



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
[q Ô } ^ ! * ã æ Å ^ Á | [Á Û ç ã | ~]] [



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

5 b c X] ' h c ` ` Y f U b h] ' U ` ` Ð ' U W] X c ' g c ` Z] X f] Wc
prove in cella da 100 cm² alimentata con gas simulante quello
proveniente dalla catena biodigestore -clean up-reformer

G. Cinti , F. Curbis, D. Penchini, G. Discepoli. E. Sisani, U. Desideri



ANODI TOLLERANTI ALL'INQUINAMENTO CARATTERIZZAZIONE ATTRAVERSO PROVE
IN CELLA DA 100 CM² ALIMENTATA CON GAS SIMULANTE QUELLO PROVENIENTE DALLA
CATENA BIODIGESTORE -CLEAN UP - REFORMER

G. Cinti, F. Curbis, D. Penchini, G. Discepoli, E. Sisani, U. Desideri (Università Degli Studi di
Perugia, Dipartimento di Ingegneria Industriale)

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

5 f Y U . ' D f c X i n] c b Y ' X] ' Y b Y f [] U ' Y ` Y h h f] W U ' Y ' d f c h Y n] c b Y ' X Y `

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Angelo Moreno, ENEA

Introduzione

Accordo di progetto ENEA-UNIPG e AFCo-UNIPG

Il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Perugia (DIIN) e l'Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile (ENEA) hanno stipulato un Accordo di Collaborazione [1] le cui attività prevedono lo sviluppo di attività di ricerca e sviluppo in campo di celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) attraverso prove in cella da 100 cm² alimentata con gas simulante quello proveniente dalla catena biodigestore-clean up-reformer del Sistema Elettrico Nazionale 2009-2011.

Nella stessa ottica è stato rinnovato l'accordo di collaborazione tra DIIN e Ansaldo Fuel Cell S.p.A. (AFCo) [2] prevedendo la trattazione di attività di ricerca su tematiche inerenti lo sviluppo della tecnologia delle celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) e dei sistemi per le loro applicazioni.

I temi sviluppati riguardano la caratterizzazione elettrochimica di elettrodi di nichel/cromo rivestiti con ceria o ceria/zirconia (elettrodi di produzione AFCo, ricoperti da ENEA). La caratterizzazione delle celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) in presenza di composti solforati di anodi tradizionali, sulle procedure di rigenerazione, sulle caratteristiche della struttura di un nuovo anodo potenzialmente più tollerante allo zolfo stesso. Il contributo del progetto è quello di provare le celle operanti in condizioni che simulano composizioni di funzionamento su impianto full scale [3].

Definizione di progetto

Per una descrizione particolareggiata del programma previsto dagli accordi, si faccia riferimento agli allegati tecnici [3] e [4] agli Accordi di Collaborazione tra DIIN e, rispettivamente, ENEA e AFCo.

Le celle MCFC possono lavorare come concentratori di CO₂ per cui si prestano a essere alimentate con gas contenenti CO₂ quali, ad esempio, fumi da processi di combustione. In questo caso gli effetti degli inquinanti presenti nel fumo sui diversi componenti della cella e sulle sue prestazioni richiedono studi e sperimentazioni dedicate e, di fatto, assai diverse da quelle disponibili in letteratura, che si occupa essenzialmente di inquinanti anodici provenienti dal combustibile. Inoltre nel caso particolare dello zolfo, i suoi composti eventualmente portati al catodo si trasferiscono, essenzialmente in forma di H₂S, dove possono avvelenare i siti elettrocatalitici.

Allo scopo di avere un termine di confronto, il Fuel Cell Laboratory (FCLab) ha realizzato delle celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) con elettrodi tradizionali di nichel-cromo, iniziando con un avvelenamento controllato a diverse concentrazioni di idrogeno solforato (indicativamente tra 0,1 e 10 ppm). In seguito sarà invece assemblata una cella con anodo rivestito e sottoposta alla stessa procedura di avvelenamento della precedente. Ciascuna prova durerà 1500-2000 ore per circa 3500 ore complessive.

Le prove saranno condotte in condizioni di esercizio reali, con gas di alimentazione in condizioni di esercizio reali.

Definizione campagna prove

Nesercizio della prima cella mcfc fornita da AFCO prevede, dopo lo start-up, una serie di test diagnostici * e q o r q u k | k q p 4): " p g n n ø c n n g i c v q "

- § Curva caratteristica VI (composizione Ref ø secca)
- § Curva caratteristica VI (composizione Ref + H2O ø)
- § Curva caratteristica VI (composizione NG2 ø)
- § Riduzione carico meccanico a 0,6 bar (I= 5,5 A, composizione Ref + H2O ø)
- § Curva caratteristica VI (composizione EC1 ø step a 0; 1; 2; 3; 4; 5; 5,25; 5,50)
- § Curva caratteristica VI (composizione NG1 ø)

Segue una fase di stabilizzazione, circa 500 ore sotto carico elettrico a corrente I= 5,5A e con composizione di riferimento NG1, definita con ENEA e AFCO, al termine della quale seguirà la fase di sperimentazione in presenza di zolfo, iniziando la procedura di avvelenamento con diverse concentrazioni di idrogeno solforato. I dati così ottenuti costituiranno il punto di t k h g t k o g p v q " g " f k " e q p h t q p v q " f g n n c " u g C e s p a f c " h c u sostituito un anodo innovativo.

Update Test-Bench

Il test-bench che ospita la cella è stato sottoposto a una generale revisione (manutenzione ordinaria) che ha verificato le linee di adduzione ed estrazione gas, di alimentazione elettrica e di comunicazione elettronica. Contemporaneamente è stata allestita ex-novo la linea umidificata all'ø k p i t g l i o c h e " n p r e c e d e n z a a v e v a c a u s a t o p r o b l e m i d i g e s t i o n e , e s o n o s t a t i i n s e r i t i p g n n c " r q u v c | k q p g " k " p w q x k " t k f w v v q t k " f k " u g e q p f q

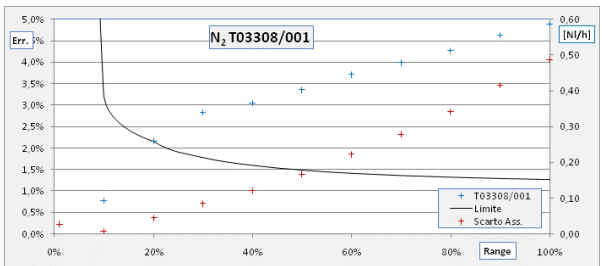
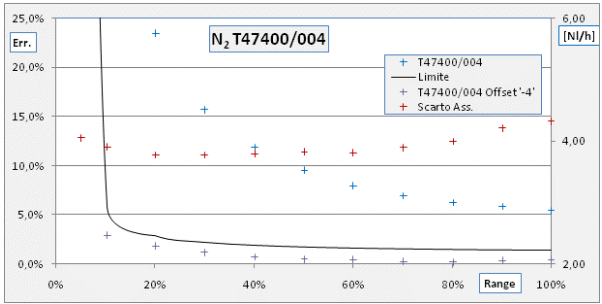
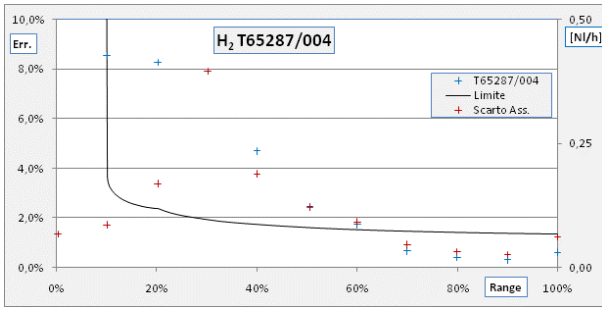
Taratura strumentazione

Il certificato di taratura del carico elettronico (*Load Module MY41006332*) risale al 4 agosto 2011 e allo stato attuale non presenta alcuna evidenza di malfunzionamento.

Il flusso di acqua, miscelato con il gas anodico nella CEM (*Controlled Evaporator Mixer*), è determinato dal LFM (*Liquid FlowMeter*) Bronkhorst Liqui-Flow L13 il cui certificato di calibrazione risale al 5 marzo 2010.

Gli FMC (*Flow Meter Controller*) sono stati sottoposti a processo di taratura interna tramite Flow Meter Alicat (vedi grafici in *Figura 1*). I FMC della linea anodica competenti per n ø g t q i c C O k (T 4 7 4 0 0 / 0 0 2) , k H 2 S i n H 2 (T 6 5 2 8 7 / 0 0 3) e H 2 S i n N 2 (T 4 7 4 0 0 / 0 0 1) non rientrano nel range di misura dei FM Alicat a disposizione del laboratorio. Tal controllo permette di validare ciascun FMC, seppur in un paio di casi sia stata riscontrata una leggera divergenza non in grado di pregiudicare la confidenza nello strumento. Va rilevato che il T47400/004 è stato trovato con un off-set circa costante di +4 NI/h: applicando una correzione dello stesso valore, il flow meter in esame rientra entro gli standard di accuratezza minima richiesta.

Anodo



Catodo

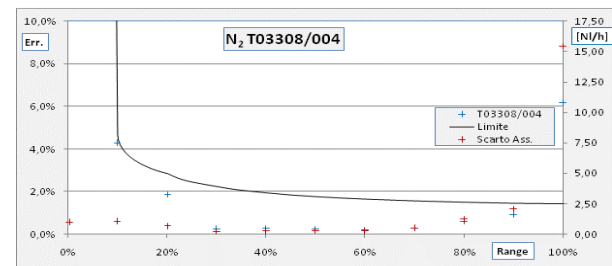
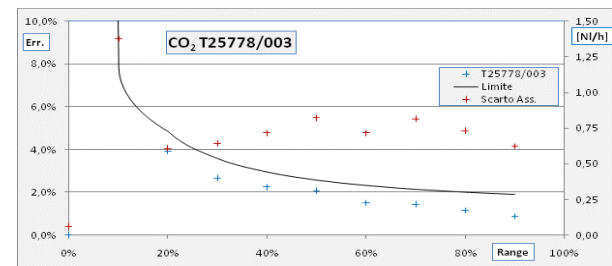
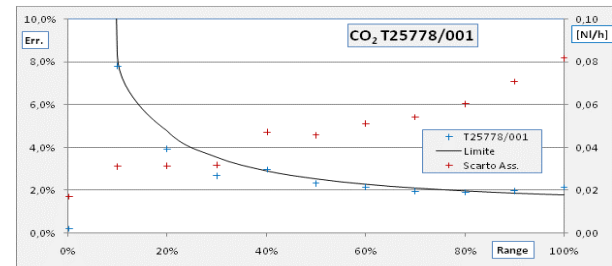
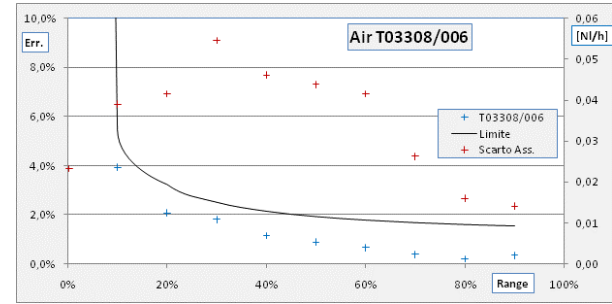
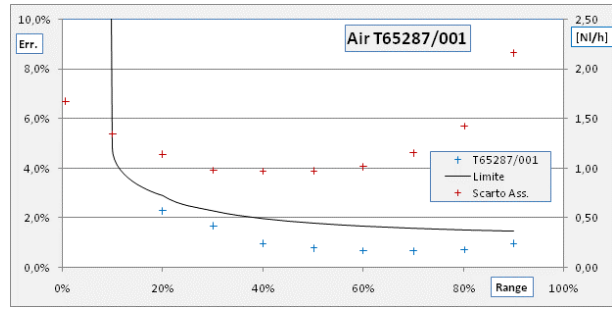


Figura 1. Taratura interna dei FMC in linea nel TB.

Verifica tenute linee

Ritorno a valle della installazione delle single cell, le linee di rifornimento del gas alla cella sono state messe in pressione a 3 bar per 24 ore nel tratto FMC-cella. Il test ha evidenziato una caduta di pressione di 0,5 bar nel caso anodico e 0,3 bar in quello catodico.

Upgrade linea umidificata anodica

Sulla scorta f g n n ø g u r g t k g p | c " t c e e q n v c " p g n n ø w n v k o q " gas anodici è stata riprogettata e assemblata in modo da poter gestire la temperatura del fluido interno ed evitare condense del vapor acqueo: dal vaporizzatore, che può lavorare fino a 200 °C, fino al dielettrico che separa galvanicamente la cella dalla linea stessa, il piping è rivestito con due cable-heater gestiti da due distinti termoregolatori. Inoltre, nei punti più critici del tratto, sono state istallate due termocoppie che permettono di monitorare costantemente la temperatura del gas anodico. Infine la linea è stata ricoperta con due strati di coibentazione distinti (lana di t q e e k c " r g -H"nngøzk"puvqgntcptq". r" gMt " nncglio la linea ed evitare punti " k u q n c freddi. N ø c p f c o g p v q " t g i q n c t g " f g n n c " l v o g r a t o k c o s t a n t e . " n c " e c r r q t v q " f k " c e s w c v i s i b i l e n e i s u o c a s s i v k g r a f i c i " d e l l e p o l a r i z z a z i o n i q u o t t e f u t e " g " f k o q u v t c l a s o l u z i o n e a d d t t a c e k c " f g n

Altri interventi

La postazione è stata resa indipendente per la fornitura di gas con un set di 6 riduttori di secondo stadio AirLiquide BS 20-8-3 (per i gas N₂, H₂, Aria, CO₂, CO, CH₄+ " k p u v c n n c v k " c r del volume sotto cappa, e j g " q n v t g g a r a n t i s c o n o m a g g i o r i s t a n d a r d " d i s i c u r e z z a .

G ø " u v c v c " x g t k h k e c v c " g " e g l o s t r u m e n t i e d e l l e " m a s s e " o g u u c metalliche sospese (es: pistone e piastre scaldanti) in modo da minimizzare il rumore sui segnali analogici, riscontrato alle temperature di esercizio.

Esercizio X 319

Installazione nel test-bench

La cella X 319 è stata installata nella postazione per mfc presente nel laboratorio FCLab f g n n ø W p P e r u g i a t u u g k e v q « p " f f q k " n c " r t q e g f w t . c " f g u e t k v v c " p g n

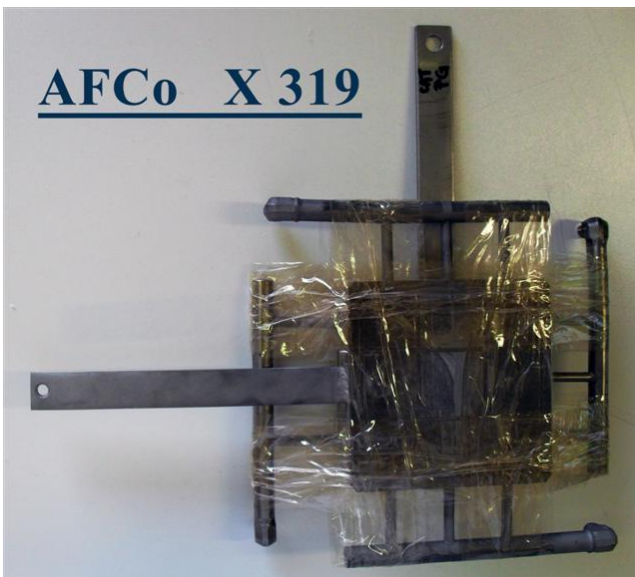


Figura 2. Cella mfc AFCo X 319 prima dell'installazione.



Figura 3. Postazione unipg per mfc.

È stato verificato che anodo e catodo fossero galvanicamente isolati dal banco con una t g u k u v g p | c " f g n n ø q t f k p g " f g n " O Q j o . " e q u . " e q o g " 3 catodo. Le termocoppie utilizzate, in particolare quelle inserite a ridosso di anodo e catodo, sono state rivestite con una calza in materiale vetroso, resistente alle temperature di esercizio, per impedire accidentali contatti con le piastre scaldanti (metalliche) o con qualunque altra parte conduttiva del banco.

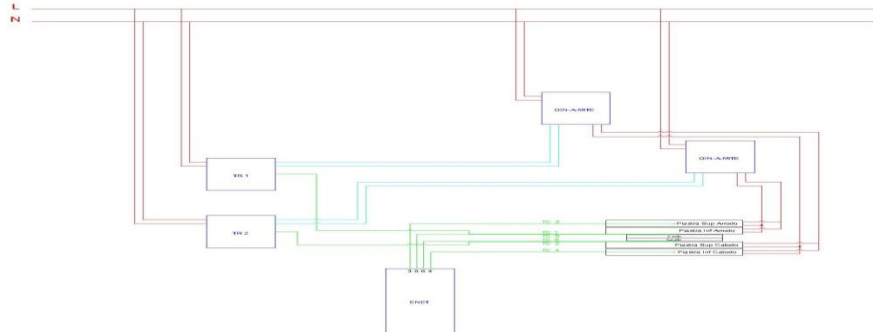


Figura 4. Circuito di termoregolazione e termocoppie di monitoraggio.

Start-up

Lo start-up è stato eseguito secondo la procedura derivata AFCO [6]. Non ci sono state difficoltà nella gestione delle rampe termiche e nel flusso dei gas richiesti nei comparti anodico e catodico. La risposta è sostanzialmente quello atteso e si assesta, a fine start-up, a una tensione di 0,33 V della giornata) 38 " X " * q u e

Polarizzazioni iniziali

A valle dello start-up sono stati osservati circa 3 giorni di mantenimento in OCV per verificare i cicli di Ref secco, Ref con acqua, e Ref umidificato (rispetto alla Ref umidificato). V t c " w p c " r q n c t k | | c è sempre stata sottoposta a un carico elettrico pari a 100 mA/cm², come previsto. K p h introduzione di acqua nella composizione Ref ha portato a un OCV pari a 1,186 V, tendente a crescere.

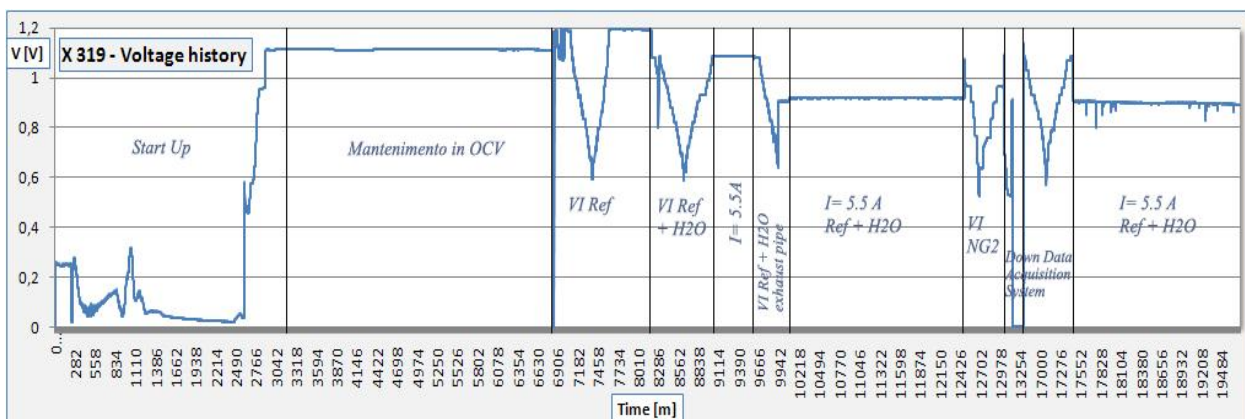


Figura 5. Primi due settimane (20.000 minuti) di esercizio: start-up e polarizzazioni preliminari.

La curva programmata con CC1 non è stata eseguita perché le prestazioni della cella non sono apparse compatibili con un mix ad alto utilizzo come il CC1: il comportamento della X319

è al di sotto delle aspettative (rispetto alle celle già esercite) con tensioni non stabili già a bassi valori di carico. Infine va notato che la seconda curva VI (in giallo sul grafico) con Ref umidificato, compiuta e q p " n c " e q p h k i w t c | k q p g " n w p i c " f g i n k " u e è sensibilmente peggiore della precedente (in rosso) con scarichi aperti immediatamente di sotto la cella, segno che la contropressione introdotta ha un effetto negativo.

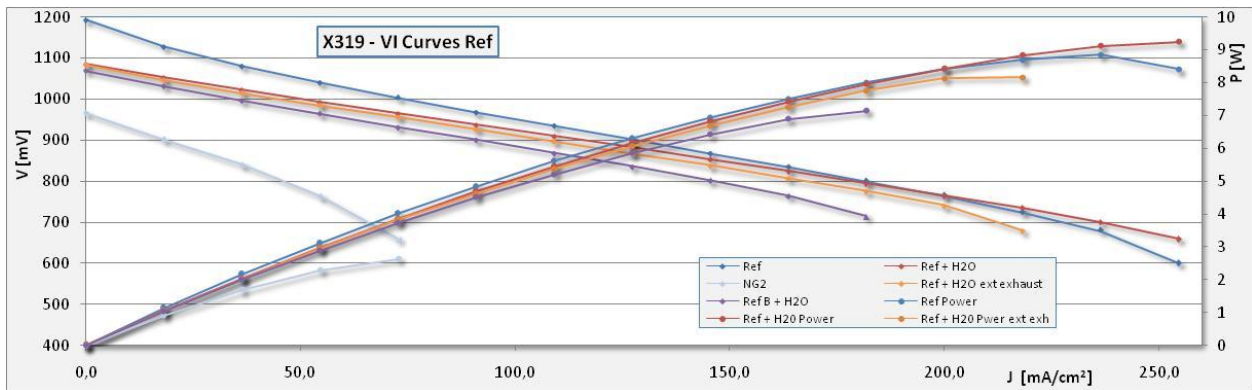


Figura 6. Curve VI e di potenza con Ref secco, Ref con acqua, Ref B, NG2.

N c " e q t t k u r q p f g p delle curve conferma quanto già visto, con valori oltre 1,6 è a 740 mV, al di sopra di quanto aspettato. Sono inoltre piuttosto negativi i valori misurati per la composizione Ref B e, soprattutto, NG2. A titolo di confronto è presente il i t c h k e q " e q p " per la cella X304, già al di sotto degli standard, prima e dopo n ø k p s w lesputo con ppm di H2S. Le curve VI sono state eseguite con mix -T g h " D ø . " ÷ E E 3 ø " g " ÷ D k q i c u ø 0

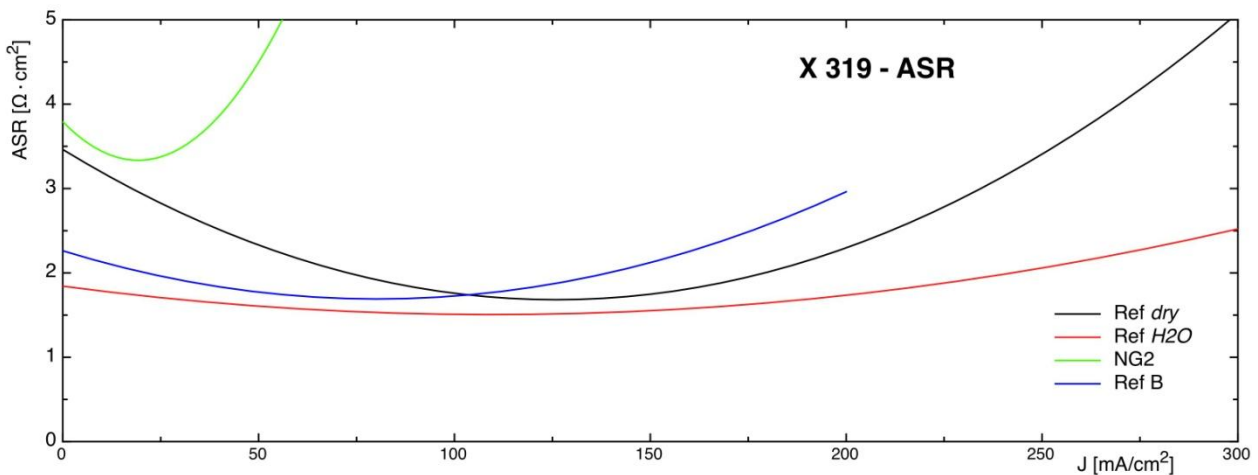


Figura 7. Stima dell'ASR per le curve precedenti.

	Ref dry		Ref H2O		NG2		Ref B	
OCV (mV)	1194		1086		967		1070	
V	j	ASR	J	ASR	J	ASR	J	ASR
700	225,7	2,8	235,7	1,64	66,3	6,06	188,2	2,72
800	184	2,06	179,6	1,95	46,6	4,25	146,1	2,075
Unit of measurement: V [mV], J [mA/cm ²], ASR [Ω · cm ²]								

Tabella 1. ASR a 700 mV e 800 mV relative alle curve VI precedenti.

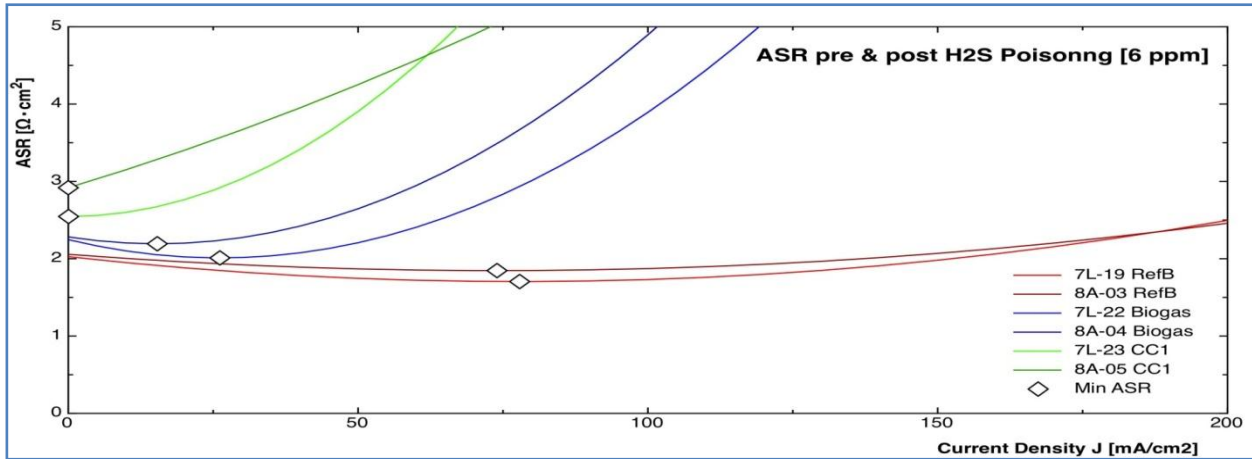


Figura 8. Stima ASR cella X304 pre e post inquinamento con 6 ppm di H₂S per tre diversi mix (Ref B, CC1, Biogas).

Oltre alle basse prestazioni, la cella X319 ha manifestato problematiche che ne hanno

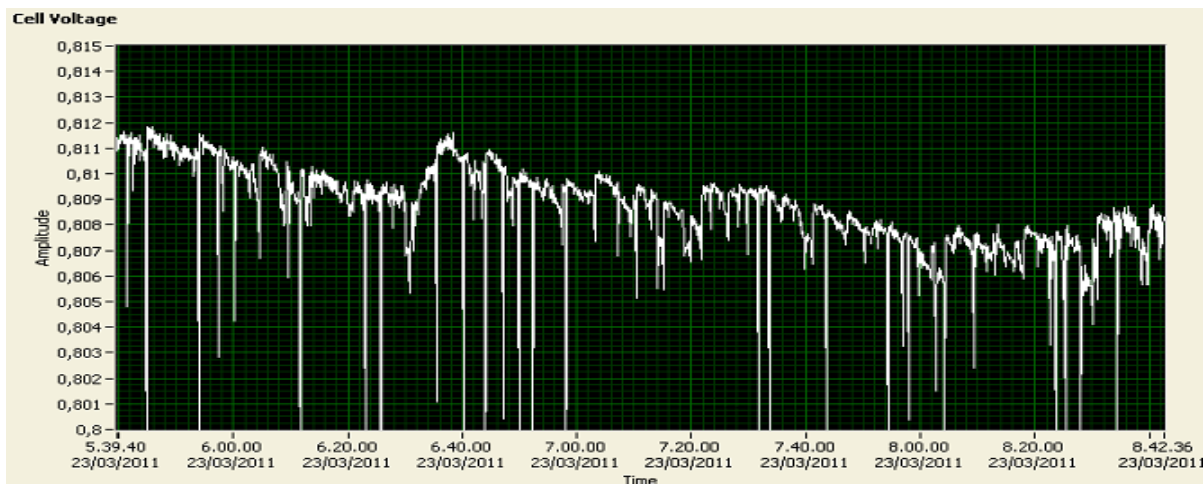


Figura 9. Andamento tipico della tensione della cella X319.

In Figura 9 un carico elettrico costante. In Figura 10 viene invece mostrata una repentina caduta di tensione prolungata nel tempo.

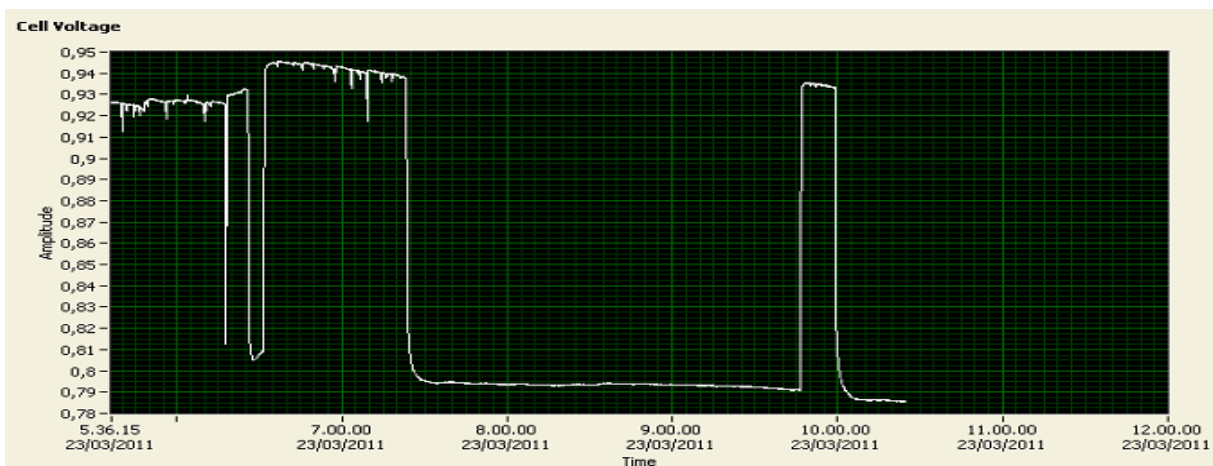


Figura 10. Caduta di tensione a corrente costante (2,5 A).

Verifiche

Portate (cross-over & leakage)

La taratura dei FMC e la verifica delle linee di rifornimento dei gas permette di aver una buona confidenza sulla quantità di gas che raggiunge la cella. Viceversa misure di portata del gas in uscita, sia lato anodico sia catodico, possono fornire indicazioni su leakage e cross-over che possono interessare la cella (*Tabella 2*). Sebbene il gap tra valore riscontrato e $avvguq''ukc''cn$ nel comparto anodico discutibile. In particolare (test 4 di *Tabella 2* + $n\emptyset wvk nk$ -meter''fk''w p con un range di misura più adatto ha fornito misure di portate maggiori (fino a 17 NI/h) e con più variabilità, non chiarendo se le misure dipendessero da un effettivo leakage piuttosto che da una $fkhhkeqnv\ll''pgn''tkngxc'tg''rqtvcvg''equ\cdot''tkfqvvg$ (meter introduca una contropressi $qp g''uwhhk'ekgp$ eventuali perdite, rendendo la misura incerta. In *Tabella 2* è $tkrqtvcc''nc''uqnc''eqo$ indicate tra $av g''ug e$ parentesi) poiché la temperatura dei gas di scarico è sufficientemente bassa da assumere che gran parte $fgn n\emptyset ceswc''eqpfgpu k 0$

Test	1		2		3	4
Side (NI/h)	A (21)	C (50)	A (21)	C (50)	A (21)	A* (21)
Mean (l/h)	15,19	44,55	15,29	50,99	15,11	15,76
Gap (%)	27,69	10,91	27,18	-1,98	28,6	24,97
St. Dev. (%)	1,05	1,77	1,64	2,10	1,52	4,49

Tabella 2. Misura portate in uscita scarico anodico e catodico. *test condotto con un strumento differente.

La verifica del cross-over è stata eseguita, su consiglio AFCo, alimentando un solo comparto alla volta e con il solo azoto, e contemporaneamente misurando la presenza di flusso di gas sul comparto opposto. Gli esiti del test hanno dato risultato negativo: qualora ci fosse cross-over sarebbe trascurabile. Va segnalato che non sono stati applicati battenti di acqua in uscita del comparto alimentato per verificare la presenza di cross-over di ordine inferiore.

Isolamento

Normalmente le prove di isolamento sono fatte soltanto durante la disposizione della cella nel test-bench (più in generale durante il disposizione delle termocoppie, delle linee riscaldate e di tutto il materiale elettrico) con il sistema non in temperatura. In questo caso, per circoscrivere le problematiche di tipo elettrico, $l\emptyset k u q n$ tra da $g p l v e q l$ test-bench, messo a terra, è stata nuovamente misurata evidenz $k c p f q '' p w q x c o g p v g '' n$ (centinaia $g p | c '' f$ di KOhm).

Riduzione carico meccanico

Come procedura standard [6] a valle dello start-up e dopo un periodo di stabilizzazione (200 ore), è ridotta gradualmente la pressione del pistone idraulico, che determina il carico meccanico sulla cella, fino a 0,88 bar. In questo caso, su consiglio AFCo, si è deciso di portare la pressione a 0,6 bar per evidenziare eventuali dipendenze della tensione dalla pressione applicata.

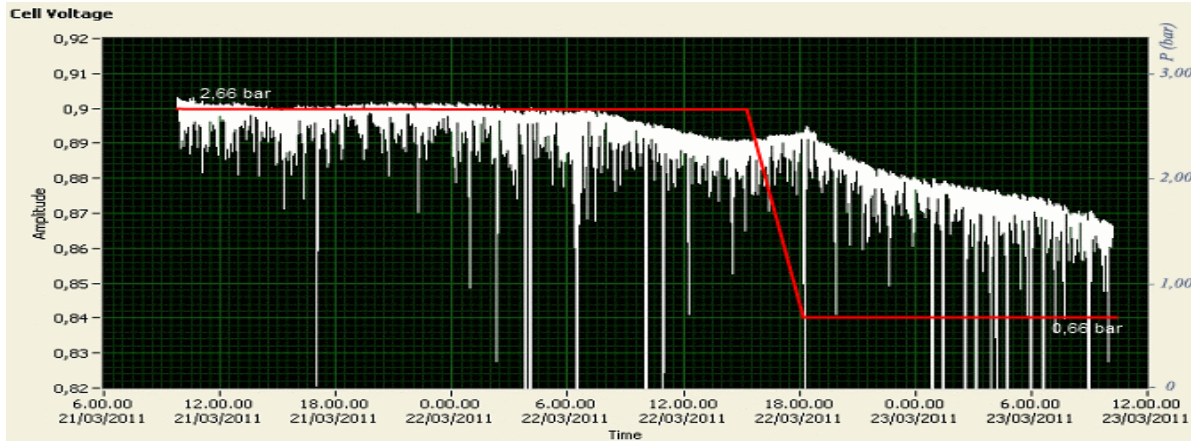


Figura 11. Andamento della tensione durante la riduzione del carico meccanico.

La Figura 11 evidenzia come solo nei momenti in cui la pressione varia si registra un leggero innalzamento della tensione, rapidamente compensato dallo stabilizzarsi della pressione: la tensione, in lenta diminuzione, mantiene il proprio andamento anche dopo il cambio di pressione.

Temperatura dielettrici

La continuità elettrica dei condotti di adduzione ed estrazione gas è spezzata inserendo in prossimità della cella dei dielettrici Swagelok, fitting in acciaio con anima in polyamide-imide, un isolante capace di lavorare fino a oltre 250 °C. Una temperatura troppo alta può produrre un f g e c f k o g p v q " f g n n c " e c r c e k o l y a m i d e i m i d e o p e r m e t t e r e d e l l e q " g n g v u e c t k e j g " v t c " n g " c t o c v w t g " f ø c, e s a c h e k a q i c h i e s t o g n ù e q p v g p m i s u r a d e l l a s t e s s a t e m p e r a t u r a i n r e g i m e d i l a v o r o o r d i n a r i o (o s s i a c o n l a c e l l a a c i r c a 6 5 0 ° C). L a m i s u r a, r i l e v a t a c o n u n M u l t i l o g g e r T h e r m o m e t e r C H Y 5 0 2 A 1 c o n a p p l i c a t a u n a t e r m o c o p p i a f k " v k r q " ö V ö . " 3 " u v c v c " h c v v c " k p " f w g " r w p v k " f g k " p e r c o r s o d e g l i e s a u s t i): s u l l a p o l y a m i d e - i m i d e e n e l p u n t o p i ù p r o s s i m o a l l a c e l l a. R i s u l t a t i :

Lato esausti	Punto di misura	Temperatura [°C]
Anodo	polyamide -imide	116,5
	inner	189,1
Catodo	polyamide -imide	158,2
	inner	219,8

Tabella 3. Temperature dielettrici.

Dispersione

Altra ipotesi di lavoro, capace di spiegare n ø c p f c o g p v q " f g n n c ", v g p u k q coinvolge un possibile dispersione nella linea comprendente il carico elettronico (Electronic Load, composto dal Load Module N3304A e Main Frame N3306) che determinerebbe una corrente reale in cella, superiore a quella richiesta. Di fatto ciò comporterebbe un punto di lavoro della cella, nella curva di polarizzazione, spostato verso alte correnti, mostrando quindi un comportamento solo apparente. Nel medio e lungo periodo si misurerebbe una diminuzione, questa volta reale, delle prestazioni proprio perché la cella è sottoposta a un carico di lavoro più pesante.

Test sulla dispersione sono stati eseguiti dive t u g " x q n v g " f w t c p v g " n ø g u rimuovendo e sostituendo sezioni di circuito che potevano essere interessate dal fenomeno (in

... completa con due diversi strumenti). Infine, vista la mancanza di evidenze, si è ricorso a un test strumentale che non lasciasse spazio a dubbi.

Il test, condotto in OCV e a partire dalla configurazione standard della strumentazione, ha verificato che un componente in modo da verificare se il loro comportamento è stabile nel tempo.

Test No.	1	2	3	4	5
Config	CI	X	½		
	EV	X	X	X	X
	PS	X			
	DAU				X

Tabella 4. Programmazione test di riscontro dispersione elettrica.

- § CI: Current Input (collettori di corrente electronic load Agilent EL N3304A)
- § EV: External Voltage (presa voltmetro ausiliaria electronic load Agilent N3304A)
- § PS: Power Supply Agilent E3633A
- § DAU: Agilent Data Acquisition Unit 34970A
- § X: Componente connesso
- § ½: Componente parzialmente connesso (circuito aperto)

In tutti i casi è stato rilevato il medesimo comportamento evidenziato nelle screenshot dei due acquisitori (Figura 12 e Figura 13) rilevate durante il test No. 5 con tensione instabile e andamento variabile.

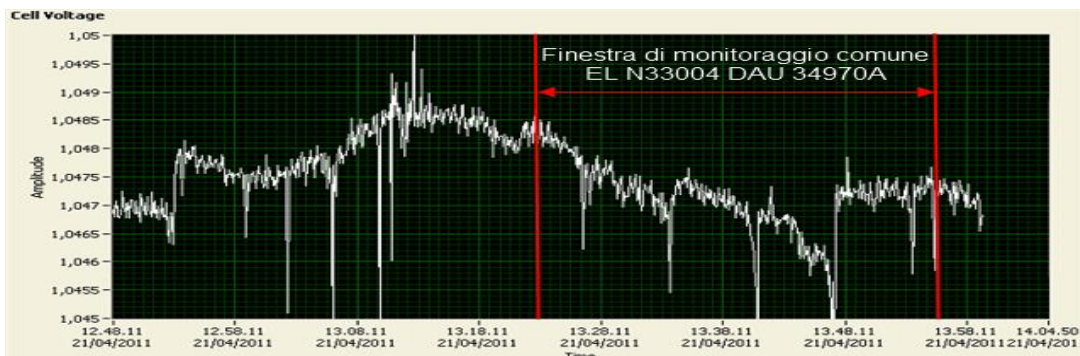


Figura 12. Screenshot acquisitore Agilent N3304A. In evidenza la finestra di monitoraggio comune con Figura 13 (OCV).

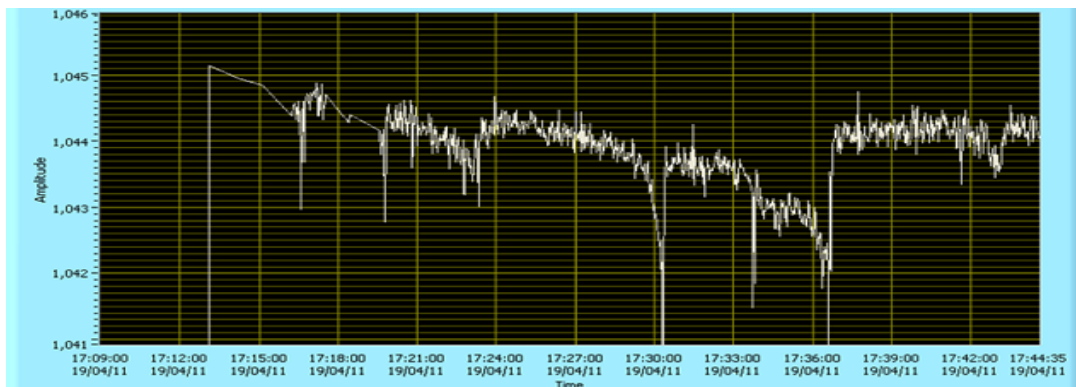


Figura 13. Screenshot acquisitore Agilent DAU 34970° (OCV).

Il test 5 evidenzia come, durante la disconnessione del circuito standard, non si verificano cambiamenti significativi nel profilo della tensione.

Figura 14. Test No. 5: disconnessione completa circuito standard (OCV).

Shut-down e nuovi interventi di miglioramento

Andando a ricercare le problematiche riscontrate sulla cella in un problema di tipo elettrico si è eseguito uno shut-down e un restart, finalizzati alla sostituzione dei dielettrici con pipe in teflon che dovrebbero reggere senza problemi fino a 250 °C. Al contrario di quanto atteso si riscontra un leggero e ulteriore decadimento di prestazioni: OCV con gas Ref ø secco è pari a 1.081 mV, con acqua, una volta stabilizzato, a 1.065 mV.

Durante i test si è verificato di nuovo il fenomeno di caduta di tensione di circa 150 mV (fino a 915 mV), dato rilevato con tre diversi voltmetri (tester, carico e DAU) collegati uno per volta per avere una misura indipendente, rilevata con i corrente cavi di carico (circuito cella-power supply-carico elettronico) fisicamente separato dalla cella.

Escludendo problematiche sui tubi in teflon, vista la loro resistenza termica, si è ipotizzato che le problematiche elettriche fossero dovute ad un cattivo isolamento tra cella e piastre, isolamento garantito attraverso strati di mica; gli interventi effettuati per il rafforzamento di questo isolamento saranno presi in considerazione nel prossimo paragrafo.

Altro esame condotto, per poter definitivamente escludere il circuito di dissipazione corrente e misura della tensione quale causa di dispersione e quindi delle ridotte prestazioni della X319, è stato il confronto del suddetto circuito con un carico elettrico fisso (una resistenza) applicato pari a 1 Ohm, che ha portato la tensione a 710 mV. Inserendo nel circuito il Power Supply (impostato a 0V) in modo da leggere anche la corrente senza introdurre il carico elettronico: 1 Ohm, 710 mV, 635 mA. Ricollegato carico elettronico e power supply secondo lo schema di misura standard e richiedendo esattamente 635 mA si ottiene ancora un valore sui 710 mV. Insomma i due circuiti appaiono equivalenti e affetti dallo stesso problema. Va ribadito che il test è stato condotto nel perdurare di un calo di tensione, con un

Altro shut-down e inserimento di nuovi strati di mica

Visto il perdurare delle problematiche e nonostante il miglior isolamento ottenuto sui circuiti elettrici e del piping, è stato effettuato un nuovo shut-down di nuovi strati di mica che garantiscano un migliore isolamento (visti i bassi valori di resistenza riscontrati anche a freddo) tra le casse esterne della cella e le piastre scaldanti.

