



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Anodi tolleranti all'acido solfidrico: caratterizzazione attraverso prove in cella da 100 cm<sup>2</sup> 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' ACIDO SOLFIDRICO: CARATTERIZZAZIONE ATTRAVERSO PROVE  
IN CELLA DA 100 CM<sup>2</sup> 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

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

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 una linea di ricerca dal titolo “*Anodi tolleranti all'acido solfidrico: caratterizzazione attraverso prove in cella da 100 cm<sup>2</sup> alimentata con gas simulante quello proveniente dalla catena biodigestore-clean up-reformer*” all'interno del Piano Triennale della Ricerca nell'ambito 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 del tema “*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 sperimentazione condotta su monocelle a carbonati fusi in regime di “avvelenamento controllato” ha permesso di avere dati significativi sui meccanismi di avvelenamento da parte dei 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 dell'Università di Perugia alla completa caratterizzazione degli elettrodi innovativi, sarà quello di provarli su 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 CO<sub>2</sub> per cui si prestano a essere alimentate con gas contenenti CO<sub>2</sub> 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 d'inquinanti anodici provenienti dal combustibile. Inoltre nel caso particolare dello zolfo, i suoi composti eventualmente portati al catodo si trasferiscono, essenzialmente in forma di H<sub>2</sub>S, all'anodo, dove possono avvelenare i siti elettrocatalitici.

Allo scopo di avere un termine di confronto, il Fuel Cell Laboratory (FCLab) dell'Università di Perugia ha in programma l'esercizio di una prima cella con elettrodi tradizionali di nichel-cromo, iniziando l'avvelenamento controllato a diverse concentrazioni d'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.

Il confronto dei dati e l'integrazione con i risultati ENEA darà un'indicazione chiara sulla reale capacità dell'elettrodo di migliorare la risposta della cella alla presenza dell'inquinante nel gas di alimentazione in condizioni di esercizio reali.

### ***Definizione campagna prove***

L'esercizio della prima cella mcfc fornita da AFCO prevede, dopo lo start-up, una serie di test diagnostici (composizioni nell'allegato [4]):

- Curva caratteristica VI (composizione 'Ref' secca)
- Curva caratteristica VI (composizione 'Ref + H2O')
- Curva caratteristica VI (composizione 'NG2')
- Riduzione carico meccanico a 0,6 bar ( $I = 5,5$  A, composizione 'Ref + H2O')
- Curva caratteristica VI (composizione 'CC1', step a 0; 1; 2; 3; 4; 5; 5,25; 5,50)
- Curva caratteristica VI (composizione 'NG1')

Segue una fase di stabilizzazione, circa 500 ore sotto carico elettrico a corrente  $I = 5,5$ A 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 d'idrogeno solforato. I dati così ottenuti costituiranno il punto di riferimento e di confronto della seconda fase in cui all'anodo convenzionale in Ni-Cr sarà 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'ingresso anodico, che in precedenza aveva causato problemi di gestione, e sono stati inseriti nella postazione i nuovi riduttori di secondo stadio per l'erogazione dei gas puri.

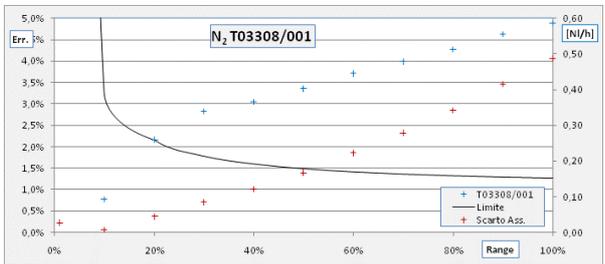
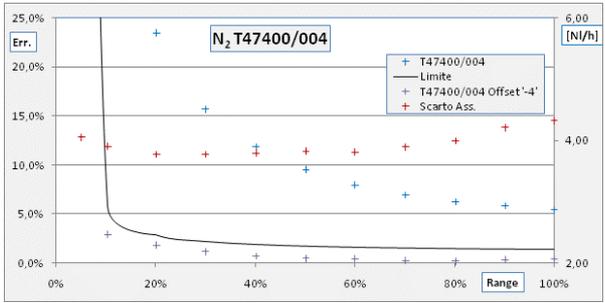
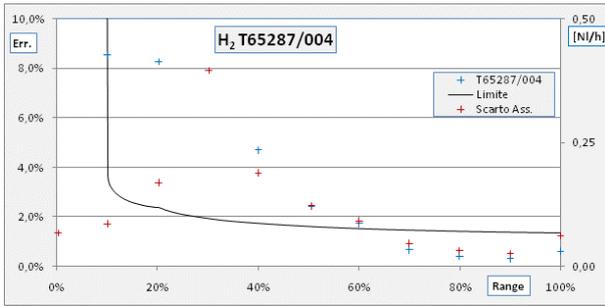
### ***Taratura strumentazione***

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 l'erogazione di CO (*T47400/002*), H<sub>2</sub>S in H<sub>2</sub> (*T65287/003*) e H<sub>2</sub>S in N<sub>2</sub> (*T47400/001*) 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 Nl/h: applicando una correzione dello stesso valore, il flow meter in esame rientra entro gli standard di accuratezza minima richiesta.

Anodo



Catodo

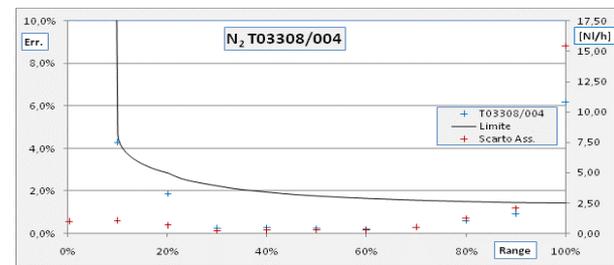
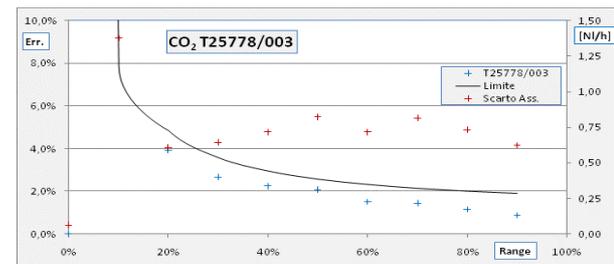
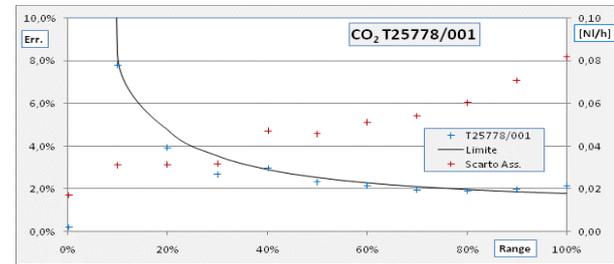
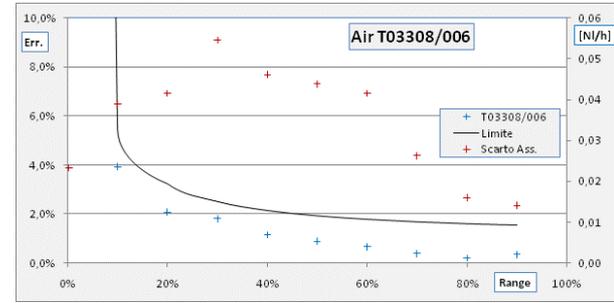
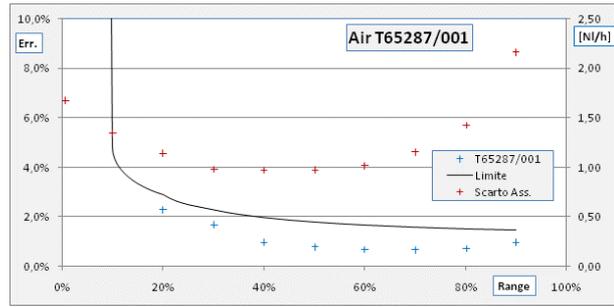


Figura 1. Taratura interna dei FMC in linea nel TB.

**Verifica tenute linee**

Prima dell'installazione della 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 dell'esperienza raccolta nell'ultimo anno di testing, la linea di rifornimento 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 installate 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 roccia per l'interno, K-Flex solar per l'esterno) per isolare al meglio la linea ed evitare punti freddi. L'andamento regolare della tensione, la cui stabilità è indice del corretto e costante apporto di acqua nell'unità di tempo, è visibile nei successivi grafici delle polarizzazioni ottenute e dimostra l'efficacia della soluzione adottata.

### *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 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Aria, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>) installati all'interno del volume sotto cappa, che oltre l'autonomia garantiscono maggiori standard di sicurezza.

E' stata verificata e completata la messa a terra di tutti gli strumenti e delle masse 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 dell'Università di Perugia secondo la procedura descritta nell'allegato [5].

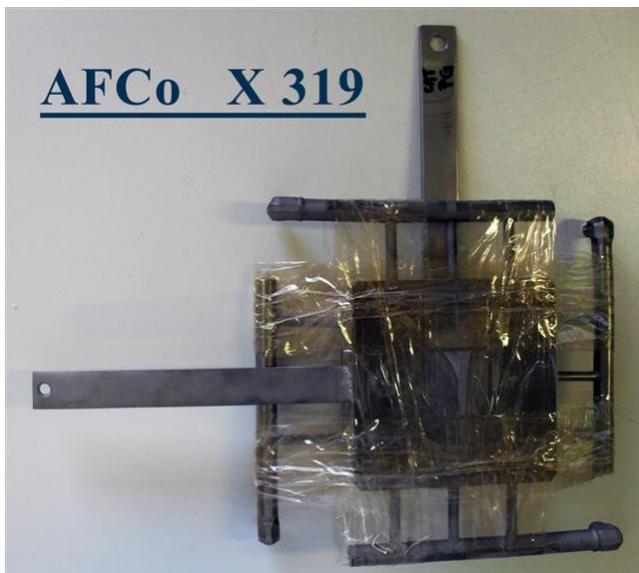


Figura 2. Cella mfc AFCo X 319 prima dell'installazione.



Figura 3. Postazione unipg per mfc.

E' stato verificato che anodo e catodo fossero galvanicamente isolati dal banco con una resistenza dell'ordine del MOhm, così come è stato verificato l'assenza di un corto tra anodo e catodo. Le termocoppie utilizzate, in particolare quelli 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.

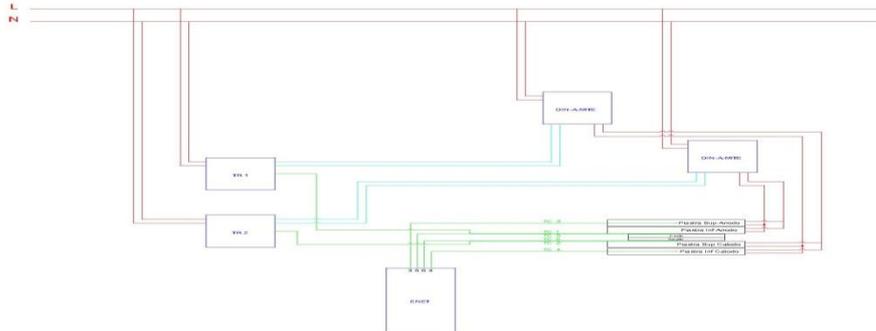


Figura 4. Circuito di termoregolazione e termocoppie di monitoraggio.

### 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. L'andamento della tensione è sostanzialmente quello atteso e si assesta, a fine start-up, a un valore compreso tra 1,110 e 1,116 V (oscillazione osservata nell'arco della giornata.)

### Polarizzazioni iniziali

A valle dello start-up sono stati osservati circa 3 giorni di mantenimento in OCV per stabilizzare la cella e arrivare alle condizioni operative che hanno visto l'esecuzione delle curve VI previste dall'allegato tecnico: Ref secco, Ref con acqua, ancora Ref umidificato (rispetto alla precedente sono stati prolungati gli scarichi fino all'esterno del laboratorio), NG2 e Ref B umidificato. Tra una polarizzazione e l'altra la cella è sempre stata sottoposta a un carico elettrico pari a 100 mA/cm<sup>2</sup>, come previsto. Infine l'introduzione di acqua nella composizione Ref ha portato a un OCV pari a 1,186 V, tendente a crescere.

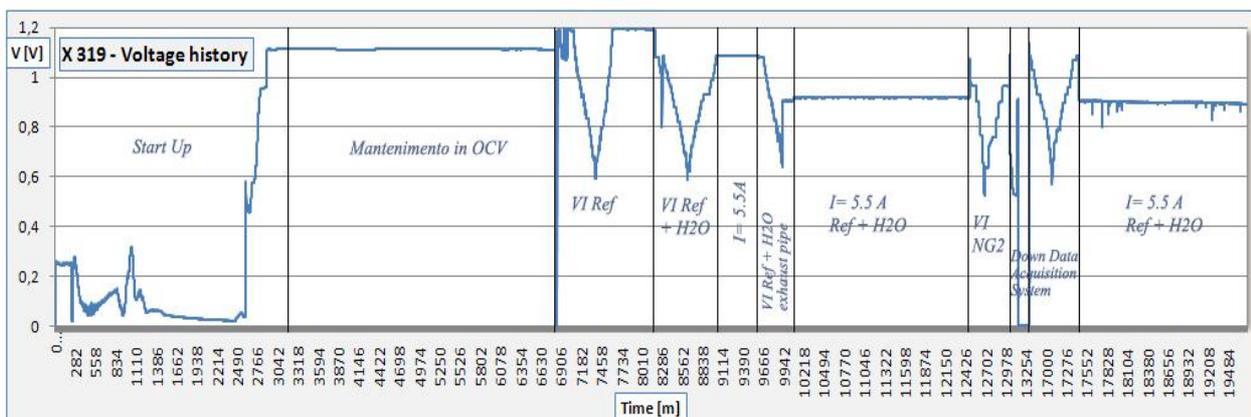


Figura 5. Primi due settimane (20.000 minuti) di esercizio: start-up e polarizzazioni preliminari.

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 con la configurazione lunga degli scarichi (fino all'esterno del laboratorio) è sensibilmente peggiore della precedente (in rosso) con scarichi aperti immediatamente di sotto la cella, segno che la contropressione introdotta ha un effetto negativo.

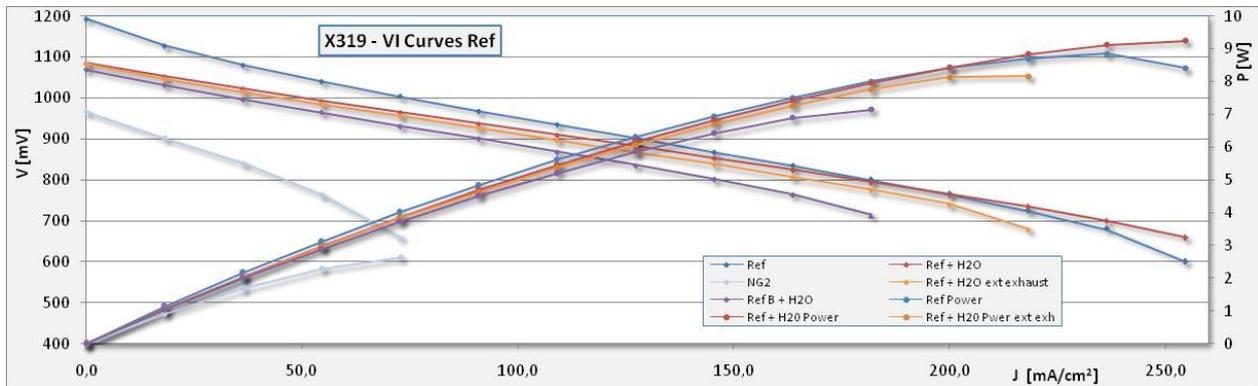


Figura 6. Curve VI e di potenza con Ref secco, Ref con acqua, Ref B, NG2.

La corrispondente misura dell'ASR delle curve, conferma quanto già visto, con valori oltre  $1,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  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 grafico con la stima dell'ASR per la cella X304, già al di sotto degli standard, prima e dopo l'inquinamento eseguito con 6 ppm di H<sub>2</sub>S. Le curve VI sono state eseguite con mix 'Ref B', 'CC1' e 'Biogas'.

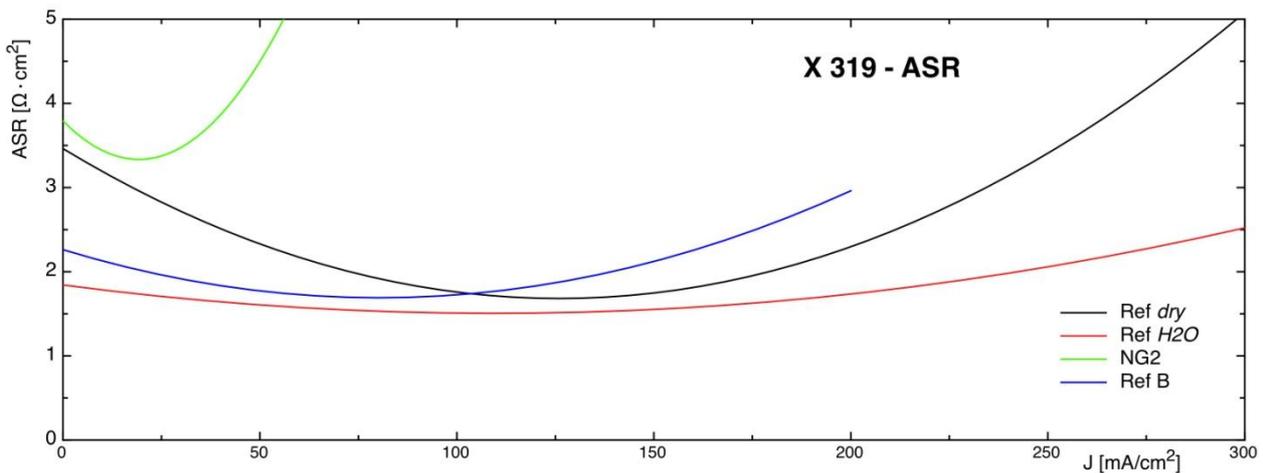


Figura 7. Stima dell'ASR per le curve precedenti.

|  | Ref dry  |            | Ref H2O  |            | NG2      |            | Ref B    |            |
|--|----------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|
| <b>OCV (mV)</b>  | 1194     |            | 1086     |            | 967      |            | 1070     |            |
| <b>V</b>   | <b>j</b> | <b>ASR</b> | <b>J</b> | <b>ASR</b> | <b>J</b> | <b>ASR</b> | <b>J</b> | <b>ASR</b> |
| 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 <sup>2</sup> ], ASR [Ω·cm <sup>2</sup> ] |          |            |          |            |          |            |          |            |

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

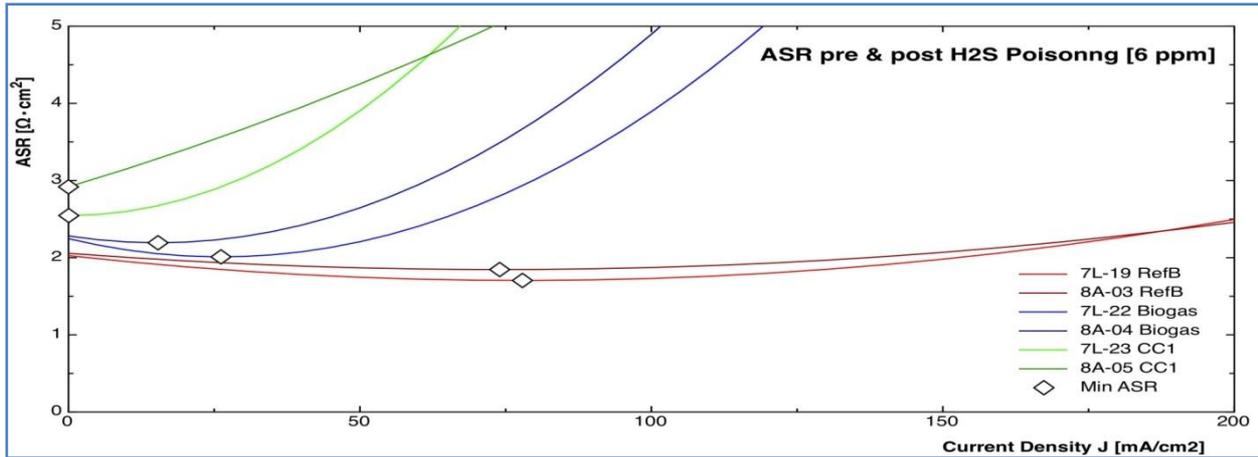


Figura 8. Stima ASR cella X304 pre e post inquinamento con 6 ppm di H<sub>2</sub>S per tre diversi mix (Ref B, CC1, Biogas).

Oltre alle basse prestazioni, la cella X319 ha manifestato problematiche che ne hanno pregiudicato l'utilizzo.

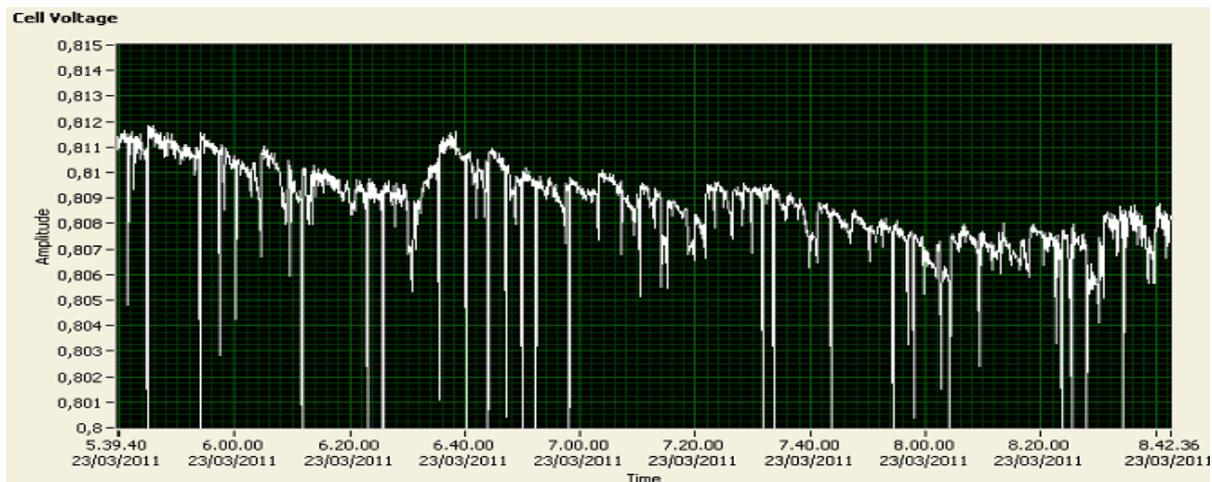


Figura 9. Andamento tipico della tensione della cella X319.

In *Figura 9* viene evidenziato l'andamento instabile della tensione registrato mantenendo un carico elettrico costante. In *Figura 10* viene invece mostrata una repentina caduta di tensione prolungata nel tempo.

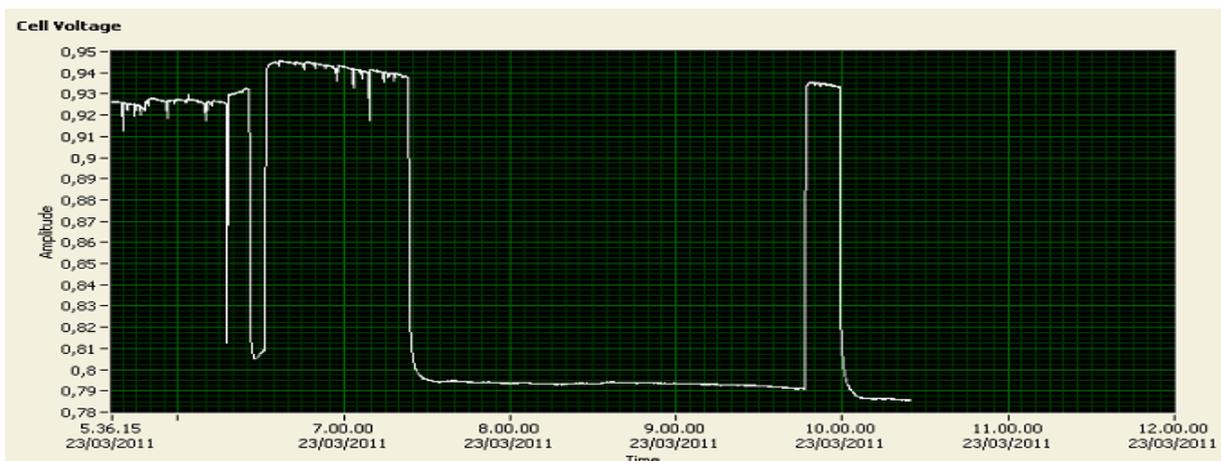


Figura 10. Caduta di tensione a corrente costante (2,5 A).

## 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 atteso sia all'anodo prossimo al 30%, la misura si è dimostrata piuttosto aleatoria e l'indicazione di un forte leakage nel comparto anodico discutibile. In particolare (test 4 di *Tabella 2*) l'utilizzo di un bubble-meter 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 difficoltà nel rilevare portate così ridotte. Va segnalata inoltre la possibilità che l'uso del bubble-meter introduca una contropressione sufficiente ad aumentare un'eventuale perdita, rendendo la misura incerta. In *Tabella 2* è riportata la sola componente secca del 'Ref' atteso (indicata tra parentesi) poiché la temperatura dei gas di scarico è sufficientemente bassa da assumere che gran parte dell'acqua condensi.

| 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 la 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'isolamento tra la cella e il test-bench, messo a terra, è stata nuovamente misurata evidenziando nuovamente l'assenza di cortocircuiti (centinaia 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.

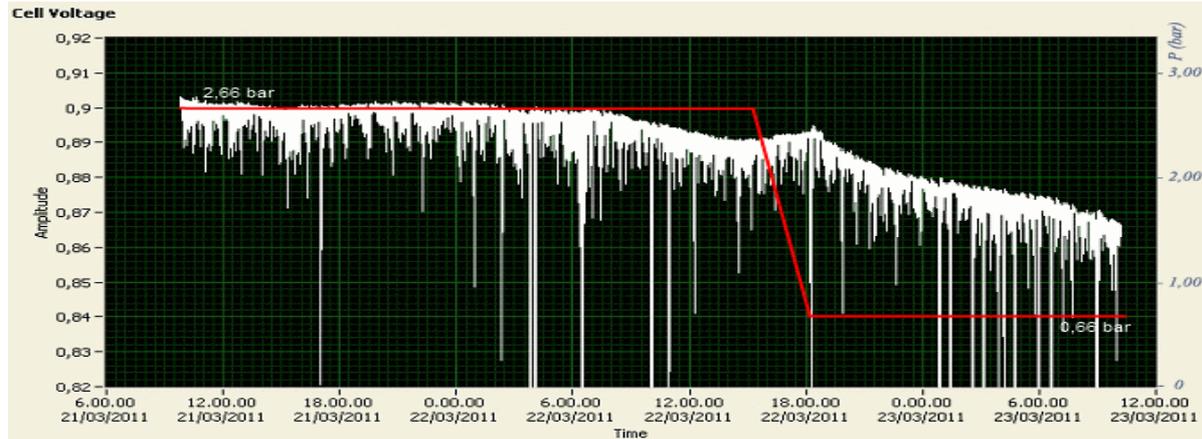


Figura 11. Andamento della tensione durante la riduzione del carico meccanico.

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 decadimento della capacità d'isolamento elettrico della polyamide-imide o permettere delle scariche tra le armature d'acciaio che contengono il dielettrico stesso, cosa che ha richiesto una misura della stessa temperatura in regime di lavoro ordinario (ossia con la cella a circa 650 °C). La misura, rilevata con un *Multilogger Thermometer CHY 502A1* con applicata una termocoppia di tipo "T", è stata fatta in due punti dei due dielettrici più a rischio (quelli applicati lungo il percorso degli esausti): sulla polyamide-imide e nel punto più prossimo alla cella. Risultati:

| 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 l'andamento della tensione della cella X319, 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 diverse volte durante l'esercizio della X319, rimuovendo e sostituendo sezioni di circuito che potevano essere interessate dal fenomeno (in

particolare l'attenzione è stata concentrata sul carico elettronico fino alla sua sostituzione completa con due diversi strumenti). Infine, vista la mancanza di evidenze, si è ricorso a un test sistematico che coinvolgesse tutto l'apparato strumentale e che non lasciasse spazio a dubbi.

Il test, condotto in OCV e a partire dalla configurazione standard della strumentazione, ha previsto l'estromissione uno dopo l'altro di tutti i componenti in modo da verificare se il loro apporto potesse in qualche modo incidere sull'andamento della tensione.

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

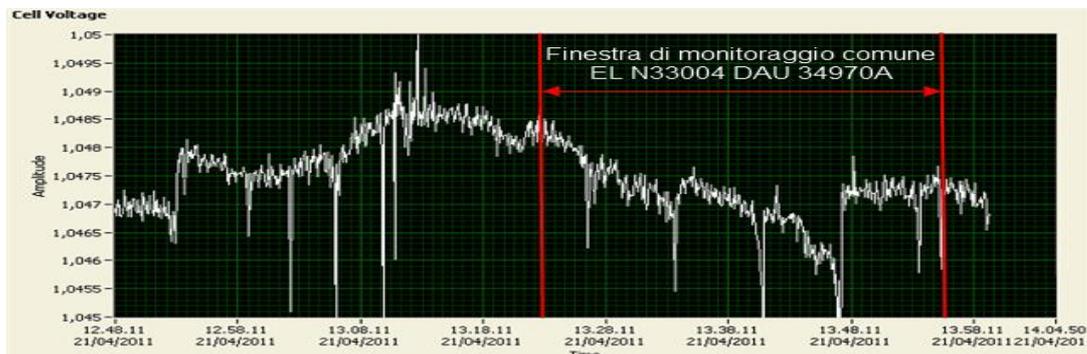


Figura 12. Screenshot acquisitore Agilent N3304A. In evidenza la finestra di monitoraggio comune con Figura 13 (OCV).

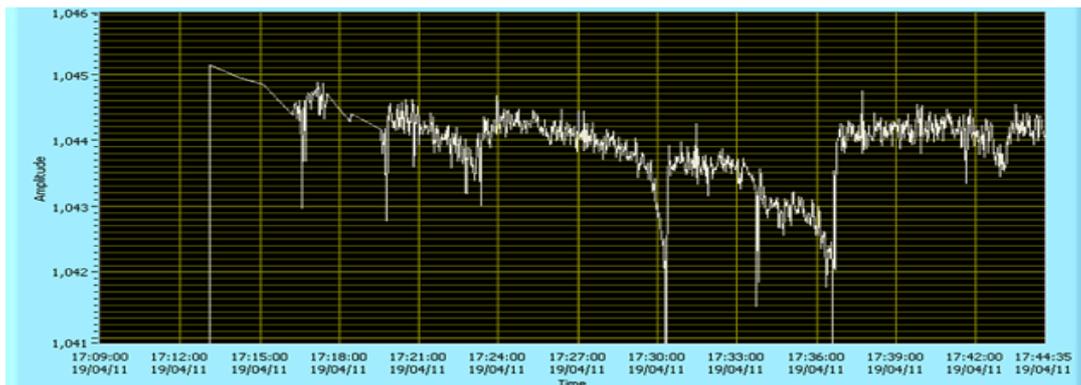


Figura 13. Screenshot acquisitore Agilent DAU 34970° (OCV).

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

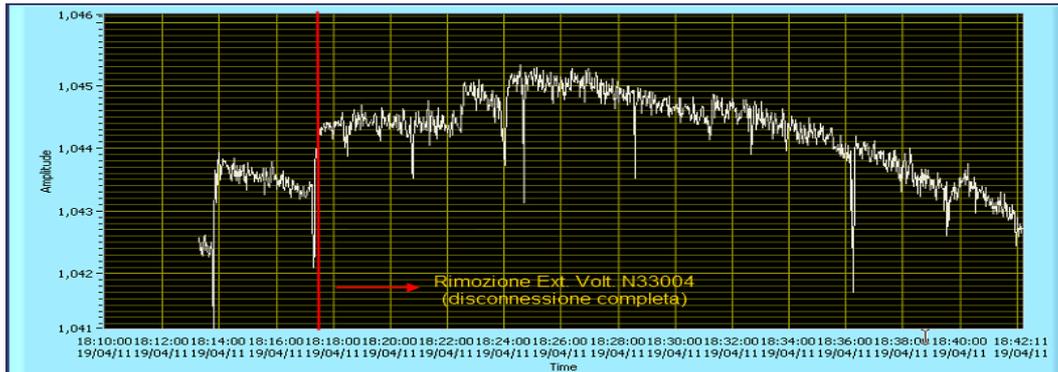


Figura 14. Test No. 5: disconnessione completa circuito standard (OCV).

#### *Shut-down e nuovi interventi di miglioramento dell'isolamento elettrico*

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' 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. E' stata ripetuta la stessa misura 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 valore per l'OCV pari a 915 mV, sempre con mix 'Ref' umidificato.

#### *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 per permettere l'inserimento 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.

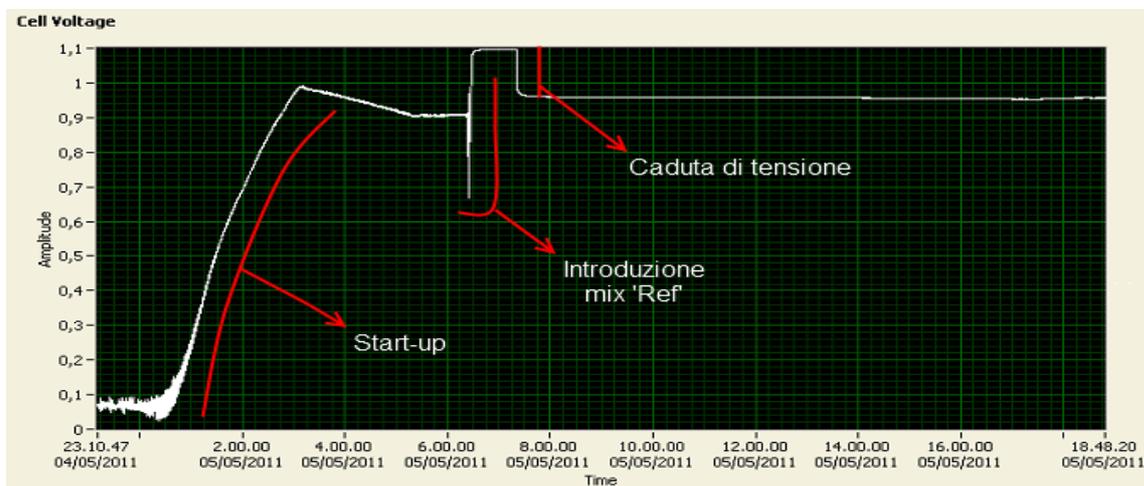
L'operazione ha richiesto la rimozione del carico meccanico e lo smontaggio della cella dalle postazione; è da considerare che tale azione ha arrecato danni irreversibili alla struttura dei componenti di cella.

Contestualmente sono state nuovamente sistemate le termocoppie inserite negli incavi esterni delle cassa anodica e catodica. Di seguito i risultati delle misure di resistenza compiute a freddo e a caldo (dopo il successivo start-up) con i nuovi strati di isolante (*Tabella 5*):

| Isolamento       | R freddo [MΩ] | R caldo [MΩ] |
|------------------|---------------|--------------|
| Anodo - Chassis  | 38            | $> 10^2$ KΩ  |
| Catodo - Chassis | 38            | $> 10^2$ KΩ  |

**Tabella 5.** Misure d'isolamento tra test-bench, anodo e catodo dopo l'inserimento di un ulteriore strato di mica.

Nonostante il buon valore misurato a freddo, una volta raggiunta la temperatura di esercizio, le resistenze tornano a valori già visti nei test precedenti, in particolare quella tra test-bench e catodo. La cosa, se correlata con le cadute di tensione già misurate, dovrebbe portare rapidamente a una nuova caduta, sebbene le caratteristiche di cella, ormai irrimediabilmente compromesse, non possono dare indicazioni utili a riguardo. Il successivo start up conferma l'atteso inasprimento delle problematiche in corso (*Figura 15*):



**Figura 15.** Caduta di tensione in OCV riscontrata dopo lo start-up successivo all'inserimento di mica tra cella e piastre.

Nel tentativo di rimuovere le termocoppie a contatto con la cella si è creata la possibilità di effettuare un'analisi visiva. L'osservazione ha dato evidenza di una combustione esterna lungo un profilo della cella stessa (ingresso anodico). Inoltre, durante la notte successiva lo start-up, si è instaurato un regime della tensione a grandi linee periodico con continue cadute dal valore massimo (*Figura 16*). Corrispondentemente è stato verificato un regime *contemporaneo e del tutto analogo* della fiamma presente lungo un bordo della cella: massimo e minimo della fiamma corrispondono, rispettivamente, al minimo e massimo della tensione; il riattivarsi della fiamma avviene in corrispondenza di una nuova caduta di tensione e viceversa, una caduta di potenziale stabile corrisponde a un regime della fiamma stabile.

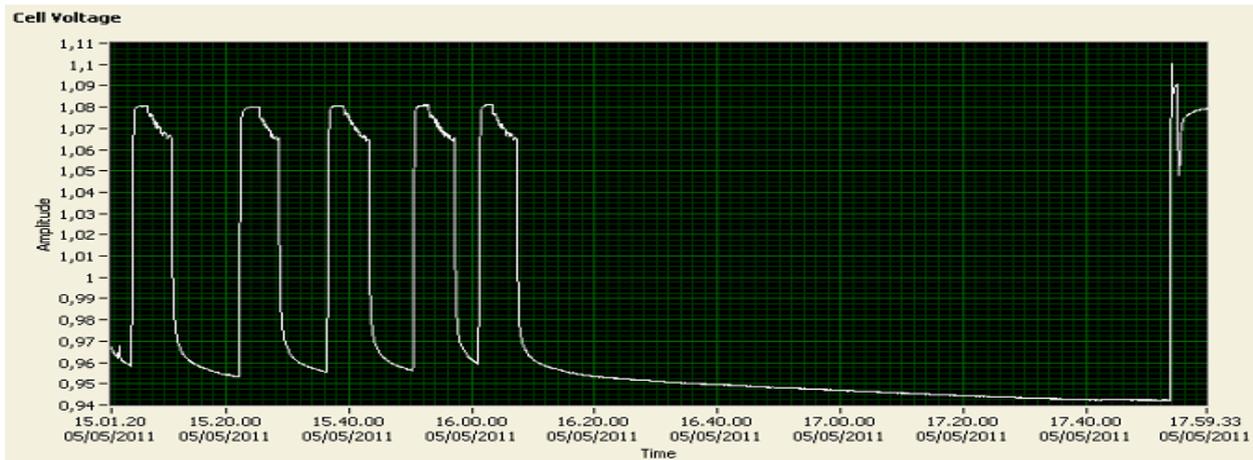


Figura 16. Comportamento quasi-periodico della tensione con continue cadute dal valore di riferimento in OCV.

L'andamento della tensione si riflette sulle temperature delle piastre scaldanti (Figura 17): il calore sviluppato dalla combustione permette un carico di lavoro minore delle piastre (le termocoppie di controllo dei termoregolatori sono installate sulla cella) che tendono quindi a raffreddarsi durante la combustione.

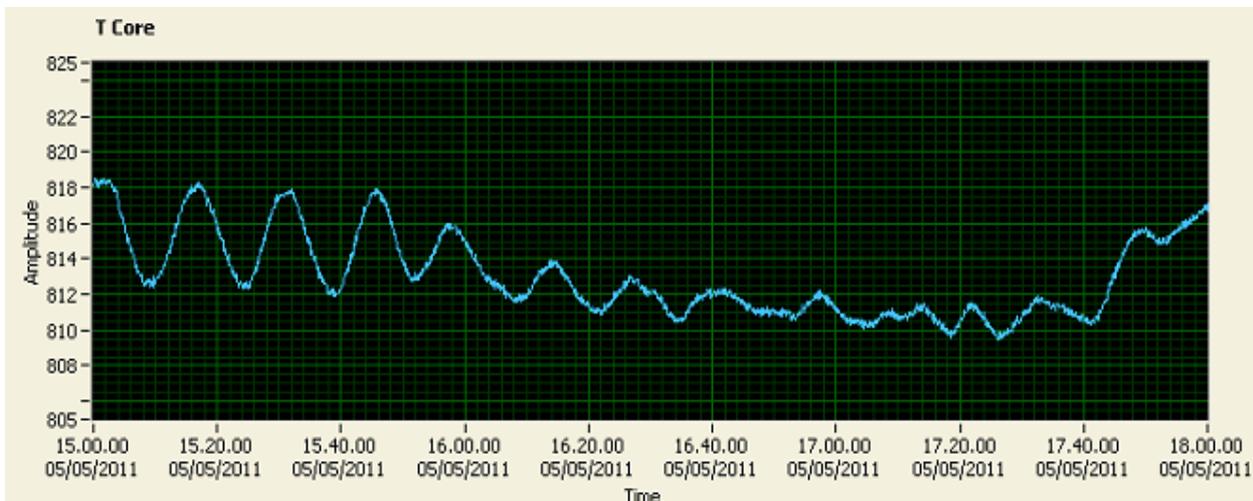


Figura 17. Andamento della temperatura della piastra scaldante catodica.

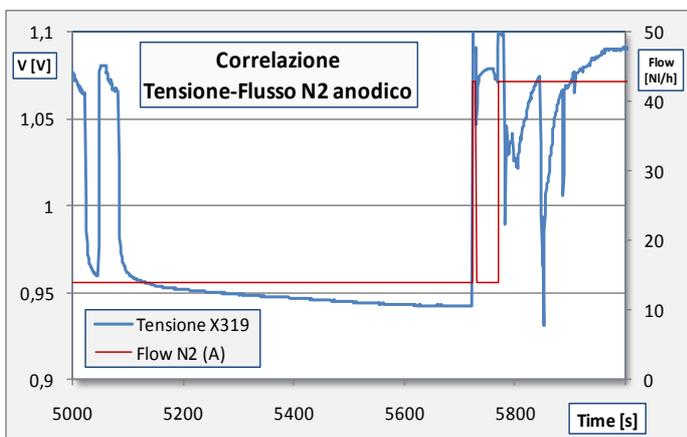


Figura 18. Variazione portata N2 all'ingresso anodico.

Il rimbalzo della tensione (e corrispondente rialzo della temperatura di piastra) è dovuto all'immissione, per un breve periodo, di una grande quantità (39 NI/h) di azoto all'anodo, richiesta per verificare leakage anodico.

In Tabella 6 sono riportate le misure della portata dell'out anodico: si nota uno scarto di oltre il 33% da quello introdotto e una grande variabilità dello stesso flusso misurato (tre volte quella riscontrata sulla misura analogica del catodo di Tabella 2), che suggerisce una perdita non stazionaria.

| Anodo | Portata introdotta (l/h) | Portata misurata (l/h) | Dev. Standard | Perdita flusso |
|-------|--------------------------|------------------------|---------------|----------------|
|       | 50                       | 33,2                   | 6,25 %        | 33,6 %         |

Tabella 6. Anodo: portata dell'out e confronto con l'ingresso.

Va notato che la misura della tensione, al di là di sue cadute dovute al leakage, è andata migliorando di precisione e stabilità, con oscillazioni inferiori al mV, segno che gli interventi hanno portato migliorie effettive.

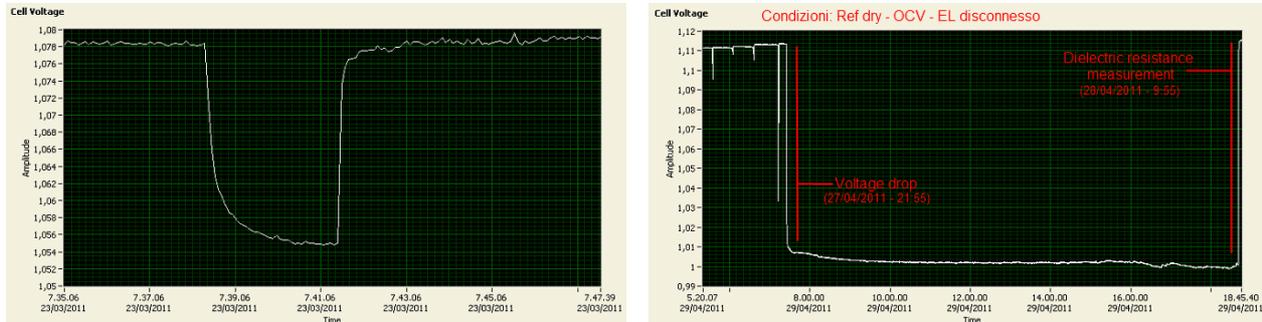


Figura 19. Caduta di tensione in OCV il 29/03 (sx) e il 27/04 (dx).

## Conclusioni - X319

La cella X319 è stata esercita per oltre 1500 ore, dallo start-up del 9 marzo alla conclusione dell'ultimo shut-down del 13 Maggio. Nella *Figura 20* è visibile lo storico della tensione nella parte più interessante dei test condotti, ovvero fino alla conclusione del primo shut-down: dopo gli start-up successivi il monitoraggio della tensione diviene sporadico perché funzionale ai test già visti e attuato quindi con strumenti diversi.

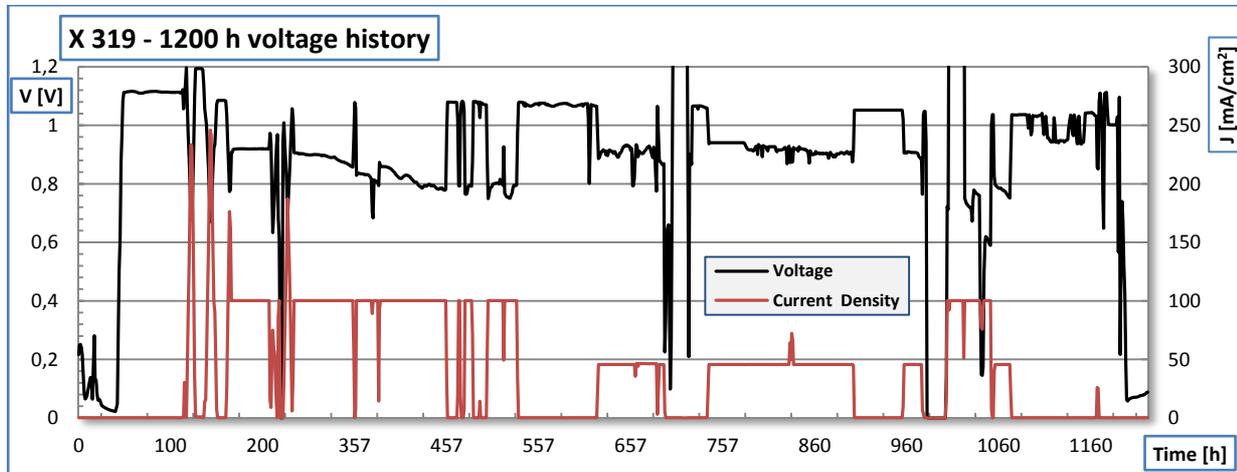


Figura 20. Storico dell'esercizio di 1200 ore della cella X 319 presso l'FCLab di UNIPG.

I dati a disposizione hanno evidenziato l'assenza di cross-over e la presenza di un moderato leakage nel comparto anodico; non disponendo di misure gascromatografiche i dati acquisiti però sono da considerarsi di tipo qualitativo e non quantitativo.

Le prestazioni ottenute e il marcato decadimento registrato sono però difficilmente correlabili ai fenomeni di trafilamento individuati.

Viste le caratteristiche del segnale misurato si è localizzata l'origine della problematica in possibili interferenze di tipo elettrico che sono state analizzate sulla cella esaminando:

- interazione del carico elettronico;
- dispersioni sul piping attraverso i dielettrici;
- isolamento delle piastre dalle casse.

L'analisi ha evidenziato che queste problematiche non hanno influenzato il comportamento di cella e quindi non possono essere la causa delle prestazioni registrate.

Va considerato che l'ultimo shut-down (effettuato per la verifica dell'isolamento delle piastre dalle casse), in cui è stato tolto a freddo il carico meccanico applicato e si è sollevata la cella dalla postazione, ha fortemente inciso nelle prestazioni, rendendo impossibile il proseguimento del test.

Si tratta ora di capire quali siano state le cause (assemblaggio, sollecitazioni meccaniche, termiche o di condotta dell'esercizio) che possano aver portato all'instaurarsi di simili perdite di prestazioni.

## *Esercizio X322*

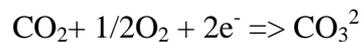
---

AFCo, insieme alla fornitura di una nuova cella mcfc, ha richiesto la rescissione del rapporto che la legava con il DIIN a seguito di politiche aziendali che non prevedono più lo sviluppo della tecnologia dei carbonati fusi. La cella fornita, la X322, caratterizzata da un anodo rivestito in ceria, è perciò l'ultima ad essere assemblata per Unipg. Immediata conseguenza è la necessità di rimodulare la campagna prove sulla nuova cella, in modo da ottimizzare il suo rendimento e poterla sfruttare al meglio, e inoltre l'impossibilità manifestatasi di proseguire una qualsiasi campagna volta a testare nuovi componenti, tra i quali gli anodi rivestiti, appunto.

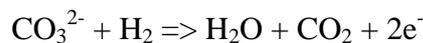
ENEA ha quindi concordato e accettato la nuova campagna proposta dall'FCLab che prevede, prima di riprendere i test di avvelenamento con miscele anodiche ad alto utilizzo che compromettono irreparabilmente la cella, una prima serie di test dedicati alla *carbon capture and storage* (CCS), sfruttando proprio la caratteristica fondamentale delle celle a carbonati di separare la CO<sub>2</sub> catodica, e una seconda serie di test in regime di avvelenamento da H<sub>2</sub>S per brevi periodi temporali e con le miscele di tipo "Ref B" utilizzate dai laboratori di Perugia e Casaccia.

### *Separazione della CO<sub>2</sub>*

Le celle a carbonati fusi sono, di fatto, un separatore naturale di anidride carbonica, potendo sfruttare la reazione chimica al lato catodico:



che permette di selezionare l'anidride carbonica e separarla dalla miscela catodica, per poi ritrovarla nel comparto anodico a seguito della reazione:



Punto focale della ricerca è quindi caratterizzare il comportamento della mcfc a seconda della miscela catodica introdotta e in particolare la sua dipendenza dai parametri (non indipendenti):

- $X_{\text{CO}_2}$ : concentrazione di anidride carbonica nella miscela catodica
- $U_{\text{CO}_2}$ : utilizzo di anidride carbonica catodica
- $P_{\text{O}_2}/P_{\text{CO}_2}$ : rapporto delle pressioni parziali di ossigeno e anidride carbonica
- $X_{\text{O}_2}$ : concentrazione di ossigeno nella miscela catodica
- $U_{\text{O}_2}$ : utilizzo dell'ossidante
- $Q_{\text{cat}}$ : portata totale catodica

L'idea alla base della prove consiste quindi nel variare opportunamente i parametri citati, a partire da un riferimento, in modo da isolare la dipendenza della cella da ciascun parametro separatamente. Come punto di riferimento è stata scartata la composizione catodica che caratterizza i vari 'Ref', sia perché priva d'interesse reale sia perché variazioni dei parametri

presi in considerazione non sono compatibili con il sistema di distribuzione gas in uso presso il laboratorio FCLab di Unipg. La scelta è caduta invece su una miscela catodica (la parte anodica continuerà a essere 'Ref B'), denominata Cathodic Ref Unipg, 'CRU', così definita dai parametri precedenti:

$$X_{CO_2} = [8\%]; P_{O_2}/P_{CO_2} = [0,73]; X_{O_2} = [5,84\%]; Q_{cat} = [60,14 \text{ NI/h}];$$

$$\text{con } U_{CO_2} = [47,8\%] \text{ e } U_{O_2} = [32,7\%] \text{ a } J = 100 \text{ mA/cm}^2$$

equivalenti alle portate:

| <b>CRU = Ref UNIPG<sub>XCO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, PO<sub>2</sub>/PCO<sub>2</sub></sub> (8%, 60, 0,73)*</b> |                |            |                |            |
|---|----------------|------------|----------------|------------|
|   | Anodo          |            | Catodo         |            |
| Gas   | Portata (nl/h) | % su secco | Portata (nl/h) | % su secco |
| H <sub>2</sub>  | 7              | 33,3       | 0              | 0,00       |
| CO <sub>2</sub>   | 1              | 4,80       | 4,81           | 9,78       |
| N <sub>2</sub>  | 13             | 61,90      | 27,65          | 56,21      |
| Air   | 0              | 0,00       | 16,73          | 34,01      |
| <b>totale secco</b>   | 21             | 100        | 49,19          | 100,00     |
| H <sub>2</sub> O  | 7,05           |            | 0              |            |

L'interesse dell'utilizzo di una tale miscela è dovuta al riscontro di simili composizioni negli esausti di alcuni impianti di cogenerazione, installati in Umbria e monitorati dal DIIN, e al valore del parametro  $P_{O_2}/P_{CO_2}$ , che per tali impianti cade in una zona critica del suo range. La scelta dell'utilizzo della CO<sub>2</sub> a 100 mA/cm<sup>2</sup> è invece dovuta alla necessità di mantenere vivo la possibilità di un confronto con test analoghi portati avanti da AFCo.

Il test si articola in quattro serie di misure di curve caratteristiche VJ, in ciascuna delle quali si variano solo alcuni dei parametri presi in esame (i parametri sono interdipendenti e non è quindi possibile variarne un solo alla volta) lasciando gli altri costanti. Il confronto nella singola serie e nel test complessivo definirà il comportamento della cella.

| No. Test | Main parameters                 |                            |   | Dependent parameters           |
|----------|---------------------------------|----------------------------|---|--------------------------------|
|          | X <sub>CO<sub>2</sub></sub> (%) | Cathodic Flow [NI/H]       | P <sub>O<sub>2</sub></sub> /P <sub>CO<sub>2</sub></sub> | X <sub>O<sub>2</sub></sub> (%) |
| 1        | 6, 8, 10, 12                    | 60,14                      | 0,73  | 4.38, 5.84, 7.30, 8.76         |
| 2        | 6, 8, 10, 12                    | 40.09, 48.11, 60.14, 80.19 | 0,73  | 4.38, 5.84, 7.30, 8.76         |
| 3        | 8                               | 60,14                      | 0.46, 0.73, 1, 1.5, 2, 2.4                              | 3.68, 5.84, 8, 12, 16, 19.20   |
| 4a       | 6                               | 60.14, 80.19               | 0,73  | 4,38                           |
| 4b       | 10                              | 48.11, 60.14               | 0,73  | 7,3                            |
| 4c       | 12                              | 40.09, 60.14               | 0,73  | 8,76                           |

L'intera campagna è focalizzata sullo studio dei due principali parametri: la concentrazione di anidride carbonica X<sub>CO<sub>2</sub></sub>, con range compreso tra 6% e 12%, e il rapporto delle pressioni parziali di ossigeno e anidride carbonica P<sub>O<sub>2</sub></sub>/P<sub>CO<sub>2</sub></sub>, compreso tra 0,46 e 2,4. Tutti gli altri parametri (portata, utilizzo di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> e concentrazione dell'ossigeno) vengono variati solo per permettere la comprensione dei primi due. I limiti inferiori dei range sono definiti da un semplice criterio di sicurezza applicato alla cella, mentre quelli superiori sono dovuti a limitazione tecniche nell'apparato di fornitura del gas. La variazione di tutti i parametri presi in esame comportata un proliferare di nuove composizione catodiche definite dalle loro combinazioni, nelle due tabelle seguenti:

| Name Mix*           | Ref UNIPG <sub>FCO2,Q</sub> (6%, 60) |            | Ref UNIPG <sub>FCO2,Q</sub> (10%, 60) |            | Ref UNIPG <sub>FCO2,Q</sub> (12%, 60) |            | Ref UNIPG <sub>FCO2,Q</sub> (6%, 80) |            | Ref UNIPG <sub>FCO2,Q</sub> (10%, 48) |            | Ref UNIPG <sub>FCO2,Q</sub> (12%, 40) |            |
|---------------------|--------------------------------------|------------|---------------------------------------|------------|---------------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|---------------------------------------|------------|---------------------------------------|------------|
|                     | Portata (nl/h)                       | % su secco | Portata (nl/h)                        | % su secco | Portata (nl/h)                        | % su secco | Portata (nl/h)                       | % su secco | Portata (nl/h)                        | % su secco | Portata (nl/h)                        | % su secco |
| CO2                 | 3,61                                 | 6,00       | 6,01                                  | 9,99       | 7,22                                  | 12,00      | 4,81                                 | 6,00       | 4,81                                  | 10,00      | 4,81                                  | 12,00      |
| N2                  | 43,99                                | 73,15      | 33,22                                 | 55,24      | 27,84                                 | 46,28      | 58,65                                | 73,14      | 26,58                                 | 55,24      | 18,56                                 | 46,28      |
| Air                 | 12,54                                | 20,85      | 20,91                                 | 34,77      | 25,09                                 | 41,71      | 16,73                                | 20,86      | 16,73                                 | 34,77      | 16,73                                 | 41,72      |
| <b>totale secco</b> | 60,14                                | 100,00     | 60,14                                 | 100,00     | 60,15                                 | 100,00     | 80,19                                | 100,00     | 48,12                                 | 100,00     | 40,1                                  | 100,00     |

| Name Mix*           | Ref UNIPG <sub>PO2/PCO2</sub> (0,46) |            | Ref UNIPG <sub>PO2/PCO2</sub> (1) |            | Ref UNIPG <sub>PO2/PCO2</sub> (1,5) |            | Ref UNIPG <sub>PO2/PCO2</sub> (2) |            | Ref UNIPG <sub>PO2/PCO2</sub> (2,4) |            |
|---------------------|--------------------------------------|------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------------|------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------------|------------|
|                     | Portata (nl/h)                       | % su secco | Portata (nl/h)                    | % su secco | Portata (nl/h)                      | % su secco | Portata (nl/h)                    | % su secco | Portata (nl/h)                      | % su secco |
| CO2                 | 4,81                                 | 8,00       | 4,81                              | 8,00       | 4,81                                | 8,00       | <b>4,81</b>                       | 8,00       | 4,81                                | 8,00       |
| N2                  | 44,79                                | 74,48      | 32,42                             | 53,91      | 20,96                               | 34,85      | <b>9,51</b>                       | 15,81      | 0,34                                | 0,57       |
| Air                 | 10,54                                | 17,53      | 22,91                             | 38,09      | 34,37                               | 57,15      | <b>45,82</b>                      | 76,19      | 54,99                               | 91,44      |
| <b>totale secco</b> | 60,14                                | 100,00     | 60,14                             | 100,00     | 60,14                               | 100,00     | 60,14                             | 100,00     | 60,14                               | 100,00     |

Il test è perciò così articolato:

- Serie 1: misura delle curve VJ caratterizzate da stessa portata e rapporto delle pressioni parziali, differenti concentrazioni e utilizzi (biossido di carbonio e ossigeno).
- Serie 2: rapporti delle pressioni parziali e utilizzi (a 100 mA/cm<sup>2</sup>) costanti, concentrazioni e portata variabili.
- Serie 3: portata e concentrazione di CO<sub>2</sub> costante, P<sub>O<sub>2</sub></sub>/P<sub>CO<sub>2</sub></sub> e X<sub>O<sub>2</sub></sub> variabili.
- Serie 4: P<sub>O<sub>2</sub></sub>/P<sub>CO<sub>2</sub></sub>, X<sub>O<sub>2</sub></sub> costanti e Q<sub>cat</sub> variabile per differenti valori di X<sub>CO<sub>2</sub></sub> e X<sub>O<sub>2</sub></sub>.

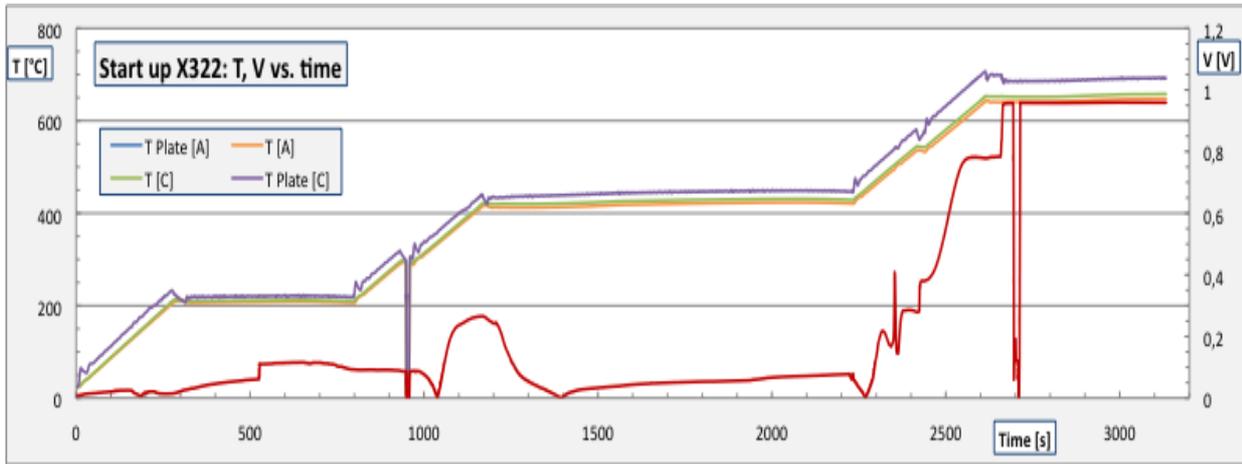
Lo sviluppo del test cerca di essere il più possibile sistematico, chiaro e adeguato alle particolari condizioni di lavoro della cella. Inoltre si basa interamente su curve VJ, cosa che permette di evitare i tempi di stabilizzazione necessari al cambio di composizione necessario, ad esempio, durante un test a utilizzo costante.

### *Avvelenamento con H<sub>2</sub>S*

Prima di procedere con la campagna prove inizialmente prevista, ENEA ha consigliato di fare un test d'inquinamento più blando, secondo sue procedure interne, in modo da non stressare troppo la cella con le composizioni ad alto utilizzo e avere comunque delle indicazioni sul comportamento della cella con anodo rivestito in ceria. Il test si sviluppa con l'alternarsi di cicli di 24 ore di inquinamento e rigenerazione, entrambi condotti con miscela di riferimento 'Ref B' e con carico elettrico applicato pari a 100 mA/cm<sup>2</sup>. I cicli di inquinamento sono caratterizzati da quantità crescenti di inquinante, pari a 2, 6, 12 e 24 ppm. Al termine di ciascuna fase di 24 ore verrà eseguita la curva VJ per verificare il decadimento/recupero di prestazioni.

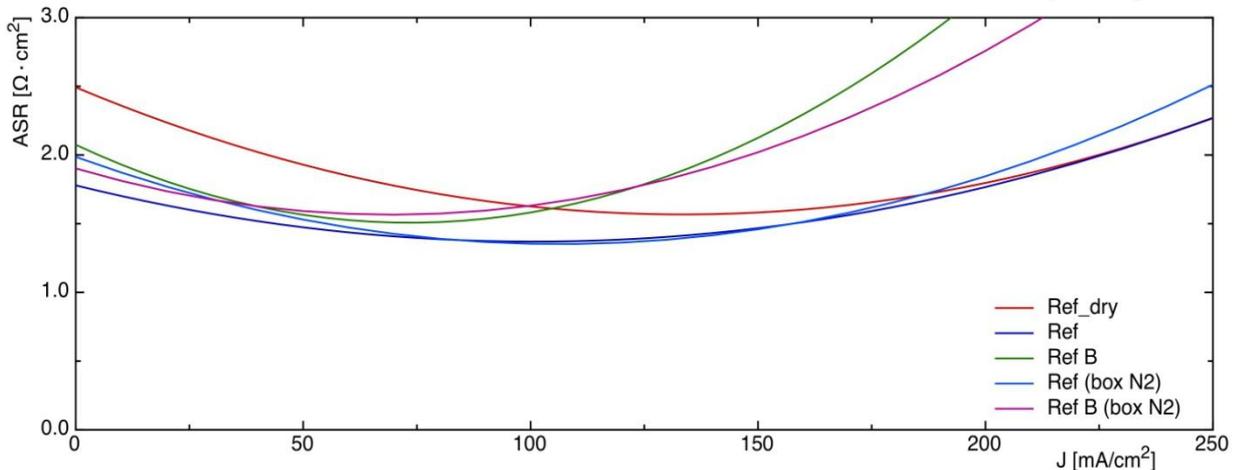
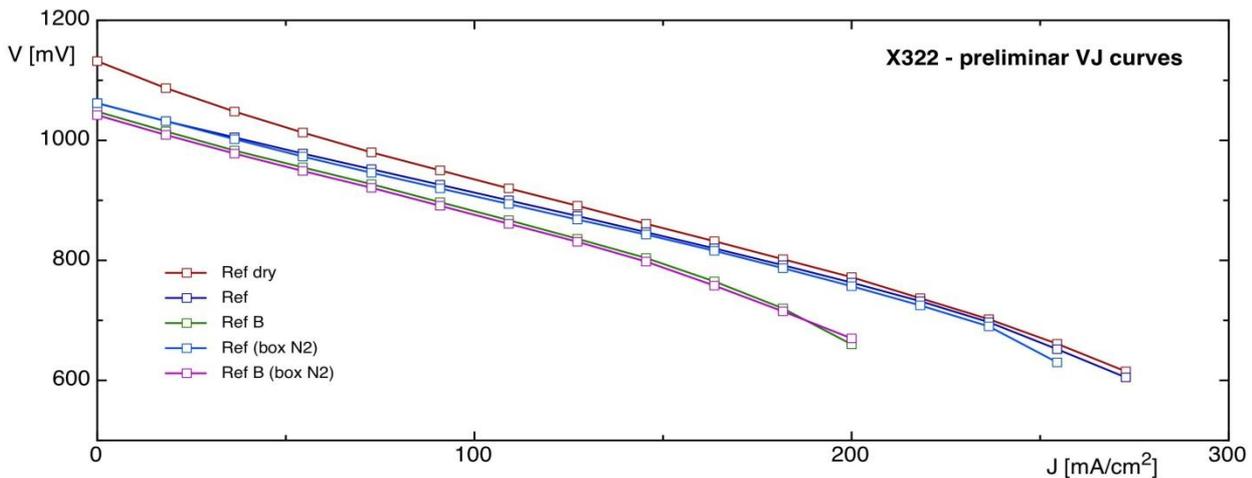
### *Start-up*

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. Al termine della procedura si è reso necessario un periodo di stand-by dovuto alla rottura e sostituzione del carico elettronico, con perdita della taratura e offset non gestibile.



### Operazioni preliminari

A valle dello start-up sono state eseguite le curve preliminari definite con ENEA: curva VJ con 'Ref' secco, 'Ref umido' e 'Ref B umido'. Una volta inertizzato con N<sub>2</sub> il box di contenimento della cella, sono state ripetute le ultime due curve. Di seguito le curve VJ e le corrispondenti ASR e la tabella per le ASR a 800 mV, 700 mV e ASR minima:



| Fit      | $J_{800\text{ mV}}$<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | $ASR_{800\text{ mV}}$<br>[Ω·cm <sup>2</sup> ] | $J_{700\text{ mV}}$<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | $ASR_{700\text{ mV}}$<br>[Ω·cm <sup>2</sup> ] | $J_{\text{min ASR}}$<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | $ASR_{\text{min}}$<br>[Ω·cm <sup>2</sup> ] |
|----------|--|---|--|---|---|--|
| Ref_dry  | 183,6  | 1,7   | 236,7  | 2,12  | 133,5   | 1,57                                       |
| Ref      | 177,9  | 1,61  | 232,7  | 2,07  | 100,8   | 1,37                                       |
| Ref B    | 147  | 2,08  | 187,7  | 2,88  | 73,4  | 1,51                                       |
| Ref_N2   | 174,9  | 1,62  | 228,2  | 2,19  | 106,3   | 1,35                                       |
| Ref B_N2 | 143,5  | 1,95  | 188,4  | 2,56  | 69,4  | 1,57                                       |

Successivamente alle curve VJ, sono state fatte delle misure di portata che non hanno rilevato alcun cross-over e un leakage di moderata entità. Piuttosto è stato evidenziato una sorta di leakage selettivo: la misura della portata anodica è stata eseguita più volte, prelevata in più punti (a monte e a valle della cella) e con composizioni con concentrazioni variabili di idrogeno, azoto e biossido di carbonio, rilevando una marcata perdita del solo idrogeno (vedi tabella successiva).

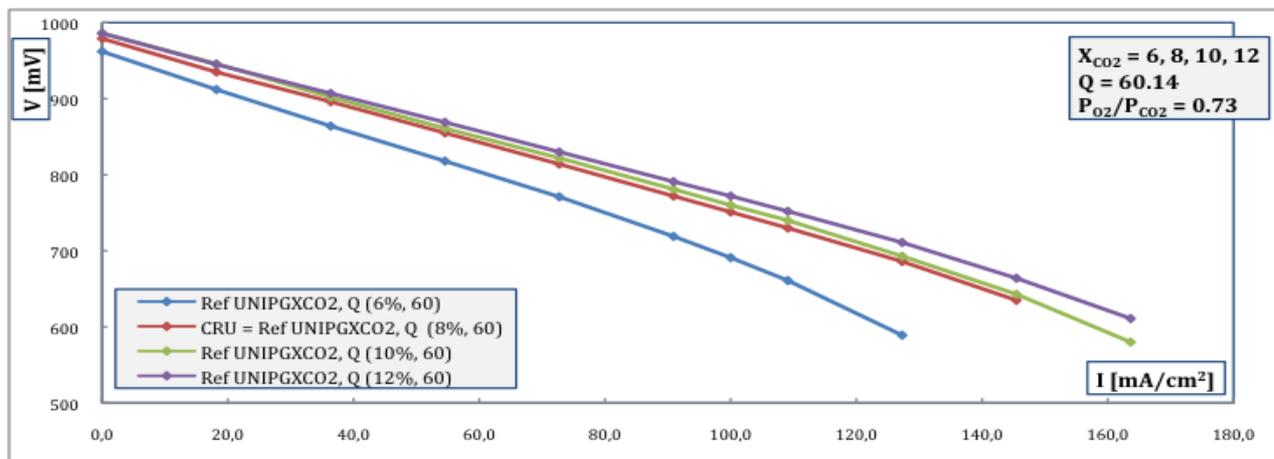
| Miscela        | N2 20 | N2 10 | N2 7  | H2 10 | H2 7  | CO2 10 | CO2 7 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| Manifold [l/h] | 25,09 | 11,90 | 8,17  | 11,84 | 8,38  | 12,57  | 8,89  |
| Out [l/h]      | 18,14 | 8,69  | 6,07  | 3,51  | 2,42  | 9,59   | 7,07  |
| Δ [l/h]        | 6,95  | 3,21  | 2,10  | 8,33  | 5,96  | 2,98   | 1,82  |
| Perdita [%]    | 27,7% | 27,0% | 25,7% | 70,3% | 71,1% | 23,7%  | 20,4% |

Nessun problema invece nel lato catodico. La perdita di idrogeno può essere coerente con le performance non eccelse dimostrate dalla cella durante le polarizzazioni iniziali. Se l'origine del problema non è degenerativa, dovrebbe permettere l'esecuzione dei test programmati.

### Separazione della CO<sub>2</sub>: prova

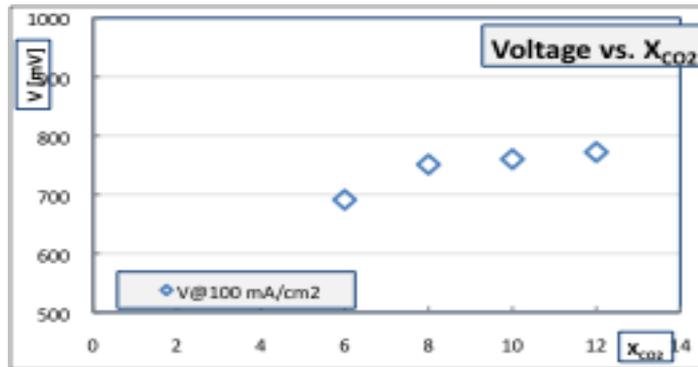
#### Serie 1

Di seguito il grafico con le polarizzazioni ottenute variando le sole concentrazioni di anidride carbonica e ossigeno e i loro utilizzi.



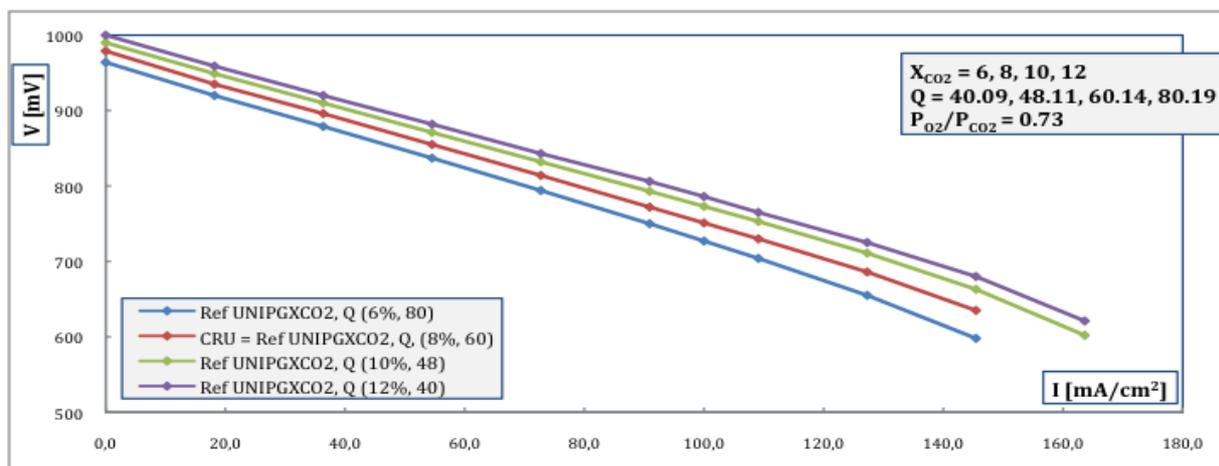
La tensione di cella sembra solo debolmente affetta dalla dipendenza delle concentrazioni di ossigeno e anidride carbonica e dal loro utilizzo finché la concentrazione  $X_{CO_2} \geq 8\%$ : al di sotto di questo valore la dipendenza diventa forte, in particolare per alti utilizzi.

Il grafico successivo evidenzia l'andamento della tensione a 100 mA/cm<sup>2</sup> per le diverse concentrazioni: al crescere della X<sub>CO2</sub> la dipendenza si va attenuando, fino a diventare asintotica.

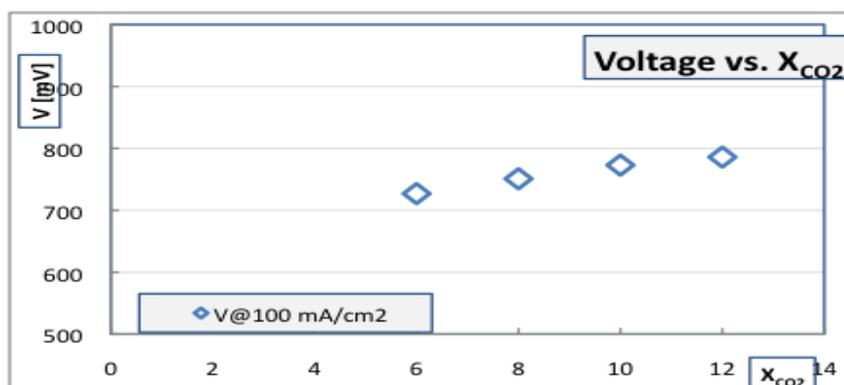


*Serie 2*

Di seguito il grafico con le polarizzazioni ottenute variando le sole concentrazioni di anidride carbonica e ossigeno, NON i loro utilizzi, costanti a 100 mA/cm<sup>2</sup>. Il rapporto delle pressioni parziali rimane ancora costante:

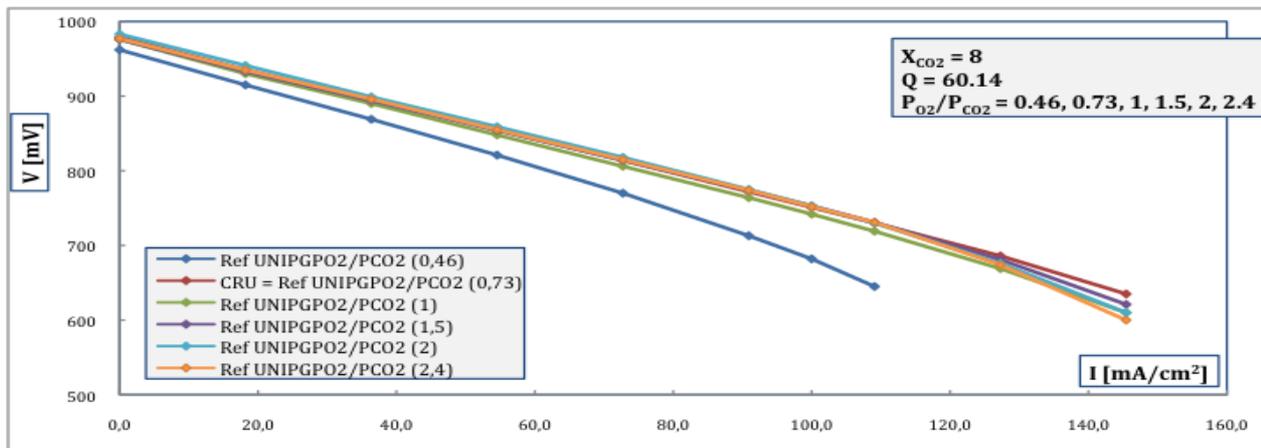


Forte dipendenza dalle concentrazioni di ossigeno e anidride carbonica, che s'indebolisce al crescere della stessa concentrazione X<sub>CO2</sub>, comportamento ancor più evidente sul grafico successivo.

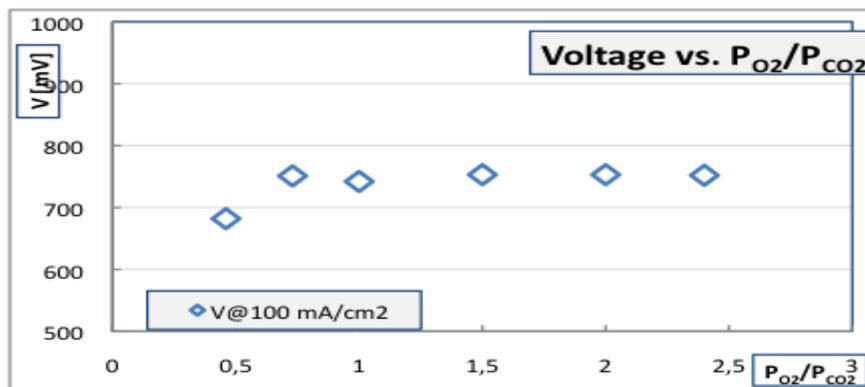


### Serie 3

Sul test successivo è il solo rapporto delle pressioni parziali a variare, insieme agli utilizzi, mentre gli altri parametri sono costanti. La variazione degli utilizzi e di  $P_{O_2}/P_{CO_2}$  non sembra incidere in modo significativo sulle curve VJ, di fatto identiche, fin quando il rapporto delle pressioni parziali non scende al di sotto di un valore critico, compreso tra 0.46 e 0.73, dove allora la dipendenza diventa stretta.

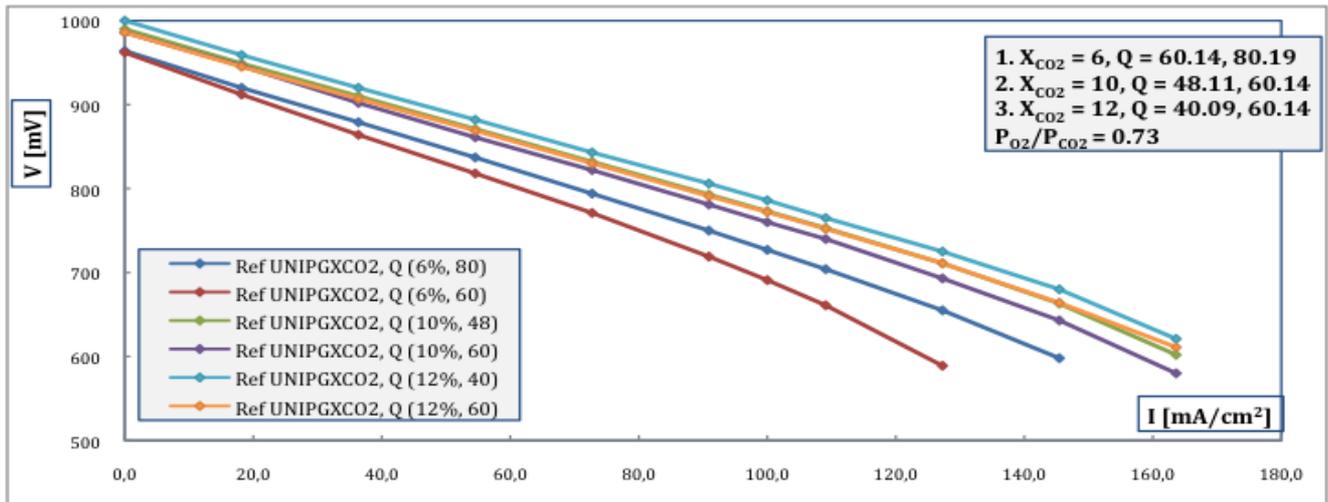


Anche in questo caso il comportamento è evidenziato per i punti tali che  $J = 100 \text{ mA/cm}^2$ , al variare questa volta del rapporto delle pressioni parziali: eccetto il primo valore, per gli altri si può assumere che giacciono su una retta circa parallela all'asse x.

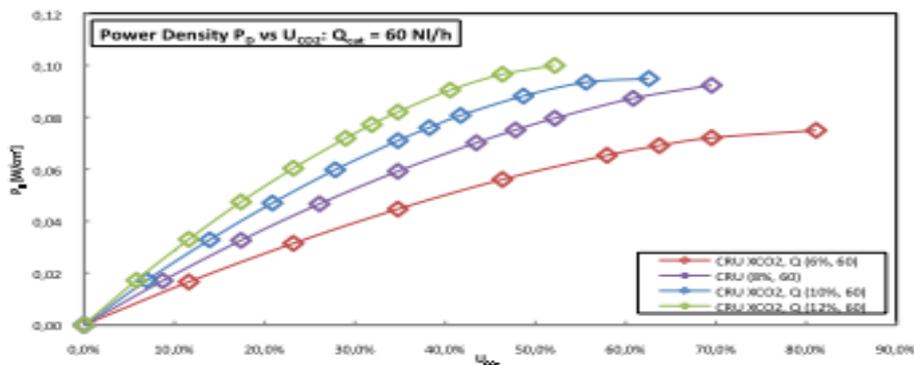


### Serie 4

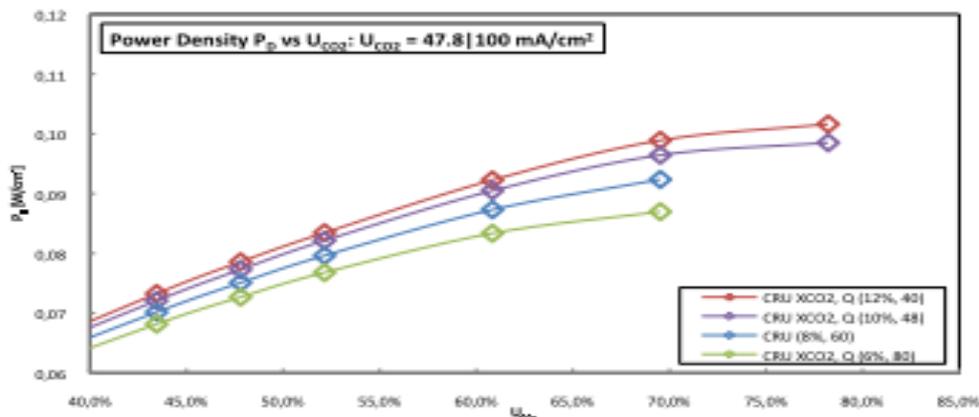
In questo test sono state rilevate tre coppie di curve VJ, ciascuna coppia caratterizzata da un particolare valore delle concentrazioni di anidride carbonica e ossigeno [ $X_{CO_2}$ ;  $X_{O_2}$ ] ([6; 4.38], [10; 7.3] e [12; 8.76]) e con il medesimo rapporto delle pressioni parziali (costante). In ciascuna coppia, un elemento conserva la portata di riferimento (60.14 Nl/h) mentre l'altro la varia per mantenere costante  $U_{CO_2} = 47,8\%$  a  $100 \text{ mA/cm}^2$ . Il test evidenzia la forte dipendenza dalla concentrazione  $X_{CO_2}$ , una debole dipendenza dall'utilizzo  $U_{CO_2}$  e  $U_{O_2}$  e una dipendenza dalla portata  $Q_{cat}$  solo in casi di concentrazioni  $X_{CO_2}$  bassissime.



E' inoltre interessante verificare l'andamento della potenza in funzione del diverso utilizzo di CO<sub>2</sub> (proporzionale alla densità corrente quindi): nel caso in cui vengano prese in considerazione curve con concentrazione X<sub>CO2</sub> crescente, con la stessa portata (serie 1), viene evidenziato come diminuisca conseguentemente la potenza necessaria per separare l'anidride carbonica con un fissato utilizzo e sia possibile arrivare ad alti utilizzi d'esercizio.

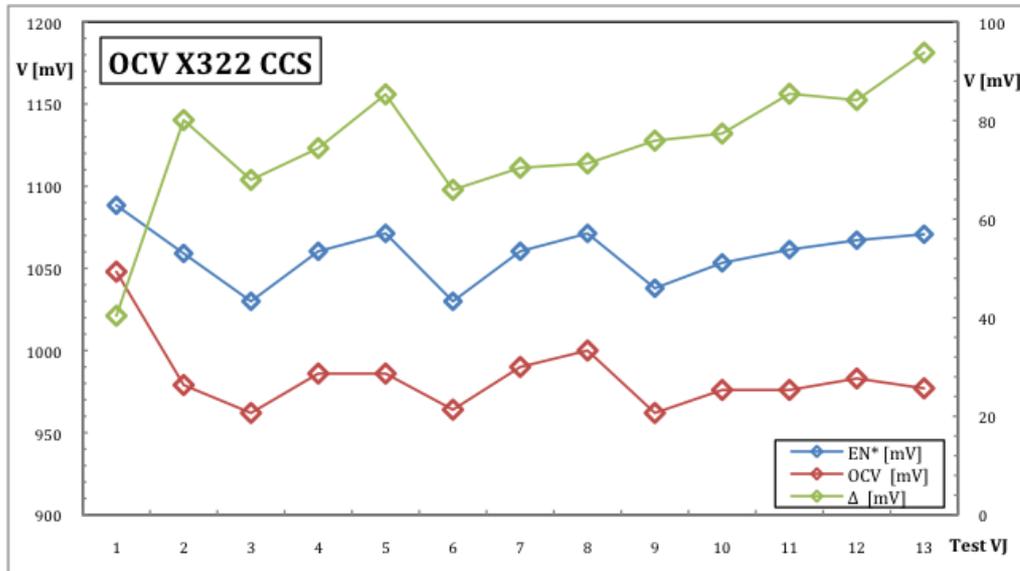


Se invece si considerano le curve con concentrazione X<sub>CO2</sub> crescenti (serie 2: 6%, 8%, 10% e 12%), ma con medesimo utilizzo a 100 mA/cm<sup>2</sup>, si può notare come esse permettano utilizzi tra il 70% e il 78% con densità di potenza compresa tra 0,09 e 0,1 W/cm<sup>2</sup>.



## OCV

Sebbene l'OCV non contribuisca in alcun modo alla separazione dell'anidride carbonica, può comunque essere interessante studiarlo per fini diagnostici. In questo caso si riesce a evidenziare come, durante la campagna incentrata sulla separazione della CO<sub>2</sub>, ci sia stato un progressivo e lento scostamento tra OCV teorico e valore misurato sperimentalmente:



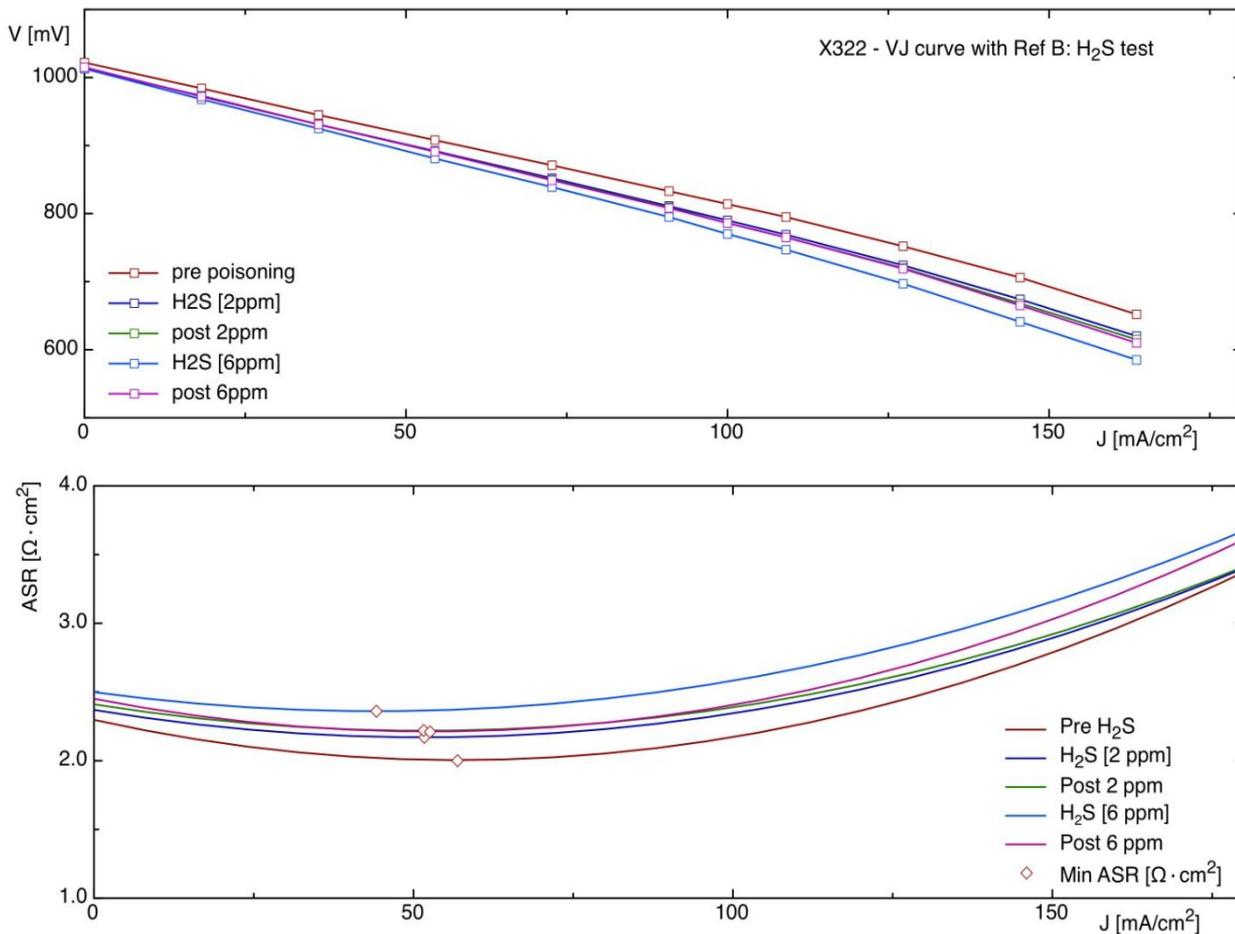
La linea blu (OCV teorico) e quella rossa (sperimentale) hanno un buon accordo nell'andamento generale. Nel tempo però il gap si va allargando, sottolineato dalla curva verde che grafica la differenza tra i due valori e che ha un andamento generale crescente. Da notare il punto relativo alla polarizzazione '1': si tratta di una curva VJ rilevata successivamente allo start-up, dopo poche ore di esercizio.

### Avvelenamento con H<sub>2</sub>S: prova

Prima di applicare un test di inquinamento altamente distruttivo, quale quello previsto inizialmente dall'accordo DIIN-ENEA, si è proceduto a un test più leggero, di inquinamento veloce, con tempi di esposizione della cella all'agente inquinante (H<sub>2</sub>S) non superiori alle 24 ore consecutive e con quantità che rendano possibile una rigenerazione verosimilmente completa. La tabella successiva mostra le tempistiche e modalità richieste da ENEA.

| Durata (h) | Processo         | ppm | J [mA/cm <sup>2</sup> ] | curva VJ       |
|------------|------------------|-----|-------------------------|----------------|
| 0          | pre inquinante   |     | 100                     | pre poisoning  |
| 24         | H <sub>2</sub> S | 2   | 100                     | VJ [2 ppm]     |
| 48         | rigenerazione    |     | 100                     | VJ post 2 ppm  |
| 72         | H <sub>2</sub> S | 6   | 100                     | VJ [6 ppm]     |
| 96         | rigenerazione    |     | 100                     | VJ post 6 ppm  |
| 120        | H <sub>2</sub> S | 12  | 100                     | VJ [12 ppm]    |
| 144        | rigenerazione    |     | 100                     | VJ post 12 ppm |
| 168        | H <sub>2</sub> S | 24  | 100                     | VJ [24 ppm]    |
| 192        | rigenerazione    |     | 100                     | VJ post 24 ppm |

Il test, che dunque prevedeva un totale di 9 curve VJ eventualmente da incrementare a fine test per verificare l'avvenuta, o meno, rigenerazione nel tempo, è stato però bloccato per la rottura del vaporizzatore (in particolare si è ostruito la sezione dedicata alla miscelazione liquido-gas). Al momento del guasto tecnico sono state portate a termine le prime 5 curve VJ, quindi compreso il secondo periodo di rigenerazione dopo le 24 ore di inquinante a 6 ppm, cosa che permette comunque di estrarre qualche risultato parziale indicativo. Di seguito compaiono i grafici delle 5 curve di polarizzazione e delle corrispondenti ASR stimate, la tabella dei valori dell'ASR stimati alla tensione corrispondente a 700 mV e 800 mV, oltre al valore minimo determinato per ciascuna curva.



| Fit                      | $J_{800\text{ mV}}$<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | $ASR_{800\text{ mV}}$<br>[Ω·cm <sup>2</sup> ] | $J_{700\text{ mV}}$<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | $ASR_{700\text{ mV}}$<br>[Ω·cm <sup>2</sup> ] | $J_{\text{min ASR}}$<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | $ASR_{\text{min}}$<br>[Ω·cm <sup>2</sup> ] |
|--------------------------|--|---|--|---|---|--|
| Pre H <sub>2</sub> S     | 106,6  | 2,23  | 147,2  | 2,74  | 56,9  | 2  |
| H <sub>2</sub> S [2 ppm] | 95,9   | 2,32  | 136,1  | 2,7   | 51,7  | 2,17                                       |
| Post 2 ppm               | 94,5   | 2,35  | 134,3  | 2,71  | 51,6  | 2,22                                       |
| H <sub>2</sub> S [6 ppm] | 88,4   | 2,45  | 126,1  | 2,84  | 44,2  | 2,36                                       |
| Post 6 ppm               | 94,4   | 2,36  | 133,7  | 2,78  | 52,6  | 2,21                                       |

L'immediato decadimento di prestazioni evidenziato da entrambe le curve ottenute in regime di inquinante (rispettivamente 2 e 6 ppm) era ampiamente riscontrabile in letteratura: lo zolfo occupa, nel giro di *minuti*, i siti attivi dove avvengono le reazioni elettrochimiche, riducendo sensibilmente le prestazioni della cella. In particolare una perdita di prestazioni,

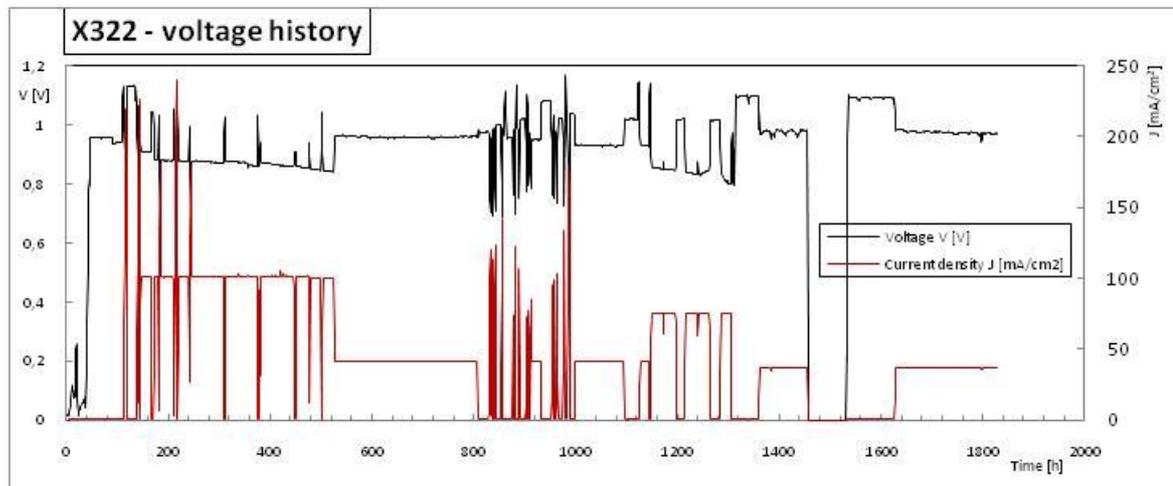
misurata a  $J= 100 \text{ mA/cm}^2$  dopo le prime 24 ore di inquinamento a 2 ppm di  $\text{H}_2\text{S}$ , dell'ordine del 3%, è accettabile (vedi tabella). Piuttosto lascia perplesso il mancato recupero dopo le 24 ore di rigenerazione (-3.4% rispetto alla prima curva VJ a  $100 \text{ mA/cm}^2$ ). Al contrario la perdita di prestazioni (-5.4%) dovuta ai 6 ppm di acido solfidrico e il seguente e sostanziale recupero dopo la rigenerazione (di nuovo a -3.4%) è del tutto in linea con quanto noto in letteratura. Dall'ASR si ottengono informazioni analoghe: la migrazione dei minimi verso il quadrante di "nordovest" del grafico è ancora di lieve entità e pare stabilizzato attorno a un bulk stabile.

| VJ          | $V_{100 \text{ mA/cm}^2}$ [mV] | $\Delta$ [mV] | $\Delta$ [%] |
|-------------|--------------------------------|---------------|--------------|
| Pre H2S     | 814                            | 0             | 0,0          |
| H2S [2 ppm] | 790                            | 24            | 2,9          |
| Post 2 ppm  | 786                            | 28            | 3,4          |
| H2S [6 ppm] | 770                            | 44            | 5,4          |
| Post 6 ppm  | 786                            | 28            | 3,4          |

Le informazioni sono appunto parziali ma sembrano suggerire che dopo il primo passaggio di inquinante non ci sia stato un recupero completo e che quindi si possano supporre le prime formazioni stabili di composti di zolfo e nickel. Al contrario sembrerebbe che la seconda esposizione all'inquinante non sia stata in grado, al di là del primo degradamento reversibile di prestazioni, di accrescere sensibilmente queste prime formazioni, probabilmente anche grazie al rivestimento in ceria. E' altresì chiaro che quanto detto sono solo delle ipotesi di lavoro nell'attesa di portar a compimento la campagna d'inquinamento "blanda" e, successivamente, quella più intensa con miscele realistiche e ad alto utilizzo.

## Conclusioni - X322

La cella X322 è stata esercita per oltre 1800 ore, dallo start-up del 22 giugno. I test non sono ancora conclusi e lo shut-down non è previsto prima dell'ultimazione di quanto già concordato con ENEA. Nella Figura 20figura successiva è visibile lo storico della tensione e della densità di corrente.



La cella X322, caratterizzata da prestazioni iniziali non ottime, riconducibili a problemi di leakage (essenzialmente dell'idrogeno), ha permesso poi di fare un'accurata e dettagliata campagna prove, nell'ambito della separazione della CO<sub>2</sub>, di studio delle dipendenze della tensione di cella da parametri quali portata, concentrazioni dei gas catodici, rapporto tra le loro pressioni parziali e loro utilizzo.

L'evidenze sperimentali (il dettaglio nella relativa sezione del presente lavoro) mostrano l'importanza della concentrazione di anidride carbonica quale parametro principale per la caratterizzazione del comportamento della cella. E' comunque chiaro che esiste una dipendenza anche dagli altri parametri che emerge solo in sezioni critiche del loro range o per particolari configurazioni del sistema, ossia dipendentemente dal valore degli altri parametri. In ogni caso, come dimostrato dai cogeneratori installati in Umbria e monitorati dall'Università degli Studi di Perugia, esiste un vario campo di applicabilità di sistemi a carbonati fusi quali retrofitting per la separazione di anidride carbonica dagli esausti. Inoltre si è dimostrata la possibilità di lavoro di sistemi a carbonati fusi con utilizzo di anidride carbonica, ossia la CO<sub>2</sub> separata dal flusso degli esausti, dell'ordine del 70% o maggiori, nel caso di miscele catodiche particolarmente ricche di anidride carbonica.

Infine va rimarcato che la cella ha permesso di eseguire anche parte della programmata attività di inquinamento con H<sub>2</sub>S in percentuali variabili. Le informazioni non sono sufficienti per poter quantificare il comportamento della cella e in particolare del rivestimento in ceria, ma ci ha permesso di trarre delle indicazioni di massima sulla caduta di potenziale nei transienti rapidi d'inquinamento: c'è evidenza di un calo leggero di prestazioni nelle fasi iniziali (2 ppm) che viene riassorbito con difficoltà durante la rigenerazione, al contrario della seconda fase d'inquinamento con 6 ppm che pare non aver apportato danni irreversibili.



## *Referenze*

---

- [1] Accordo di Collaborazione tra ENEA e DIIN*
- [2] Rinnovo dell'Accordo di Collaborazione tra AFCo e DIIN*
- [3] Allegato Tecnico all'Accordo di Collaborazione tra ENEA e DIIN*
- [4] Allegato Tecnico all'Accordo di Collaborazione tra AFCo e DIIN*
- [5] Procedura di Set-up test-bench (MCFC\_CERSE\_Setup)*
- [6] Procedura Start-up (CERSE\_Startup, su specifiche AFCo, doc. S0753725D00C-Rev.0)*
- [7] Procedura Shut-down per mcfc (MCFC\_CERSE\_SHut\_down)*
- [8] Procedura Re-start per mcfc (su specifiche AFCo, doc n° TCE-CCT-S-1104 Rev.0)*