η παροχή νερού δεν είναι η ιδανική κι επομένως μειώνεται η απόδοση της.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ:

3.2.1 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Οι κυψέλες καυσίμων πολυμερών ηλεκτρολυτών (PEFC) θεωρούνται εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας που υπόσχονται εναλλακτικές για τη μεταφορά λόγω των χαμηλών εκπομπών υψηλής αποδοτικότητας, της χαμηλής θερμοκρασίας στη λειτουργία, και του χαμηλού θορύβου τους.

Στην προηγούμενη δεκαετία, οι σημαντικές βελτιώσεις επιτεύχθηκαν στην τεχνολογία PEFC συμπεριλαμβανομένης της βελτιωμένης ΜΕΑ τεχνολογίας και της χαμηλωμένης φόρτωσης καταλυτών λευκόχρυσου. Οι άριστες αναθεωρήσεις της έρευνας υδρογόνου PEFC μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του '90 παρουσιάστηκαν από τον Prater και τον Gottesfeld και τον Zawodzinski, και οι νέες πρόοδοι αναφέρθηκαν στην πιά πρόσφατη σύνταξη του Vielstich και άλλων.

Πολλή προσπάθεια έχει καταβληθεί τα τελευταία πέντε χρόνια επάνω στην ανάπτυξη των αριθμητικών προτύπων με τις όλο και περισσότερο λιγότερο περιοριστικές υποθέσεις και περισσότερες φυσικές περιπλοκές. Οι τρέχουσες εξελίξεις στη διαμόρφωση PEFC αφορούν την κατεύθυνση της εφαρμογής της υπολογιστικής ρευστής δυναμικής (CFD) για να λυθεί το πλήρες σύνολο εξισώσεων μεταφορών που κυβερνούν τη μάζα, τα είδη, την ενέργεια, και τη συντήρηση δαπανών.

Η διαμόρφωση και η προσομοίωση υπολογιστών PEFC άρχισαν με την πρωτοποριακή εργασία των Benardi, Verbrugge, Springer και άλλων, των οποίων τα πρότυπα είναι ουσιαστικά μονοδιάστατα. Οι Fuller και Newman, Ngugen και White, και Yi και Ngugen ανέπτυξαν στη συνέχεια τα ψευδο-μεγάλα πρότυπα. Ενώ τέτοια πρότυπα είναι χρήσιμα για τα μικρά κύτταρα, η δυνατότητα εφαρμογής τους στις μεγάλης κλίμακας κυψέλες καυσίμων, ιδιαίτερα κάτω από την υψηλή χρησιμοποίηση καυσίμων, και οι χαμηλοί όροι υγρασίας, είναι περιορισμένοι.

Εντούτοις, ένας πρότυπο του Bernardi και Verbrugge και του Springer παρείχε ένα θεμελιώδες πλαίσιο που χτίζει πολυδιάστατα πρότυπα. Τα ψευδο-δύο-μεγάλα διαστατικά πρότυπα που αναπτύχθηκαν από τους Fuller και Newman, Nguyen και White, και πιο πρόσφατα Yi και Nguyen κατέδειξαν περαιτέρω τους σημαντικούς ρόλους που διαδραματίστηκαν από το ύδωρ και τη διαχείριση θερμότητας στη διατήρηση της υψηλής απόδοσης PEFC. Τα αποτελέσματα της ανισορροπίας και της ανομοιογένειας στη μαζική μεταφορά μέσω GDL επίσης αριθμητικά ερευνηθήκαν.

Οι Gurau και οι υπόλοιποι παρουσίασαν ένα δισδιάστατο πρότυπο των φαινομένων μεταφορών σε PEFC. Αυτή η εργασία επεξήγησε τη χρησιμότητα ενός πολυδιάστατου προτύπου στην κατανόηση των εσωτερικών όρων μιας κυψέλης καυσίμων, όπως οι διανομές αντιδραστήριου και ύδατος. Σε μια χωριστή ανάπτυξη, οι Yi και Nguyen διατύπωσαν ένα δισδιάστατο πρότυπο για να ερευνηθούν την

υδροδυναμική και την πολλών συστατικών μεταφορά στην κάθοδο αέρα PEFC με τον τομέα ροής. Η έννοια της διαμόρφωσης PEFC μέσα στο πλαίσιο CFD προτάθηκε πολύ γρήγορα. Οι δισδιάστατες ηλεκτροχημικές προσομοιώσεις του ζεύγους και οι διαδικασίες μεταφορών πραγματοποιήθηκαν σε χρησιμοποίηση ενός κώδικα CFD, και η τρισδιάστατη έκδοση του ίδιου προτύπου καταδείχθηκε επίσης. Ανεξάρτητα, ο Dutta και οι άλλοι παρουσίασαν την τρισδιάστατη προσομοίωση PEFC χρησιμοποιώντας μια εμπορική συσκευασία CFD. Ακολούθως παρουσιάστηκε η εργασία του Dutta, του Lee και άλλων. Στο πρότυπο τους η συνέλευση ηλεκτροδίων μεμβρανών (MEA) δεν συμπεριλαμβάνεται στην υπολογιστική περιοχή αλλά μάλλον απλουστευμένη ως διεπαφή χωρίς πάχος. Υπό αυτήν τη μορφή, η μεταφορά ύδατος και η ωμική πιθανή πτώση πέρα από τη μεμβράνη αντιμετωπίζονται χρησιμοποιώντας τις απλουστευμένες γραμμικές σχέσεις όπως στην πρόωρη εργασία Nguyen και του White.

Η πρόσθετη εργασία για το γενικό σκοπό, με πλήρως τρισδιάστατα πρότυπα CFCD εκτελέστηκε από τους Zhou και Liu χρησιμοποιώντας ένα εσωτερικό CFD κώδικα όπως ο Berning και οι υπόλοιποι. Ο Mazumder και ο Cole χρησιμοποίησαν την εμπορική συσκευασία CFD-ACE+. Πρόσφατα, Star-CD και οι ρευστές συσκευασίες έχουν εφαρμοστεί στη μεγάλη κλίμακα διαμόρφωση κυψέλων καυσίμων μέσω της ικανότητας χρήσης-κωδικοποίησής τους. Οι παράγραφοι 3.1-3.7 θα αναθεωρήσουν αυτές τις εργασίες λεπτομερέστερα καθώς επίσης και στα πλαίσια των διάφορων σημαντικών ζητημάτων σχετικά με το σύστημα PEFC.

Προσπάθειες έχουν καταβληθεί επίσης στη διφασική ροή και τη μεταφορά σε ένα PEFC, ένα κρίσιμο αλλά δύσκολο θέμα που έχει υπογραμμιστεί επανειλημμένα στη λογοτεχνία. Για να μεταχειριστούν τον υγρό σχηματισμό ύδατος σε μια PEFC υπάρχουν δύο τύποι προτύπων. Η απλούστερη προσέγγιση είναι ένα μονοφασικό πρότυπο στο οποίο το αέριο και το υγρό θεωρούνται ενιαίο-ρευστό μίγμα και μοιράζονται έτσι τον ίδιο τομέα ταχύτητας. Επίσης, η ενδιάμεση επίδραση έντασης αγνοείται εντελώς. Σε αυτήν την περίπτωση, το συνολικό ποσό ύδατος μπορεί να ληφθεί με την επίλυση μιας ενιαίας εξίσωσης χωρίς διάκριση του υδρατμού από το υγρό ύδωρ. Μόλις ληφθεί ο συνολικός τομέας συγκέντρωσης ύδατος, κάποιος μπορεί να επιτρέψει τη συγκέντρωση ύδατος που υπερβαίνει το επίπεδο κορεσμού, υποθέτοντας ουσιαστικά τη διάβρεξη στη φάση αερίου. Διαδοχικά, κάποιος μπορεί να περικόψει τη συγκέντρωση ύδατος ως επίπεδο κορεσμού αερίου και να αποτελέσει το πρόσθετο ύδωρ υπό μορφή υγρού ύδατος. Οι παράγραφοι 3.1-3.6 αφιερώνονται στην αναθεώρηση αυτής της κατηγορίας για τα μονοφασικά πρότυπα.

Η αυστηρότερη προσέγγιση στην υγρή μεταφορά ύδατος είναι ένα αληθινό διφασικό πρότυπο στο οποίο οι δύο φάσεις ταξιδεύουν σε διαφορετικές ταχύτητες. Συγχρόνως, η ενδιάμεση επίδραση έντασης και GDL, ουσιαστικές για την επιτυχή λειτουργία PEFC, είναι πλήρως εφοδιασμένες. Η εργασία του Wang και υπολοίπων, Nguyen και άλλων, You και Liu, Mazumder και Cole, Berning και Djilali, και Pasaogullari και Wang εμπίπτει σε αυτήν την κατηγορία. Αυτά τα διφασικά πρότυπα αναθεωρούνται στην παράγραφο 3.7.

Μια άλλη ταξινόμηση των προτύπων PEFC είναι από την άποψη των υπολογισμένων τόμων κατά μέσο όρο προτύπων ή των ισόπεδων-πόρων προτύπων. Τα μακροσκοπικά πρότυπα υποθέτουν την τοπική ενδιάμεση ισορροπία, δηλαδή, ηλεκτρική, χημική, και θερμική ισορροπία στο επίπεδο πόρων. Οι όροι της ισχύος της τοπικής ενδιάμεσης ισορροπίας καθορίστηκαν προσεκτικά. Όλα τα προαναφερόμενα πρότυπα CFCD είναι, για να κυριολεκτήσουμε, μακροσκοπικά πρότυπα. Στα διφασικά πρότυπα, η συμπύκνωση ύδατος/το ποσοστό εξάτμισης εκφράστηκε σύμφωνα με την τοπική συνθήκη μη ισορροπίας του υδρατμού στη φάση αερίου,

αλλά μια τέτοια επεξεργασία ήταν μόνο ένα αριθμητικό τέχνασμα χωρίς φυσική σημασία. Όλα τα αποτελέσματα προσομοίωσης σε αυτές τις εργασίες αντιστοιχούσαν ουσιαστικά στην τοπική χημική συνθήκη ισορροπίας. Επιπλέον, καμία επίδραση διασποράς που προκύπτει από την αλληλεπίδραση των τοπικών διακυμάνσεων στην ταχύτητα και τη συγκέντρωση ειδών στο επίπεδο πόρων δεν περιλήφθηκε στην εξίσωση μεταφορών υδρατμού τους, ενδεικτική ενός μακροσκοπικού προτύπου ισορροπίας. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι μια διαφορετική προσέγγιση στη μεταχείριση της αλλαγής φάσης χρησιμοποιήθηκε για τα σχετικά προβλήματα όπως η ξήρανση των πορωδών υλικών, η ροή ατμού, η αποκατάσταση πετρελαίου και η μόλυνση υπόγειων νερών και η επανόρθωση.

Στο εξής τμήμα θα παρουσιάσουμε πρώτα ένα γενικό μονοφασικό πρότυπο μαζί με τις λεπτομερείς συζητήσεις σχετικά με διάφορα κρίσιμα ζητήματα στη διαμόρφωση PEFC (παράγραφος 3.1,3.6). Αυτό ακολουθείται με τη διφασική διαμόρφωση της υγρής μεταφοράς ύδατος στην παράγραφο 3.7. Στην παράγραφο 3.8 θα περιγράψουμε τα πειραματικά διαγνωστικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εξετάσουν την ισχύ τέτοιων προτύπων καθώς επίσης και να προσδιορίσουν τις μελλοντικές ανάγκες διαμόρφωσης. Τέλος, στην παράγραφο 3.9 θα αναθεωρήσουμε την εργασία για την ισόπεδη διαμόρφωση του στρώματος καταλυτών PEFC.

3.2.2 ΜΟΝΟΦΑΣΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ

Οι διάφορες μορφές διαχείρισης των εξισώσεων έχουν χρησιμοποιηθεί στη διαμόρφωση PEFC, όλες πέφτουν στις μονοφασικές περιπτώσεις. Σε αυτήν την υποενότητα συνοψίζεται ένα σύνολο εξισώσεων συντήρησης και παρέχει τα λεπτομερή σχόλια των διάφορων όρων που πρέπει να χρησιμοποιηθούν.

Το μονοφασικό πρότυπο που περιγράφεται εν τω παρόντι, εξετάζει το συνολικό ποσό ύδατος χωρίς υγρό διάκρισης από τον υδρατμό. Αυτή η προσέγγιση ισχύει με την προϋπόθεση ότι ο υγρός κορεσμός μέσα στο στρώμα διάχυσης αερίου (GDL) είναι χαμηλός (χαμηλότερος από τον αμείωτο υγρό κορεσμό) ή πάλι υγρά σταγονίδια είναι μικρά και διασκορπίζονται στη ροή αερίου για να διαμορφώσει μια ροή υδρονέφωσης. Αυτή η προσέγγιση είναι ιδιαίτερα καλά ταιριαγμένη για τις προσομοιώσεις κυψελών καυσίμων κάτω από τη χαμηλή λειτουργία υγρασίας, μια σημαντική μονοφασικών προτύπων εφαρμογή.

Η κυψέλη καυσίμων που διαμορφώνεται παρουσιάζεται σχηματικά στο σχήμα 6 και διαιρείται σε επτά υποπεριφέρειες: 1)το κανάλι αερίου ανόδων, 2)η άνοδος GDL, 3)το στρώμα (CL) καταλυτών ανόδων, 4)η μεμβράνη, 5)το CL καθόδων, 6)η κάθοδος GDL, και κανάλι αερίου καθόδων. Το παρόν πρότυπο εξετάζει την άνοδο που αποτελείται είτε από το υδρογόνο, τον υδρατμό, και το δυαδικό αέριο αζώτου είτε υδρογόνου/ύδατος, ενώ ο υγραμένος αέρας τροφοδοτείται από το κανάλι καθόδων. Οι αντιδράσεις οξειδωσης υδρογόνου και μείωσης οξυγόνου θεωρούνται για να εμφανιστούν μόνο μέσα στα ενεργά στρώματα καταλυτών όπου οι καταλύτες Pt/C είναι ανακατεμένοι ομοιόμορφα με ανασχηματισμένο ionomer.

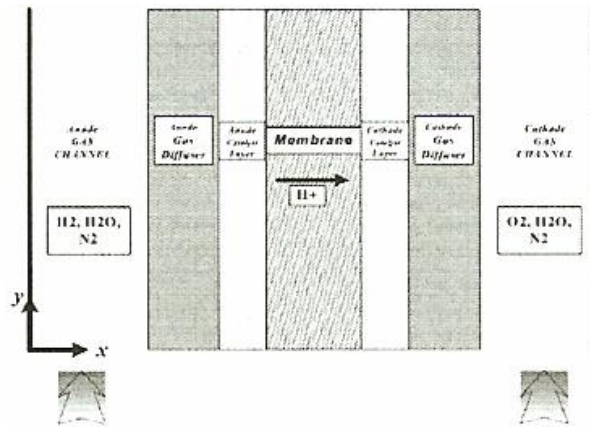


Figure 6. Schematic diagram of a polymer electrolyte fuel cell.

Όπως εξηγείται στην παράγραφο 2, ένα θεμελιώδες πρότυπο PEFC αποτελείται από πέντε αρχές της συντήρησης: 1)μάζα, 2)ορμή, 3)είδος, 4)ηλεκτρική δαπάνη, και 5)θερμική ενέργεια. Αυτές οι πέντε εξισώσεις ισορροπίας συνοψίζονται τώρα στον πίνακα 1 με τους όρους πηγής τους που προσδιορίζονται για τις διάφορες περιοχές μιας κυψέλης καυσίμων. Η κεντρική ιδέα αυτού του προτύπου είναι να υιοθετηθεί ένα ενιαίο σύνολο κυβέρνησης των εξισώσεων σε όλες τις περιοχές σε όλη την κυψέλη καυσίμου. Οι κύριες υποθέσεις που επικαλούνται στο πρότυπο είναι:

- (1) μίγματα αερίου και
- (2) ασυμπύεστο αέριο. Περισσότερη εξήγηση σε κάθε μια από τις πέντε εξισώσεις συντήρησης ακολουθεί.

Στις εξισώσεις μάζας και ορμής για τα κανάλια αερίου και για GDL, η επιφανειακή ταχύτητα χρησιμοποιείται προκειμένου να εξασφαλιστεί αυτόματα η κανονική συνοχή μαζικής ροής στο κανάλι/τη διεπαφή GDL. Επιπλέον, η διαπερατότητα στη μεμβράνη υποτίθεται ότι ήταν πολύ μικρή, γύρω στα 10^{-30} m^2 , η οποία δίνει αποτελεσματικά τη ρευστή ταχύτητα μηδέν. Υπάρχει μια διαφορετική από το μηδέν μαζική πηγή στην εξίσωση συνοχής, S_m που προκύπτει από το άθροισμα όλων των εξισώσεων. Μια γενική μορφή αυτού του όρου πηγής δίνεται σε χρήση πινάκων 1. Έχει αποτελεσθεί από την υπόθεση ότι το άθροισμα της διάχυσης μέσα στη φάση αερίου είναι ίσο με μηδέν. Συγκεκριμένα, κάποιος έχει κάνει την εξής εξίσωση:

$$S_m = \begin{cases} -M_{\text{H}_2} \frac{j}{2F} + M_{\text{H}_2\text{O}} \left[\nabla(D_{w,m} \nabla C_{\text{H}_2\text{O}}) - \nabla \left(n_{dF} \frac{i_e}{F} \right) \right] & \text{in anode CL} \\ M_{\text{O}_2} \frac{j}{4F} - M_{\text{H}_2\text{O}} \frac{j}{2F} + M_{\text{H}_2\text{O}} \left[\nabla(D_{w,m} \nabla C_{\text{H}_2\text{O}}) - \nabla \left(n_{dF} \frac{i_e}{F} \right) \right] & \text{in cathode CL} \end{cases} \quad (13)$$

Στα ανωτέρω, $D_{w,m}$ είναι ο συντελεστής διάχυσης ύδατος μόνο μέσω της φάσης μεμβρανών. Σημειώστε επίσης ότι οι ροές ύδατος μέσω της φάσης μεμβρανών, μέσω της ηλεκτροοσμωτικής έλξης και της μοριακής διάχυσης, αντιπροσωπεύουν έναν όρο νεροχυτών για τη μάζα μιγμάτων αερίου στην άνοδο και την κάθοδο, αντίστοιχα.

Η γενική εξίσωση ειδών μπορεί να εφαρμοστεί σε τρία είδη, H_2 , O_2 και H_2O , με το άζωτο. Η συγκέντρωση ειδών του N_2 μπορεί έτσι να υπολογιστεί απλά από το γεγονός ότι όλα τα μέρη συνοψίζονται για να είναι ενότητα. Η διάχυση ειδών μπορεί να διαμορφωθεί από το νόμο του Fick, ο οποίος είναι ακριβής για τα δυαδικά αέρια αλλά και μια καλή προσέγγιση για τα πολλών συστατικών αέρια. Ο ηλεκτροοσμωτικός συντελεστής έλξης, n_d , είναι μόνο σχετικός με το μόριο ύδατος. Κατά συνέπεια, οι τιμές της για άλλα είδη όπως H_2 και το O_2 τίθενται μηδέν.

Για να κλείσει την εξίσωση που τίθεται για τη μάζα, την ορμή, και τη συντήρηση ειδών, κάποιος χρειάζεται τον ιδανικό νόμο αερίου που περιγράφει την πυκνότητα αερίου που ποικίλλει με τις συνθήσεις του. Αυτός είναι

$$\rho = \sum M_k C_k$$

όπου η μοριακή συγκέντρωση N_2 μπορεί να υπολογιστεί από $C_{N_2} = p/RT - C_{H_2O} - C_{O_2}$ (ή C_{H_2}). Στην περίπτωση του δυαδικού αερίου H_2/H_2O στην άνοδο, η H_2 εξίσωση μεταφορών ειδών δεν πρέπει να λυθεί. Αντ' αυτού, η συγκέντρωσή της υπολογίζεται από $C_{H_2} = p/RT - C_{H_2O}$.

Table 1. Single-Phase PEFC Model: Governing Equations with Source Terms Identified in Various Regions*

	conservation equations	source terms		
		diffusion layers	catalyst layers	membrane
mass	$\partial(\epsilon\rho)/\partial t + \nabla(\rho\bar{u}) = S_m$		$S_m = \sum_k M_k S_k + M_{H_2O} \nabla(D_{w,m} \nabla C_{H_2O})$	
momentum	$1/\epsilon [\partial(\rho\bar{u})/\partial t + 1/\epsilon \nabla(\rho\bar{u}\bar{u})] = -\nabla p + \nabla\tau + S_u$	$S_u = (-\mu/K)\bar{u}$	$S_u = (-\mu/K)\bar{u}$	$\bar{u} = 0$
species	$\partial(\epsilon C_k)/\partial t + \nabla(\bar{u}C_k) = \nabla(D_k^{eff} \nabla C_k) + S_k$		$S_k = -\nabla[(n_d/F) i_k] - (s_k/nF)$	$S_k = -\nabla[(n_d/F) i_k]$
charge	$\nabla(\kappa^{eff} \nabla \Phi_s) + S_\Phi = 0$ $\nabla(\sigma^{eff} \nabla \Phi_e) - S_\Phi = 0$		$S_\Phi = j$	
energy	$\partial[(\rho c_p)_m T]/\partial t + \nabla(\rho c_p \bar{u} T) = \nabla(\kappa^{eff} \nabla T) + S_T$		$S_T = j\eta + T(dU_w/dT) + (i_e^2/\kappa^{eff})$	$S_T = i_e^2/\kappa^{eff}$

Σημειώστε ότι το μονοφασικό πρότυπο που περιγράφεται ανωτέρω πλήρως συνδέει τη μάζα, την ορμή, και τις εξισώσεις συντήρησης ειδών μέσω των διάφορων όρων πηγής. Μια κομψή απλοποίηση αυτού του πλήρους προτύπου πρόκειται να παραμελήσει τον όρο μαζικής πηγής στην εξίσωση συνοχής και να υποθέσει μια σταθερή πυκνότητα αερίου στην εξίσωση ορμής. Η προσέγγιση της σταθερής πυκνότητας υποστηρίζεται καλά από τη μελέτη Dutta και άλλων, που πρόβλεψε μια παραλλαγή πυκνότητας μικρότερη από 5% χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο μεταβλητής-πυκνότητας, όπως φαίνεται στο σχήμα 7. Αυτό η απλοποίηση παράγει την αποσύζευξη του τομέα ροής από τα είδη, ηλεκτρική δυνατότητα, και τομείς θερμοκρασίας, με αυτόν τον τρόπο επιταχύνοντας τους υπολογισμούς. Η πιθανή ανακρίβεια που εισάγεται με αυτόν τον διαχωρισμό του προβλήματος μπορεί να εμφανιστεί από την πλευρά ανόδων. Εντούτοις, το σχεδιάγραμμα συγκέντρωσης υδρογόνου είναι σχετικά ασήμαντο δεδομένου ότι η άνοδος είναι χαρακτηριστικά αμελητέα. Επομένως, υπό τους κοινούς λειτουργούντες όρους, αυτό μείωσε τις πρότυπες παραγωγές < 10% και 14% η τρέχουσα διανομή για τις στοιχειομετρίες ανόδων 2,0 και 1,2 αντίστοιχα. Εκτός από τη μείωση της μνήμης και των υπολογιστικών απαιτήσεων, αυτός ο διαχωρισμός του προβλήματος των κυψέλων καυσίμων έχει το προστιθέμενο πλεονέκτημα την εκτίμηση των διαφορετικών τάσεων κυψέλων/των πυκνοτήτων ρεύματος για τον ίδιο τομέα ροής.

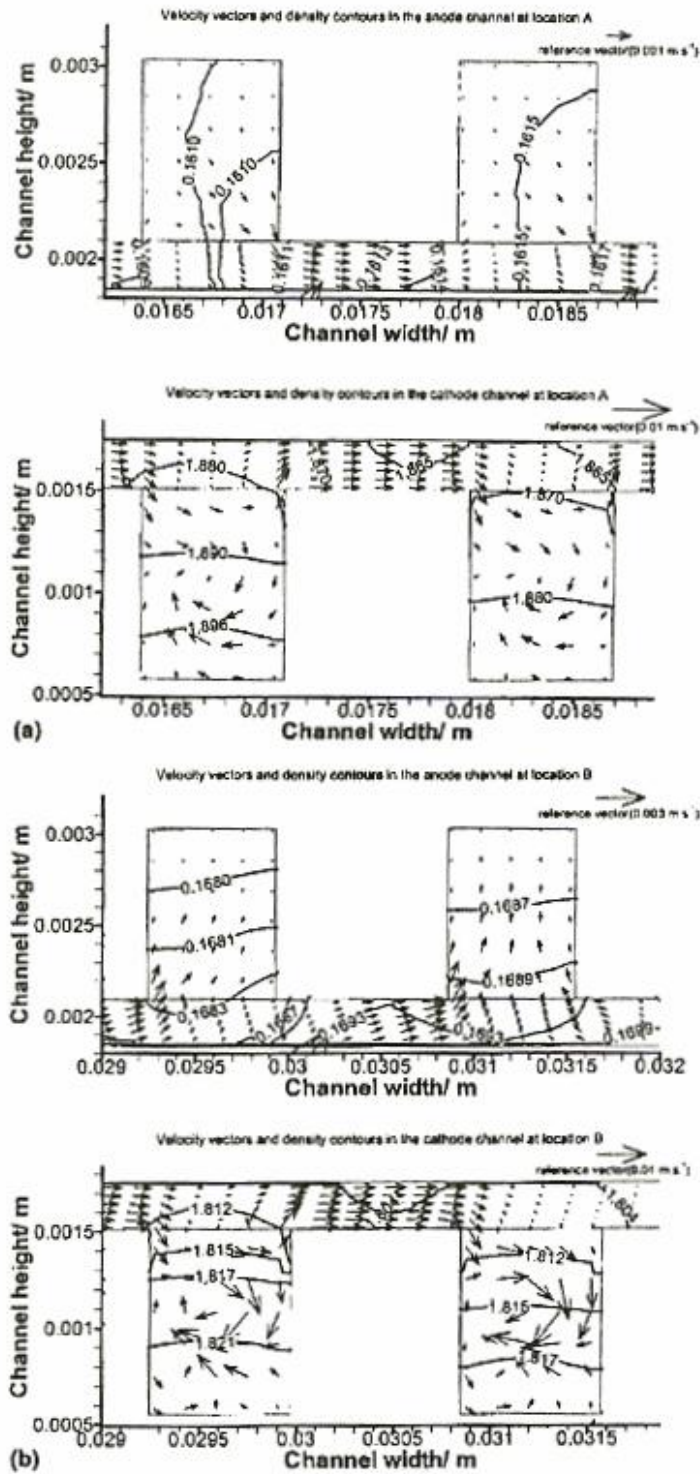


Figure 7. Velocity vectors and gas density contours under very low humidity operation: (a) in the middle and (b) at the exit of a 10 cm² PEFC.⁵⁸

Η εξίσωση δαπάνης-μεταφορών περιλαμβάνει τις ηλεκτροχημικές κινητικές για τα στρώματα καταλυτών ανόδων και καθόδων. Εάν υποθέτουμε μια απείρως

μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα της ηλεκτρονικής φάσης, το ηλεκτρόδιο γίνεται μια ισοδυναμική γραμμή, έτσι ώστε

$$\Phi_s=0 \text{ στην άνοδο}$$

$$\Phi_s=V_{\text{cell}} \text{ στην κάθοδο}$$

Εάν η ηλεκτρική αγωγιμότητα των καλουπιών και των πιάτων ηλεκτροδίων είναι περιορισμένη, μια πρόσθετη εξίσωση που κυβερνά τη μεταφορά δαπανών στην ηλεκτρονική φάση θα έπρεπε να λυθεί. Αυτό το ζήτημα αντιμετωπίζεται χωριστά στην παράγραφο 3.4.

Ο όρος πηγής στην εξίσωση δαπανών χρησιμοποιείται για να περιγράψει το ρεύμα μεταφοράς μεταξύ των ηλεκτρονικών και ηλεκτρολυτών φάσεων μέσα σε κάθε στρώμα καταλυτών ανόδων και καθόδων. Οι πυκνότητες ρεύματος μεταφοράς εκφράζονται ως εξής:

$$\text{anode: } j = a i_{0,a} \text{ref} \left(\frac{C_{\text{H}_2}}{C_{\text{H}_2,\text{ref}}} \right)^{1/2} \left(\frac{\alpha_a + \alpha_c}{RT} F \eta \right) \quad (15)$$

$$\text{cathode: } j = -a i_{0,c} \text{ref} \left(\frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2,\text{ref}}} \right) \exp \left(- \frac{\alpha_c}{RT} F \eta \right) \quad (16)$$

Οι κινητικές εκφράσεις αντιπροσωπεύουν την αντίδραση οξειδωσης υδρογόνου (HOR) στο στρώμα καταλυτών ανόδων και την αντίδραση μείωσης οξυγόνου (ORR) στο στρώμα καταλυτών καθόδων, αντίστοιχα. Αυτοί απλοποιούνται από τις γενικές κινητικές Butler- Volmer, π.χ. 5. Η κινητική έκφραση HOR παράγεται με τη γραμμοποίηση της εξίσωσης Butler- Volmer υποθέτοντας ότι η αντίδραση HOR είναι ευχερής και ως εκ τούτου η δυνατότητα επιφάνειας είναι μικρή. Αφ' ετέρου, η κινητική αντίδραση ORR είναι αργή, προκαλώντας υψηλή υπερδύναμη. Επομένως, η κινητική έκφραση ORR λαμβάνεται με την παραμέληση του ανοδικού όρου αντίδρασης του Butler που υποτίθεται ότι ήταν η πρώτη αντίδραση διαταγής βασισμένη στην πρόωρη πειραματική εργασία Bernardi και Verbrugge και Gottesfeld και Zawodinski. Η αξία (HOR κινητικές $\alpha_a + \alpha_c$) πρέπει να είναι ίσο με 2, ενώ $\alpha_c = 1$ σε ORR αντιστοιχεί σε μια κλίση Tafel περίπου 60mV/δεκάδα. Οι θερμοδυναμικές δυνατότητες ισορροπίας της ανόδου και της καθόδου υποτίθεται ότι ήταν μηδέν και μια λειτουργία από τη θερμοκρασία, αντίστοιχα όπως:

$$U_o = 1.23 - 0.9 \times 10^{-3}(T - 298.15) + \frac{RT}{2F} \left(\ln p_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} \ln p_{\text{O}_2} \right) \quad (17)$$

Αυτή η ανοιχτή δυνατότητα ισορροπίας για μια κυψέλη καυσίμων H_2 /αέρα κυψέλης καυσίμου υπολογίζεται από τα θερμοδυναμικά στοιχεία των αλλαγών εντροπίας αντίδρασης.

Η ενεργειακή εξίσωση συνεπάγεται έναν λεπτομερή απολογισμό της παραγωγής θερμότητας λόγω της αμετάκλητης θερμότητας της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, της αντιστρέψιμης (ή εντροπικής) θερμότητας, και της θέρμανσης Joule. Ο όρος παραγωγής θερμότητας σε ένα πρότυπο CFCD πρέπει να είναι σαφής και με θέση συγκεκριμένη. Περισσότερη συζήτηση αναβάλλεται στην παράγραφο 3.3. Επιπλέον, η συσσώρευση θερμότητας σε μια πορώδη υλική σύσταση από τη μήτρα και το ρευστό δίνεται από

$$(\rho c_p)_{in} = \epsilon(\rho c_p) + (1 - \epsilon)(\rho c_p)_s \quad (18)$$

όπου η ικανότητα θερμότητας (ρc_p) χωρίς ο υπογεγραμμένος να αναφέρεται στο ρευστό και με τον υπογεγραμμένο " s" να αναφέρεται στη στερεά μήτρα.

Έξι ζευγάρια εξισώσεων απαριθμούνται στον πίνακα 1 ισχύουν σε όλες τις περιοχές μιας PEFC, και οι ροές σε ένα εσωτερικό όριο μεταξύ δύο παρακείμενων περιοχών είναι αυτόματα συνεχείς. Ένα τέτοιο πρότυπο ενιαίων-περιοχών είναι καλά ταιριαγμένο για την εφαρμογή CFD. Αντίθετα άλλα πρότυπα, όπως αυτό που αναπτύσσεται από Dutta και άλλους, υπολογίζουν τις χωριστές λύσεις για την άνοδο και την κάθοδο, αντίστοιχα, και έπειτα επιδιορθώνουν τις δύο λύσεις μέσω της ροής μεταφορών ύδατος πέρα από τη MEA διεπαφή.

3.2.3 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΥΔΑΤΟΣ

Η διαχείριση ύδατος είναι ένα από τα κρίσιμότερα και ευρέως μελετημένα ζητήματα σε PEFC. Η διαχείριση ύδατος αναφέρεται ως εξισορρόπηση της υδάτωσης μεμβρανών με την πλημμύρα της αποφυγής. Αυτές είναι δύο συγκρουόμενες ανάγκες: για να ενυδατώσει τον πολυμερή ηλεκτρολύτη και για να αποφύγει τα πορώδη ηλεκτρόδια και GDL για τη μεταφορά αντιδραστηρίου/προϊόντων.

Οι πρώτες μελέτες διαμόρφωσης έχουν εστιαστεί στα πλήρως υγραμένα ρεύματα καυσίμων/αέρα, τα οποία εξασφαλίζουν μια ενυδατωμένη ιονομερ/ιονομερική μεμβράνη, παράγοντας κατά συνέπεια είναι μια σταθερή αγωγιμότητα πρωτονίων και τη λιγότερη ωμική απώλεια. Υπό εκείνους τους πλήρεις όρους, εντούτοις, το αέριο μέσα στην κυψέλη καυσίμων γίνεται υπερκορεσμένο και η συμπύκνωση ύδατος μπορεί να εμφανιστεί από την πλευρά καθόδων ακόμη και στις χαμηλές λειτουργούσες πυκνότητες ρεύματος. Η επόμενη κάθοδος που πλημμυρίζεται από το υγρό παρακωλύει στη συνέχεια την πρόσβαση του οξυγόνου στο στρώμα καταλυτών καθόδων, με συνέπεια μια σημαντική πόλωση συγκέντρωσης. Επιπλέον, πλήρης ύγρανση των αερίων αντιδραστηρίου απαιτεί εξωτερικά τον πρόσθετο παρασιτικούς όγκο και τη δύναμη σε ένα σύστημα κυψέλης καυσίμων. Επομένως, η πρόσφατη τάση στη βιομηχανία είναι να χρησιμοποιηθεί PEFC υπό τους χαμηλούς όρους υγρασίας ακόμα διατηρώντας μια επαρκώς ενυδατωμένη πολυμερή μεμβράνη. Τέτοιες χαμηλές λειτουργούσες στρατηγικές υγρασίας θα μειώσουν επίσης την πλημμύρα καθόδων και τον όγκο καθώς επίσης και το κόστος του εξωτερικού υγραντήρα.

Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα της μεταφοράς ύδατος σε μια PEFC κάτω από τη χαμηλή λειτουργία υγρασίας παρουσιάζονται σχηματικά στο σχήμα 8. Το νερό παράγεται στο στρώμα καταλυτών καθόδων ως αποτέλεσμα ORR ή μπορεί να παρουσιαστεί στην κυψέλη από τα υγραμμένα αέρια αντιδραστηρίου που αντιπροσωπεύονται από τη σχετική υγρασία κολπίσκων ανόδων/καθόδων. Μέσω του ηλεκτρολύτη μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, δύο τρόποι μεταφοράς ύδατος

είναι ενεργοί: η ηλεκτροοσμωτική επίδραση και η διάχυση έλξης που οδηγούνται από την κλίση συγκέντρωσης. Η ροή ύδατος λόγω της ηλεκτροοσμωτικής έλξης είναι άμεσα ανάλογη προς την πρωτονιακή ροή. Η ροή διάχυσης του ύδατος στη μεμβράνη περιγράφεται συνήθως από έναν συντελεστή διάχυσης ύδατος και η κλίση στη μοριακή συγκέντρωση του ύδατος.

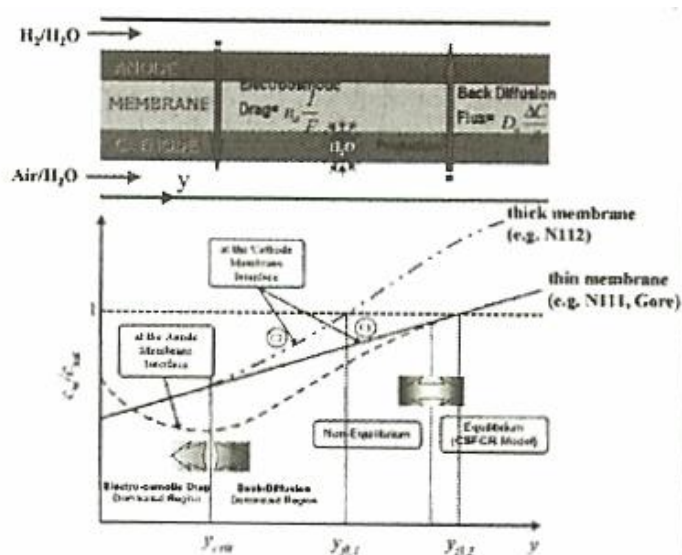


Figure 8. Two-dimensional sketch of water management in a PEM fuel cell whereby the membrane–electrode assembly separates the anode feed channel from the cathode, and a diagram of water uptake profiles in anode and cathode channels.

Τα χαρακτηριστικά σχεδιαγράμματα συγκέντρωσης ύδατος στην άνοδο και την κάθοδο απεικονίζονται επίσης στο σχήμα 8. Η συγκέντρωση ύδατος στην άνοδο/η μεμβράνη διασυνδέει τις πρώτες μειώσεις κατά μήκος της ροής και φθάνει έπειτα στο ελάχιστο σημείο στο οποίο η καθαρή ροή ύδατος πέρα από τη μεμβράνη γίνεται μηδέν, υπονοώντας ότι η ηλεκτροοσμωτική έλξη ισορροπείται από την πίσω-διάχυση του ύδατος. Κατά συνέπεια, αυτή η θέση αντιπροσωπεύει επίσης ένα όριο μεταξύ της έλξης-διάχυσης και εξουσιασμένων καθεστώτων. Η συγκέντρωση ύδατος ανόδων αυξάνεται μετά από αυτό το ελάχιστο σημείο λόγω της ενισχυμένης διάχυσης που οδηγείται κάτω από μια μεγαλύτερη συγκέντρωση ύδατος καθόδων ως αποτέλεσμα ORR. Από την πλευρά καθόδων, το σχεδιάγραμμα συγκέντρωσης ύδατος μπορεί να πάρει δύο διαδρομές, ανάλογα με το πάχος των μεμβρανών. Για τις λεπτές μεμβράνες όπως Nafion 111 ή τις μεμβράνες Gore, η ανταλλαγή ύδατος μεταξύ της ανόδου και της καθόδου μέσω της διάχυσης είναι τόσο αποτελεσματική που και οι δύο πλευρές επιτυγχάνουν την ισορρόπηση αρκετά προς τα κάτω. Αυτό παρουσιάζεται ως καμπύλη C1 στο σχήμα 8. Εντούτοις, οι παχιές μεμβράνες όπως Nafion 112 θα κάνουν τις συγκεντρώσεις ύδατος σε δύο πλευρές της μεμβράνης να αποκλίνουν περαιτέρω, όπως παρουσιάζονται ως καμπύλη C2 στο σχήμα 8.

Το σχήμα 8 επίσης περιγράφει πολύ ωραία, δύο πιθανά σενάρια για την πλημμύρα ηλεκτροδίων. Καθορισμός της αρχής της πλημμύρας ηλεκτροδίων από την αδιάστατη συγκέντρωση ύδατος που φθάνει στην ενότητα (δηλ. το αέριο γίνεται διαποτισμένο). Το σχήμα 8 δείχνει ότι και η άνοδος και η κάθοδος θα πλημμυρίσουν από την συμύκνωση του νερού εξαιτίας των λεπτών μεμβρανών, ενώ για τις παχιές μεμβράνες μόνο η κάθοδος είναι επιρρεπής στην πλημμύρα.

Τα χαρακτηριστικά μεταφορών ύδατος γίνονται αρκετά περίπλοκα στη χαμηλή υγρασία PEFC. Παραδείγματος χάριν, η παραλλαγή στη συγκέντρωση ύδατος κάτω από το κανάλι προφέρεται δεδομένου ότι το κύτταρο υγραίνει τα ξηρά αέρια κολπίσκων. Η παραλλαγή από το κανάλι στο έδαφος είναι επίσης ουσιαστική, προκαλώντας μια πλήρως τρισδιάστατη διανομή της συγκέντρωσης ύδατος. Επιπλέον, η ισχυρή επίδραση μεταφοράς κάθετα μέσω της ανόδου GDL, όπως περιλαμβάνεται από τη σημαντική κατανάλωση υδρογόνου κάτω από τη χαμηλή στοιχειομετρία ανόδων, προκαλεί το συμβατικό πρότυπο βασισμένο στη διάχυτη μεταφορά. Φαίνεται ότι ένα περιεκτικό ηλεκτροχημικό συνδεδεμένο πρότυπο μεταφορών ροής είναι απαραίτητο για να συλλάβει πιστά τα χαρακτηριστικά μεταφορών ύδατος στη χαμηλή υγρασία PEFC.

Οι ιδιαίτερες προσπάθειες έχουν χρησιμοποιηθεί στη λογοτεχνία για να μιμηθούν τη διαχείριση ύδατος σε PEFC. Αυτές οι μελέτες μπορούν να διαιρεθούν σε τρεις ομάδες. Μια ομάδα στρέφεται στη φυσική της μεταφοράς ύδατος και διερευνά τη μεταφορά ύδατος μέσω της πολυμερούς μεμβράνης. Η ξεχωριστή εργασία περιλαμβάνει τον Springer και άλλους, Fuller και Newman, Nguyen και White, Futerko και Hsing, Janssen και Kulikovskiy, Springer και άλλοι. Αρχικά εισήγαγαν ένα πρότυπο διάχυσης για Nafion 117 μεμβράνη και περιέλαβε τον ηλεκτροοσμωτικό όρο έλξης. Υπέθεσαν την ισορροπία μεταξύ της φάσης αερίου και της φάσης μεμβρανών ύδατος στη μεμβράνη Nafion και καθόρισαν έπειτα την περιεκτικότητα σε ύδωρ μεμβρανών στη διεπαφή από τη δραστηριότητα του υδρατμού. Οι Hsing και Futerko ανέπτυξαν ένα διαστατικό πεπερασμένο πρότυπο στοιχείων για μια REFC. Ο τομέας ροής προσεγγίστηκε χρησιμοποιώντας την πιθανή εξίσωση ροής με μια λειτουργία ρευμάτων. Η περιεκτικότητα σε ύδωρ μεμβρανών στη διεπαφή ανόδων/μεμβρανών υπολογίστηκε στις περιπτώσεις της ισορροπίας φάσης μεταξύ των φάσεων ατμού και μεμβρανών, και η διεπαφή καθόδων/μεμβρανών υποτίθεται ότι ενυδατώθηκε πλήρως. Πιο πρόσφατα, Janssen κατέδειξε το 1-D και τα 2-D αριθμητικά πρότυπα για να αποτελέσει τη μεταφορά ύδατος μέσω MEA υπό τους διάφορους όρους ύγρανσης των αερίων κολπίσκων. Τα υπολογισμένα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα πειραματικά στοιχεία Janssen και Overvelde. Στο πρότυπο Janssen, υποτίθεται ότι η πυκνότητα ρεύματος κυττάρων είναι σταθερή παντού, και τα στρώματα καταλυτών αποκλείστηκαν στον υπολογισμό μεταφορών ύδατος. Τα αντιδρόντα είδη κατά μήκος του καναλιού και στην ευθείαν κατεύθυνση των αεροπλάνων υπολογίστηκαν βασισμένα στη μονοδιάστατη υπόθεση μαζικών μεταφορών. Ο Kulikovskiy παρουσίασε ένα πρότυπο της μεταφοράς ύδατος στο οποίο η διάχυση και οι ηλεκτροοσμωτικοί συντελεστές έλξης μέσω της πολυμερούς μεμβράνης λαμβάνονται ως μη γραμμικές λειτουργίες της περιεκτικότητας σε ύδωρ.

Η δεύτερη ομάδα προσπάθησε να διαμορφώσει τη μεταφορά ύδατος σε όλο τη κυψέλη καυσίμων χρησιμοποιώντας την προσέγγιση CFD. Αυτά τα πρότυπα CFD δεν εμφανίζονται να διαμορφώνουν κατάλληλα τη μεταφορά ύδατος μέσω της πολυμερούς μεμβράνης. Ο Berning και άλλοι έδειξαν ότι καμία διάχυση ύδατος στη μεμβράνη δεν συμπεριλαμβάνεται στο πρότυπό τους και έτσι είναι περιορισμένη μόνο στους όρους με τις πλήρως ενυδατωμένες μεμβράνες. Το μονοφασικό πρότυπο Mazumder και του Cole δεν χρησιμοποίησε ούτε έναν συντελεστή διάχυσης ύδατος ούτε έναν συντελεστή έλξης στη μεμβράνη και επομένως αναμένεται για να αγνοήσει εντελώς οποιαδήποτε μεταφορά ύδατος πέρα από τη μεμβράνη. Προφανώς, αυτή η ομάδα προτύπων είναι ανίκανη να περιγράψει τα φαινόμενα μεταφορών ύδατος μέσω της μεμβράνης στο μονοφασικό σύστημα (π.χ. χαμηλή υγρασία).

Η τελευταία ομάδα μελετών προσπάθησε να ενώσει τους διαφορετικούς τρόπους μεταφοράς ύδατος στα διάφορα μέρη μιας PEFC και να αναπτύξει ένα

περιεκτικό πρότυπο μεταφορών ύδατος που να είναι και αντανεκλαστικό της σωστής φυσικής. Ιδιαίτερα τη μεταφορά ύδατος μέσω της μεμβράνης από τη διάχυση και ηλεκτροοσμωτική έλξη. Σημειώστε ότι το πρότυπο Dutta και άλλων, χρησιμοποιεί μια κατά προσέγγιση, αναλυτική λύση για τη μεταφορά ύδατος μέσω της μεμβράνης με το να υποθέσει έναν σταθερό συντελεστή διάχυσης και το συντελεστή έλξης και την ενσωματώνει έπειτα, στις αριθμητικές λύσεις στις πλευρές ανόδων και καθόδων χωριστά. Αυτή η προσέγγιση αποβάλλει τη MEA από την υπολογιστική περιοχή. Εντούτοις, ένα τέτοιο πρότυπο χάνει τη δυνατότητα να επιλυθούν τα όλο και περισσότερο σημαντικά φαινόμενα MEA. Παραδείγματος χάριν, οι ιοντικές αντιστάσεις στα δύο στρώματα καταλυτών αντιμετωπίστηκαν από την ειδική υπόθεση σε αυτόν τον τύπο προτύπων. Καθώς η τεχνολογία PEFC κινείται προς τη χρήση των λεπτότερων μεμβρανών, η ιοντική αντίσταση στο στρώμα καταλυτών γίνεται σημαντική και συγκρίσιμη με αυτήν στη μεμβράνη. Επιπλέον, ένα πρότυπο PEFC που μεταχειρίζεται MEA ως διεπαφή χωρίς πάχος αγνοεί ουσιαστικά την ικανότητα αποθήκευσης ύδατος μεμβρανών και επομένως δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη μίμηση των παροδικών φαινομένων (παράγραφος 3.5)

Αντίθετα, ο Wang και οι συνάδελφοι του ανέπτυξαν ένα ενοποιημένο πρότυπο μεταφορών ύδατος εφαρμόσιμο σε μια PEFC συμπεριλαμβανομένης της MEA περιοχής, επιτρέποντας κατά συνέπεια τις περιεκτικές προσομοιώσεις CFCD για να πραγματοποιηθούν. Το πρότυπο αναγνωρίζει ότι υπάρχουν διαφορετικές φάσεις ύδατος που υπάρχει στις διάφορες περιοχές του PEFC, δηλ., ύδωρ στη φάση αερίου και στη μεμβράνη. Κατά συνέπεια, η ισορροπία φάσης εξετάζεται και οι διάφοροι τρόποι μεταφοράς ύδατος, διάχυσης, μεταφοράς και ηλεκτροοσμωτικής έλξης ενσωματώνονται στην ενοποιημένη εξίσωση μεταφορών ύδατος. Μια ενοποιημένη εξίσωση μεταφορών ύδατος μέσα στο πλαίσιο ενιαίων-περιοχών CFCD αναπτύσσεται με την ενίσχυση της καμπύλης ύδατος και συγκεκριμένα λήξης της ισορροπίας στη διανομή περιεκτικότητας σε υγρό των μεμβρανών για μια χαμηλή υγρασία, επίσης της κυψέλης καναλιών με την άνοδο και καθόδων ύγρανσης των θερμοκρασιών ίσων με τη θερμοκρασία κυττάρων 50°C. Το σχήμα 10 παρουσιάζει τρέχουσα διανομή στην ίδια κυψέλη.

Το σχήμα 11 δείχνει τα αποτελέσματα υπολογισμού των διανομών δραστηριότητας ρευμάτων και ύδατος σε μια κυψέλη καυσίμων 50 cm² με τον ελικοειδή τομέα ροής. Η κυψέλη χρησιμοποιείται υπό τους μάλλον ξηρούς όρους με τη σχετική υγρασία ανόδων και καθόδων που είναι 75% και 0, αντίστοιχα. Οι γραφικές παραστάσεις γραμμών σχεδιάζονται κατά μήκος του κέντρου της μεμβράνης στη διατομή της κυψέλης. Η προσομοίωση που παρουσιάζεται στο σχήμα 11 εξηγεί την παρούσα ικανότητα ενός περιεκτικού προτύπου μεταφορών ύδατος και θερμότητας στην παροχή των λεπτών λεπτομερειών. Σαφώς φαίνεται ότι η τοπική πυκνότητα ρεύματος ποικίλλει από το κανάλι στις περιοχές πλευρών ή εδάφους. Επιπλέον, η πυκνότητα ρεύματος επάνω από το πλευρό είναι μεγαλύτερη από το κανάλι στη μέση μερίδα κολπίσκων της κυψέλης καυσίμων επειδή τα αέρια αντιδραστηρίου είναι σχετικά ξηρά και τα πλευρά προστατεύουν τη μεμβράνη από την απώλεια του ύδατος. Αντίθετα, κοντά στη μερίδα εξόδου της κυψέλης καυσίμων όπου τα αέρια γίνονται υγραμένα, η τοπική πυκνότητα ρεύματος αρχίζει να ελέγχεται από τη μεταφορά οξυγόνου, με αυτόν τον τρόπο παρουσιάζεται υψηλότερη αξία στην περιοχή καναλιών από το πλευρό.



Figure 9. Membrane water content (λ) distribution in a three-straight channel fuel cell (only the half cell is shown due to symmetry) with anode and cathode counter-flow at 0.65 V or average current density of 1.1 A/cm². Anode and cathode feed conditions are humidification temperature = 50 °C, pressure = 2 atm, stoichiometry = 2, and the cell temperature = 80 °C.



Figure 10. Current distribution (A/m²) in a low humidity fuel cell at 0.65 V or average current density of 1.1 A/cm² with the same operating conditions as in Figure 9.

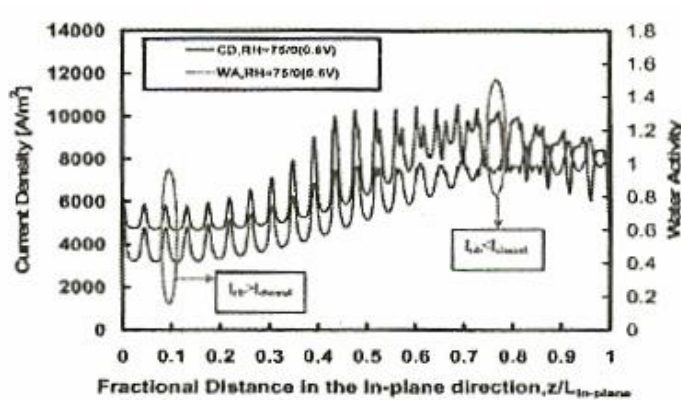


Figure 11. Current and water activity distributions in a low humidity 50 cm² fuel cell with serpentine flow field at 0.6 V or average current density of 0.71 A/cm². The membrane is 18 μm thick (EW < 1000). The anode/cathode feed conditions are pressure = 3/3 atm, relative humidity = 75%/dry, stoichiometry = 1.2/2, and cell temperature = 80 °C.

3.2.4 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

Μια PEFC παράγει τη θερμότητα των αποβλήτων σε ένα ποσό συγκρίσιμο με την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειάς του (έτσι ώστε η αποδοτικότητα ενεργειακής μετατροπής είναι περίπου 50%). Παραγωγή θερμότητας στους ατούς PEFC από την εντροπική θερμότητα των αντιδράσεων, της αναστρεψιμότητας των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, και της ωμικής θέρμανσης αντίστασης ή Joule . Κατά προσέγγιση, η αμετάκλητη θερμότητα αντίδρασης, η εντροπική θερμότητα, και η θέρμανση Joule σε μια PEFC αποτελούν 55%, 35% και 10% της συνολικής απελευθέρωσης θερμότητας, αντίστοιχα. Η τελευταία πηγή θερμότητας λόγω της συμπύκνωσης/της εξάτμισης ύδατος θα συζητηθεί στην παράγραφο 3.7 δεδομένου ότι συσχετίζεται με τη μεταφορά διπλής φάσης. Επιπλέον, η πολυμερής μεμβράνη έχει τη χαμηλή ανοχή για την απόκλιση θερμοκρασίας από το λειτουργούν σημείο. Η υδάτωση των πολυμερών μεμβρανών επίσης, έντονα εξαρτάται από τη θερμοκρασία δεδομένου ότι η πίεση κορεσμού υδρατμού είναι μια εκθετική λειτουργία της θερμοκρασίας. Κατά συνέπεια, η θερμική διαχείριση σε PEFC συνδέεται εγγενώς με τη διαχείριση ύδατος και οι δύο παράγοντες συνδυάζουν να εξασφαλίσουν την υψηλή απόδοση και τη διάρκεια μιας PEFC.

Διάφορα Θερμικά πρότυπα PEFC έχουν δημοσιευθεί στη λογοτεχνία. Πρόωρες προσπάθειες καταβλήθηκαν από τους Nguyen και White και Fuller και Newman, Nguyen και τον White οι οποίοι ανέπτυξαν μια διστατική μεταφορά θερμότητας στην κατεύθυνση ροής. Το πρότυπο θεωρεί την αλλαγή φάσης του ύδατος στο κανάλι ροής ως μόνη πηγή θερμότητας, που επιτρέπει τη μεταφορά εκ μεταφοράς θερμότητας μεταξύ του αερίου και των στερεών φάσεων. Αφ' ετέρου, οι Fuller και Newman ανέπτυξαν μια ψευδο-διστατική μαζική μεταφορά στην ευθείαν κατεύθυνση μεμβρανών και μια διστατική μεταφορά θερμότητας στην κατεύθυνση ροής. Βάσει της γνωστής αλλαγής της ηλεκτρο χημικής αντίδρασης , το πρότυπο υπολόγισε την άνοδο θερμοκρασίας των ακόλουθων ρευμάτων αερίου με τους διάφορους εξωτερικούς συντελεστές μεταφοράς θερμότητας. Εντούτοις, σε αυτά τα πρόωρα πρότυπα οι θερμοκρασίες της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων δεν διαφοροποιήθηκαν, ακόμα κι αν μια σημαντική παραλλαγή θερμοκρασίας σε εκείνες τις περιοχές μπορεί να αναμένεται και στην κατευθείαν μεμβράνη και στις κατευθύνσεις ροής ανάλογα με τους γεωμετρικούς και λειτουργούντες όρους.

Επιπλέον, οι σημαντικότεροι όροι πηγής θερμότητας, οι εντροπικές και αμετάκλητες θερμότητες αντίδρασης, δεν διευκρινίστηκαν στα πρότυπά τους. Οι Yi και Nguyen επέκτειναν το πρότυπο Nguyen και του White για να περιλάβουν τις εντροπικές και αμετάκλητες θερμότητες αντίδρασης μαζί με τη θερμότητα αλλαγής φάσης. Εντούτοις, αυτό το πρότυπο επέτρεψε την παραλλαγή θερμοκρασίας της στερεάς φάσης μόνο στην κατεύθυνση ροής, υποθέτοντας την ομοιόμορφη θερμοκρασία στην ευθείαν κατεύθυνση μεμβρανών.

Οι Wohr και άλλοι ανέπτυξαν ένα διστατικό θερμικό πρότυπο για τη μεταφορά θερμότητας και μάζας στην ευθείαν κατεύθυνση αεροπλάνων, ιδιαίτερα για τους σωρούς PEFC. Αποτελώντας τις εντροπικές και αμετάκλητες θερμότητες αντίδρασης, υπολόγισαν το σχεδιάγραμμα θερμοκρασίας στην ευθείαν κατεύθυνση μεμβρανών και πρόβλεψαν τη μέγιστη θερμοκρασία ως λειτουργία του αριθμού κυψελών που περιλήφθηκαν σε μια σωρό. Οι Rowe και το Li ανέπτυξαν επίσης ένα διστατικό πρότυπο στην κατεύθυνση μεμβρανών. Συμπεριλαμβανομένων των εντροπικών, αμετάκλητων θερμοτήτων αλλαγής, έλαβαν υπόψη περαιτέρω τη θέρμανση Joule στα στρώματα καταλυτών μεμβρανών και ανόδων/καθόδων. Αυτή η εργασία πρόβλεψε την παραλλαγή θερμοκρασίας στην κατεύθυνση μεμβρανών κάτω από τις διάφορες πυκνότητες ρεύματος και τις θερμικές αγωγιμότητες ηλεκτροδίων. Ένα σημαντικό μειονέκτημα αυτού του προτύπου είναι το γεγονός ότι το στρώμα καταλυτών καθόδων υποτίθεται ότι ενυδατώθηκε πλήρως και η περιεκτικότητα σε ύδωρ μεμβρανών παρεμβάλλεται γραμμικά, δείχνοντας το ανεφάρμοστο του προτύπου σε χαμηλή λειτουργία υγρασίας.

Τα πολυδιάστατα θερμικά πρότυπα παρουσιάστηκαν από πολλές ομάδες PEFC. Οι Maggio και άλλοι εκτέλεσαν τρεις διστατικές προσομοιώσεις, που παραμελούν την κλίση θερμοκρασίας στην κατεύθυνση ροής. Εντούτοις εξέτασαν μόνο τον όρο πηγής θερμότητας όπως ($U_o - V_{cell}$). Στα τρία διαστατικά πρότυπα που αναπτύχθηκαν από τους Shimpalee και Dutta και Costamagna, οι όροι πηγής θερμότητας αντιμετωπίστηκαν επίσης συνολικά και δεν έκαναν τη θέση συγκεκριμένη. Οι Berning και άλλοι παρουσίασαν τρία διαστατικά PEFC πρότυπα συμπεριλαμβανομένων των αμετάκλητων και εντροπικών όρων θερμότητας στα στρώματα καταλυτών και της θέρμανσης Joule στη μεμβράνη. Το κύριο μειονέκτημα αυτού του προτύπου υποθέτει τη μεμβράνη για να υγραθεί πλήρως, δείχνοντας την περιορισμένη δυνατότητα εφαρμογής στους χαμηλούς λειτουργούντες όρους υγρασίας. Οι Zhou και Liu ανέπτυξαν ένα τρισδιάστατο πρότυπο PEFC στο οποίο το εντροπικό κεφάλι αντίδρασης (-35% της συνολικής θερμότητας) αγνοήθηκε.

Η ακριβής διαμόρφωση της διανομής θερμοκρασίας σε μια PEFC επιθυμεί τις εξακριβωμένες πληροφορίες σε τέσσερις περιοχές: 1) πηγή θερμότητας, 2) θερμικές ιδιότητες των διάφορων συστατικών, 3) θερμικοί όροι ορίου, και 4) πειραματικά στοιχεία διανομής θερμοκρασίας για την πρότυπη επικύρωση. Η θερμότητα που αφαιρείται από τη μεταφορά αερίου μέσα στο κανάλι αερίου αποτελεί λιγότερο από 5% υπό τις χαρακτηριστικές λειτουργούσες συνθήκες PEFC.

Η ενεργειακή εξίσωση στον πίνακα 1 περιέχει τους συγκεκριμένους όρους θέσης παραγωγής θερμότητας, συμπεριλαμβανομένης της αμετάκλητης θερμότητας της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, αντιστρεψίμη εντροπική θερμότητα, και η αντιστρεψίμη θερμότητα θέρμανσης Joule.

Η επίλυση της ενεργειακής εξίσωσης παρέχει την πρόβλεψη της διανομής θερμοκρασίας και της επίδρασής της στην απόδοση κυψελών και συγκεκριμένα σε μια PEFC. Το σχήμα 12 παρουσιάζει μια διανομή θερμοκρασίας στη μέση της μεμβράνης για ένα ενιαίο κανάλι PEFC. Η μέγιστη άνοδος θερμοκρασίας είναι σε αυτήν την περίπτωση 4°C , τα οποία θα επηρεάσουν την απόδοση των κυψελών

ελαφρώς. Εντούτοις, η παραλλαγή θερμοκρασίας εξαρτάται έντονα από τις θερμικές αγωγιμότητες του GDL και ροής καθώς επίσης και από τους θερμικούς όρους.

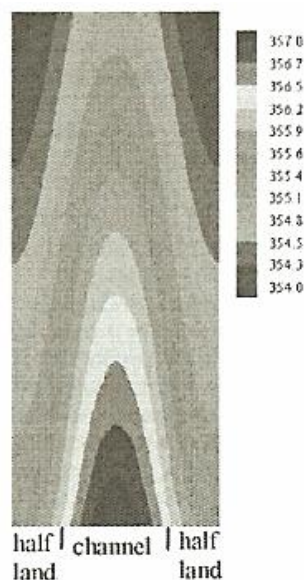


Figure 12. Temperature distribution (in K) in the middle of the membrane ($EW < 1000$) for a straight-channel PEM fuel cell (cell voltage = 0.6 V, average current density = 1.42 A/cm^2) with a cell temperature of $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Μεταξύ των τριών όρων παραγωγής θερμότητας, οι αμετάκλητες και αντιστρέψιμες πηγές θερμότητας του ORR είναι κυρίαρχες. Για μια ευθεία κυψέλη καναλιών που παρουσιάζεται στο σχήμα 12, το συνολικό ποσό απελευθέρωσης θερμότητας είναι $2,57 \text{ W}$, των οποίων η αμετάκλητη θερμότητα είναι $55,3\%$, η αντιστρέψιμη θερμότητα $35,4\%$ και η θερμότητα μόνο $9,3\%$ Joule! Το συνολικό κεφάλι που απελευθερώνεται για τις κυψέλες καυσίμων μπορεί επίσης να υπολογιστεί από την ενεργειακή ισορροπία, δηλ.

$$Q_{\text{heat}} = (U_o - V_{\text{cell}}) I_{\text{avg}} A + I_{\text{avg}} A T_{\text{avg}} \left(- \frac{dU_o}{dT} \right) = 2.56 \text{ (W)} \quad (19)$$

Αυτό είναι κοντά στη μιμούμενη αξία $2,57 \text{ W}$, συμπεριλαμβανομένης της αμετάκλητης, της εντροπικής, και θερμότητας Joule. Η αποδοτικότητα ενεργειακής μετατροπής αυτού της κυψέλης, που ορίζεται ως το ραδιόφωνο της ηλεκτρικής ενέργειας στη συνολική κατανάλωση ενέργειας, υπολογίζεται έπειτα για να είναι 40% .

Η Co - προσομοίωση του ύδατος και της διαχείρισης θερμότητας σε μια κυψέλη 50 cm^2 μπορεί να φανεί από το σχήμα 13. Η θερμοκρασία μεμβρανών κυμαίνεται μεταξύ των περιοχών καναλιών και εδάφους. Επιπλέον, η θερμοκρασία μεμβρανών είναι υψηλότερη στην περιοχή καναλιών λόγω έλλειψης της αποτελεσματικής ψύξης, αυξάνεται κατά μήκος της πορείας ροής λόγω της υψηλότερης πυκνότητας ρεύματος από όπου χαμηλώνει η μείωση οξυγόνου.

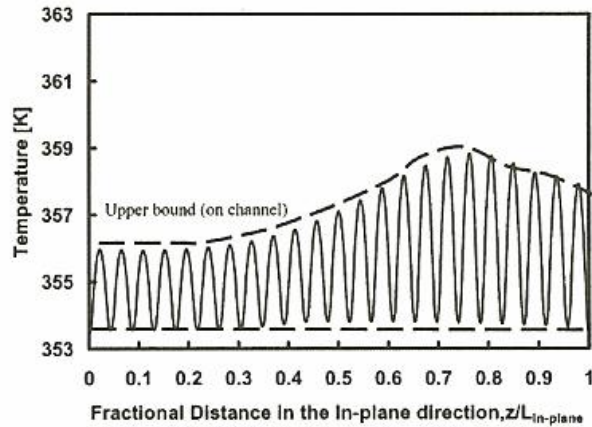


Figure 13. Temperature distribution in a low humidity 50 cm² fuel cell under the same operating conditions as in Figure 11.

Ένα σημαντικό ζήτημα που απαιτεί τη μελλοντική εργασία είναι η εκτίμηση της ανισότροπης θερμικής μεταφοράς δεδομένου ότι η θερμική αγωγιμότητα έχει μια διαφορά μεγέθους μεταξύ των κατευθύνσεων των αεροπλάνων.

3.2.5 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

Μια σημαντική λειτουργία GDL είναι να παρασχεθεί η πλευρική διεξαγωγή ηλεκτρονίων, που χρησιμεύει ως μια γέφυρα μεταξύ του στρώματος καταλυτών και του τρέχων-συλλέκτη εδάφους. Σχεδόν σε όλα τα τρισδιάστατα πρότυπα PEFC που δημοσιεύονται μέχρι σήμερα, η μεταφορά ηλεκτρονίων σε ένα στρώμα καταλυτών/GDL επίσης στο πιάτο τρεχόντων συλλεκτών αγνοείται για να υποθέσει μια αρκετά μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα και, συνεπώς, μια ομοιόμορφη ηλεκτρονική δυνατότητα προσώπου σε αυτά τα υλικά. Το πιάτο ροής έχει μια ηλεκτρική αγωγιμότητα σε παραγγελία $2 \cdot 10^4$ S/m για τα πιάτα από γραφίτη, αλλά οι αποτελεσματικές ηλεκτρικές αγωγιμότητες των στρωμάτων GDL και καταλυτών ορίζονται μόνο από 300 έως 500 S/m (στη μέσω-επίπεδη κατεύθυνση). Αυτές οι ηλεκτρονικές αντιστάσεις θα μπορούσαν σημαντικά να αλλάξουν την τρέχουσα διανομή. Αν και η εξίσωση ηλεκτρόνιο-μεταφορών λύθηκε στα μονοδιάστατα πρότυπα PEFC Bernardi και Verbrugge, η πλευρική ηλεκτρονική αντίσταση μπορεί μόνο να αξιολογηθεί σε μια τρισδιάστατη γεωμετρία. Επιπλέον, λύνει την εξίσωση ηλεκτρόνιο-μεταφορών και επιτρέπει την ενσωμάτωση (1)άμεσα της αντίστασης επαφών στις διεπαφές μεταξύ δύο τμημάτων ζευγαρώματος στη διαδικασία λύσης, εφαρμογή (2)άμεσα του συνολικού ρεύματος ως όρο ορίου αντί της τάσης κυττάρων (που επιτρέπει σε μια αληθινή στοιχειομετρία για να υιοθετηθεί στη διαμόρφωση PEFC και έτσι τη συνέπεια με τα χαρακτηριστικά πειράματα κυψελών καυσίμων), και (3) διαμόρφωση σωρών με κυψέλες που συνδέονται στη σειρά.

Για να υπολογιστεί το ηλεκτρόνιο - η επίδραση μεταφορών μέσω του πιάτου GDL και ροής, η εξίσωση συντήρησης δαπανών για την ηλεκτρονική φάση πρέπει να υπάρξει μια εξίσωση πρόσθετα, δηλαδή

$$\nabla(\sigma^{\text{eff}} \nabla \Phi_e) - j = 0$$

όπου σ^{eff} είναι η αγωγιμότητα της ηλεκτρονικής δυνατότητας φάσης, και το j είναι η ογκομετρική πυκνότητα ρεύματος μεταφοράς μέσα στο στρώμα καταλυτών. Όταν εφαρμόζεται στο πιάτο ροής, π.χ. 20 απολογισμοί για την ωμική απώλεια που εμφανίζεται στα πιάτα με την περιορισμένη αγωγιμότητα και το μικρό

πάχος (π.χ. από γραφίτη πιάτα που χρησιμοποιούνται στους σωρούς κυψελών καυσίμων).

Οι Meng και Wang διεξήγαγαν μια διαστατική μελέτη των αποτελεσμάτων της μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω του στρώματος διάχυσης αερίου (GDL). Το σχήμα 14 επιδεικνύει τις διανομές πυκνότητας ρεύματος σε μια κυψέλη καυσίμων ενιαίων καναλιών που προβλέπεται με τη συμπερίληψη της πλευρικής μεταφοράς ηλεκτρονίων. Όπως μπορεί να φανεί, χωρίς να αποτελέσει την πλευρική μεταφορά ηλεκτρονίων σε GDL, η πυκνότητα ρεύματος είναι η υψηλότερη στη μέση του καναλιού επειδή η ζώνη αντίδρασης έχει εκεί την ευκολότερη πρόσβαση στο οξυγόνο. Εντούτοις, μόλις θεωρηθεί η ηλεκτρονική ειδική αντίσταση GDL στην επίπεδη κατεύθυνση, η υψηλότερη περιοχή πυκνότητας ρεύματος μετατοπίζεται προς τις άκρες του καναλιού επειδή αυτές οι θέσεις έχουν τον καλύτερο συνδυασμό εύκολης πρόσβασης στο οξυγόνο και την κοντή πορεία για τη μεταφορά ηλεκτρονίων επάνω στο τρέχον-συλλέγον έδαφος. Η αποτελεσματική ηλεκτρική αγωγιμότητα GDL που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την προσομοίωση υποτίθεται ότι ήταν ιστροπική και ίση με 300 S/m, αντίστοιχος στο έγγραφο άνθρακα από την ομάδα SGL. Αυτή η νέα εύρεση δείχνει σαφώς την ανάγκη να περιληφθεί η πλευρική μεταφορά ηλεκτρονίων στα μελλοντικά πρότυπα CFCD για τις προσομοιώσεις υπολογιστών υψηλός-πίστης. Φυσικά, αυτή η μελέτη αποκάλυψε μια νέα δυνατότητα να ελεγχθεί το πλευρικό τρέχον σχεδιάγραμμα με την προσαρμογή της ηλεκτρικής ιδιοκτησίας GDL.

Η επίδραση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας πιάτων ροής στο αξονικό τρέχον σχεδιάγραμμα παρουσιάζεται στο σχήμα 15. Για τα πιάτα από γραφίτη μια ηλεκτρική αγωγιμότητα $-2 \cdot 10^4$ S/m, η πιθανή πτώση στο πιάτο μεταξύ των θέσεων των κολπίσκων και της εξόδου ανέρχεται σε 27 mV υπό το σταθερό τρέχοντα όρο ορίου. Με αυτόν τον τρόπο η πρόκληση ενός πολύ πιο επίπεδου σχεδιαγράμματος πυκνότητας ρεύματος μέσα στη μεμβράνη αναγκάζει το πιάτο να υπόκειται σε σταθερή τάση. Το παράδειγμα που παρουσιάζεται στο σχήμα 15 δείχνει το σημαντικό αντίκτυπο της διπολικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας πιάτων στην τρέχουσα διανομή, ένα νέο θέμα που απαιτεί την προσοχή στην εφαρμοσμένη μηχανική κυψελών καυσίμων.

Οι Meng και Wang διαπίστωσαν ότι η προσθήκη της αριθμητικής λύσης στο παραδ. 20 αισθητά αυξάνει τον υπολογιστικό χρόνο. Στον πρόσφατα απελευθερωμένο εμπορικό κώδικα CFCD, Cd- Adapco Ιαπωνίας προφανώς έχει αναπτυχθεί μια ιδιόκτητη τεχνική λύσης για το παραδ. 20 και η πιθανή εξίσωση ηλεκτρολυτών που από κοινού δεν εμφανίζει οποιαδήποτε αύξηση στον υπολογιστικό χρόνο. Επιπλέον, ο κώδικάς τους, για πρώτη φορά, αποτελεί την ανισότροπη ηλεκτρική αγωγιμότητα στις κατευθύνσεις αεροπλάνων.

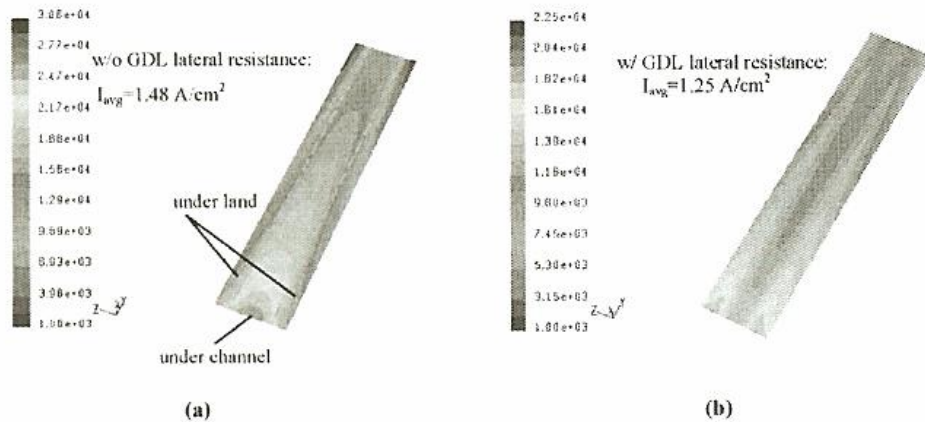


Figure 14. Current distribution in a straight-channel fuel cell at a cell voltage of 0.6 V: (a) without GDL electronic resistance and (b) with GDL electronic resistance.

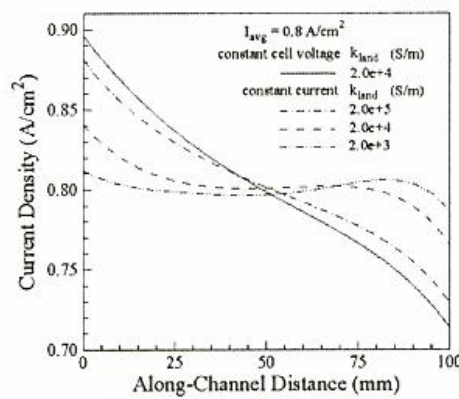


Figure 15. Current density profiles as a function of the flow plate electric conductivity (S/m) in a straight-channel fuel cell with an average current density of 0.8 A/cm².⁹⁷

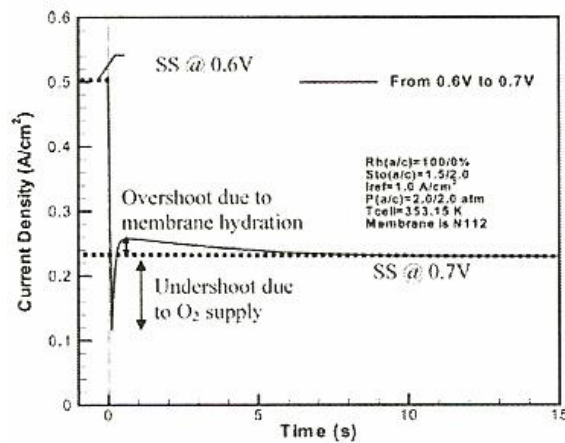


Figure 16. Transient response of current density to a step change of cell voltage from 0.6 to 0.7 V in a fuel cell with a fully humidified anode and dry cathode.⁶⁶

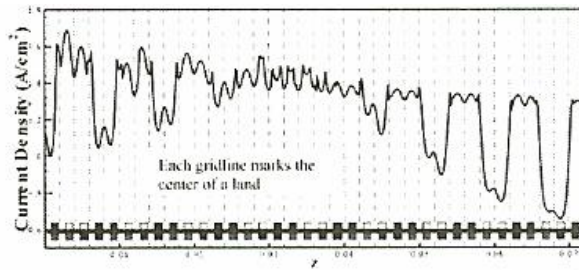


Figure 17. Current density profile in the midchannel cross-section of a 36-channel fuel cell.⁶⁵

3.2.6 ΠΑΡΟΔΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Τα δυναμικά χαρακτηριστικά μιας μηχανής κυψέλης καυσίμων είναι ύψιστης σημασίας για την αυτοκίνητη εφαρμογή. Τρεις αρχικές διαδικασίες κυβερνούν τη χρονική απάντηση ενός PEFC. Είναι (1) ηλεκτροχημικό διπλό-στρώμα, (2) μεταφορά αερίου μέσω του καναλιού και της υδάτωσης GDL, και (3) μεμβράνη υδάτωσης ή της αφυδάτωσης (δηλ., μεταξύ ενός ξηρού και ενυδατωμένου κράτους). Ο χρόνος σταθερός για ένα αέριο αντιδραστήριου που μεταφέρει μέσω GDL μπορεί να υπολογιστεί απλά μέχρι το χρόνο διάχυσής του, δηλ., δ^2_{GDL}/D_g

Αυτό δίνει έναν χρόνο σταθερό μεταξύ 0,1 και 1s.

$$\frac{\rho \delta_m \Delta \lambda}{EW} \left(\frac{I}{2F} \right) \quad (21)$$

Αυτό πρόκειται να υποθέσει ότι μια ξηρή μεμβράνη ενυδατώνεται από το ύδωρ παραγωγής που παράγεται στην πυκνότητα ρεύματος, I . Για Nafion 112 και την πυκνότητα ρεύματος αναφοράς 1 A/cm^2 , αυτό είναι περίπου 25 s! Επομένως, για τα χαμηλά κύτταρα υγρασίας όπου η μεμβράνη υποβάλλεται στις ικανοποιημένες αλλαγές ύδατος, ο όρος συσσώρευσης ύδατος είναι ουσιαστικός για τις παροδικές αναλύσεις.

Ο Um ήταν ένας από τους πρώτους που μελέτησε την παροδική απάντηση μιας PEFC σε μια αλλαγή βημάτων τάσης. Λόγω της πλήρως υγραμμένης τροφογίας αερίου και με την άνοδο και με την κάθοδο, η διαδικασία υδάτωσης μεμβρανών που συμβάλλουν όχι άλλο στους επιβάτες κυψελών όπως πολύς, ήταν επαρκής για να περιλάβει τους επιβάτες αέριο-μεταφορών υπό αυτούς τους πλήρως υγραμμένους όρους. Για τη χαμηλή υγρασία PEFC, οι Wang και Wang επέκτειναν περαιτέρω την εργασία Um όπως και άλλοι, για να περιλάβουν την παροδική διαδικασία υδάτωσης μεμβρανών. Το σχήμα 16 παρουσιάζει χρονική απάντηση της μέσης πυκνότητας ρεύματος σε μια αλλαγή βημάτων στην τάση των κυψελών σε μια χαμηλή υγρασία κυψέλης. Αυτό μπορεί να δείξει ότι η πυκνότητα ρεύματος δεν ακολουθεί απλά μια ομαλή παραλλαγή από το σταθερό κράτος σε 0,6 V στο σταθερό κράτος σε 0,7 V.

Συγκεκριμένα, το σχήμα 16 δείχνει ότι η πυκνότητα ρεύματος σε μια κυψέλη με την ξηρά τροφογία αερίου καθόδων μειώνεται σχεδόν στιγμιαία μόλις χαλαρώσουν την τάση κυψελών από 0,6 έως 0,7 V εξαιτίας του γεγονότος ότι η ηλεκτροχημική επίδραση διπλός-στρώματος έχει μια αμελητέα μικρή χρονική σταθερά. Δεδομένου ότι το ποσοστό κατανάλωσης O_2 γίνεται μικρότερο κάτω από 0,7 V, η συγκέντρωση O_2 στην επιφάνεια αντίδρασης ανακτεί, οδηγώντας κατά συνέπεια σε μια αύξηση στην πυκνότητα ρεύματος κυψελών. Ο τρέχων χρόνος ανόδου αντιστοιχεί καλά με το χαρακτηριστικό χρονικό διάστημα της μεταφοράς φάσης αερίου όπως αναλύεται ανωτέρω. Η άνοδος στο ρεύμα κυψελών, εντούτοις, δοκιμάζει να αυξηθεί επειδή η πολυμερής μεμβράνη διατηρεί ακόμα μια υψηλότερη ικανοποιημένη αντιστοιχία

ύδατος σε 0,6V παίρνει έπειτα περίπου 15 s για τη μεμβράνη για να ρυθμίσει την περιεκτικότητα σε ύδωρ της στο σταθερό κράτος που αντιστοιχεί σε 0,7V. Αυτό το αριθμητικό παράδειγμα επεξηγεί σαφώς το βαθύ αντίκτυπο της διαχείρισης ύδατος στην παροδική δυναμική των χαμηλών μηχανών υγρασίας PEFC όπου η πολυμερής μεμβράνη στηρίζεται στο ύδωρ αντίδρασης για την υδάτωση ή την αφυδάτωση.

3.2.7 ΜΕΓΑΛΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ

Η μεγάλης κλίμακας προσομοίωση μιας PEFC απαιτείται προκειμένου να εξεταστούν και οι τρεις διαστάσεις. Η σημασία των παραλλαγών παραμέτρου στη μέσω-επίπεδη κατεύθυνση αναγνωρίστηκε αρχικά στα πρότυπα 1-D. Τα επόμενα 2-D πρότυπα εξέτασαν τη σημαντική άποψη των αλλαγών στις συγκεντρώσεις αντιδραστηρίου και ύδατος κατά μήκος της κατεύθυνσης ροής, ειδικά όταν προέκυψαν τα σύγχρονα σχέδια της χαμηλής υγρασίας και της χαμηλής στοιχειομετρίας. Η τρίτη διάσταση, δηλ., η κατεύθυνση από ένα κανάλι σε ένα έδαφος, έχει αναγνωριστεί για τη σημασία της πλευρικής μεταφοράς των ειδών και των ηλεκτρονίων. Εδώ, ενδιαφερόμαστε πρώτιστα για μια κλίμακα περίπου 1 χιλ. Η ανομοιόμορφη τρέχουσα διανομή μπορεί να προκύψει πρώτιστα από το χαμηλό ποσοστό διάχυσης οξυγόνου στην περιορισμένη περιοχή που καλύπτεται από το έδαφος και την αντίσταση GDL στην πλευρική κίνηση ηλεκτρονίων.

Μια τέτοια μεγάλης κλίμακας προσομοίωση που επιλύει και τις τρεις διαστάσεις για τα βιομηχανικής κλίμακας κύτταρα καυσίμων που χαρακτηρίζουν δέκα s από τα κανάλια ροής πραγματοποιείται τώρα με τον παράλληλο υπολογισμό στις συστάδες PC χρησιμοποιώντας τα εκατομμύρια των υπολογιστικών κυττάρων. Το σχήμα 17 παρουσιάζει τρέχουσα διανομή σε ένα κύτταρο καυσίμων 36-καναλιών χρησιμοποιώντας 2.560.000 σημεία. Αυτή η κυψέλη καυσίμων 50cm² χαρακτηρίζει έναν διπλό ελικοειδή τομέα ροής στην κάθοδο. Για να είναι σε θέση να λειτουργήσουν κάτω από την ξηρά τροφή αέρα, τα δύο περάσματα γίνονται το αντίρροπο ρεύμα με έναν κολπίσκο αέρα στο αριστερό και τον άλλο κολπίσκο αέρα στο δικαίωμα, μετά από κατοχυρωμένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας ιδέα Qi και Kaufman. Ένας τέτοιος ελικοειδής τομέας ροής προορίζεται να προωθήσει την πλευρική μεταφορά υγρασίας μεταξύ ενός ξηρού καναλιού αερίου (κοντά στο πέραςμα κολπίσκων) και του γειτονικού υγρού καναλιού αερίου του (κοντά υπάρχει το πέραςμα) και ως εκ τούτου εσωτερικό humidification κυττάρων. Και οι μεγάλης κλίμακας παραλλαγές και οι τοπικές ταλαντώσεις εδάφους είναι ορατές από την τρέχουσα διανομή που παρουσιάζεται στο σχήμα 17, όπου η τροφή ανόδων υγραίνεται πλήρως. Το σχήμα 18 επιδεικνύει ένα σχεδιάγραμμα του καθαρού συντελεστή ύδωρ-μεταφορών μέσω της μεμβράνης στην ίδια διατομή του κυττάρου. Αυτή η παράμετρος, a , είναι ένα συνδυασμένο αποτέλεσμα της ηλεκτρο οσμωτικής έλξης και της μοριακής διάχυσης του ύδατος μέσω της μεμβράνης και ορίζεται ως η αναλογία της καθαρής ροής ύδατος στην πρωτονιακή ροή. Κατά συνέπεια, η μονάδα είναι ο αριθμός H_2O/H^+ . Όπως φαίνεται στο σχήμα 18, ποικιλίες μεταξύ-0,5 και 1,5 και αλλαγές γρήγορα μεταξύ ενός ξηρού καναλιού αερίου και ενός υγρού καναλιού αερίου. Η παράμετρος κρίσιμη στην επιλογή μιας κατάλληλης διοικητικής στρατηγικής ύδατος απεικονίζει μια σύνθετη αλληλεπίδραση μεταξύ της ηλεκτροοσμωτικής έλξης και της διάχυσης ύδατος μέσω της μεμβράνης, a που είναι θετικά μέσα η κυριαρχία της ηλεκτροοσμωτικής έλξης. Δεδομένου ότι ο συντελεστής έλξης είναι σταθερός στην ενότητα στη σειρά της περιεκτικότητας σε ύδωρ εν λόγω, οι τιμές μεγαλύτερες από την ενότητα δείχνουν την ηλεκτροοσμωτική έλξη που βοηθιέται από την μπροστινή διάχυση του ύδατος από την άνοδο (που υγραίνεται πλήρως) στη σχετικά ξηρά κάθοδο. Αρνητικό οι τιμές είναι ενδεικτικές της

κυριαρχίας της πίσω διάχυσης του ύδατος από την κάθοδο (η υψηλή συγκέντρωση ύδατος δημιούργησε το ύδωρ υποπροϊόντων) στην άνοδο. Τα σχήματα 17 και 18 σαφώς επεξηγούν την ανάγκη για τα μεγάλα.

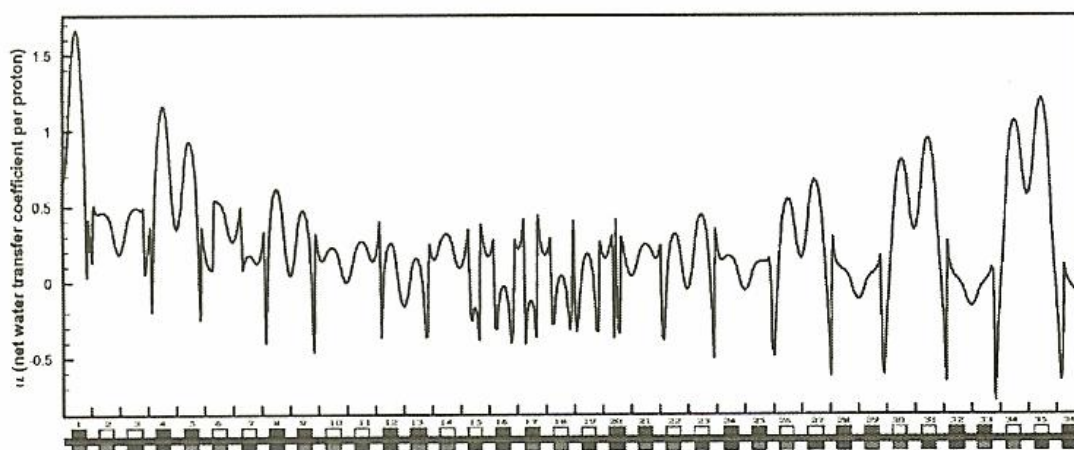


Figure 18. Profile of the net water transport coefficient through the membrane in the midchannel cross-section of a 36-channel fuel cell at $V_{cell} = 0.65V$ and $I_{wgr} = 0.91 A/cm^2$.⁶⁵

3.2.8 ΥΓΡΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΥΔΑΤΟΣ

Η υψηλή απόδοση πυκνότητας ρεύματος PEFC είναι γνωστή για να περιορίζεται από τη μεταφορά των αντιδραστηρίων και των προϊόντων. Επιπλέον, στις υψηλές πυκνότητες ρεύματος, το υπερβολικό ύδωρ παράγεται και συμπυκνώνεται, γεμίζοντας τους πόρους των ηλεκτροδίων με το υγρό. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό όπως η πλημμύρα και θεωρείται ένας σημαντικός περιοριστικός παράγοντας της απόδοσης PEFC. Η μεταφορά διπλής φάσης στα πορώδη στρώματα διάχυσης αερίου (GDL) PEFC είναι ουσιαστικό προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση. Η ύγρανση των ηλεκτροδίων συνδέεται γενικά με την υψηλή λειτουργία πυκνότητας ρεύματος που οδηγεί στο υψηλότερο ποσοστό παραγωγής ύδατος. Ακόμα, η ύγρανση μπορεί να φανεί ακόμη και στις χαμηλές πυκνότητες ρεύματος υπό ορισμένους λειτουργούντες όρους, όπως οι χαμηλές θερμοκρασίες και τα χαμηλά ποσοστά ροής αερίου, λόγω του γρηγορότερου κορεσμού της φάσης αερίου από τον υδρατμό. Παραδείγματος χάριν, στις κυψέλες καυσίμων των αυτοκινήτων, οι οποίες αρχίζουν να λειτουργούν υπό τις περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη από την επιθυμητή λειτουργούσα θερμοκρασία, που αναφέρεται συνήθως ως κρύα έναρξη. Στις θερμοκρασίες κρύας έναρξης, η πίεση ατμού κορεσμού του ύδατος είναι εξαιρετικά χαμηλή. Επομένως, ο κορεσμός της φάσης αερίου με τον υδρατμό, ως εκ τούτου πλημμυρίζοντας, μπορεί να εμφανιστεί ακόμη και στις σχετικά χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, έχοντας επιπτώσεις στα χαρακτηριστικά του ξεκινήματος και στην παροδική δυναμική της λειτουργίας PEFC.

Ενώ υπάρχουν διάφορες μελέτες που ερευνούν τη διαφασική μεταφορά σε μια PEFC, κανένας δεν εξέτασε την επίδραση του GDL. Μερικές μελέτες διαμόρφωσης δημοσιεύθηκαν προκειμένου να προβλεφθεί η απόδοση PEFC σε πλημμυριζόμενα επίπεδα χωρίς προσπάθεια να αναλυθεί η μεταφορά του υγρού ύδατος. Ο He πρότεινε το δισδιάστατο διαφασικό πρότυπο για μια PEFC με τον τομέα ροής στον οποίο περιέλαβαν την τριχοειδή μεταφορά του υγρού ύδατος απολύτως υδρόφιλο GDL. Οι Wang και άλλοι ανέπτυξαν ένα διαφασικό πρότυπο της καθόδου αέρα μιας PEFC με ένα υδρόφιλο GDL βασισμένο στη διατύπωση M^2 (πολυφασικό μίγμα προτύπου) του Wang. Στη συνέχεια, ο You δημοσίευσε μια παρόμοια εργασία

ερευνώντας τα αποτελέσματα διάφορων παραμέτρων στη μεταφορά. Πρόσφατα, οι Mazumder και ο Cole παρουσίασαν μια αριθμητική μελέτη βασισμένη επίσης στο πρότυπο M^2 του Wang και Cheng. Το πρότυπο του Mazumder και του Cole εμφανίζεται να ισχύει μόνο στο διφασικό καθεστώς όπου υπάρχει υγρό. Υπό τους χαμηλούς όρους κολπίσκων υγρασίας όπου ο υγρός κορεσμός είναι μηδέν, αυτό το πρότυπο παρήγαγε μια ηλεκτροοσμωτική έλξη μέσω της πολυμερούς μεμβράνης. Οι Berning και Djilali παρουσίασαν ένα διφασικό πρότυπο για πορώδη GDL και το κανάλι αερίου μιας PEFC αποκλείοντας τη MEA. Έτσι η μεταφορά ύδατος μέσω MEA εντελώς αγνοείται. Οι Berning και Djilali απέτυχαν επίσης να εξετάσουν την επίδραση του GDL. Καμία από αυτές τις προαναφερθείσες μελέτες δεν προορίζεται να ερευνήσει και να αναλύσει τη διφασική μεταφορά σε υδροφοβικό GDL. Μια συνοπτική αναθεώρηση αυτού του θέματος δόθηκε από τον Wang.

Η κεντρική ερώτηση για τη φυσική της υγρής μεταφοράς ύδατος μέσω υδροφοβικού GDL έχει παραμείνει ανεξερεύνητη μέχρι σήμερα. Οι Nam και Kaviany περιέγραψαν ένα μονοδιάστατο πρότυπο για την υγρή μεταφορά ύδατος μέσω υδροφοβικού GDL. Σε αυτό το πρότυπο η πίεση φάσης αερίου υποτίθεται ότι ήταν ομοιόμορφη, με αυτόν τον τρόπο δίνεται η μεταφορά υγρής-φάσης που κυβερνάται από την κλίση στην τριχοειδή πίεση. Το πρότυπο χρησιμοποιήθηκε για να αξιολογήσει τα αποτελέσματα της διαμέτρου ινών GDL, του πορώδους, και της τριχοειδούς πίεσης στην υγρή διανομή ύδατος. Ανεξάρτητα, βασισμένοι στις εκτενείς πειραματικές παρατηρήσεις της υγρής ροής του νερού σε μια λειτουργία PEFC, οι Pasaogullari και Wang πρότειναν πρόσφατα μια συστηματική θεωρία της υγρής μεταφοράς ύδατος μέσω των GDL αποτελεσμάτων συμπύκνωσης, σε ένα υγρό δίκτυο διείσδυσης ύδατος στο πορώδες GDL υγρό που κατόπιν φθάνει στη διεπαφή του πορώδους GDL με το κανάλι αερίου, που διαμορφώνει τα υγρά σταγονίδια. Μέσα σε GDL, το υγρό οδηγείται από στην τριχοειδή (wicking) δράση. Σε υδροφοβικό GDL, η τριχοειδής πίεση είναι αρνητική. Ως εκ τούτου, η υγρή πίεση είναι μεγάλη από τη πίεση αερίου, ενώ στα υδρόφιλα μέσα, η πίεση φάσης αερίου είναι υψηλότερη απ' ό,τι της υγρής φάσης.

Επιπλέον, υπάρχουν και οι υγρές αυξήσεις πίεσης με τον υγρό κορεσμό. Επομένως, μια υγρή κλίση πίεσης διαμορφώνεται από υψηλότερες σε χαμηλότερες υγρές περιοχές κορεσμού. Αυτή η κλίση πίεσης γίνεται η κατευθυντήρια δύναμη για την υγρή ροή του νερού, όπως σχηματικά παρουσιάζεται στο σχήμα 19. Σε PEFC, ο υγρός κορεσμός είναι υψηλότερος στο στρώμα καταλυτών, λόγω της παραγωγής ύδατος και της ηλεκτροοσμωτικής έλξης, από τη διεπαφή GDL-καναλιών. Επομένως, η υγρή κλίση πίεσης που διαμορφώνεται στο GDL οδηγεί το υγρό από τις περιοχές αντίδρασης προς το κανάλι αερίου. Το σχήμα 19 επίσης επιδεικνύει ένα σχεδιάγραμμα πίεσης αερίου πέρα από τη διφασική ζώνη λόγω του πολύ χαμηλότερου αερίου. Δηλαδή δεν υφίσταται πτώση πίεσης αερίου που να οδηγεί τη ροή αερίου μέσω λεπτού GDL.

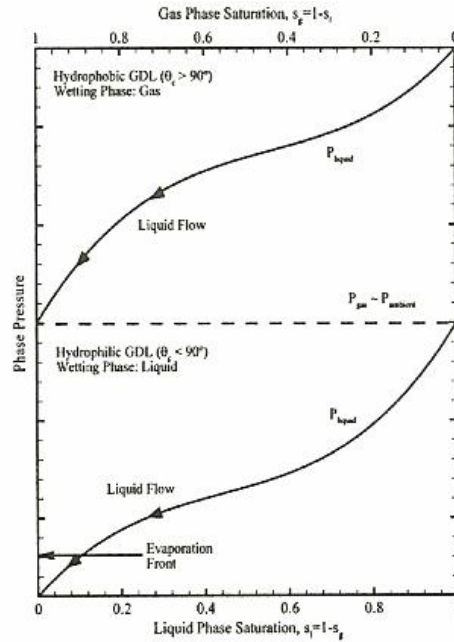


Figure 19. Schematic illustration of liquid- and gas-phase pressure profiles in hydrophilic and hydrophobic porous media.¹⁰⁴

Είναι ενδιαφέρον να σημειώσει από το σχήμα 19 ότι αν και το σχετικό μέγεθος του υγρού στην πίεση αερίου είναι διαφορετικό σε υδροφοβικό GDL απ' ό,τι σε GDL, και τα δύο μέσα, παρέχουν την τριχοειδή δράση για να οδηγηθεί το υγρό από το εσωτερικό στην επιφάνεια. Εντούτοις, η κλίση της τριχοειδούς πίεσης (δηλ., η κατευθυντήρια δύναμη) είναι διαφορετική ανάλογα με εάν το ύδωρ είναι στην φάση ύγρανσης ή όχι. Η μεγαλύτερη κλίση της τριχοειδούς πίεσης κοντά στο μέτωπο εξάτμισης (δηλ., $s=0$) σε υδροφοβικό GDL είναι ενδεικτική της αυξανόμενης αποτελεσματικότητας αυτού του τύπου μέσου για την αφαίρεση ύδατος. Επιπλέον, η υγρή συγκέντρωση πίεσης στη κάθοδο πιθανόν οργανώνει την υδραυλική πίεση για να οδηγήσει τη ροή του νερού πίσω, μέσω της μεμβράνης στην άνοδο.

Το σχήμα των υγρών σταγονιδίων που προκύπτει στη διεπαφή GDL/ είναι από τα χαρακτηριστικά βρεξίματος της επιφάνειας GDL. Σε μια υδρόφιλη επιφάνεια, που έχει μια γωνία λιγότερο από 90° επαφών, το υγρό θα διαδοθεί, ενώ σε μια υδροφοβική επιφάνεια, που έχει μια γωνία επαφών μεγαλύτερη από 90° , το σταγονίδιο θα είναι μιας πιο σφαιρικής μορφής, που καλύπτει τη λιγότερο καθαρή είσοδο, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 20.

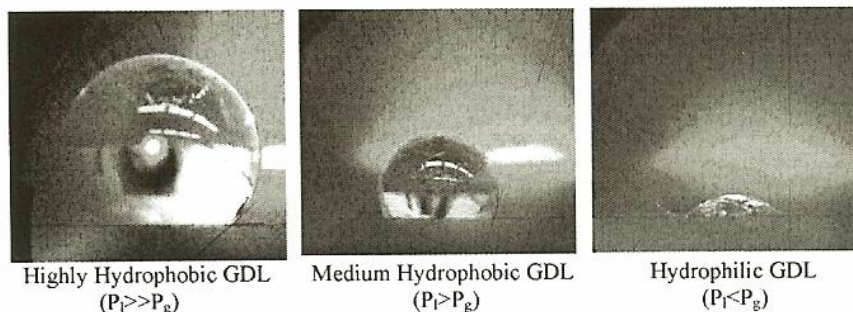


Figure 20. Liquid water droplets on GDL of different wettability at 70 °C.¹⁰⁵

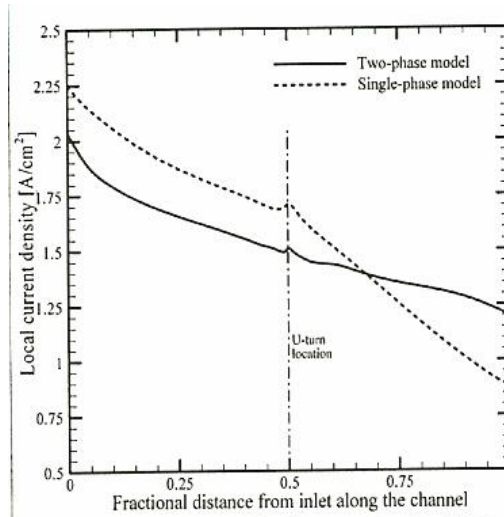


Figure 21. Comparison of local current density distributions in a two-channel serpentine PEFC at $V_{cell} = 0.4$ V.⁶⁷

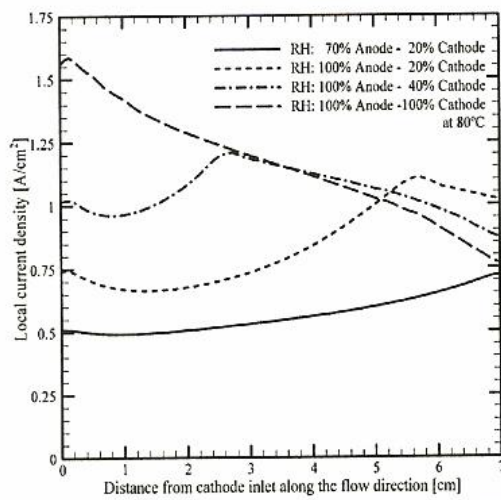


Figure 22. Local current density profiles along the channel direction for different humidification levels at $V_{cell} = 0.65$ V. Anode and cathode stoichiometries are 1.4 at 1.0 A/cm².⁶⁷

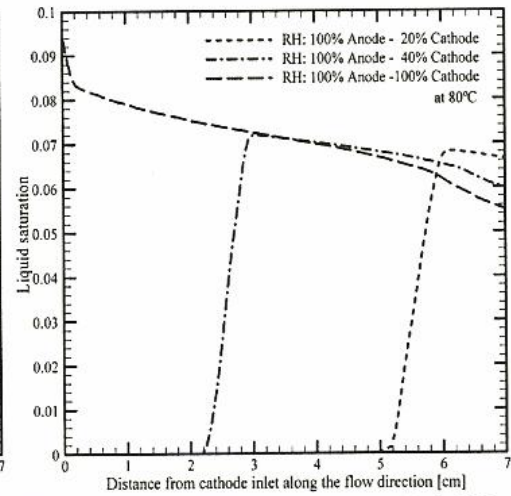


Figure 23. Liquid saturation profiles at cathode GDL-catalyst layer interface along the channel direction for different humidification levels at $V_{cell} = 0.65$ V. Anode and cathode stoichiometries are 1.4 at 1.0 A/cm².⁶⁷

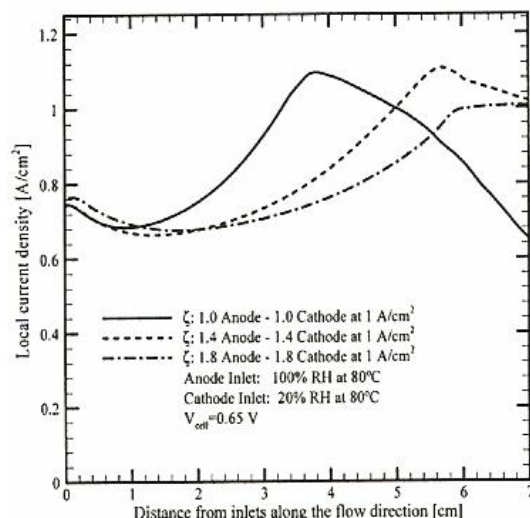


Figure 24. Local current density profiles along the channel direction of single-channel PEFC for different inlet stoichiometric ratios at $V_{\text{cell}} = 0.65\text{V}$ at the inlet relative humidity: 20% cathode and 100% anode at 80°C .⁶⁷

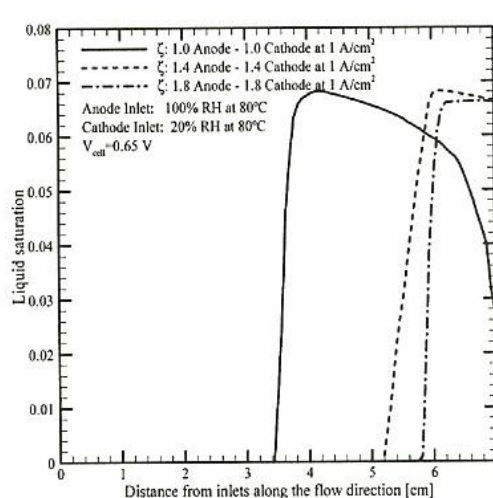


Figure 25. Liquid saturation profiles at cathode GDL-catalyst layer interface along the channel direction of single-channel PEFC for different inlet stoichiometric ratios at $V_{\text{cell}} = 0.65\text{V}$ and inlet relative humidity: 20% cathode and 100% anode at 80°C .⁶⁷

Και οι δύο θεωρίες της υγρής μεταφοράς ύδατος μέσω GDL που προτείνεται από τους Nam και Kavianiy και Pasaogullari και Wang απαιτούν μια αξία ορίου του υγρού κορεσμού στη διεπαφή GDL. Αυτός ο ενδιάμεσος κορεσμός δεν πρέπει να είναι ίσος με τον ακίνητο κορεσμό (και ως εκ τούτου καμία υγρή ροή) αλλά εξαρτάται από το σπάσιμο της διαμέτρου των υγρών σταγονιδίων και της πυκνότητας πληθυσμού. Τίποτα δεν έχει δημοσιευθεί τυπικά σε αυτό το πρόβλημα, αν και είναι υπό εντατική έρευνα στη βιομηχανία.

Συνοψίζοντας, για να διαμορφωθεί κατάλληλα η υγρή μεταφορά ύδατος και η επόμενη επίδραση στην απόδοση κυψελών, πρέπει να ληφθούν υπόψιν τέσσερα πρότυπα: (1) ένα πρότυπο της καταλυτικής κάλυψης επιφάνειας από το υγρό ύδωρ μέσα στο στρώμα καταλυτών, (2) ένα πρότυπο της υγρής μεταφοράς ύδατος μέσω του υδροφοβικού στρώματος και GDL, (3) ένα ενδιάμεσο πρότυπο σταγονιδίων στην επιφάνεια GDL, και διαρκεί (4) ένα πρότυπο διφασικής ροής στο κανάλι αερίου. Οι πειραματικές και θεωρητικές εργασίες, στον ακαδημαϊκό κόσμο και τη βιομηχανία,

βρίσκονται σε εξέλιξη στα χτισμένα πρότυπα για τα τέσσερα βασικά βήματα της παραγωγής, της μεταφοράς, και της αφαίρεσης ύδατος από μια PEFC.

Οι Pasaogullary και Wang ανέπτυξαν περαιτέρω ένα τρισδιάστατο, ισόθερμο, αριθμητικό πρότυπο κυψέλης-PEFC με την ενσωμάτωση της ανωτέρω περιγραφείσας θεωρίας της υγρής μεταφοράς ύδατος σε υδροφοβικό GDL με άλλα υποπρότυπα. Το σχήμα 21 συγκρίνει τα σχεδιαγράμματα πυκνότητας ρεύματος κατά μήκος της κατεύθυνσης ροής από μια ελικοειδή κυψέλη καυσίμων με την άνοδο και την κάθοδο στην ομο-ροή, όπως προβλέπεται από τα ενιαία και διφασικά πρότυπα. Η επίδραση της πλημμύρας είναι σαφώς ορατή, αν και η διαφορά στη μέση πυκνότητα ρεύματος ανέρχεται σε μόνο 6% μεταξύ των δύο πρότυπων προβλέψεων. Φαίνεται ότι η πυκνότητα ρεύματος κοντά στον κολπίσκο καναλιών είναι πολύ υψηλότερη στο μονοφασικό πρότυπο από το φάση-πρότυπο δύο, όπου πάσχει από την αυστηρή πλημμύρα της καθόδου. Το υγρό περιορίζει τη μεταφορά οξυγόνου και καλύπτει μια μερίδα των ενεργών μορίων καταλυτών, με συνέπεια τη χαμηλότερη απόδοση κοντά στον κολπίσκο. Επιπλέον, η τρέχουσα διανομή που προβλέπεται από το διφασικό πρότυπο είναι πιο ομοιόμορφη επειδή τείνει προς τα πάνω να περιορίσει την απόδοση των κυψελών εκεί ως κατανάλωση οξυγόνου. Αυτό αφήνει μια υψηλότερη συγκέντρωση οξυγόνου προς τα κάτω για να ενισχύσει την πυκνότητα ρεύματος. Ένα άλλο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό γνώρισμα των σχεδιαγραμμάτων πυκνότητας ρεύματος που παρουσιάζονται στο σχήμα 21 φαίνεται γύρω από τη θέση U-tern, ειδικά με τη μονοφασική πρότυπη πρόβλεψη. Η μεταφορά του οξυγόνου στο στρώμα καταλυτών ενισχύεται. Ως εκ τούτου, ένα εντοπισμένο σημείο της υψηλότερης απόδοσης εμφανίζεται στα μονοφασικά αποτελέσματα. Το ίδιο φαινόμενο φαίνεται επίσης στα διφασικά αποτελέσματα αλλά σε ένα μικρότερο μέγεθος, επειδή το υγρό ύδωρ σε GDL παρακωλύει τη ροή αερίου και μειώνει το επίπεδο αύξησης μεταφορών οξυγόνου κάτω από τις πολύ μικρές ταχύτητες αερίου. Στις κυψέλες καυσίμων βιομηχανικής κλίμακας, οι ταχύτητες των καναλιών θα ήταν πολύ υψηλότερες, και αυτό το φαινόμενο μπορεί επίσης να αναμένεται σε ένα μέγεθος στρώματος ακόμη και σε πλημμυρισμένο GDL.

Οι λειτουργούσες παράμετροι ροής και τα ποσοστά ρευμάτων αντιδραστήριου έχουν μια ουσιαστική επιρροή στα χαρακτηριστικά απόδοσης PEFC και μεταφορών. Μια διαστατική αριθμητική μελέτη διεξήχθη για να ερευνηθεί αυτά τα αποτελέσματα. Στο σχήμα 22 δίνονται οι τοπικές διανομές πυκνότητας ρεύματος σε 0,65V για τα διαφορετικά επίπεδα. Φαίνεται ότι στην πλήρως υγραμμένη περίπτωση, η τοπική πυκνότητα ρεύματος μειώνεται κατά μήκος της κατεύθυνσης της ροής ως αποτέλεσμα των περιορισμών μαζικής μεταφοράς και της μείωσης της πλημμύρας οξυγόνου. Στην περίπτωση της σχετικής υγρασίας κολπίσκων ανόδων 70% και καθόδων 20%, η μεμβράνη μένει σχετικά ξηρή σε όλη την κυψέλη. Η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται κατά μήκος της κατεύθυνσης ροής, δεδομένου ότι η περιεκτικότητα των μεμβρανών σε υγρό αυξάνεται λόγω ORR. Σε αυτήν την περίπτωση, η μείωση οξυγόνου δεν είναι αυστηρή επειδή η πυκνότητα ρεύματος είναι μικρή. Εντούτοις, για τις χαμηλότερες περιπτώσεις υγρασίας καθόδων με τον πλήρως υγραμένο κολπίσκο ανόδων, υπάρχουν τρία ξεχωριστά καθεστώτα της τρέχουσας διανομής: (1) ο ιοντικός περιορισμός αντίστασης λόγω της μεμβράνης στεγνώνει στην αρχή, (2) ένα μέσο τμήμα με την υψηλότερη απόδοση όπου η μεμβράνη υγραίνεται πλήρως, και (3) περιορισμοί μαζικής μεταφοράς λόγω της πλημμύρας ή/και της μείωσης οξυγόνου στο τελευταίο μέρος της κυψέλης. Φαίνεται ότι ακόμη και με τα χαμηλά επίπεδα ύγρανσης των κολπίσκων καθόδων, δηλ., 20% και 40% η συγκέντρωση ύδατος σε πορώδες GDL υπερβαίνει την αξία κορεσμού και η πλημμύρα πραγματοποιείται κοντά στην έξοδο καναλιών.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 23, η πλήρως υγραμμένη περίπτωση παρουσιάζει μέγιστο υγρό κορεσμό περίπου στα 10% κοντά στον κολπίσκο και μειώνεται στην κατεύθυνση ροής λόγω του μειωμένου ποσοστού αντίδρασης στο στρώμα καταλυτών καθόδων. Το επίπεδο 10% υγρού κορεσμού προκύπτει από τη χρησιμοποίηση μιας ρεαλιστικής διαπερατότητας GDL σε παραγγελία $10^{-12} \mu^2$. Οι υψηλότερες υγρές τιμές κορεσμού που αναφέρθηκαν στη λογοτεχνία λήφθηκαν μόνο για να χρησιμοποιήσουν μη ρεαλιστικά τη μικρή διαπερατότητα, δηλ., μέγιστος υγρός κορεσμός 95% με τη διαπερατότητα GDL $7.3 \cdot 10^{-15} m^2$.

Στις χαμηλές περιπτώσεις υγρασίας, η κυψέλη δεν παράγει το υγρό αμέσως αλλά αφότου φθάσει η συγκέντρωση υδρατμού στο αέριο και στην αξία κορεσμού. Επομένως, το μέτωπο συμπύκνωσης ωθείται προς τα κάτω, και η θέση της συσχετίζεται άμεσα με τη σχετική υγρασία κολπίσκων καθόδων. Στην περίπτωση σχετικής υγρασίας των καθόδων στα 20%, διαπιστώνεται ότι τα πρώτα δύο τρίτα της κυψέλης είναι απαλλαγμένα από το υγρό, ενώ προβλέπεται από τις υγρές ενάρξεις ύδατος να εμφανιστεί περίπου το ένα τρίτο του μήκους καναλιών στην περίπτωση σχετικής υγρασίας καθόδων 40%.

Η επίδραση της στοιχειομετρίας στα χαρακτηριστικά μεταφορών και την απόδοση PEFC ερευνήθηκαν επίσης από τους Pasaogullari και Wang. Στο σχήμα 24 οι τοπικές διανομές πυκνότητας ρεύματος κατά μήκος της κατεύθυνσης ροής επιδεικνύονται σε μια τάση κυψελών 0,65 Θ*V. Όπως εξηγείται νωρίτερα, η μεμβράνη είναι ενυδατωμένη πολύ γρηγορότερα στα χαμηλότερα ποσοστά, και επομένως, η αιχμή απόδοσης φαίνεται νωρίτερα σε χαμηλότερες στοιχειομετρικές αναλογίες. Τα υγρά σχεδιαγράμματα κορεσμού που δίνονται στο σχήμα 25 δείχνουν ότι με το μειωμένο ποσοστό ροής αερίου, το μέτωπο συμπύκνωσης κινείται πιο κοντά προς τον κολπίσκο καναλιών.

Η λανθάνουσα θερμότητα που συνδέεται με την αλλαγή φάσης στις μεταφορές διπλής φάσης ασκεί μεγάλη επίδραση στη διανομή θερμοκρασίας και ως εκ τούτου πρέπει να περιληφθεί στο σύστημα διπλής φάσης. Η θερμοκρασία έχει επιπτώσεις στη συνέχεια στην πίεση κορεσμού, ποσοστό συμπύκνωσης/εξάτμισης, και ως εκ τούτου στη υγρή διανομή ύδατος. Κάτω από την τοπική ενδιάμεση ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων, που είναι μια άριστη προσέγγιση σε μια PEFC, το μαζικό ποσοστό αλλαγής φάσης, m_{fg} , υπολογίζεται εύκολα από την υγρή εξίσωση συνοχής, δηλαδή:

$$\dot{m}_{fg} = \epsilon \frac{\partial(\rho_f s)}{\partial t} + \nabla(\rho_f \bar{u}_f) \quad (22)$$

Από την υγρή φάση η ταχύτητα λαμβάνεται, παραδείγματος χάριν, από το πρότυπο M² ως εξής:

$$\rho_f \bar{u}_f = \mathcal{J}_f + \lambda_f \rho \bar{u} \quad (23)$$

Αντικατάσταση eq 23 eq22 στις παραγωγές:

$$\dot{m}_{fg} = \epsilon \frac{\partial(\rho_f s)}{\partial t} + \nabla(\mathcal{J}_f + \lambda_f \rho \bar{u}) \quad (24)$$

Η απελευθέρωση θερμότητας ή η προσρόφηση λόγω της συμπύκνωσης ή της εξάτμισης δίνεται απλά κοντά:

$$S_T = h_{fg} m_{fg} \quad (25)$$

όπου h_{fg} είναι η λαανθάνουσα θερμότητα του ατμού - υγρή αλλαγή φάσης.

Στο τέλος, όλα τα πρότυπα που περιγράφουν την υγρή μεταφορά ύδατος μέσω GDL μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο προσεγγίσεις: το M^2 πρότυπη και ακόρεστη θεωρία ροής (UFT). UFT υποθέτει μια σταθερή πίεση φάσης αερίου, κατά συνέπεια αποσυνδέοντας αποτελεσματικά την υγρή μεταφορά ύδατος από τη ροή αερίου. Τα πρότυπα Nguyen και των συναδέλφων, Berning και Djilaly, Nam και Kavinay, και Pasaogullari και Wang ανήκουν σε UFT. Αντίθετα, το πρότυπο M^2 είναι ένα πληρέστερο διφασικό μοντέλο το οποίο αποτελείται από τις κινήσεις του υγρού και τις φάσεις αερίου. Η εργασία του Wang, You και Liu, Mazumder και Gole, και Pasaogullari και Wang είναι βασισμένη στο πρότυπο M^2 . Πρόσφατα οι Pasaogullari και Wang διαμόρφωσαν πλήρως τις διαφορές μεταξύ των προτύπων M^2 και UFT για PEFC GDLs και αποκάλυψαν έναν ενδιαφέροντα νέο μηχανισμό για τη μεταφορά οξυγόνου που προκύπτει από την εισροή αερίου στην υγρή κίνηση ύδατος.

3.2.9 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΥΠΗ ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ

Η πειραματική βοήθεια διαγνωστικών όχι μόνο αναπτύσσει μια θεμελιώδη κατανόηση της δυναμικής των κυψελών καυσίμων αλλά και παρέχει τα ποιοτικά στοιχεία συγκριτικής μέτρησης επιδόσεων για την πρότυπη επικύρωση SFCD. Παρακινημένες και από τις δύο ανάγκες, οι προσπάθειες διαγνωστικών κατευθύνονται προς το παρόν προς τις τοπικές μετρήσεις διανομής (εναντίον σφαιρικού), τις πολλαπλάσιες και ταυτόχρονες μετρήσεις, τις επιτόπιες μετρήσεις, καθώς επίσης και τις απλές και καθορισμένες με σαφήνεια διαμορφώσεις κυψελών παρά τον πειραματισμό που περιλαμβάνει τη σύνθετη διαμόρφωση άμεσου ενδιαφέροντος στη βιομηχανία. Αυτό το τμήμα αναθεωρεί την εργασία που δημοσιεύεται στη βιβλιογραφία στην τρέχουσα διανομή, τη διανομή θερμοκρασίας, και τη διφασική απεικόνιση για τη διευκρίνιση.

Τρέχοντα είδη, και υψηλές - μετρήσεις διανομής της συχνότητας της αντίστασης

Ο προσδιορισμός της ποσότητας του ρεύματος και των διανομών αντίστασης μεμβρανών σε μια PEFC είναι κρίσιμος για την κατανόηση των βασικών φαινομένων, όπως η διαχείριση ύδατος, η δηλητηρίαση κοβαλτίου, και η επίδραση σχεδίου τομέων ροής, και η παροχή των πολύτιμων στοιχείων για την επικύρωση των προτύπων CFCD. Όπως υποδεικνύεται από τον Wang, είναι αυτός ο τύπος λεπτομερούς επικύρωσης που θα επιτρέψει φαινόμενα κατανόησης μιας PEFC καθώς επίσης και την ανάπτυξη τους με τη βοήθεια υπολογιστή εργαλείων για το σχέδιο και την ανάπτυξη.

Για να μετρήσουν την τρέχουσα διανομή σε ένα υδρογόνο PEFC, οι Brown, Cleghorn και άλλοι, υιοθέτησαν την τυπωμένη προσέγγιση πινάκων κυκλωμάτων χρησιμοποιώντας έναν συλλέκτη, έναν καταλύτη ανόδων, και μια άνοδο GDL. Αυτή η προσέγγιση καθορίστηκε περαιτέρω από τον Bender για να βελτιώσει την ευκολία της χρήσης και την ποιότητα των πληροφοριών που μετρήθηκε. Οι Weiser και άλλοι, ανέπτυξαν μια τεχνική που χρησιμοποιεί μια μαγνητική σειρά βρόχων που ενσωματώθηκε στον συλλέκτη και έδειξαν ότι η συμπίεση κυψελών μπορεί δραστικά να έχει επιπτώσεις στην τοπική πυκνότητα ρεύματος. Ο Stumper και άλλοι, κατέδειξαν τρεις μεθόδους για τον προσδιορισμό της διανομής πυκνότητας ρεύματος μιας PEFC υδρογόνου. Κατ' αρχάς, η τεχνική συνελεύσεων ηλεκτροδίων μεμβρανών (MEA) περιλαμβάνει είτε τις διαφορετικές περιοχές είτε κατάλυση των τμημάτων MEA για να καθορίσει την τοπική συμπεριφορά πυκνότητας ρεύματος. Δεύτερον, η

τεχνική θα απομονώσει τις μεμονωμένες θέσεις της καταλυμένης ανόδου και την αντίσταση της καθόδου από την κύρια κυψέλη προκειμένου να μετρηθεί η απόδοση της επιθυμητής θέσης.

Εκτός από τη χρήση συμβατικού ΜΕΑ και του χωρικού ψήφισματος, επιδιώκεται η δυνατότητα να καθοριστούν τα παροδικά αποτελέσματα από τις ξαφνικές αλλαγές στους λειτουργούντες όρους. Η τρέχουσα τεχνική χαρτογράφησης του Stumper, επιτρέπει τις παροδικές μετρήσεις και έχει το καλό χωρικό ψήφισμα αλλά απαιτεί μια σειρά ενσωματωμένων και ιδιαίτερα ακριβών αντιστατών διακλαδώσεων. Η μαγνητική μέθοδος βρόχων του Weiser και άλλων, επιτρέπει επίσης τις παροδικές μετρήσεις με τον αμετάβλητο τομέα ΜΕΑ και ροής, αλλά είναι δυσκολότερο να εφαρμοστεί από τις άλλες μεθόδους και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στις σωρούς. Πρόσφατα, οι Mench και Wang κατέδειξαν μια βελτιωμένη τεχνική για τα ακριβή τρέχοντα έλατα μετρήσεων διανομής σε ένα DMFC και έπειτα H_2 /air PEFC. Ανεξάρτητα, ο Noronen και άλλοι καταδεικνύουν μια παρόμοια τεχνική.

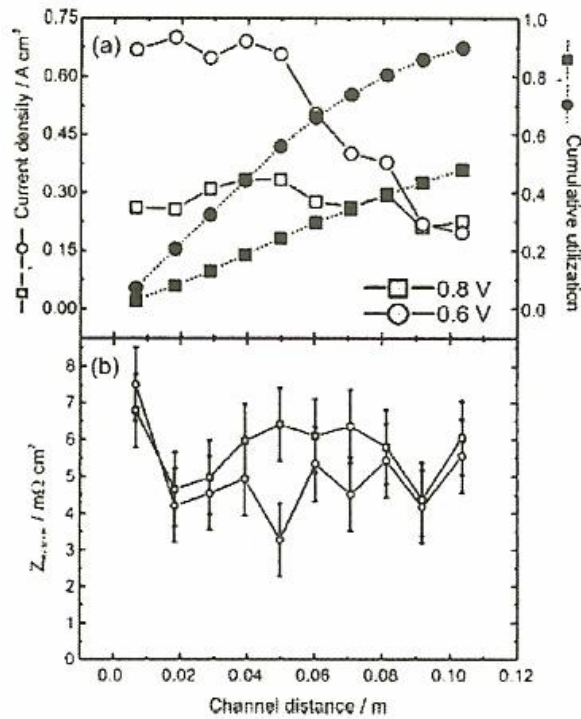


Figure 26. Current (a) and high-frequency resistance (b) distributions at cell potentials of 0.8 and 0.6 V as measured by Brett et al.¹¹⁵

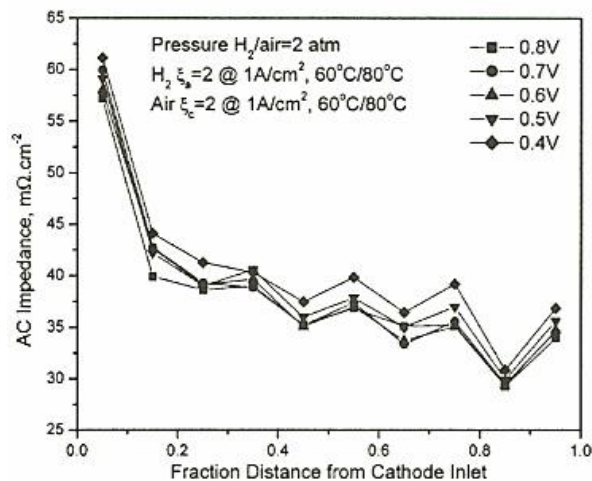


Figure 27. Distribution of high-frequency resistances measured at 1.5 kHz in a low humidity PEFC using 30 μm membrane (EW < 1000).

Η εντοπισμένη σύνθετη αντίσταση εναλλασσόμενου ρεύματος και οι τρέχουσες διανομές μετρήθηκαν, σε ένα ενιαίο γραμμικό κανάλι με το τετμημένο πιάτο των συλλεκτών καθόδων. Το σχήμα 26 παρουσιάζει μετρημένες διανομές της πυκνότητας ρεύματος και μεμβρανών κατά μήκος του καναλιού για δύο δυνατότητες κυψελών. Το έγγραφο του άνθρακα μαζί με Nafion 112 χρησιμοποιήθηκε για να κατασκευάσει MEA σε αυτό την πειραματική κυψέλη. Κατά τρόπο ενδιαφέροντα, υπάρχει τόσο σημαντική παραλλαγή μεταξύ της αντίστασης μεμβρανών κατά μήκος του μήκους καναλιών ή μεταξύ των δύο καθορισμένων δυνατοτήτων, παρά μια ξηρή τροφή καθόδων και την πλήρως υγραμένη τροφή ανόδων. Το σχήμα 27 επιδεικνύει

ένα άλλο παράδειγμα της υψηλής συχνότητας διανομών αντίστασης (HFR) που μετριοούνται σε μια χαμηλή κυψέλη υγρασίας με τη μεμβράνη Gore PRIMEA (30 μ m, EW < 1000) και άνθρακα ως GDL. Αυτές οι μετρήσεις παρουσιάζουν επίσης λίγη παραλλαγή για τις διαφορετικές δυνατότητες κυψελών. Εντούτοις, το υψηλότερο HFR φαίνεται σαφώς κοντά στον κολπίσκο όπου η μεμβράνη αφυδατώνεται από τα ξηρά αέρια κολπίσκων.

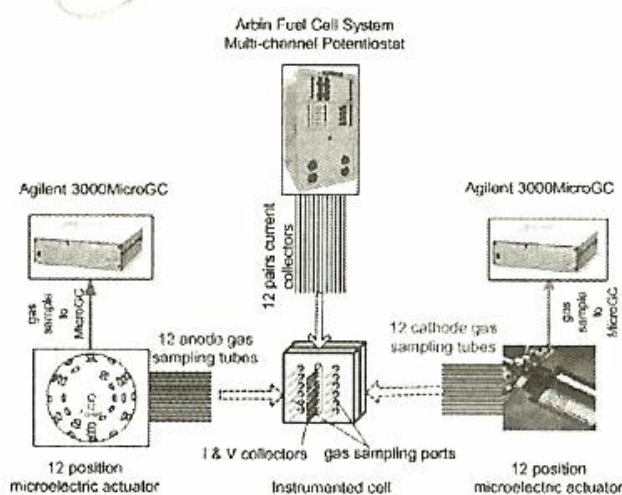


Figure 28. Schematic diagram of the experimental setup for simultaneous measurements of anode/cathode species, current, and high-frequency resistance (HFR) distributions in an operating cell.¹²⁰

Οι διανομές του ύδατος και τα αντιδραστήρια είναι υψηλού ενδιαφέροντος για PEFC δεδομένου ότι η αγωγιμότητα μεμβρανών εξαρτάται έντονα από την περιεκτικότητα σε ύδωρ. Οι πληροφορίες της διανομής ύδατος συμβάλλουν για το σχεδιασμό των διοικητικών σχεδίων ύδατος σε μια PEFC. Μερικοί συντάκτες έχουν μελετήσει τη γενική ισορροπία ύδατος από τη συλλογή των κυψελών καυσίμων και της συμπύκνωσης του υδρατμού φάσης αερίου. Εντούτοις, ο προσδιορισμός της κανονικής διανομής του υδρατμού είναι επιθυμητός στις διάφορες θέσεις μέσα στις πορείες ροής καναλιών αερίου ανόδων και καθόδων. Ο Mench και λοιποί, καινοτόμησαν τη χρήση ενός χρωματογράφου αερίου για τις μετρήσεις διανομής ύδατος. Η τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να χαρτογραφήσει άμεσα τη διανομή ύδατος στην άνοδο και την κάθοδο μιας κυψέλης καυσίμων με ένα χρονικό ψήφισμα περίπου 2 λ. και ένα χωρικό ψήφισμα που περιορίζεται μόνο από την εγγύτητα των λιμένων εξαγωγής δειγμάτων που βρίσκονται στα κανάλια αερίου.

Η πιό προηγμένη ικανότητα υπάρχει σε μια συσκευή για να μετρήσει ταυτόχρονα τα είδη, το ρεύμα, και τις υψηλής συχνότητας διανομές σύνθετης αντίστασης χρησιμοποιώντας την τετμημένη κυψέλη καυσίμων. Ένα σχηματικό διάγραμμα των πειραματικών συσκευών παρουσιάζεται στο σχήμα 28. Δύο σύνολα ηλεκτρικών μικροκινητήρων-λιμένων και οι χρωματογράφοι αερίου χρησιμοποιούνται για να μετρήσουν τις διανομές συγκέντρωσης αερίου στις περιοχές ανόδων και καθόδων ταυτόχρονα. Οι σειρές πολλαπλάσιων κλιμακωτών διανομών αποκτήσιμων από αυτήν την συσκευή είναι η βάση για πολλή βελτίωση στη διαμόρφωση CFCD στο ερευνητικό πρόγραμμά μας στο στάδιο Penn. Το σχήμα 29 παρουσιάζει χαρακτηριστικές διανομές πυκνότητας ρεύματος κατά μήκος της πορείας ροής καθόδων σε μια PEFC με πλήρως υγραμένες την άνοδο και την κάθοδο. Φαίνεται ότι το επίπεδο μέσης πυκνότητας ρεύματος ταιριάζει καλά με μια κυψέλη

καυσίμων υπό τους παρόμοιους λειτουργούντες όρους. Επιπλέον, η πτώση στην τοπική πυκνότητα ρεύματος κατά μήκος της πορείας ροής λόγω της μείωσης οξυγόνου είναι εμφανής. Αυτή η πτώση είναι αυστηρότερη κάτω από τη χαμηλότερη τάση κυψελών ή την υψηλότερη μέση πυκνότητα ρεύματος. Το σχήμα 30 δείχνει ότι το μέρος του ύδατος ανόδων παρουσιάζει τάση μείωσης κατόπιν αύξησης. Αρχίζοντας από τον κολπίσκο, το αέριο ανόδων χάνει το ύδωρ και εξ αιτίας της ηλεκτροοσμωτικής έλξης και της μπροστινής διάχυσης. Μετά από ένα ελάχιστο σημείο του μέρους του ύδατος σε μια ορισμένη θέση προς τα κάτω του καναλιού ανόδων, το μέρος του ύδατος αρχίζει να αυξάνεται πάλι μόλις αυξηθεί η συγκέντρωση ύδατος από την πλευρά καθόδων και ενισχύσει την πίσω διάχυση από την κάθοδο στην άνοδο. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η θέση του ελάχιστου μέρους του ύδατος μετατοπίζεται προς τα κάτω όταν η τάση κυττάρων είναι υψηλότερη ή το ποσό παραγωγής ύδατος είναι χαμηλότερο από την πλευρά καθόδων.

Για έναν σχετικά ξηρό κολπίσκο καθόδων (δηλ., η θερμοκρασία 50 ° C εναντίον της θερμοκρασίας κυττάρων του σχήματος 31, 80°C) φαίνεται πώς το μέρος του ύδατος αυξάνεται κατά μήκος της πορείας καθόδου της ροής του καναλιού αερίου. Αυτή η αύξηση είναι σχεδόν γραμμική μέχρι την προσέγγιση του ορίου κορεσμού. Οι πληροφορίες από τα σχήματα 30 και 31 για τις διανομές ύδατος και τις πλευρές ανόδων και καθόδων παρήγαγαν το σχεδιάγραμμα του καθαρού ποσοστού μεταφορών ύδατος μέσω της μεμβράνης κατά μήκος της κατεύθυνσης ροής για πρώτη φορά.

Μετρήσεις διανομής θερμοκρασίας

Ο Mench και άλλοι, ανέπτυξαν μια τεχνική για να ενσωματώσουν - microthermocouples- σε μια πολυστρωματική μεμβράνη κυψέλης καυσίμων PEM έτσι ώστε η θερμοκρασία μεμβρανών να μπορεί να μετρηθεί επί τόπου. Αυτά τα microthermocouples μπορούν να ενσωματωθούν μέσα σε δύο λεπτά στρώματα της μεμβράνης χωρίς πρόκληση της απελασματοποίησης ή της διαρροής. Μια σειρά μέχρι 10 θερμοηλεκτρικών ζευγών μπορεί να ενοργανωθεί σε μια ενιαία μεμβράνη για τις μετρήσεις διανομής θερμοκρασίας. Το σχήμα 32 παρουσιάζει ότι η απόκλιση της θερμοκρασίας μεμβρανών αφορά μια κυψέλη καυσίμων που λειτουργεί με ανοικτά κυκλώματα.

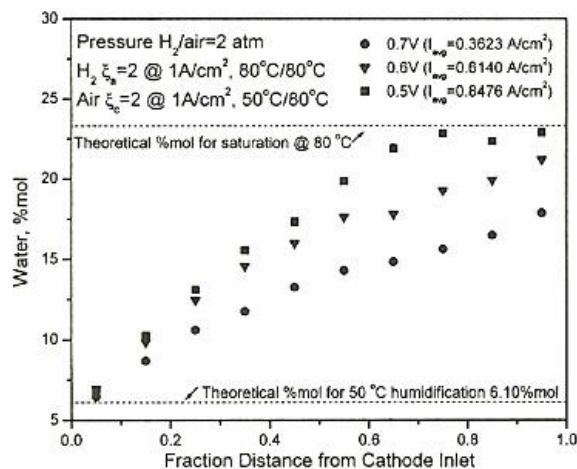


Figure 31. Water mole fraction profiles along the cathode gas channel measured by a microGC in a cathode under-humidified PEFC using 30 μm membrane ($\text{EW} < 1000$).

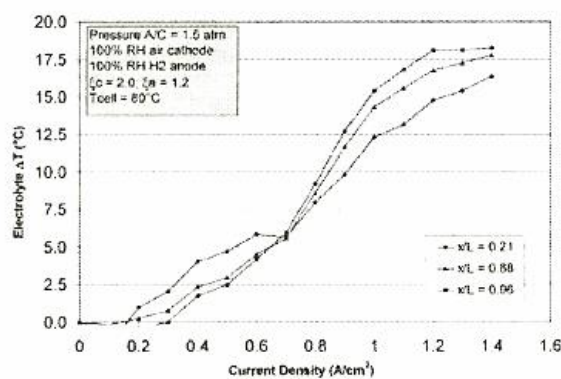


Figure 32. Rise of electrolyte temperature from the initial temperature at open circuit as a function of current density.¹²¹

Διφασική απεικόνιση

Για να σκιαγραφήσει την προέλευση και την ανάπτυξη της πλημμύρας σε PEFC, η πρόσφατη έρευνα έχει προσφύγει στις διφασικές τεχνικές απεικόνισης. Αυτό μπορεί να γίνει είτε μέσω ενός διαφανούς κυττάρου που εδρεύει στα οπτικά διαγνωστικά είτε ενός κυττάρου μετάλλων από γραφίτη που απεικονίζεται από την ακτινογραφία (NR). Ο Bellows και άλλοι έκαναν την πρώτη προσπάθεια να μετρηθεί το σχεδιάγραμμα περιεκτικότητας σε ύδωρ μέσα σε μια πολυμερή μεμβράνη χρησιμοποιώντας NR. Εξ αιτίας του περιορισμού NR στο χωρικό ψήφισμα, χρησιμοποιήθηκε μια παχιά μεμβράνη 500 μm . Ο Geither και άλλοι εξέθεσαν τα σχέδια διφασικής ροής που παρατηρήθηκαν από NR στον τομέα ροής για πρώτη φορά. Τα προκαταρκτικά αποτελέσματα των διφασικών διανομών και σε PEFC και σε DMFC δόθηκαν. Εντούτοις, το χωρικό ψήφισμα στις παρουσιασμένες ακτινογραφίες εμφανίστηκε ανεπαρκές. Επιπλέον, ο Geiger και άλλοι συζήτησαν τον περιορισμό NR στο χρονικό ψήφισμα λόγω της ανάγκης να χρησιμοποιηθεί μια φωτογραφική μηχανή CCD για να ανιχνεύσουν τις χρονικά εξαρτημένες διαδικασίες αντί να καταγράψουν ακόμα τις εικόνες σε μια ταινία με τον αρκετά μακροχρόνιο χρόνο έκθεσης.

Για να επιτύχει το ικανοποιητικό χωρικό και χρονικό ψήφισμα, κρίσιμο στη σύλληψη των φαινομένων διφασικής ροής σε PEFC που είναι παροδικής φύσης και ελέγχεται από τις δυνάμεις επιφάνειας, παράλληλη προσπάθεια καταβάλλεται αυτήν την περίοδο στα οπτικά διαγνωστικά. Ο Tuber και άλλοι προσπάθησαν να απεικονίσουν τη διφασική ροή χρησιμοποιώντας μια διαφανές κυψέλη δοκιμής

φιαγμένη από πλεξιγκλάς. Το σχέδιο κυψελών και η πειραματική τεχνική περιορίζονται στη θερμοκρασία δωματίου (-30°C) και χαμηλή πυκνότητα ρεύματος (-300mA). Υπό αυτούς τους όρους παρατηρήθηκε ότι η απόφραξη των καναλιών αερίου από το υγρό είναι μια σημαντική αιτία για τη χαμηλή απόδοση κυψελών. Σε αυτό το λειτουργούν καθεστώς ένα υδρόφιλο GDL τείνει να ενισχύσει την απόδοση των κυψελών. Πρέπει να σημειωθεί ότι το ίδιο συμπέρασμα δεν μπορεί να παρεκτειθεί στα κύτταρα αυτοκίνητων καυσίμων που χαρακτηρίζουν την θερμοκρασία και την πυκνότητα ρεύματος. Είναι δυσκολότερο να απεικονιστεί η διασπαστική ροή και η υγρή δυναμική ύδατος σε ένα αυτοκίνητο PEFC που χρησιμοποιείται στις υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος (-1 A/cm^2) και τις υψηλότερες θερμοκρασίες. Ο αριθμός 3a παρουσιάζει χαρακτηριστικά πόλωση αυτής του διαφανής κυψέλης καυσίμων υπό τις χαρακτηριστικές αυτοκίνητες συνθήκες. Προφανώς η ηλεκτροχημική απόδοση συντηρείται σε αυτή την διάφανη κυψέλη. Ο αριθμός 33b παρουσιάζει μια σειρά κανονικών στιγμιότυπων της εμφάνισης σταγονιδίων ύδατος στην επιφάνεια GDL, την αύξηση, και την αφαίρεση της ως υγρή ταινία. Η παρατήρηση του σχηματισμού σταγονιδίων στην επιφάνεια GDL αποκαλύπτει ιδιαίτερα τα κυκλικά σταγονίδια που προκύπτουν από ορισμένες θέσεις από την επιφάνεια GDL, κατόπιν αυξάνονται και συγχωνεύονται μερικές φορές σε μια μεγαλύτερη πτώση. Όταν η μεγάλη πτώση φθάσει σε ένα μέγεθος συγκρίσιμο με τη διάσταση καναλιών, αγγίζει τον υδρόφιλο τοίχο καναλιών στον τομέα ροής και διαδίδει πλευρικά κατά μήκος του σε μια λεπτή υγρή ταινία. Η υγρή ταινία γίνεται συνεχής και ρέει προς την έξοδο του καναλιού αερίου κάτω από την επιρροή της δύναμης του αερίου. Τα νέα σταγονίδια διαμορφώνονται έπειτα και αυξάνονται επιτόπου σχεδόν ίδια GDL, επαναλαμβάνοντας την κυκλική διαδικασία. Εντούτοις, στην κλίμακα κυψελών, ένας μεγάλος αριθμός σταγονιδίων θα υπήρχε σε μια αρκετά μεγάλη επιφάνεια σε οποιοδήποτε χρόνο. Κατά συνέπεια, κάποιος μπορεί να προσδοκήσει μια μέση πυκνότητα ρεύματος που είναι ουσιαστικά στο σταθερό κράτος για ένα δεδομένο σύνολο λειτουργούντων όρων.

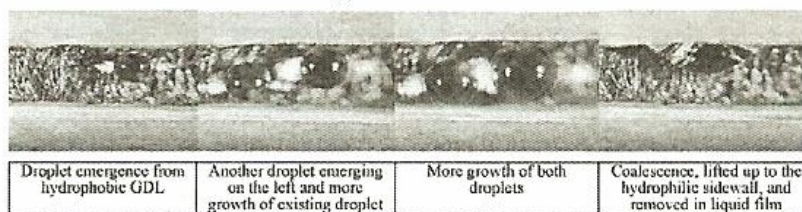
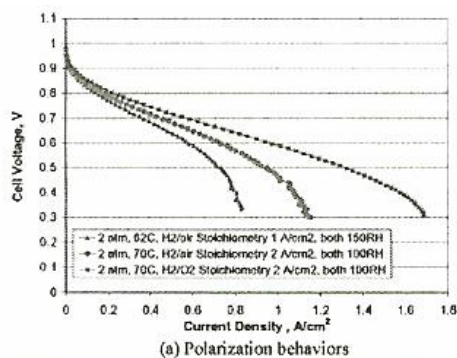
Πειραματική επικύρωση

Ενώ ιδιαίτερα οι προσομοιώσεις CFCD είναι σε θέση για πολλές λεπτομέρειες, μέχρι σήμερα, η πρότυπη επικύρωση έχει κατευθυνθεί ενάντια στη σφαιρική καμπύλη πόλωσης κυψελών (ή $1-\beta$), η οποία είναι μια ακέραια έκβαση πολλών αλληλεπιδρώντων φαινομένων. Οι Ju και Wang έκαναν την πρώτη προσπάθεια να επικυρωθεί ένα πρότυπο PEFC ενάντια στα τρέχοντα στοιχεία διανομής που μετρήθηκαν σε μια κυψέλη καυσίμων 50cm^2 που χρησιμοποιήθηκε με την πλήρως υγραμένη τροφή αερίου. Το σχήμα 34 παρουσιάζει αποτελέσματα επικύρωσης με μια στοιχειομετρία καθόδων 2,0 σε $0,75\text{ A/cm}^2$. Μια άριστη αντιστοιχία με τη μέση καμπύλη $1-\beta$ υπάρχει μεταξύ της προσομοίωσης και του πειράματος. Εντούτοις, η συμφωνία με την τρέχουσα διανομή παραμένει ανεπαρκής. Οι λόγοι για την απόκλιση στο τρέχον επίπεδο διανομής αναλύθηκαν οδηγώντας στη βελτίωση και στην κατανόηση πολλών σύνθετων, αλληλεπιδρώντων φαινομένων που εμφανίζονται σε μια PEFC. Η επικύρωση ενάντια στις σφαιρικές καμπύλες $1-\beta$ είναι ανεπαρκής και συχνά παραπλανητική.

Η λεπτομερής επικύρωση για τη χαμηλή υγρασία PEFC, εκτελέστηκε πρόσφατα. Το σχήμα 35 παρουσιάζει μια σύγκριση των σχεδιαγραμμάτων πυκνότητας ρεύματος στις δυνατότητες κυψελών 0,85, 0,75 και 0,7 B σε μια κυψέλη 50cm^2 με RH ανόδων και καθόδων 75% και 0%. Και το πειραματικό στοιχείο και η προσομοίωση οδηγούν στα χαρακτηριστικά κυψέλης χαμηλής υγρασίας: η τοπική πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται αρχικά δεδομένου ότι τα ξηρά αντιδραστήρια

κερδίζουν την υγρασία από το ύδωρ, και έπειτα μειώνεται προς την έξοδο καθόδων καθώς η μείωση οξυγόνου γίνεται αυστηρή. Η θέση της πυκνότητας μέγιστου ρεύματος φαίνεται στην κίνηση προς τον κοιλίσκο καθόδων στη χαμηλότερη δυνατότητα κυττάρων (δηλ., 0,7 V) που οφείλεται στην υψηλότερη παραγωγή ύδατος μέσα στην κυψέλη, όπως αναμένεται.

Η τρέχουσα κατάσταση της πειραματικής επικύρωσης πρόκειται να επικυρώσει τα περιεκτικά πρότυπα CFCD ενάντια στα στοιχεία διανομής των πολλαπλάσιων παραμέτρων, όπως οι διανομές ρευμάτων και ειδών. Αυτή η δυνατότητα γίνεται μια πραγματικότητα. Μια νέα πειραματική τεχνική έχει προκύψει για την μέτρηση των διανομών των ρευμάτων και ειδών (π.χ. ύδωρ) ταυτόχρονα. Η τάση θα συνεχίσει να επικυρώνει τα πρότυπα CFCD ενάντια στις πολλαπλάσιες σειρές στοιχείων διανομής προκειμένου να αναπτυχθεί μια πλήρης κατανόηση των βασικών αρχών PEFC.



(b) Snapshots showing water droplet dynamics from GDL surface

Figure 33. Visualization of liquid water transport in an operating transparent PEFC (45 μm membrane with EW < 1000; GDL, Toray paper TGPB 090 with 20 wt % PTFE loading with a microporous layer).¹²⁵

3.2.10

ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΛΑΤΑΛΥΤΩΝ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΟ ΠΟΡΩΝ

Το στρώμα καταλυτών πάχους περίπου 10 μm είναι ένα κρίσιμο συστατικό μιας PEFC και απαιτεί περισσότερη επεξεργαστική επεξεργασία. Οι Gottesfeld και Zawodnsinski παρείχαν μια καλή επισκόπηση της δομής και των λειτουργιών στρώματος καταλυτών. Η αντίδραση μείωσης οξυγόνου (ORR) εμφανίζεται στο στρώμα καταλυτών καθόδων, και η αντίδραση οξείδωσης υδρογόνου (HOR) πραγματοποιείται στο στρώμα καταλυτών ανόδων. Και οι δύο αντιδράσεις απαιτούν τις ενεργές περιοχές καταλυτών για να σπάσουν το μοριακό δεσμό στα αεριώδη μόρια αντιδραστήριου λόγω του χαμηλής θερμοκρασίας περιβάλλοντος μιας PEFC. Το υψηλότερο ποσοστό αντίδρασης μεγεθών αερίου HOR από ORR, αφήνει ORR ως πηγή μεγάλης απώλειας τάσης σε μια PEFC. Λόγω της όξινης φύσης της λειτουργίας πολυμερών ηλεκτρολυτών και χαμηλής θερμοκρασίας, PT ή τα κράματα PT είναι οι καλύτερα γνωστοί καταλύτες. Για να επιτρέψει ORR στο στρώμα καταλυτών καθόδων, το στρώμα πρέπει να παρέχει την πρόσβαση για τα μόρια, πρωτόνια, και τα ηλεκτρόνια οξυγόνου. Επομένως το στρώμα καταλυτών αποτελείται συνήθως από: (1) ιονομερ (το ποσό του καλείται επίσης Nafion ικανοποιημένο (ε ε) για να παρέχει μια μετάβαση για τα πρωτόνια που μεταφέρονται μέσα ή έξω, (2) καταλύτες

μετάλλων που υποστηρίζονται στον άνθρακα (το ηλεκτρονικό μέρος όγκου φάσης ε S) για να παρέχουν μέσα για τη διεξαγωγή ηλεκτρονίων, και (3) το ικανοποιητικό porosity ($\epsilon \gamma$) για το αέριο O_2 που μεταφέρεται στις καταλυμένες περιοχές.

Οι σημαντικές διαδικασίες που εμφανίζονται σε ένα στρώμα καταλυτών περιλαμβάνουν ενδιάμεσο ORR επί των ηλεκτροχημικών ενεργών τόπων, τη μεταφορά πρωτονίων στη φάση ηλεκτρολυτών, τη διεξαγωγή ηλεκτρονίων στην ηλεκτρονική φάση (δηλ., Pt/C), και τη διάχυση οξυγόνου μέσω της φάσης αερίου, του υγρού ύδατος, και της φάσης ηλεκτρολυτών.

Στα περισσότερα από τα μακροσκοπικά πρότυπα που αναφέρθηκαν στη λογοτεχνία το ενεργό στρώμα καταλυτών δεν ήταν το κύριο σημείο ενδιαφέροντος αλλά μάλλον χειρίστηκε ως πορώδες στρώμα. Υπήρξαν μερικά λεπτομερή πρότυπα που αναπτύχθηκαν συγκεκριμένα για το στρώμα καταλυτών PEFC βασισμένα στη θεωρία του υπολογισμού μέσου όρου όγκου. Σε αυτόν τον τομέα η διάκριση γίνεται μεταξύ μιας ομοιογενούς προσέγγισης, ενός προτύπου ταινιών, και ενός προτύπου συσσωματωμάτων. Το ομοιογενές πρότυπο υποθέτει ένα στρώμα καταλυτών για να είναι ένα σύστημα διπλής φάσης που αποτελείται μόνο από τις ιοντικές και ηλεκτρονικές φάσεις, χωρίς κενά αερίου. Το αερίωδες αντιδραστήριο μεταφέρεται μέσω του στρώματος καταλυτών μέσω της φάσης ηλεκτρολυτών ως διαλυμένο είδος, και έτσι το ποσοστό διάχυσης είναι φτωχό. Στην ταινία οι πρότυποι πόροι αερίου υποτίθεται ότι υπήρξαν μαζί με τα ηλεκτρονικά μόρια που καλύπτονται από μια λεπτή ταινία του πολυμερούς ηλεκτρολύτη. Αφ' ετέρου, το πρότυπο συσσωματωμάτων θεωρεί τους πόρους αερίου για να περιβάλλει τα συσσωματώματα που αποτελούνται από τις ταινίες ηλεκτρολυτών και τα ηλεκτρονικά μόρια, δηλ., ένα σύστημα τριπλής φάσης. Ανάλογα με τη γεωμετρία πόρων, τα συσσωματώματα είναι επίπεδα, κυλινδρικά, και σφαιρικά.

Οι Cottessfeld, Perry, Eikerling και Kornyshev παρουσίασαν διάφορες αναλυτικές και αριθμητικές λύσεις για το στρώμα καταλυτών καθόδων υπό τους διάφορους όρους. Ο Perry και άλλοι μελέτησαν τα αποτελέσματα που μεταφέρουν τους περιορισμούς στα χαρακτηριστικά πόλωσης μιας αντίδρασης υπακούοντας τις κινητικές Tafel και πρόβλεψαν έναν διπλασιασμό της κλίσης Tafel καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται ή οι περιορισμοί μαζικών μεταφορών είναι καθορισμένοι μέσα. Οι Eikerling και Kornyshev παρουσίασαν τις αναλυτικές εκφράσεις στις περιοριστικές περιπτώσεις μικρών ρευμάτων, γρήγορης διάχυσης οξυγόνου, γρήγορης μεταφοράς πρωτονίων, και υψηλών ρευμάτων. Για να ελέγξουν τη θεωρητική εύρεση που καταγράφει την ύπαρξη των διπλών κλίσεων οι Tafel, Ihonen και άλλοι διεξήγαγαν πρόσφατα μια πειραματική μελέτη των περιορισμών Mas-metaform στο στρώμα καταλυτών καθόδων PEFC. Μια κινητική κλίση στις χαμηλές πυκνότητες ρεύματος και μια δεύτερη κλίση Tafel στις υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος παρατηρήθηκαν πράγματι στις καμπύλες πόλωσης. Τα πειραματικά στοιχεία εμφανίζονται να προτείνουν ότι η διάχυση οξυγόνου περιορίζεται στα συσσωματώματα στην κλίμακα πόρων πέρα από το πάχος του ηλεκτροδίου.

Εντούτοις, τα προαναφερθέντα μακροσκοπικά πρότυπα δεν εξετάζουν τα εντοπισμένα φαινόμενα στο επίπεδο πόρων. Για να αξιολογήσουν τα βαθιά αποτελέσματα της δομής πόρων του στρώματος καταλυτών στην απόδοση πόλωσης, ο Pisanì και άλλοι κατασκεύασαν ένα ισόπεδο πρότυπο που υπολογίζει κατά μέσο όρο τις μικροσκοπικές εξισώσεις. Ο Wang ανέπτυξε πρόσφατα ένα άμεσο αριθμητικό πρότυπο προσομοίωσης (dns) για να περιγράψει τη μεταφορά των πρωτονίων, των ηλεκτρονίων, του οξυγόνου, και του ύδατος προϊόντων στο επίπεδο πόρων (σε παραγγελία 100nm) μέσα σε ένα τυχαίο, μικροσκοπικά σύνθετο στρώμα καταλυτών.

Αυτό το dns πρότυπο είναι βασισμένο σε ένα αριθμητικό πλέγμα που δημιουργείται από: είτε ένα μεταλλαγμένο στρώμα καταλυτών (macrograph), είτε μια παραγμένη δομή πόρων σύμφωνα με το μέγεθος πόρων. Στη συνέχεια, η άμεση προσομοίωση του αντιδραστηρίου και η μεταφορά προϊόντων εκτελούνται σε αυτήν την ψηφιακή μικροδομή στο επίπεδο πόρων. Ένα τέτοιο dns πρότυπο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική λύση της πειραματικής δοκιμής και για τη βελτιστοποίηση των συνθέσεων και της μικροδομής ενός στρώματος καταλυτών υψηλής απόδοσης. Το σχήμα 36 παρουσιάζει dns προβλέψεις της απώλειας τάσης καθόδων ως αποτέλεσμα της κινητικής πόλωσης, της ωμικής πόλωσης, και της πόλωσης της μάζας-μεταφορών για μια συνήθως χρησιμοποιημένη σύνθεση στρώματος καταλυτών (κύκλοι), ένα βελτιστοποιημένο σχέδιο (τετράγωνο), και ένα λιγότερο βέλτιστο σχέδιο (τρίγωνο). Το τρισδιάστατο περίγραμμα της συγκέντρωσης O_2 στο δικαίωμα διευκρινίζει ότι το λιγότερο βελτιστοποιημένο σχέδιο εκθέτει την περιοριστική μεταφορά οξυγόνου στο στρώμα καταλυτών λόγω ενός πάρα πολύ μικρού πορώδους.

3.2.11 ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ

Ο πίνακας 2 συνοψίζει και συγκρίνει τα κύρια χαρακτηριστικά γνωρίσματα των αντιπροσωπευτικών προτύπων CFD που αναθεωρούνται σε αυτό το τμήμα PEFC. Είναι εμφανές ότι οι ραγδαίοι προόδοι στη διαμόρφωση PEFC κατά τη διάρκεια των τελευταίων πέντε ετών έχουν παραγάγει τις ιδιαίτερες προφητικές ικανότητες. Μια σημαντική εστίαση της μελλοντικής έρευνας στη διαμόρφωση PEFC θα είναι στην υγρή μεταφορά ύδατος και τα ακόλουθα πλημμυρίζοντα φαινόμενα. Τα προηγμένα διαγνωστικά, όπως η απεικόνιση από τα οπτικά διαγνωστικά και την τρισδιάστατη τομογραφία νετρονίων, καθώς επίσης και οι λεπτομερείς μετρήσεις διανομής, απαιτούνται αυστηρά προκειμένου να χρωματιστεί μια σαφής εικόνα για το πώς η πλημμύρα εμφανίζεται και ποιοι είναι οι ελεγχόμενοι παράγοντες. Μόλις καθιερωθεί μια φυσική κατανόηση της πλημμυρίζοντας διαδικασίας, η πρόκληση θα γυρίσει στο πώς να διαμορφωθεί και να μιμηθεί μια τέτοια σύνθετη διαδικασία ροής διπλής φάσης με τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις και με τους τοίχους επιφάνειας GDL και καναλιών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

4.1.1 ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ (SOFC)

Μια κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια: την άνοδο και κάθοδο, με έναν κεραμικό ηλεκτρολύτη μεταξύ των ιόντων μεταφοράς οξυγόνου. Μια SOFC λειτουργεί χαρακτηριστικά σε μια θερμοκρασία μεταξύ 700 και 1000°C, σε τέτοια θερμοκρασία ο κεραμικός ηλεκτρολύτης αρχίζει να εκθέτει την ικανοποιητική ιοντική αγωγιμότητα. Αυτή η υψηλή λειτουργούσα θερμοκρασία επιταχύνει επίσης τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις: επομένως, μια SOFC δεν απαιτεί καταλύτες πολύτιμων μετάλλων για να προωθήσει τις αντιδράσεις. Τα αφθονότερα υλικά όπως το νικέλιο αναπτύσσουν την ικανοποιητική καταλυτική δραστηριότητα που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια SOFC. Επιπλέον, μια SOFC είναι κυψέλη-πιο εύκαμπτη από άλλους τύπους κυψελών καυσίμων, και η μεταρρύθμιση των καυσίμων υδρογονανθράκων μπορεί να εκτελεσθεί μέσα στην κυψέλη. Αυτό επιτρέπει τη χρήση των συμβατικών καυσίμων υδρογονανθράκων σε μια SOFC χωρίς έναν εξωτερικό μεταρρυθμιστή.

Τα επίπεδα συστήματα SOFC έχουν λάβει πολλή προσοχή πρόσφατα λόγω της ευκολίας της κατασκευής και της υψηλότερης απόδοσης σε σύγκριση με τους σωληνοειδείς τύπους. Επίπεδα SOFC κατασκευάζονται γενικά σε τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις σύμφωνα με τις λειτουργούσες θερμοκρασίες τους. Για τις κυψέλες που λειτουργούν γύρω στους 1000°C, ο ηλεκτρολύτης που υποστηρίζει τη διαμόρφωση της κυψέλης προτιμάται. Σε αυτό το σχέδιο, η άνοδος και η κάθοδος είναι πολύ λεπτές και το πάχος ηλεκτρολυτών είναι γενικά μεγαλύτερο από 100μm. Η ιοντική αγωγιμότητα ηλεκτρολυτών είναι μια ισχυρή λειτουργία της λειτουργούσας θερμοκρασίας σε SOFC. Για SOFC που λειτουργεί στις χαμηλότερες λειτουργούσες θερμοκρασίες, η ιοντική αγωγιμότητα είναι χαμηλότερη και υπό αυτήν τη μορφή άνοδου ή υποστηριγμένες διαμορφώσεις καθόδου σε κυψέλη προτιμώνται. Σε υποστηριγμένη διαμόρφωση των ηλεκτροδίων των κυψελών, ο ηλεκτρολύτης είναι συνήθως πολύ λεπτός και, είτε η άνοδος, είτε η κάθοδος είναι αρκετά πυκνές για να χρησιμεύσουν ως το ενισχυτικό υπόστρωμα για την επεξεργασία κυψελών. Το πάχος του ενισχυτικού ηλεκτροδίου ποικίλλει μεταξύ 0,3 και 1,5 mm, ανάλογα με το σχέδιο. Αυτά τα τρία επίπεδα σχέδια SOFC σκιαγραφούνται στο σχήμα 42.

Για το βέλτιστο σχέδιο και τη λειτουργία μιας SOFC, μια θεμελιώδης και λεπτομερής κατανόηση της μεταφοράς και των ηλεκτροχημικών κινητικών είναι αναπόφευκτη. Οι προσπάθειες είναι προς το παρόν εν εξελίξει για να λάβουν το βέλτιστο σχέδιο μιας SOFC. Για αυτούς τους λόγους, ένα πρότυπο CFCD, παρόμοιο με αυτά των PEFC και DMFC, γίνεται ένα πολύτιμο εργαλείο για το σχέδιο και τη λειτουργία μιας SOFC.

5.1 Πρότυπα SOFC

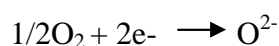
Αντίθετα από τις περιεκτικές αναθεωρήσεις που παρέχονται στην παράγραφο 3 και 4 για τις PEFC και DMFC, αντίστοιχα, η παρούσα αναθεώρηση στη διαμόρφωση SOFC θα είναι συνοπτική και δεν προορίζεται να είναι εξουθενωτική. Αντ' αυτού, μόνο σημαντικές τάσεις είναι υποδειγμένες μέσω των αντιπροσωπευτικών μελετών.

Με σκοπό τη διαμόρφωση, ένα επίπεδο SOFC θεωρείται ότι διαιρείται σε κανάλι αερίου ανόδων, ηλεκτρόδιο διάχυσης αερίου ανόδων, ενδιάμεσο στρώμα ανόδων (ενεργό ηλεκτρόδιο), ηλεκτρολύτη, ενδιάμεσο στρώμα καθόδων (ενεργό ηλεκτρόδιο), ηλεκτρόδιο διάχυσης αερίου καθόδων, και κανάλι αερίου καθόδων. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις εμφανίζονται στις ενεργές περιοχές των πορωδών ηλεκτροδίων (ενδιάμεσα στρώματα). Σε μια SOFC, η μείωση οξειδωτικών εμφανίζεται στην ενεργό κάθοδο. Τα ιόντα οξυγόνου μεταφέρονται έπειτα μέσω του ηλεκτρολύτη, και μετά η οξείδωση των καυσίμων εμφανίζεται στην ενεργό άνοδο από τις ακόλουθες αντιδράσεις.

Οξείδωση των καυσίμων στην άνοδο



Μείωση του οξειδωτικού στην κάθοδο



Η άνοδος αποτελείται γενικά από το νικέλιο/το ύτριο – το σταθεροποιημένο ζιρκόνιο Germet. Η κάθοδος είναι ένα στρώμα LSM που εκφράζεται χημικά ως $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Ο ηλεκτρολύτης είναι Y_2O_3 αποκαλούμενο ζιρκόνιο YSZ.

Η προσπάθεια ενεργοποίησης και για τα δύο ηλεκτρόδια είναι υψηλή. Επομένως, οι ηλεκτροχημικές κινητικές και των δύο ηλεκτροδίων μπορούν να προσεγγιστούν από τις κινητικές Tafel. Η εξάρτηση συγκέντρωσης της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής δόθηκε από τους Costamagna και Honegger. Η ανοιχτή δυνατότητα μιας SOFC υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης Nernst. Η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, YSZ, είναι μια ισχυρή λειτουργία της θερμοκρασίας και αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Η εξάρτηση θερμοκρασίας της αγωγιμότητας ηλεκτρολυτών εκφράζεται από την εξίσωση Arrhenius.

Οι πρώτες μελέτες διαμόρφωσης στόχευσαν στην πρόβλεψη των διανομών ρευμάτων και θερμοκρασίας, όπως οι ανομοιόμορφες διανομές που συμβάλλουν στο σχηματισμό πίεσης, μια σημαντική τεχνική πρόκληση που συνδέεται με το σύστημα SOFC. Η ροή και η πολλών συστατικών μεταφορά απλοποιήθηκαν χαρακτηριστικά σε αυτά τα πρότυπα που εστιάστηκαν στην ηλεκτροχημεία SOFC.

Με τη σημερινή δύναμη υπολογισμού και τη δημοφιλή χρήση των κωδικών CFD, η διαμόρφωση SOFC κινείται στην ηλεκτροχημική μεταφορά και σε τρεις διαστατικές περιγραφές. Ο Prinkey και άλλοι πρότειναν ένα ρευστό-βασισμένο πρότυπο CFD για να περιγράψουν τη μεταφορά ροής αντιδραστήριου και την ηλεκτροχημική αντίδραση σε μια SOFC. Η μεταφορά δαπανών, εντούτοις, απλοποιήθηκε σε μια αλγεβρική εξίσωση λογιστικής για τις πολώσεις ενεργοποίησης, την ωμική απώλεια ηλεκτρολυτών, και τις πολώσεις συγκέντρωσης. Επιπλέον, οι πολώσεις συγκέντρωσης υπολογίστηκαν εμπειρικά μέσω ενός ορισμένου περιοριστικού ρεύματος. Αυτό το πλαίσιο διαμόρφωσης είναι ασυμβίβαστο δεδομένου ότι το περιοριστικό ρεύμα είναι φυσικά το αποτέλεσμα των φαινομένων μάζας-μεταφορών και πρέπει έτσι να υπολογιστεί από τη λύση των εξισώσεων αντί να οριστεί ανεξάρτητα. Ο Recknagle και άλλοι, αφ' ετέρου, υιοθέτησαν τον κώδικα STAR-CD μαζί με μια ενότητα ηλεκτροχημείας για να μιμηθούν μια SOFC με τρεις διαμορφώσεις ροής: διασταύρωση, ομο-ροή, και αντίθετη πτώση. Τα αποτελέσματα των διαμορφώσεων ροής κυψελών στη διανομή της θερμοκρασίας, του ρεύματος, και

των ειδών αντιδραστηρίου ερευνηθήκαν. Διαπιστώθηκε ότι για την παρόμοια χρησιμοποίηση καυσίμων και τη μέση θερμοκρασία κυψελών, η περίπτωση ομο-ροής είχε την πιό ομοιόμορφη διανομή θερμοκρασίας και τις μικρότερες θερμικές κλίσεις. Αυτή η μελέτη, εντούτοις, μεταχειρίστηκε το θετικό ηλεκτρόδιο-ηλεκτρολύτη-αρνητικό ηλεκτρόδιο ως ενιαίο στερεό συστατικό. Μια τέτοια προσέγγιση είναι ακατάλληλη να διαμορφώσει την πιό πρόσφατη παραγωγή ηλεκτρόδιο-υποστηριγμένου SOFC όπου η μαζική διάχυση μέσω μιας παχιάς ανόδου ή μιας καθόδου αποτελεί έναν σημαντικό περιορισμό. Πρόσφατα, ο Ackmann και άλλοι διεξήγαγαν μια διαστατική αριθμητική μελέτη της μεταφοράς μάζας και θερμότητας σε επίπεδο SOFC με την εστίαση στη διευκρίνιση του περιορισμού μαζικής διάχυσης πέρα από το πάχος των ηλεκτροδίων καθώς επίσης και στην επίπεδη κατεύθυνση μεταξύ του καναλιού και διασύνδεσης των πλευρινών περιοχών. Αυτό το πρότυπο Ackmann και άλλων περιέλαβε επίσης την αντίδραση μεταρρύθμισης μεθανίου/ατμού και μετατόπισης υδροαερίου εκτός από τις ηλεκτροχημικές κινητικές SOFC.

Ένα αυτόνομο και συνεπές πρότυπο SOFC αναπτύχθηκε βασισμένο στην ίδια ενιαία-περιοχή το πλαίσιο διαμόρφωσης που έχει εφαρμοστεί σε PEFC και DMFC, όπως διαμορφώνεται ανωτέρω. Αυτό το πρότυπο των Pasaogullari και Wang λύνει τις εξισώσεις συνέχειας για τη συντήρηση της μαζικής ορμής, των ειδών, της θερμικής ενέργειας, και της ηλεκτρικής δαπάνης μαζί με τις ηλεκτροχημικές κινητικές στην άνοδο και την κάθοδο της SOFC. Οι κυβερνώντες εξισώσεις για το πρότυπο SOFC Pasaogullari και Wang ήταν ακριβώς οι ίδιες με εκείνους στον πίνακα 1 εκτός από το ότι η μεταφορά ύδατος από, είτε την ηλεκτροοσμωτική έλξη είτε τη διάχυση μέσω του ηλεκτρολύτη ήταν άσχετη. Η εξίσωση μεταφορών ειδών λύθηκε για τρία είδη: H_2 , O_2 και H_2O . Εντούτοις, το πρότυπο ισχύει στα πολλαπλάσια καύσιμα όπως H_2 .

Για να επεξηγήσουν τα αποτελέσματα προσομοίωσης τέτοια προτύπων SOFC, θεωρήθηκε αναγκαία μια ομο-ροή και ένας υποστηριγμένος ηλεκτρολύτης διασταυρώσεων. Η γεωμετρία διασταυρώσεων είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος λόγω των σύνθετων φαινομένων μεταφορών που προσφέρονται σε αυτήν την διαμόρφωση κυττάρων, μια διαμόρφωση ικανή να παρέχει τη λεπτομερή κατανόηση των περιορισμών μάζας-μεταφοράς. Διαπιστώθηκε ότι $80 \times 80 \times 35$ πλέγμα είναι ικανοποιητικό για την τρισδιάστατη, γεωμετρία πέντε-καναλιών. Παίρνει ~300 επαναλήψεις για να συγκλίνει μια τρισδιάστατη προσομοίωση της γεωμετρίας διασταυρώσεων πέντε καναλιών. Το σχήμα 43 παρουσιάζει υπολογισμό δειγμάτων της συμπεριφοράς πόλωσης της κυψέλης ομο-ροής.

Για να καταλάβετε τα χαρακτηριστικά μιας διαγώνιας-ροής-μεταφορών σε ένα επίπεδο SOFC, κοιτάξτε το σχήμα 44 και τη μιμούμενη τρέχουσα διανομή πέντε καναλιών σε αυτή την κυψέλη, που παρουσιάζεται στο σχήμα 45. Φαίνεται σαφώς στις ζώνες, ότι η αντίστοιχη άνοδος και τα κανάλια αερίου καθόδων συναντιούνται. Σε εκείνες τις περιοχές και τα δύο από τα ηλεκτρόδια λαμβάνουν αρκετό αντιδραστήριο, με αυτόν τον τρόπο παράγοντας το υψηλότερο ρεύμα. Αυτός ο τρισδιάστατος υπολογισμός επεξηγεί ρητά την επίδραση του σχεδίου ροής-τομέων στην απόδοση κυψελών.

Η πειραματική επικύρωση των προτύπων SOFC είναι αρκετά λιγοστή. Οι Khaleel και Selman παρουσίασαν μια σύγκριση των ηλεκτροχημικών προτύπων υπολογισμών 1-D με τις πειραματικές καμπύλες πόλωσης για μια σειρά των συγκεντρώσεων υδρογόνου στην τροφή ανόδων. Σαφώς, αυτό είναι μια περιοχή που απαιτεί πολλή προσοχή στο μέλλον της διαμόρφωσης SOFC, και η πρότυπη επικύρωση σε λεπτομερές επίπεδο διανομής (ενάντια στο ρεύμα και τα στοιχεία διανομής ειδών) είναι εξίσου ουσιαστική.

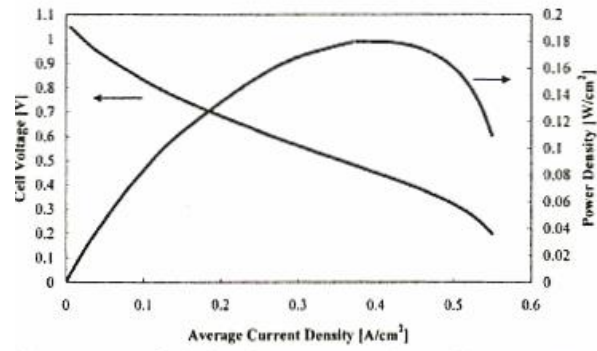


Figure 43. Calculated current–voltage characteristics and power density curve of electrolyte-supported co-flow SOFC at an operating temperature of 1000 °C and anode and cathode stoichiometry of 1.5 and 2.0 at 0.4 A/cm², respectively.¹⁹⁹

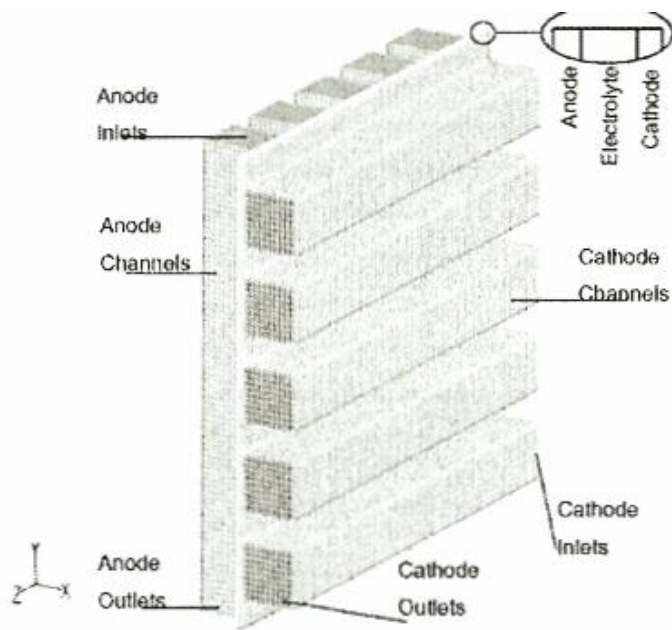


Figure 44. Geometry and mesh of a five-channel cross-flow electrolyte-supported SOFC.

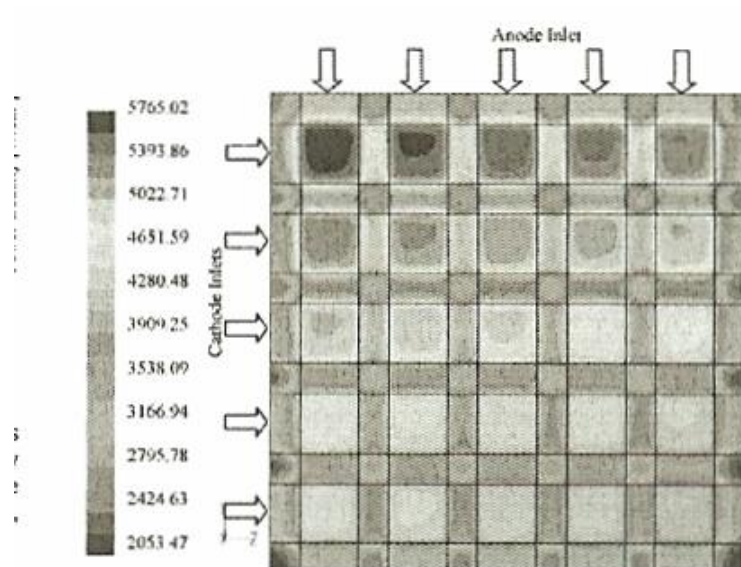


Figure 45. Current distribution (A/m^2) at a cell potential of 0.4 V in the five-channel cross-flow electrolyte-supported SOFC (A/m^2) under anode and cathode stoichiometries of 1.5 and 2.0, respectively, and a cell temperature of 1000 °C.

5.2 Περίληψη και προοπτική

Μια ενιαία-περιοχή, μια διατύπωση διαθέσιμη περιέγραψε την ηλεκτροχημεία, τη δυναμική του αερίου, και την πολλών συστατικών μεταφορά σε SOFC. Μαζί οι κώδικες Fluent και STAR-CD μπορούν να προσαρμοστούν για την εφαρμογή των προτύπων SOFC. Εκτός από την πρόβλεψη του ρεύματος, αυτά τα πρότυπα CFD παρέχουν την πολύτιμη διορατικότητα στις διανομές αντιδραστηρίου και προϊόντων, την τρέχουσα διανομή, και τη χρησιμοποίηση καυσίμων που καθιστά το πιθανό να αναλύσουν τη λειτουργία SOFC λεπτομερώς. Τα πιο πρόσφατα πρότυπα SOFC επίσης ενσωματώνουν την ενεργειακή εξίσωση για να προβλέψουν τη διανομή θερμοκρασίας. Η διανομή θερμοκρασίας μπορεί να συνδεθεί με τις αναλύσεις πίεσης. Τα πρότυπα CFD είναι εύκολα με δυνατότητα επέκτασης για να περιλάβουν τα πολλαπλάσια καύσιμα όπως H_2 και το CO. Σε αυτή την περίπτωση, η οξείδωση H_2 και το CO στο Ni στον καταλύτη πρέπει να εξεταστούν μετά από μια παρόμοια προσέγγιση που αναπτύχθηκε ήδη για PEFC παρουσία της δηλητηρίασης του CO. Τέλος, τα CFD-βασισμένα πρότυπα SOFC μπορούν να συνδυαστούν με τα εσωτερικά πρότυπα μεταρρύθμισης στην άνοδο. Σε μια τέτοια κατάσταση, μια καταλυτική χημική αντίδραση απαιτείται.

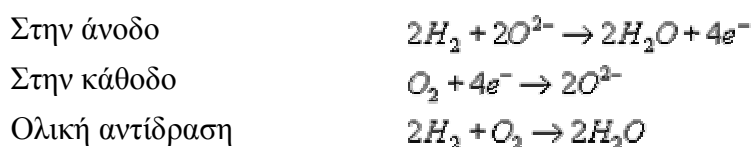
Η διαμόρφωση SOFC είναι η απλούστερη ανάμεσα στα τρία συστήματα που αναθεωρούνται σε αυτό το έγγραφο, δεδομένου ότι μια SOFC δεν περιλαμβάνει τα φαινόμενα μεταφορών τόσο σύνθετα όσο σε μια PEFC και μια DMFC. Επιπλέον, η διαμόρφωση SOFC μπορεί να βασιστεί κατά ένα μεγάλο μέρος στην τεράστια υπάρχουσα εμπειρία από την καύση και την επεξεργασία των τομέων. Οι μελλοντικές κατευθύνσεις της έρευνας διαμόρφωσης SOFC είναι προς (1) τη συνδεδεμένη διαμόρφωση SOFC και τροφοδοτούν τη μεταρρύθμιση (είτε εξωτερικός είτε εσωτερικός), (2) περιεκτική διαμόρφωση των άμεσων συστημάτων υδρογονανθράκων SOFC όπου ο ψεκασμός και η εξάτμιση των υγρών καυσίμων διαδραματίζουν τους σημαντικούς ρόλους, (3) πρότυπη επικύρωση ενάντια στα λεπτομερή στοιχεία διανομής, και (4) κατευθύνει την αριθμητική προσομοίωση των

ηλεκτροδίων SOFC, παρόμοια με αυτό που περιγράφεται στην παράγραφο 3.9, για να καθιερώσει μια ποσοτική σχέση της μικροδομής και των συνθέσεων α ηλεκτροδίων με την απόδοση κυψέλων.

.....

Ο συγκεκριμένος τύπος κυψέλων (Solid Oxide Fuel Cells , SOFC), όπως και ο προηγούμενος, ενδείκνυται για αυξημένες ενεργειακές ανάγκες, με απόδοση στο 60% και παραγόμενη ισχύ μέχρι και 100kW. Αυτά τα συστήματα χρησιμοποιούν συνήθως ως ηλεκτρολύτη ένα σκληρό κεραμικό υλικό στερεού οξειδίου ζirkονίου και μια μικρή ποσότητα υτρίου, αντί για ηλεκτρολύτη υγρής μορφής, επιτρέποντας έτσι θερμοκρασίες μέχρι και 1000 °C .

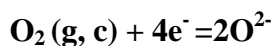
Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν αυτόν τον τύπο κυψέλης είναι



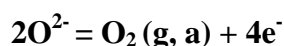
Οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) αποτελούν ιδιαίτερα ελκυστική διάταξη παραγωγής ενέργειας καθώς η λειτουργία τους σε υψηλές θερμοκρασίες (650 – 1000 °C) οδηγεί σε υψηλές αποδόσεις και δυνατότητα συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας. Ταυτόχρονα οι σχετικά υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται μπορεί να οδηγήσουν σε πυρόλυση των καυσίμων υδρογονανθράκων με αποτέλεσμα τη δημιουργία ανθρακούχων επικαθήσεων. Για το σκοπό αυτό είναι απαραίτητη η λεπτομερής μοντελοποίηση των φυσικοχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα τόσο στην άνοδο όσο και στον αναμορφωτή καυσίμου. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας θα πραγματοποιηθεί λεπτομερής χημική κινητική μοντελοποίηση της απόδοσης και των ανθρακούχων επικαθήσεων ενός αναμορφωτή καυσίμου τύπου T-POX. Ο συγκεκριμένος αναμορφωτής χρησιμοποιεί εσωτερική ανάκτηση της θερμότητας από την SOFC και επιτυγχάνει μερική οξείδωση (POX) σε ένα αδρανές πορώδες υλικό. Ο αναμορφωτής θα μοντελοποιηθεί με χρήση ενός Δικτύου Αντιδραστήρων (Reactor Network) και οι οι υπολογισμοί θα πραγματοποιηθούν με το υπολογιστικό πακέτο επίλυσης προβλημάτων χημικής κινητικής CHEMKIN.

4.1.2 Η ΑΡΧΗ

Η αρχή μιας SOFC κυψέλης είναι διευκρινισμένη στην εικόνα.1.1. Τα ηλεκτρόδια είναι συνδεδεμένα και με τις δύο πλευρές του σταθεροποιημένου ζιρκονίου ή με τον σωληνομένο τοίχο. Στην κάθοδο ο ηλεκτρολύτης έρχεται σε επαφή με μόρια O₂ οξυγόνου (g,c) από τη φάση αερίου μειώνεται στα ιόντα οξυγόνου σύμφωνα με

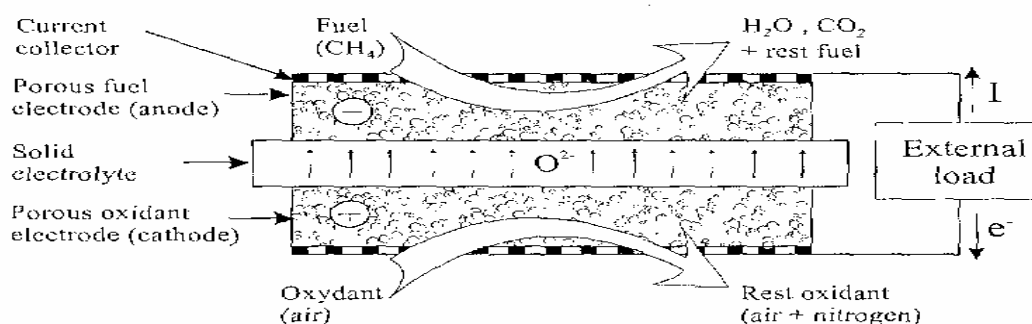


στο οποίο **g** αναφέρεται στην αερίωδη φάση οξυγόνου και το **c** στην κάθοδο. Τα ιόντα οξυγόνου ενσωματώνονται στον ηλεκτρολύτη όπου διασκορπίζονται πέρα από τον ηλεκτρολύτη στην άνοδο (γράφεται και **a**). Εδώ τα ιόντα οξυγόνου ξαναοξειδώνονται για να διαμορφώσουν τα μόρια O₂ οξυγόνου (**g, a**).



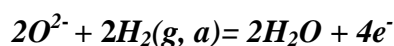
Τα ηλεκτρόνια περνούν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Εάν δεν υπάρχει καμία ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, η δραστηριότητα οξυγόνου και στις δύο πλευρές του ηλεκτρολύτη καθορίζεται από τις αντίστοιχες χημικές δυναμότητες $\mu^a_{O_2}$ και $\mu^c_{O_2}$. Η SOFC κάτω από την ισορροπία των όρων μπορούν έτσι να θεωρηθούν ως κυψέλη συγκέντρωσης. Η ηλεκτρική δύναμη (emf) ή η αντιστρέψιμη (θερμοδυναμική) τάση κυττάρων, E_r , δίνεται

$$E_r = -1/4\mu^{o2}$$



Σχήμα 1.1: Σχηματική αντιπροσώπευση της λειτουργούσας αρχής μιας SOFC.

Εάν το υδρογόνο είναι από την πλευρά ανόδων η αντίδραση κυττάρων γίνεται



Η δυνατότητα μέτρησης σε μια κατάσταση ανοικτών κυκλωμάτων πρέπει να ταιριάζει με τη δυνατότητα Nernst πολύ. Οι αποκλίσεις μπορούν να δείξουν μια διαρροή αερίου ή δευτερεύουσες αντιδράσεις.

Η κυψέλη καυσίμου παράγει ενέργεια υπό τους σύντομους περιτρεγμένους όρους με ένα εξωτερικό φορτίο. Σε αυτή την περίπτωση η τάση κυττάρων καθορίζεται όχι μόνο από τη σύνθεση φάσης αερίου, αλλά και από τις απώλειες πόλωσης στην κάθοδο και την άνοδο. Αυτοί μπορούν να είναι ωμικές απώλειες, που

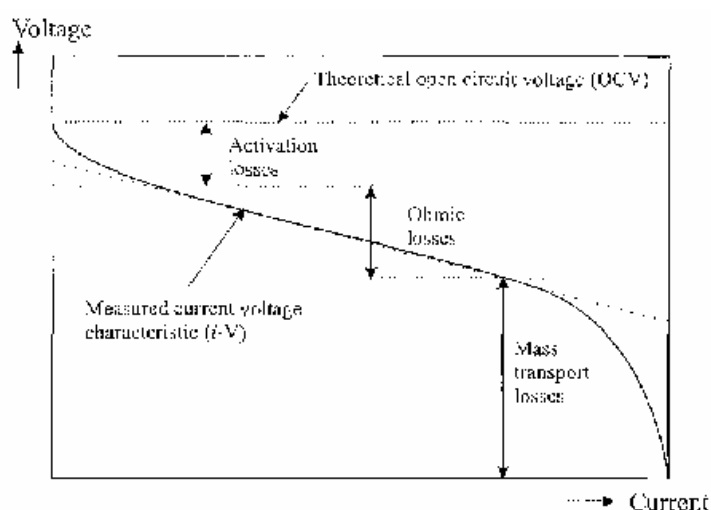
εξαρτώνται πάντα γραμμικά από το ρεύμα, ή μη-ωμικοί, τα οποία έχουν μια μη γραμμική εξάρτηση. Η τάση κυττάρων, E_c , υπό τους όρους φόρτωσης δίνεται κοντά

$$E_c = E_r - iR_i - \eta$$

στο οποίο i είναι το ρεύμα, R_i η συνολική εσωτερική αντίσταση κυττάρων και το η η απώλεια πόλωσης στα ηλεκτρόδια. Οι ωμικές απώλειες δίνονται από το iR_i και καθορίζονται από τη συγκεκριμένη αντίσταση των χρησιμοποιημένων συστατικών και την αντίσταση των πιθανών στρωμάτων αντίδρασης και τις αντιστάσεις επαφών, π.χ., λόγω μιας κακής ευθυγράμμισης των συστατικών.

Οι απώλειες πόλωσης που εμφανίζονται στα ηλεκτρόδια είναι γενικά μη-ωμικές. Μπορούν να είναι πόλωση η_A μεταφοράς ή ενεργοποίηση δαπανών, διάχυση ή πόλωση η_D συγκέντρωσης, και πόλωση η_R αντίδρασης

$$\eta = \eta_A + \eta_D + \eta_R$$



Σχήμα 1.2: σχηματική αντιπροσώπευση μιας τρέχουσας τάσης χαρακτηριστικής (IV) μιας κυψέλης καυσίμου. Η ανοικτή τάση κυψέλης χαμηλώνει όταν η κυψέλη φορτώνεται και μια χαρακτηριστική IV καμπύλη λαμβάνεται.

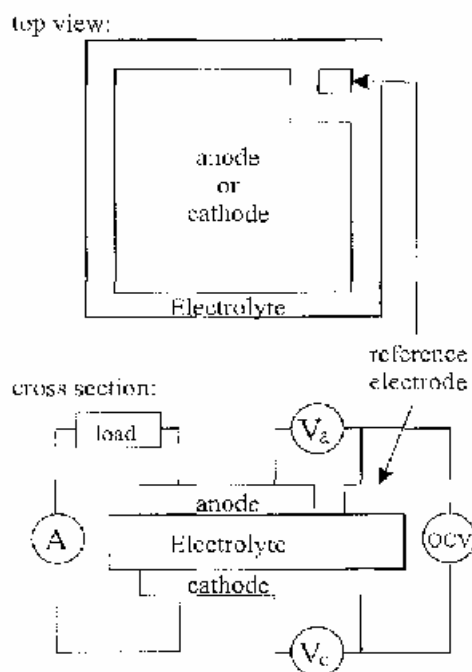
Οι απώλειες η_D και η_R συχνά καλούνται απώλειες μαζικών μεταφορών. Η εξίσωση [1,8] ισχύει για τις απώλειες και στην κάθοδο και στην άνοδο. Λόγω αυτών των απωλειών η θεωρητική τάση ανοικτών κυκλωμάτων χαμηλώνει κατά τη διάρκεια της τρέχουσας μετάβασης. Η απώλεια πόλωσης που εμφανίζεται σε καθένα ηλεκτρόδιο γενικά εξαρτάται από το ρεύμα. Μια σχηματική αντιπροσώπευση ενός $i - V$ η καμπύλη B παρουσιάζεται στο σχέδιο 1.2.

Η πόλωση μεταφοράς ή ενεργοποίησης δαπανών οφείλεται στο ενεργειακό εμπόδιο που πρέπει να ξεπεραστεί προτού να μπορέσει να πραγματοποιηθεί μια (ηλεκτροχημική) αντίδραση. Επειδή το ποσοστό αντίδρασης αυξάνεται με την αυξανόμενη θερμοκρασία η απώλεια ενεργοποίησης μειώνεται με την αυξανόμενη θερμοκρασία. Στην υψηλή λειτουργούσα θερμοκρασία SOFC, η μεταφορά δαπανών ή η απώλεια ενεργοποίησης είναι συνήθως μικρή.

Η διάχυση ή η πόλωση συγκέντρωσης εμφανίζεται, παραδείγματος χάριν, όταν τα προϊόντα αντίδρασης είναι αφαιρούμενα πιο αργά από το σχηματισμό αυτών των προϊόντων, ή όταν η τροφή αντιδραστήριου είναι χαμηλότερη από τη μεταφορά

που μπορεί να επιτευχθεί βάσει του ρεύματος απαλλαγής της κυψέλης, δηλ., η μετατροπή αντιδραστήριου φθάνει στην πόλωση αντίδρασης 100%, εμφανίζεται όταν το ποσοστό αντίδρασης για να παρέχει τα αντιδραστήρια ή για να απομακρύνει τα προϊόντα είναι χαμηλό και είναι παρόμοιας φύσης ως πόλωση διάχυσης. Μια λεπτομερής επεξεργασία των φαινομένων πόλωσης μπορεί να βρεθεί οπουδήποτε [9-11].

Προκειμένου να βρεθούν οι απώλειες πόλωσης και για να προσδιοριστεί η φύση αυτών των απωλειών η κυψέλη καυσίμου μπορεί να ερευνηθεί χρησιμοποιώντας ένα ή περισσότερα ηλεκτρόδια. Ένα παράδειγμα μιας κυψέλης καυσίμου που χρησιμοποιεί δύο ηλεκτρόδια παρουσιάζεται στην εικόνα 1.3.



Σχήμα 1.3: Σχηματική απεικόνιση μιας ξεχωριστής SOFC κυψέλης. Κορυφή: κορυφαία όψη των ηλεκτροδίων που παρουσιάζονται με ένα ηλεκτρόδιο (άνοδος ή κάθοδος) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς του ίδιου υλικού. Κατώτατο σημείο: διαγώνιο τμήμα, που παρουσιάζει μέθοδο μετρήσεων, A=ampere μετρητής, V_{c,a} = βολτόμετρο για την ανάγνωση της καθόδου και της δυνατότητας ηλεκτροδίων ανόδου αντίστοιχα.

4.1.3 ΥΛΙΚΑ

Επειδή η SOFC πρέπει να παραγάγει την ηλεκτρική ενέργεια είναι προφανές ότι οι εσωτερικές ηλεκτρικές ενεργειακές απώλειες της SOFC μπορούν να ελαχιστοποιηθούν. Συνεπώς, οι συγκεκριμένες ηλεκτρικές αγωγιμότητες των συστατικών πρέπει να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερες. Τα υλικά κατάστασης προόδου είναι, για τον ηλεκτρολύτη οξυγόνου (Y₂O₃)_{0,08}-(ZrO₂)_{0,92} (βραχυμένος ως 8YSZ ή YSZ, για την κάθοδο SR_xLa_{1-x}MnO_{3-δ} (SLM ή μερικές φορές LSM) και για την άνοδο ένα κεραμικό μίγμα μετάλλων (κεραμομέταλλο) του YSZ και του Ni. Οι συγκεκριμένες αγωγιμότητες αυτών των συστατικών παρατίθενται στα αποτελέσματα πόλωσης πινάκων 1.2. Τα διάφορα συμπτώματα είναι συνήθως πολύ υψηλότερα και εξαρτώνται κυρίως από τη μέθοδο προετοιμασιών και τους όρους κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας. Η κατάσταση προόδου του ηλεκτρολύτη, η κάθοδος και άνοδος

περιγράφονται κατωτέρω, με έμφαση στην κάθοδο. Περισσότερες λεπτομέρειες μπορούν να βρεθούν αλλού.

4.1.4 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ

Το υτρίο σταθεροποίησε τον ηλεκτρολύτη ζirkονίου (YSZ) που ανήκει στην ομάδα λύσεων στερεών ειδών φθορίτη. Η προσθήκη του υτρίου στο δικτυωτό πλέγμα οικοδεσποτών ζirkονίου σταθεροποιεί την κυβική δομή και προκαλεί το σχηματισμό των κενών οξυγόνου. Αυτά τα κενά προκαλούν στο υψηλό οξυγόνο την ιονική αγωγιμότητα σε αυτές τις ενώσεις. Για το υτρίο υπάρχει ένα μέγιστο στην αγωγιμότητα γύρω στο 9 %. Η επιλογή YSZ ευνοείται από το γεγονός ότι η ηλεκτρολυτική περιοχή της επεκτείνεται πέρα από ένα ευρύ φάσμα των μερικών πιέσεων οξυγόνου. Επομένως το υλικό είναι κατάλληλο για τη χρήση σε μια κυψέλη καυσίμων που έχει τους οξειδωτικούς όρους στην κάθοδο και ιδιαίτερα που μειώνει τους όρους στην πλευρά ανόδων. Μόνο στην πολύ χαμηλή μερική πίεση οξυγόνου το υλικό γίνεται n-τύπος ημιαγωγικός. Μερικές φορές το υτρίο 3 mole% που περιέχει το ζirkόνιο (3 YSZ), έχοντας μια χαμηλότερη περιεκτικότητα σε υτρίο και, ως εκ τούτου, μια χαμηλότερη ιονική αγωγιμότητα οξυγόνου χρησιμοποιείται, λόγω των ανώτερων μηχανικών ιδιοτήτων του έναντι των ηλεκτρολυτών 8YSZ. Μπορεί να κατασκευαστεί με τις διαφορετικές μεθόδους υπό μορφή σωλήνων ή επίπεδων πιάτων. Σε ECN τα επίπεδα πιάτα 8YSZ μπορούν να γίνουν μέχρι $20 \times 20 \text{ cm}^2$ με ένα πάχος $180 \pm 10 \mu\text{m}$. Αυτά τα πιάτα γίνονται με ένα πηλό ζirkονίου και στη συνέχεια συμπυκνώνουν το πράσινο φύλλο αλουμινίου. Στο σχήμα. 1.4 μια απεικόνιση δίνεται των συστατικών SOFC που έχουν διαφορετικές διαστάσεις και τις μορφές.

4.1.5 ΚΑΘΟΔΟΣ

Στην Perovskite τα υλικά είναι οι καλύτεροι υποψήφιοι καθόδων. Στη perovskite ABO_3 δομή το A είναι ένα γήινο στοιχείο ποσοστού και το B ένα μέταλλο μετάβασης όπως το Fe, το Co, το Ni ή το Mn. Αυτήν την περίοδο, ο Sr-doped- LaMnO_3 (SLM) έχουν ερευνηθεί εκτενώς ως κάθοδος και οι συνθέσεις $\text{Sr}_x \text{La}_{1-x} \text{MnO}_{3-\delta}$ με το x μεταξύ 0.15 και 0.50 θεωρούνται λίγο πολύ ως τυποποιημένο υλικό καθόδων SOFC. Οι αυξήσεις αγωγιμότητας με την αύξηση SR- περιεχόμενο έχοντας ένα μέγιστο $x = 0.5$. SLM είναι κυρίως ένας ηλεκτρονικός αγωγός και η αντίδραση μείωσης οξυγόνου υποτίθεται ότι πραγματοποιήθηκε στη διεπαφή όπου είναι σε επαφή με τη φάση αερίου οξυγόνου και τον ηλεκτρολύτη, καλούμενους *τριφασική όριο* ή *tbp* ή περιοχή.

Ένα από τα κύρια προβλήματα που χρησιμοποιούν LaMnO_3 στις υψηλές θερμοκρασίες είναι η ικανότητα αμέσου αντιδράσεως του με το σταθεροποιημένο ζirkόνιο με συνέπεια το σχηματισμό του $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ και SrZrO_3 . Αυτές οι χαμηλές αγωγιμότητες ενώσεων μπορούν να προκαλέσουν τις υψηλές ηλεκτρικές απώλειες. Από τις θερμοδυναμικές εκτιμήσεις έχει προταθεί ότι το ανεπαρκές SLM μπορεί να παρουσιάσει λιγότερη ικανότητα αμέσου αντιδράσεως από το στοιχειομετρικό SLM.

Οι χαμηλές απώλειες πόλωσης επιτρέπουν τις υψηλές πυκνότητες ρεύματος σε 1000°C. Για τη χαμηλή θερμοκρασία SOFC (600-800°C) η αντίσταση πόλωσης της κατάστασης προόδου δομής SLM/YSZ γίνεται πάρα πολύ υψηλό σε μια υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας. Στις θερμοκρασίες κάτω από 800°C άλλα υλικά καθόδων ευνοούνται, π.χ., LaCoO_3 (LCO) ή $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). Αυτά τα υλικά είναι οι αγωγοί, δηλ., εκτός από την ηλεκτρονική αγωγιμότητα που παρουσιάζουν ιοντική αγωγιμότητα που μπορεί να οδηγήσει σε μια δεύτερη διάβαση αντίδρασης. Σε περίπτωση μικτής αγωγιμότητας αυτό οδηγεί σε μια διεύρυνση της περιοχής αντίδρασης όπως συγκρίνεται με το SLM που είναι κυρίως ένας ηλεκτρονικός αγωγός.

4.1.6 ΑΝΟΔΟΣ

Το υλικό ανόδων είναι ένα πορώδες ηλεκτρόδιο κεραμομετάλλων που γίνεται από τη διασπορά του Ni σε YSZ. Το YSZ στην άνοδο είναι παρόν για να ταιριάζει με τη θερμική επέκταση του ηλεκτρολύτη. Όταν η συγκέντρωση Ni είναι επάνω από ένα κρίσιμο μέρος όγκου (κατώτατο όριο διείσδυσης) το νικέλιο κάνει ένα δίκτυο με μια αρκετά υψηλή αγωγιμότητα. Επιπλέον το νικέλιο ευνοείται λόγω της καταλυτικής δραστηριότητάς του για την αντίδραση οξείδωσης του υδρογόνου και του μεθανίου.

Πίνακας 1.2: Οι σειρές ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα τμήματα κατάστασης προόδου SOFC σε 1000 ° C.

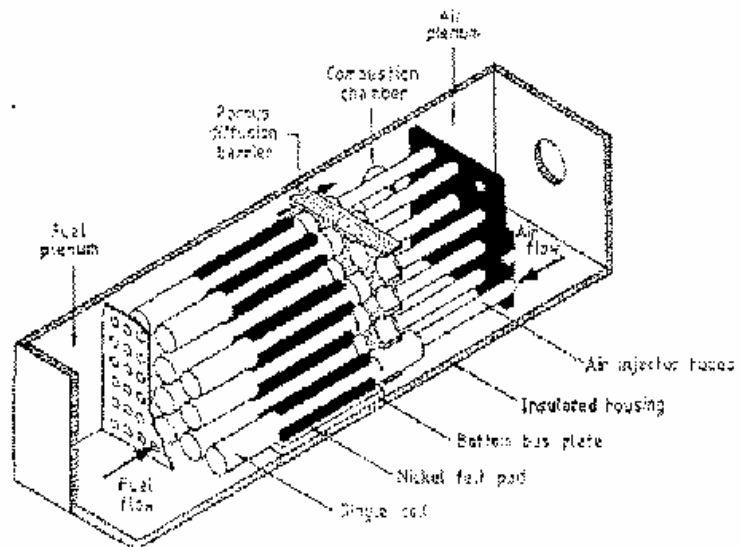
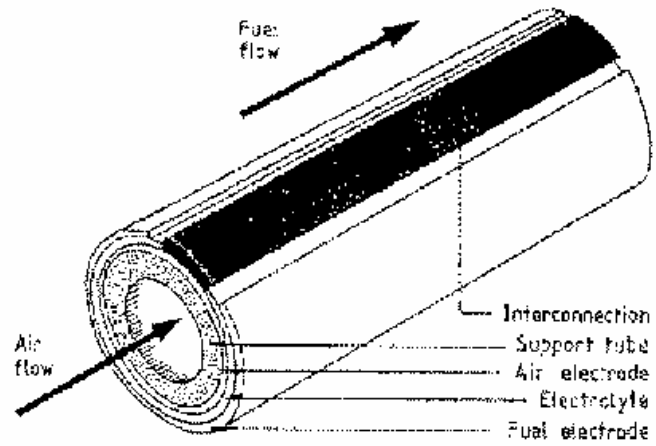
<i>Component</i>	<i>composition</i>	<i>Specific conductivity at 1000^oC (S/m)</i>	<i>Conductivity depending on</i>
<i>Anode</i>	<i>Ni/YSZ-cermet</i>	<i>400-1000</i>	<i>Ni/YSZ particle size ratio Ni content</i>
<i>Cathode</i>	<i>Sr_xLa_{1-x}Mn_{3-δ}</i>	<i>6-60</i>	<i>Porosity Sr content</i>
<i>Electrolyte</i>	<i>Y₂O₃.ZrO₂</i>	<i>10-15</i>	<i>Density Ytria content</i>

4.1.7 ΕΚΤΙΜΗΣΕΙΣ ΣΧΕΔΙΟΥ

Το μόνο σύστημα που μπορεί να χρονολογηθεί είναι το SOFC από την ηλεκτρική εταιρία Westinghouse που έχει ένα σωληνοειδές σχέδιο. Ο ηλεκτρολύτης είναι υπό μορφή σωλήνα έξω από τον οποίο ρέει το καύσιμο και το οξειδωτικό στο εσωτερικό. Τα σωληνοειδή κύτταρα συσσωρεύονται διαμορφώνοντας μια ενότητα, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.5. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα του σωληνοειδούς σχεδίου είναι ότι καμία σφραγίδα δεν απαιτείται για να χωρίσει τα καύσιμα από το οξειδωτικό. Ένα μειονέκτημα είναι το υψηλό κόστος επεξεργασίας λόγω της ακριβούς CVD (Chemical Vapour Deposition) τεχνικής για να κατατεθεί η κάθοδος, άνοδος και να διασυνδεθούν τα υλικά στο σωλήνα ηλεκτρολυτών. Οι κύριες χώρες των σωληνοειδών προϊόντων SOFC είναι μέχρι σήμερα οι ΗΠΑ και Ιαπωνία.

Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του '80 ένα μονολιθικό σχέδιο, που παρουσιάστηκε στην εικόνα 1.6, αναπτύχθηκε από Argonne National Laboratories σε συνεργασία με την εφαρμοσμένη μηχανική σημάτων Allied Signal and Combustion Engineering. Λόγω των πάρα πολύ υψηλών δαπανών αυτού του σχεδίου σταμάτησαν οι εξελίξεις.

Στο επίπεδο σχέδιο πιάτων τα ελάχιστα συστατικά, συμπεριλαμβανομένης της ανόδου, του ηλεκτρολύτη, της καθόδου και της σύνδεσης, συσσωρεύονται. Τα πλεονεκτήματα είναι η απλότητα της κατασκευής των επίπεδων συστατικών και μια πυκνότητα υψηλής ισχύος. Επιπλέον, το σχέδιο το καθιστά πιθανό να χρησιμοποιήσει ένα μέταλλο για το πιάτο διασύνδεσης. Ένα μειονέκτημα του επίπεδου σχεδίου πιάτων είναι η ανάγκη για να αποφύγει το σταυρό των αερίων οξειδωτικών και καυσίμων εκτός από μια πιθανή ατελή ευθυγράμμιση των συσσωρευμένων συστατικών. Το ατελές ευθυγράμμισμα προκαλεί την πρόσθετη ωμική αντίσταση και έναν υψηλότερο κίνδυνο του σπασίματος κυψελών και, συνεπώς, αποτυχίας πλήρους της σωρού. Εκτός από αυτούς διάφορα εναλλακτικά σχέδια έχουν εξεταστεί.



Σχήμα 1.5: Σωληνοειδές σχέδιο SOFC Westinghouse. Ένας ενιαίος σωλήνας (top) και μια μονάδα μέτρησης που αποτελείται από διάφορους σωλήνες (κατώτατο σημείο).

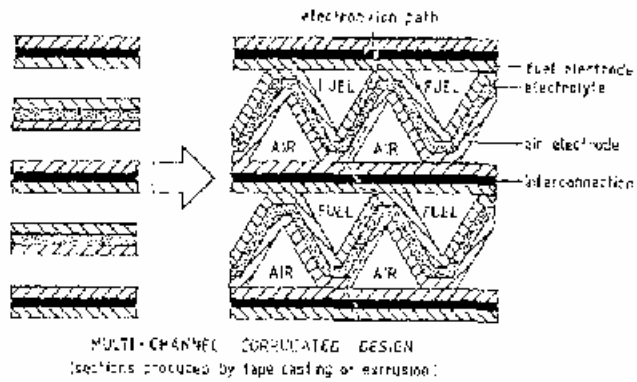


Figure 1.6: The monolithic SOFC design developed by Argonne. Figure from ref. [2]

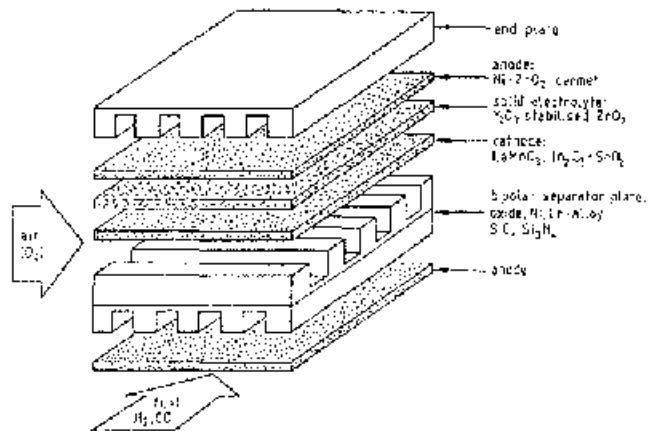


Figure 1.7: The flat plate or planar SOFC design, shown in cross flow mode. Figure from [1]

Σχήμα 1.6: το μονολιθικό σχέδιο SOFC που αναπτύσσεται από Argonne.

Σχήμα 1.7: το επίπεδο πιάτο ή το επίπεδο σχέδιο SOFC, που παρουσιάζεται στο διαγώνιο τρόπο ροής.

4.1.8 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

Οι κυψέλες καυσίμων στερεού οξειδίου (SOFC) προσφέρουν διάφορα πιθανά πλεονεκτήματα σε θέματα άλλων συστημάτων κυψελών καυσίμων επειδή η υψηλή λειτουργούσα θερμοκρασία δίνει την ευελιξία στην επιλογή των καυσίμων, και ειδικότερα δίνει τη δυνατότητα η κυψέλη άμεσα να χρησιμοποιεί το φυσικό αέριο ή άλλα καύσιμα υδρογονανθράκων, μεταρρυθμίζοντας εσωτερικά τα καύσιμα μέσα στο κύτταρο καυσίμων. Το SOFC είναι η ιδανική συσκευή για τη μικρής κλίμακας εφαρμογή που προσφέρει την τεράστια δυνατότητα για την καθαρή και οικονομική παραγωγή της ηλεκτρικής δύναμης, καθώς επίσης και των υψηλότερων αποδοτικότητων μέσω της βελτιωμένης χρησιμοποίησης θερμότητας.

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη τύπου SOFC αποτελούνται από τρία βασικά μέρη, το στερεό ηλεκτρολύτη, ο οποίος είναι αγωγός συγκεκριμένου είδους ιόντων (π.χ. O^{2-} , H^+ κ.α.), το ανοδικό ηλεκτρόδιο, στο οποίο λαμβάνει χώρα η ανοδική αντίδραση (συνήθως καύση του τροφοδοτούμενου καυσίμου το οποίο μπορεί να είναι για παράδειγμα H_2 ή CH_4 ή κάποιος άλλος υδρογονάνθρακας) και το καθοδικό ηλεκτρόδιο στο οποίο πραγματοποιείται η καθοδική αντίδραση (συνήθως διασπαστική ρόφηση του τοξυγόνου). Τα βασικά μέρη των κυψελίδων καυσίμου καθώς και οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα (για διάφορους τύπους κυψελίδων, βάσει του χρησιμοποιούμενου στερεού ηλεκτρολύτη και τη θερμοκρασία λειτουργίας) φαίνονται στο σχήμα 1.

Το SOFC έχει έναν στερεό κεραμικό ηλεκτρολύτη, ο οποίος πρέπει να διευθύνει είτε τα ιόντα οξυγόνου είτε τα ιόντα υδρογόνου. Η μεγαλύτερη μέρος της έρευνας μέχρι σήμερα έχει επικεντρωθεί στο ιόν οξυγόνου διευθύνοντας τα υλικά. Το πιο κοινό υλικό ηλεκτρολυτών είναι το σταθεροποιημένο υτρίο ζirkόνιο, (YSZ), το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί ως στερεός ηλεκτρολύτης από το 1937, αν και η πιο πρόσφατη έρευνα έχει εστιάσει στα εναλλακτικά υλικά ηλεκτρολυτών, τα οποία μπορούν να καταδείξουν την υψηλή ιοντική αγωγιμότητα στις χαμηλότερες λειτουργούσες θερμοκρασίες. Η λειτουργούσα θερμοκρασία της SOFC είναι αυτήν την περίοδο μεταξύ 700-1000°C. Η υψηλή θερμοκρασία μπορεί να υποστηρίξει την άμεση μετατροπή μεθανίου στην άνοδο αν και αυτό μπορεί να οδηγήσει στο πρόβλημα της απόθεσης άνθρακα. Ο αέρας χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό στην κάθοδο. Τα πιο κοινά υλικά για τα δύο ηλεκτρόδια είναι ένα νικέλιο - κεραμομέταλλο YSZ για την άνοδο και μια perovskite LSC κάθοδος.

Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του '80 είχαμε την ηλεκτρική ανάπτυξη Westinghouse του SOFC. Το αέριο της Οζάκα και το αέριο του Τόκιο έλαβαν επιτυχώς τη λειτουργούσα απόδοση των ενοτήτων 3Kw και με Westinghouse στην κατασκευή των μονάδων 25Kw. Το επόμενο στάδιο ανάπτυξης ήταν η κατασκευή μιας σωρού πρωτοτύπων 100Kw, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε σε 1000°C και κατέδειξε τη χρησιμοποίηση καυσίμων 80%. Το σύστημα οργανώθηκε για πάνω από 4000 ώρες προτού να διακοπεί λόγω της υπερβολικής αντίστασης σωρών. Το επόμενο πρόγραμμά τους, το οποίο η νέα επιχείρηση Siemens -Westinghouse επιτηρεί, αρχίζει στο τέλος του 1999. Ήταν η κατασκευή ενός 250kW υβριδικό σύστημα στροβίλων αερίου. Υπολογίζεται ότι το υβριδικό σύστημα μπορεί να επιτύχει τις συνολικές αποδοτικότητες πάνω από 90%.

Από τη δεκαετία του '90 έχει υπάρξει ένα τεράστιο ποσό ενδιαφέροντος σε SOFC με πολλές επιχειρήσεις, όπως Rolls-Royce, το UK, Sulzer Hexis, CFCL, και οι υπηρεσίες χρησιμότητας σε όλο τον κόσμο, που επενδύουν το χρόνο και την προσπάθεια στην ανάπτυξη SOFC. Ένας τρόπος για μια SOFCs να είναι οικονομικά

πιο αποδοτική είναι να λειτουργήσει σε μια χαμηλότερη θερμοκρασία. Εντούτοις, υπάρχουν ακόμα μερικά θεμελιώδη προβλήματα που πρέπει να λυθούν προτού να μπορέσει να επιτευχθεί η στερεότυπη λειτουργία της χαμηλότερης θερμοκρασίας SOFC.

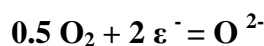
Υπάρχουν διάφορα πλεονεκτήματα στη χρησιμοποίηση των συστημάτων SOFC για την πρακτική ηλεκτρική παραγωγή όπως συγκρίνονται με τους άλλους τύπους κυψελών καυσίμων. Οι SOFC έχουν έναν στερεό ηλεκτρολύτη, ο οποίος αποβάλλει τη διάβρωση και τα υγρά διοικητικά προβλήματα του PAFC και των MCFC. Τα γενικά μη-πολύτιμα υλικά χρησιμοποιούνται στα συστατικά SOFC αντίθετα από τα ηλεκτρόδια λευκόχρυσου που απαιτούνται στο PAFC και το SPFC και τη δυνατότητα SOFC για να μεταρρυθμίσουν άμεσα τα εμπορικά διαθέσιμα καύσιμα στην άνοδο.

4.1.9 ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ, SOFC, ΜΕ ΤΗΝ ΙΟΝΙΚΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΔΙΕΥΘΥΝΣΗΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

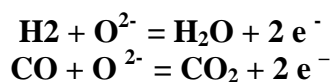
Η εστίαση στις κυψέλες καυσίμων έχει αυξήσει σημαντικά τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Η πιο πρόσφατη δραστηριότητα ήταν στις κυψέλες καυσίμων ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) που χρησιμοποιεί το καθαρό υδρογόνο ως καύσιμο, και σκοπεύει παραδείγματος χάριν, στην προώθηση αυτοκινήτων. Για τη στάσιμη ηλεκτρική παραγωγή οι περισσότεροι καλά γνωστοί τύποι κυψέλων καυσίμων μπορούν να προβλεφθούν, αλλά η ιδιαίτερη εστίαση είναι τώρα στο στερεό κύτταρο καυσίμων οξειδίων υψηλής θερμοκρασίας (SOFC). Στη λογοτεχνία, ο όρος SOFC γενικά αναφέρεται στην κυψέλη καυσίμων στερεού οξειδίου με τον ιονικό ηλεκτρολύτη μεμβρανών διεύθυνσης οξυγόνου. Για τη σαφήνεια, αυτός ο τύπος κυψέλων καυσίμων αναφέρεται εδώ ως OSOFC, προκειμένου να διακρίνεται από το πιο πρόσφατο HSOFC, το οποίο είναι το στερεό κύτταρο καυσίμων οξειδίων με το ιόν υδρογόνου (πρωτόνιο) που διευθύνει τον ηλεκτρολύτη μεμβρανών.

Μπορεί να διαπιστωθεί ότι για τις HSOFC, η μαζική μεταφορά είναι από την πλευρά καυσίμων στην πλευρά αέρα, και η μεταφορά θερμότητας είναι στην αντίθετη κατεύθυνση. Για τη λειτουργία OSOFC, αυτές οι διαδικασίες είναι στις αντίστροφες κατευθύνσεις. Μερικές σχετικές αντιδράσεις αυτών των δύο τύπων στερεών κυψέλων καυσίμων οξειδίων είναι:

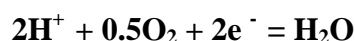
Αντιδράσεις καθόδων OSOFC:



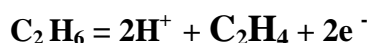
Αντιδράσεις ανόδων OSOFC:



Αντίδραση καθόδων HSOFC



Αντιδράσεις ανόδων HSOFC



Υλικά και προετοιμασία

Σχετικά με το φθορίτη

Ο τύπος του φθορίτη ZrO_2 για πολλά έτη είναι ο κύριος ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται σε μια OSOFC. Μια υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου μπορεί να παραχθεί στο δικτυωτό πλέγμα με τη νάρκωση με διάφορα mol% των χαμηλότερων κατιόντων. Η Y-νάρκωση, συνήθως στη σειρά 8-10 mol% Y_2O_3 (το συχνά δειγμένο υτρίο σταθεροποίησε το ζirkόνιο, YSZ), είναι ο πιο κοινός ηλεκτρολύτης OSOFC.

Ένας άλλος ενδιαφέρων τύπος φθορίτη ηλεκτρολύτη είναι βασισμένα στο CeO_2 -υλικά. Ένα μειονέκτημα στις εφαρμογές OSOFC είναι ότι η ηλεκτρολυτική περιοχή είναι μικρότερη απ' ό,τι για τους ηλεκτρολύτες τύπων YSZ, καθώς η ηλεκτρονική αγωγιμότητα γίνεται σημαντική στις χαμηλές πιέσεις οξυγόνου. Η νάρκωση CeO_2 με περίπου 10-20% πολλών χαμηλότερων κατιόντων αυξάνει την ηλεκτρολυτική αγωγιμότητα περιοχών και οξυγόνου, με το Gd και Sm που είναι ιδιαίτερα υποσχόμενο.

$\Delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ μπορεί να περιγραφεί ως φάση φθορίτη όπου κάθε τέταρτη περιοχή οξυγόνου είναι κενή. Μεταξύ περίπου 729-824 °C, αυτές οι περιοχές είναι κινητές και η αγωγιμότητα οξυγόνου μπορεί να φθάσει σε περίπου 1 Scm^{-1} . Η φάση πρέπει να σταθεροποιηθεί στη θερμοκρασία δωματίου με τη νάρκωση λόγω μιας μεγάλης ογκομετρικής αλλαγής που πραγματοποιείται επάνω στη μετάβαση από την κυβική στη μονοκλινική φάση σε 729 °C.

Perovskites έχουν μελετηθεί επίσης ως ηλεκτρολύτες για τις κυψέλες καυσίμου. LaGaO_3 -d υλικά έχουν παρουσιάσει ενδιαφέρουσες ηλεκτρονικές ιδιότητες πέρα από το μερικό διάστημα πίεσης οξυγόνου 1-10⁻²⁰ atm και, με την κατάλληλη νάρκωση, η ιοντική αγωγιμότητα υπερβαίνει τα υλικά YSZ. Δεν είναι σαφές εάν η εξάτμιση γαλλίου στις χαμηλές μερικές πιέσεις περιορίζει τη χρήση τέτοιων υλικών. Αλλά perovskites έχουν παρουσιάσει πολύ υψηλή αγωγιμότητα οξυγόνου στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες (400-700 °C).

Εφαρμογή και απόδοση

Σε σύγκριση με τις PEMFC, ο τύπος OSOFC κυψέλης καυσίμων είναι μάλλον καύσιμα εύκαμπτα, δεδομένου ότι μπορούν να περιλάβουν τους μεταρρυθμισμένους υδρογονάνθρακες. Η αποδοτικότητα ενός προηγμένου OSOFC, που χρησιμοποιεί το φυσικό αέριο ως καύσιμο, μπορεί να είναι περίπου 45-50%. Μια περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνολογίας OSOFC είναι το αποκαλούμενο υβριδικό OSOFC, όπου η κυψέλη καυσίμων είναι διατηρημένο σε σταθερή ατμοσφαιρική πίεση κοντά, και ενσωματωμένο μέσα, σε έναν κύκλο στροβίλων αερίου. Η δυνατότητα αποδοτικότητας του υβριδικού OSOFC είναι μεταξύ 60-70%. Το υβριδικό σύστημα στροβίλων OSOFC είναι παγκοσμίως πρώτο, λόγω της ικανότητας 220-kW, έχει βρεθεί στο πανεπιστήμιο Καλιφόρνιας, από τον Μάιο του 2000. Η αποδοτικότητα αυτών των εγκαταστάσεων έχει καταδειχθεί σε 52%.

Το ενδιαφέρον και οι προσδοκίες του υβριδικού OSOFC είναι περιεκτικά. Στη γνώση των συντακτών, περισσότερα από 15 επιχειρήσεις και ιδρύματα έχουν αναπτύξει τα πρωτότυπα OSOFC ή τις μονάδες επίδειξης, με τη δύναμη μια σειρά παραγωγής 1-300 kW. Siemens Westinghouse και Sulzer Hexis είναι στην πρώτη γραμμή όσον αφορά την εμπορευματοποίηση OSOFC. Η κύρια πρόκληση για την εμπορευματοποίηση OSOFC είναι κόστος μονάδας, το οποίο είναι σήμερα ένα μέγεθος υψηλότερο απ' ό,τι για τις εγκαταστάσεις στροβίλων αερίου.

Μια πρόσφατη ανάπτυξη είναι τεχνολογία OSOFC με το CO_2 συλλαμβάνει τη δυνατότητα. Σε μια OSOFC μόνο ένα ορισμένο μέρος (= 85%) των καυσίμων μετατρέπεται, και τα υπόλοιπα καύσιμα καίγονται συνήθως με τη μίξη των ρευμάτων καθόδων και ανόδων. Μια νέα τεχνολογία αναπτύσσεται βασισμένη σε μια ενσωματωμένη μεμβράνη με το χωρισμό οξυγόνου, όπου το οξυγόνο μεταφέρεται από το ρεύμα καθόδων στο ρεύμα ανόδων χωρίς τα δύο να αναμιγνύονται. Το ρεύμα ανόδων έπειτα τελικά περιέχει το CO_2 και H_2O .

Ακόμα μια προτεινόμενη τεχνολογία για να συλλάβει το CO_2 από το OSOFC σε συνδυασμό με έναν στρόβιλο αερίου προτείνει να τοποθετηθεί ένας εκλεκτικός

αντιδραστήρας χωρισμού μεμβρανών μετατόπισης ύδατος H_2 στο ρεύμα εξάτμισης ανόδων. Το υδρογόνο μπορεί να χωριστεί στο ρεύμα καθόδων και να οξειδώσει και να επεκταθεί ανάμεσα στο στρόβιλο ή μπορεί να διανεμηθεί εκ νέου πίσω στην πλευρά ανόδων μιας κυψέλης καυσίμων.

Περαιτέρω ανάπτυξη - προκλήσεις και προοπτικές

Η τεχνολογία SOFC έχει παρουσιαστεί δύσκολα στην επάνω-κλίμακα. Αυτό συσχετίζεται με το σύνθετο σχέδιο υλικών και την υψηλή λειτουργούσα θερμοκρασία. Για να μειωθεί το κόστος παραγωγής, και ανάπτυξης της τεχνολογίας παραγωγής θα είναι ακόμα μια κύρια πρόκληση στο εγγύς μέλλον. Άλλες ανησυχίες για την τεχνολογία συσχετίζονται με τις ακαθαρσίες και την απενεργοποίηση των ηλεκτροδίων.

Πολλές προσπάθειες κατευθύνονται προς τη χαμηλότερη λειτουργούσα θερμοκρασία στη OSOFC. Αυτό απαιτεί νέα υλικά που πρέπει να είναι μηχανικά και χημικό συμβατό σύστημα, καθώς επίσης και κινητικές ηλεκτροδίων επαρκείων και μαζική διάχυση.

4.1.10 ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕ ΤΟ ΠΡΩΤΟΝΙΟ ΠΟΥ ΔΙΕΥΘΥΝΕΙ ΤΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Οι κυψέλες καυσίμων στερεών οξειδίων (SOFC) είναι σήμερα βασισμένα στους ιονικούς αγωγούς οξυγόνου (OSOFC), αλλά μπορούν επίσης να βασιστούν στο πρωτόνιο διευθύνοντας τα οξείδια (HSOFC). Το πλεονέκτημα HSOFC είναι η θερμοκρασία εργασίας γιατί τέτοια υλικά είναι συχνά χαμηλότερα απ' ό,τι το OSOFC. Καταρχήν είναι HSOFC γιατί η παραγωγή δύναμης με τις δυνατότητες για το CO₂ συλλαμβάνει, αλλά επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εξαγάγει το υδρογόνο από το μεταρρυθμισμένο φυσικό αέριο και άλλες διαδικασίες. Επιπλέον οι πιθανές εφαρμογές στις τεχνολογίες αισθητήρων και τις εργαστηριακές διαδικασίες όπως το hydrogeneration και το dehydrogeneration, και η παραγωγή υδρογόνου από τον ατμό από την ηλεκτρόλυση μπορούν να προβλεφθούν.

Υλικά και προετοιμασία

Προκειμένου να μετατραπεί η βασική υλική γνώση σε εφαρμογές για τη βιομηχανία, χρειαζόμαστε μια βελτίωση της γνώσης μας για το πώς να κάνουμε τα ενιαία στρώματα των κεραμικών υλικών και να τα σφραγίσουμε. Τέτοια ουσιαστική γνώση είναι το κλειδί στην επιτυχία και έχει γίνει η πραγματική πρόκληση για μια σημαντική ανακάλυψη, ειδικά γνώση της παραγωγής λεπτά ενιαία - και πολυστρωματικές ταινίες για τη διαφορετική εφαρμογή. Perovskite υλικά με τις συνθέσεις (to Ba, Sr)(Ce, Zr)O₃, που ναρκώνεται με το Y και Yb στη β-περιοχή είναι όλα γνωστό ως πολύ καλό πρωτόνιο διευθύνοντας τους ηλεκτρολύτες. Το μειονέκτημα αυτών των υλικών είναι ότι η σταθερότητά τους ενάντια στο CO₂ και H₂O είναι περιορισμένη. Το νέο υλικό όπως LaNbO₄ παρουσιάζει λογικές αγωγιμότητες πρωτονίων και έχει μια υψηλότερη ανοχή CO₂ και H₂O, αλλά πρέπει να έχει ένα μικρότερο πάχος για να ανταγωνιστεί με τους καλύτερους αγωγούς πρωτονίων.

Εφαρμογή και απόδοση

Παρόλαυτα πολλή γνώση κερδίζεται για τους αγωγούς πρωτονίων γενικά κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών, υπάρχει ακόμα μια απαίτηση για την υψηλότερη διεξαγωγή πρωτονίων. Αυτό μπορεί να προκύψει από τα εξ ολοκλήρου νέα υλικά. Προκειμένου να υπάρξει μια εφαρμογή που είναι ώριμη για να χαρακτηρίσει το HSOFC πρέπει να ικανοποιήσει τα ίδια κριτήρια στην απόδοση με το OSOFC. Υπάρχουν γενικά λίγες εκθέσεις σχετικά με HSOFC και οι περισσότερες δεν έχουν τη συγκρίσιμη απόδοση στο OSOFC.

Περαιτέρω ανάπτυξη-προκλήσεις και προοπτικές

Η ανάπτυξη HSOFC πρέπει να βασιστεί στην άνοδο ή στην υποστηριγμένη κάθοδο SOFC, δεδομένου ότι η μεταφορά πρωτονίων σε αυτούς τους ηλεκτρολύτες είναι ακόμα χαμηλότερη από ό,τι απαιτείται για τα υποστηριγμένα κύτταρα ηλεκτρολυτών, έτσι μια από τις προκλήσεις είναι να αναπτυχθούν καλύτεροι αγωγοί πρωτονίων.

Η τεχνολογία HSOFC είναι μακριά λιγότερο αναπτυγμένη από αυτή OSOFC και πιο μακριά από την εμπορευματοποίηση. Εντούτοις, μπορεί να αναμένεται ότι η εκτενής εμπειρία από την ανάπτυξη OSOFC θα διευκολύνει την ανάπτυξη HSOFC και την εμπορευματοποίηση στα επόμενα έτη.

Τέλος

Τέλος, κάνοντας μian ανακεφαλαίωση αξίζει να υπογραμμίσουμε ότι το Φυσικό Αέριο αποτελεί το οικονομικό καύσιμο ως ορυκτό υλικό, ιδιαίτερα στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Με την αύξηση του πληθυσμού της γης αυξάνονται αντιστρόφως ανάλογα και οι απαιτήσεις για ενέργεια. Άρα το πιεστικότερο πρόβλημα της προστασίας του περιβάλλοντος δεν αντιμετωπίζεται με την επιστροφή μας στην εποχή των σπηλαίων. Αντίθετα, επιβάλλει στην παρούσα περίπτωση την ευρύτερη χρήση Φυσικού Αερίου. Εκτός από την οικιακή χρήση, τη θέρμανση και τη χρήση σε βιοτεχνικές επιχειρήσεις σε βιομηχανικές μονάδες ως κινητήρια δύναμη σε ξενοδοχεία, νοσοκομεία κ.α., εμμένουμε στην επέκταση των αστικών και περιαστικών μέσων μεταφοράς με χρήση Φυσικού Αερίου.

Εξάλλου όπως γράφει και ο κύριος [Χρήστος Αργυρόπουλος](#) :Το Φυσικό Αέριο και η εφαρμογή του στις κυψέλες καυσίμων ή αλλιώς fuel cell αποτελούν αυτή τη στιγμή τη σημαντικότερη ενεργειακή πηγή του μέλλοντος. Διότι οι κυψέλες καυσίμων μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ποικίλα καύσιμα και μάλιστα με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Ήδη, όπως γνωρίζουμε υπάρχουν αρκετές εφαρμογές όπως σε αυτοκίνητα , κινητά τηλέφωνα, κάμερες , ακόμα και στα διαστημόπλοια , οι οποίες έχουν λύσει σε μεγάλο βαθμό προβλήματα του ανθρώπου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Fuel Cells, Green Power . Los Alamos National Laboratory at <http://education.lanl.gov/resources/fuelcells/fuelcells.pdf>
2. Erik Middelmann. Improved PEM fuel cell electrodes by controlled self-assembly. Fuel Cells Bulletin, pg 9, November 2002.
3. Paola Costamagna. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from 1960s to the year 2000. Part I. Fundamental scientific aspects. J. of Power Sources 102. 242-252 (2001)
4. T.R. Ralph, M.P. Hogart. Catalysis for Low Temperature Fuel Cells. Part I: The cathode challenges. Platinum Metals Rev. 46 (1), 3-14 (2002)
5. T.R. Ralph, M.P. Hogart. Catalysis for Low Temperature Fuel Cells. Part II: The anode challenges. Platinum Metals Rev. 46 (3) 117-135 (2002)
6. HYPERLIN"<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=838>"
7. 04 ΑΚΜΩΝ 61
8. Natural gas: fuel or feedstock? Jens R. Rostrup-Nielsen
9. Draft State of the art Report
10. <http://rise.org.au/reslab/refiles/fuelcells/text.html>
11. <http://rise.org.au/reslab/refiles/fuelcells/text.html> □
12. Fuel Cell Modeling and Simulations
13. Άσκηση για το φυσικό αέριο από καθηγητή
14. MRS BULLETIN. Fuel Cells: The Next Evolution
15. Fuel Cell fundamentals, Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz, New York, 2006
16. Fuel Cell Systems Explained, James Andrew Dicks, UK, 2003

