

ENEA

Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Studio dell'influenza di agenti contaminanti sulle prestazioni delle celle a combustibile a carbonati fusi mediante prove in monocelle MCFC

U. Desideri, M. Dozzini, G. Cinti, G. Discepoli





Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Studio dell'influenza di agenti contaminanti sulle prestazioni delle
celle a combustibile a carbonati fusi mediante prove in monocelle
MCFC

U. Desideri, M. Dozzini, G. Cinti, G. Discepoli



STUDIO DELL'INFLUENZA DI AGENTI CONTAMINANTI SULLE PRESTAZIONI DELLE CELLE A
COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI MEDIANTE PROVE IN MONOCELLE MCFC

U. Desideri, M. Dozzini, G. Cinti, G. Discepoli (Dipartimento di Ingegneria industriale
dell'Università di Perugia)

Giugno 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA



Sommario

Sommario	3
Premessa	4
1. Analisi delle caratteristiche della cella e progettazione campagna prove	7
1. Progettazione banco prova	10
1.1 Progettazione preliminare	10
2.1.1 Sistema Cella a combustibile	12
1.1.1 Sistema piastre scaldanti	13
1.1.2 Sistema di distribuzione dei gas	14
1.1.3 Sistema di umidificazione	17
1.1.4 Misurazione tensione	18
1.1.5 Sistema di Carico	18
1.1.6 Carico Meccanico	20
1.1.7 Precisione delle misure	22
1.1.8 Automazione (specifiche software)	22
1.1.9 Collaudo	23
1.2 Progettazione definitiva del banco prova	26
1.2.1 Alimentazione Gas	27
1.2.2 Descrizione della linea anodica e scelta dei relativi componenti	43
1.2.3 Descrizione della linea catodica e scelta dei relativi componenti	53
1.2.4 Sistema di umidificazione dei gas anodici: gorgogliatore	56
1.2.5 Sistema di riscaldamento della cella	62
1.2.6 Carico elettronico	68
1.2.7 Sistema di controllo ed acquisizione dei parametri di funzionamento	73
2 Assemblaggio e collaudo del banco	83
3 Testing e Analisi dati	84
3.1 Prove con composizione gas REF-B	93
3.2 Prove con gas anodico contenente 6 ppm di H ₂ S	96
3.3 Rigenerazione della cella post inquinamento	107
3.4 Analisi dei risultati ottenuti post inquinamento con 6ppm di H ₂ S	114
3.5 Prove con gas anodico contenente 10 ppm di H ₂ S	122



Premessa

La presente relazione costituisce un documento aggiornato al periodo Giugno 2009 relativo alle attività che il Dipartimento di Ingegneria Industriale è incaricato di svolgere, in base all'accordo di collaborazione con l'ENEA, nell'ambito del Progetto CERSE titolato "Studio dell'influenza di agenti contaminanti sulle prestazioni delle celle a combustibile a carbonati fusi mediante prove in monocelle MCFC".

L'insostenibilità del sistema energetico attuale, fondato sull'incondizionato uso di risorse non rinnovabili nonché sul rilascio nell'ambiente di sostanze inquinanti, rappresenta sicuramente la più forte spinta verso la rivoluzione già in atto, rivolta al radicale mutamento dei sistemi di produzione dell'energia. In questo scenario le celle a combustibile assumono un ruolo di valida alternativa ai sistemi di produzione energetica attuali, grazie agli ottimi rendimenti e al basso impatto ambientale che ben si conciliano con le basi di un vero sviluppo sostenibile.

Le MCFC in particolare sono molto promettenti poiché presentano alcuni importanti vantaggi legati all'elevata temperatura di funzionamento:

- reazioni cineticamente favorite: i catalizzatori possono essere di metalli relativamente economici come il nichel;
- possibilità di reforming interno → grande varietà di combustibili;
- alti rendimenti energetici, soprattutto se si recupera il calore in uscita;
- sono poco soggette a stress termici in quanto l'elettrolita è liquido;
- sono inoltre relativamente tolleranti ad alcuni inquinanti presenti nei gas.

Il Dipartimento di Ingegneria Industriale di Perugia, nell'ambito del progetto CERSE ha come obiettivo la progettazione e la realizzazione, presso il Fuel Cell Lab, di un banco prova sperimentale per studiare come i contaminanti presenti nel biogas, principalmente zolfo, possano incidere sulle



prestazioni delle celle MCFC. Le procedure per realizzare i test su banco prova per celle sono state recentemente standardizzate dal Fuel Cell TEsting and STandardisation thematic NETwork (FCTESTNET), e sono disponibili online al sito <http://www.jrc.nl/fctestnet/> . Nelle procedure sono indicate tutte le informazioni necessarie per definire le misure che devono essere realizzate e le relative precisioni.

Il Fuel Cell Lab ha acquisito esperienza nel corso degli anni in materia MCFC, allestendo un banco prova sperimentale per la valutazione delle prestazioni di uno stack di celle a combustibile a carbonati fusi, di potenza elettrica nominale di 1KW, alimentato da diverse tipologie di combustibile derivabili da fonti rinnovabili e non.(progetto FISIR 02).

In merito alle specifiche del progetto CERSE e delle procedure già ampiamente utilizzate all'interno del laboratorio le attività sono state strutturate come segue:

- Analisi delle caratteristiche della cella e progettazione della campagna prove: In tale fase si definisce l'unità da testare e, partendo dalle specifiche tecniche fornite da ENEA e Ansaldo Fuel Cell , si progetta i test da effettuare e la relativa campagna prove.
- Progettazione del banco di prova: In tale fase, partendo dalla campagna prove definita, si progetterà preliminarmente il sistema, si realizzerà la distinta di base dei componenti e la relativa scelta.
- Approvvigionamento dei componenti: verranno ricercati i fornitori per i singoli componenti per ciascuno dei quali verranno richiesti i preventivi. Scelti i fornitori verranno inviati gli ordini .
- Assemblaggio e test singoli componenti: In tale fase verranno assemblati e testati tutti i componenti della test facility per procedere all'inizio della campagna prove .
- Collaudo del banco: terminata la fase di assemblaggio dei singoli componenti, si provvederà alla verifica del corretto funzionamento del banco prima di iniziare le prove di test.



- Prove di avvelenamento con zolfo: Enea fornirà una monocella standard che Uni Perugia provvederà a montare nella postazione di prova MCFC. Su tale monocella verranno simulate diverse composizioni gassose con differenti contenuti di zolfo.
- Elaborazione dei dati: Dopo l'esecuzione della campagna prove, verranno elaborati i dati acquisiti e verrà realizzato un report finale.

1 Analisi delle caratteristiche della cella e progettazione campagna prove

La cella a combustibile è costituita da un elettrolita composto da $Li_2CO_3-K_2CO_3$, carbonati alcalini che fondono alla temperatura di operazione di $650^\circ C$, contenuti in una matrice ceramica porosa da $\gamma-LiAlO_2$. Gli elettrodi sono composti a base di nichel, dove un anodo è costituito da $Ni-Cr$ e un catodo di NiO litiato.

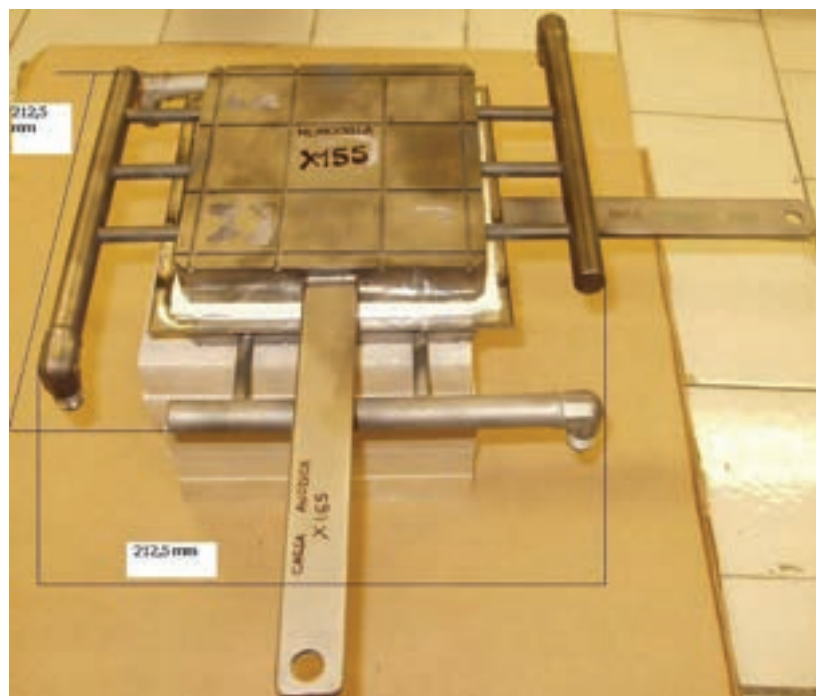


Figura 1 Monocella Ansaldo ARI MCFC

L'elettrolita e i due elettrodi sono assemblati insieme. La costruzione ed assemblaggio della monocella sono stati effettuati da Ansaldo Fuel Cell. Questa monocella costruita, ha una superficie attiva di circa $55cm^2$.

All'interno del progetto il laboratorio di Perugia svilupperà l'attività di testing di una cella fornita da AFCO tramite ENEA, testing che riguarda la sensibilità della cella a combustibile con percentuali di zolfo nel gas anodico indicate dalla stessa ENEA.



Tali studi rientrano nella valutazione dell'impatto sulle prestazioni della cella quando questa viene alimentata con gas non puri provenienti, ad esempio, da impianti di produzione di biogas o, in generale, con miscele di gas che hanno subito il processo di reforming.

L'attività dovrà testare la reazione della cella alimentate con gas anodici contenenti differenti percentuali di H₂S. A tal fine il laboratorio si servirà di un banco prova completo e collaudato per acquisire i dati sperimentali secondo gli standard di precisione stabiliti dalla comunità scientifica.

Il banco prova è progettato per misurare la tensione della cella al variare della corrente, in modo tale da poter costruire la curva di polarizzazione, curva che misura l'efficienza della cella.

Per poter considerare scientificamente rilevanti i dati elaborati dal banco prova la cella fornita da ENEA dovrà essere sottoposta alle procedure di START-UP fornite con la cella. In seguito la cella verrà stabilizzata e sarà possibile procedere ai test con l'inquinante.

La campagna prove prevede quattro fasi:

- 1 Start-up, secondo le procedure indicate da AFCO;
- 2 Stabilizzazione, con la concentrazione RefB (v. tabella 1);
- 3 Avvelenamento, concentrazione RefB + H₂S (v. tabella 1)
- 4 Rigenerazione, concentrazione Ref;

Alla fine della fase 4, in caso di esito soddisfacente, si ripetono le fasi 3 e 4 con percentuale di H₂S crescente.

Per ogni fase è previsto il monitoraggio delle prestazioni della cella valutando le curve di polarizzazione, in particolare:

- una curva nelle prime 24;



- dopo le prime 24 ore una curva ogni settimana;

Per danneggiare il meno possibile la cella ogni curva prevederà la misurazione del voltaggio aumentando la corrente secondo gradini costanti e prestabiliti.

In seguito sono riportate le concentrazioni dei gas anodici e catodici di riferimento per i test.

PORTATE GAS						
	ANODO				CATODO	
	N2 (NI/h)	CO2 (NI/h)	H2 (NI/h)	H2S (ppm)	Aria (NI/h)	CO2 (NI/h)
Ref	10	1	10		35	16
ReB	13	1	7	2-10	35	16

Tabella 1 Composizioni gas anodici e catodici



2 Progettazione banco prova

L'attività di progettazione del banco prova è stata suddivisa in due fasi: la progettazione preliminare e quella definitiva. In fase di progettazione preliminare è stata analizzata la campagna prove e il tipo di test da effettuare. A seguito di questa analisi sono emerse le funzionalità del banco e, conseguentemente, le tipologie di misure e le strumentazioni necessarie alla realizzazioni delle stesse. In fase di progettazione definitiva sono stati individuati i modelli specifici di strumenti ed attrezzature e, in base alle specifiche tecniche di quest'ultimi, è stata completata la progettazione del banco. Nei capitoli successivi sono riportate le attività principali delle due fasi progettuali.

2.1 Progettazione preliminare

Il banco prova è progettato per misurare la tensione della cella al variare della corrente, in modo tale da poter costruire la curva di polarizzazione, curva che misura l'efficienza della cella. La stessa strumentazione permette di valutare la tensione di cella mantenendo costante la tensione e valutare eventuali cadute di tensione della cella a carico costante. La cella deve essere mantenuta alla temperatura d'esercizio di 650°C. Tale temperatura è necessaria per raggiungere la temperatura di fusione dell'eutettico di carbonati e per garantire una sufficiente conduttività dell'elettrolita senza comportare problemi di corrosione.

Per poter considerare scientificamente rilevanti i dati elaborati dal banco prova la cella è stata sottoposta alle procedure di START-UP fornite dal costruttore della cella. Anche nella fase successiva di testing, sono state seguite esattamente le specifiche di portate e condizioni termodinamiche valutate in accordo tra ENEA, AFCo ed Università di Perugia ed i risultati ottenuti sono riassunti nei capitoli successivi.



In questo capitolo verranno descritte le varie soluzioni impiantistiche adottate per la realizzazione della test facility, che hanno portato poi alla scelta di tutti i vari componenti del sistema.

La stazione di prova è costituita da una monocella, da un sistema di alimentazione dei gas, da un sistema per la realizzazione delle misure e da tutti gli ausiliari necessari per il corretto funzionamento della cella stessa.

La stazione di prova deve principalmente assolvere alle seguenti funzioni:

- assicurare una pressione sufficiente sulla cella;
- mantenere la cella alla temperatura di esercizio;
- alimentare le portate richieste dei vari gas ;
- miscelare i gas e umidificare la portata anodica;
- garantire il carico elettrico desiderato in termini di corrente e tensione;
- misurare tutte le grandezze ed i parametri fondamentali.

In definitiva il banco prova deve essere in grado di misurare e controllare:

- Portata, temperatura e pressione dei flussi in ingresso;
- La tensione della cella;
- La densità di corrente;
- La temperatura della cella;
- La pressione meccanica sulla cella.

Queste portano alla definizione dei seguenti sottosistemi:

- Sistema portate gas;
- Sistema misurazione tensione;
- Sistema di potenza;
- Sistema piastre scaldanti.
- Sistema carico meccanico.

La progettazione del banco prova consiste dunque nell'integrazione della progettazione di ogni singolo sottosistema a ciascuno dei quali, forniti degli input, produce degli output ovvero le misure delle variabili che determinano il funzionamento del sottosistema stesso. Il fulcro dei sistemi è rappresentato dalla cella e dal suo funzionamento (Figura 4).

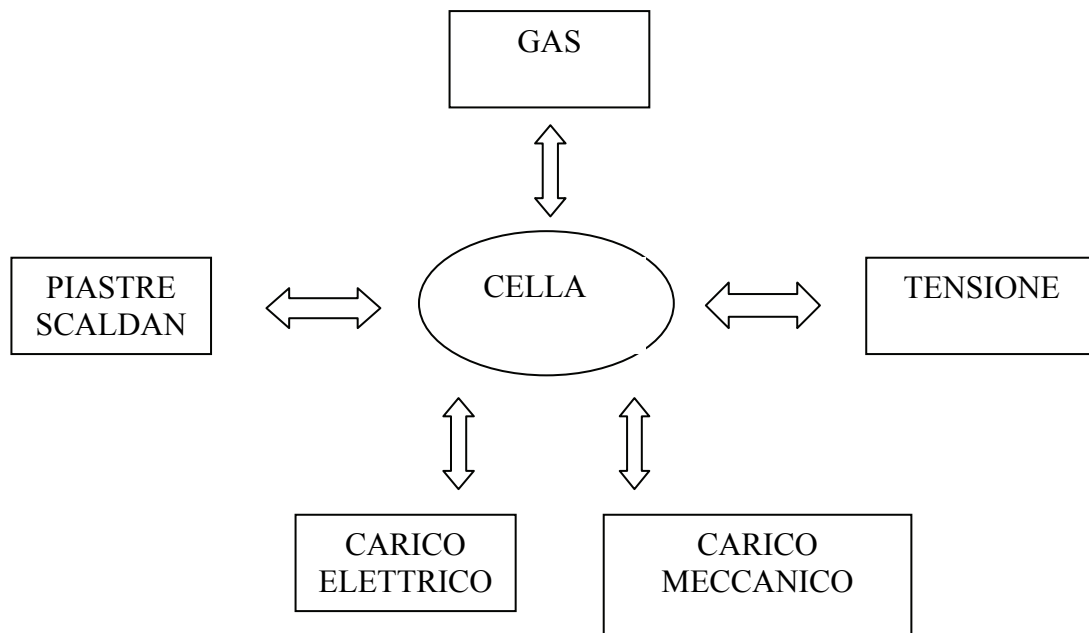


Figura 2 Schema concettuale dei sottosistemi.

2.1.1 Sistema Cella a combustibile

La cella a combustibile è costituita da un elettrolita composto da $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (carbonato che fonde alla temperatura di esercizio), da una matrice di $\gamma\text{-LiAlO}_2$, un anodo di Ni-Cr ed un catodo di NiO litiato. La costruzione, assemblaggio e messa in opera della monocella sono stati effettuati da Ansaldo Fuel Cells. La monocella ha una superficie attiva di circa 55 cm^2 .

A causa delle ridotte dimensioni del sistema, il calore generato dalla esotermicità delle reazioni elettrochimiche è inferiore alle dispersioni: la cella deve quindi essere riscaldata. Ciò viene realizzato ponendo la cella stessa tra due piastre di acciaio, riscaldate ciascuna da tre resistenze a temperatura variabile, alloggiare in appositi fori cilindrici praticati all'interno delle piastre stesse.

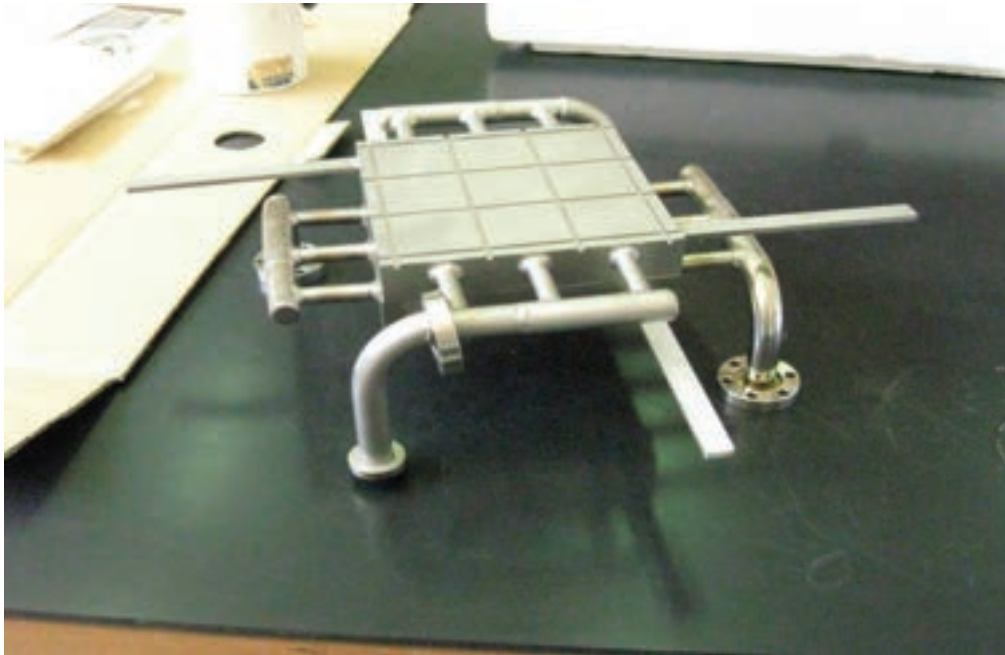


Figura 3: Monocella di tipo MCFC Ansaldo ARI.

Il sistema di termostatazione deve mantenere la cella alla temperatura di set-point ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$) che rappresenta, un compromesso tra la necessità di mantenere allo stato fuso i carbonati e l'esigenza di limitare i fenomeni di corrosione dei materiali.

2.1.1 Sistema piastre scaldanti

Come sottolineato nel precedente paragrafo il sistema piastre scaldanti deve controllare la temperatura della cella. E' composto dall'involucro che contiene la cella e dal sistema di alimentazione e regolazione. Lo schema è molto semplice e la regolazione del carico è realizzata direttamente dal termoregolatore utilizzando la possibilità di programmazione dello strumento. Termocoppie misurano la temperatura della cella, una serve al termoregolatore per la regolazione, l'altra invece fornisce un segnale che viene elaborato da una scheda di acquisizione che si interfaccia direttamente con il computer.

Gli isolanti a diretto contatto con le piastre metalliche riscaldanti sono costituiti da tavolette di materiale ceramico. Tutta la struttura è racchiusa da vari strati di fibra ceramica creando un involucro resistente alla alta temperatura della cella e limitare le dispersioni termiche.

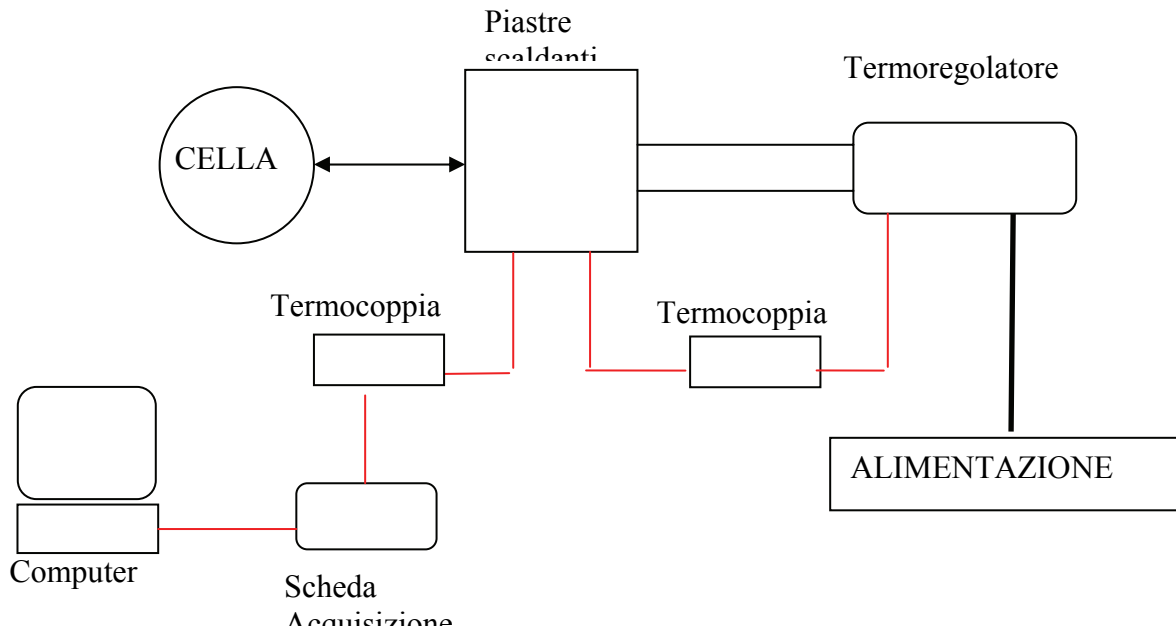


Figura 4: Schema di funzionamento delle piastre scaldanti

È opportuno sottolineare la presenza di un isolante elettrico tra le piastre riscaldanti e la monocella nella forma di un foglio di isolante.

2.1.2 Sistema di distribuzione dei gas

Il sistema di alimentazione dei gas ha il compito non solo di misurare, ma anche di regolare le portate in modo da dosare in ogni istante i quantitativi desiderati. Il sistema prescelto comprende una serie di flussimetri, tramite porte seriali interfacciate con personal computer, un segnale di portata che rappresenta il valore di set-point prefissato.

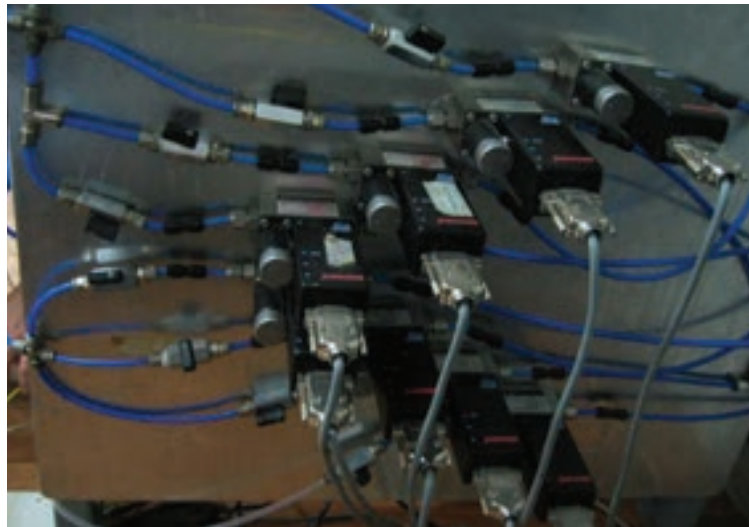


Figura 5: Flow Meter Controllers

Il dispositivo agisce sulle valvole di regolazione fino a quando il segnale di portata misurato non coincide con quello di set-point.

I gas sono stoccati alla pressione di 200 bar in bombole posizionate nel box esterno al laboratorio. Per ogni gas sono previste due bombole collegate entrambe ad un sistema di distribuzione, così da escludere il rischio di esaurimento degli stessi durante il periodo di attività della cella: ciò comporterebbe uno squilibrio al suo funzionamento, con possibili danni.

Il collegamento di ciascuna coppia di bombole dello stesso gas alla: questa è la pressione richiesta a monte dai flow meters per la regolazione dei gas d'alimentazione alla cella.

All'anodo vengono forniti H_2 , CO_2 , N_2 , H_2O infatti la cella converte H_2 in H_2O e CO_2 tramite l'utilizzo degli ioni CO_3^{2-} . All'anodo viene inoltre inviata la miscela di inquinante (N_2 - H_2S).

Al catodo la cella utilizza CO_2 e O_2 per formare ioni carbonato.

Questi gas raggiungono la cella puri o miscelati tra loro secondo percentuali definite nelle procedure. I gas citati vengono tutti forniti dalle linee esterne fatto eccezione per il vapore acqueo che viene introdotto nel flusso in ingresso nell'umidificatore. L'umidificatore permette di ottenere in uscita un gas saturo di vapore, condizione corrispondente alle percentuali richieste dalle procedure. Il sottosistema portate gas consta dunque dei collegamenti (tubi), strumenti di controllo e



misurazione della portata (gas flowmeter controller) e dell'umidificatore. Gli strumenti di misurazione da introdurre sono:

- Un flowmeter per il controllo della portata dell'idrogeno;
- Un flowmeter per il controllo della portata dell'anidride carbonica;
- Un flowmeter per il controllo della portata dell'azoto;
- Un flowmeter per il controllo della portata dell'aria;
- Un flowmeter per il controllo della portata dell'anidride carbonica;
- Un flowmeter per il controllo della portata della miscela azoto e idrogeno solforato.

Il laboratorio celle a combustibile dell'Università degli Studi di Perugia ha ricevuto certificato di qualità ISO 9001. Le procedure di calibrazione dei mass flow controllers rispettano i criteri di certificazione e per questo motivo non vengono riportate nel presente documento.

I flowmeter sono gestiti da una Junction Box a sua volta collegata al computer in un'apposita scheda inserita nell'elaboratore.

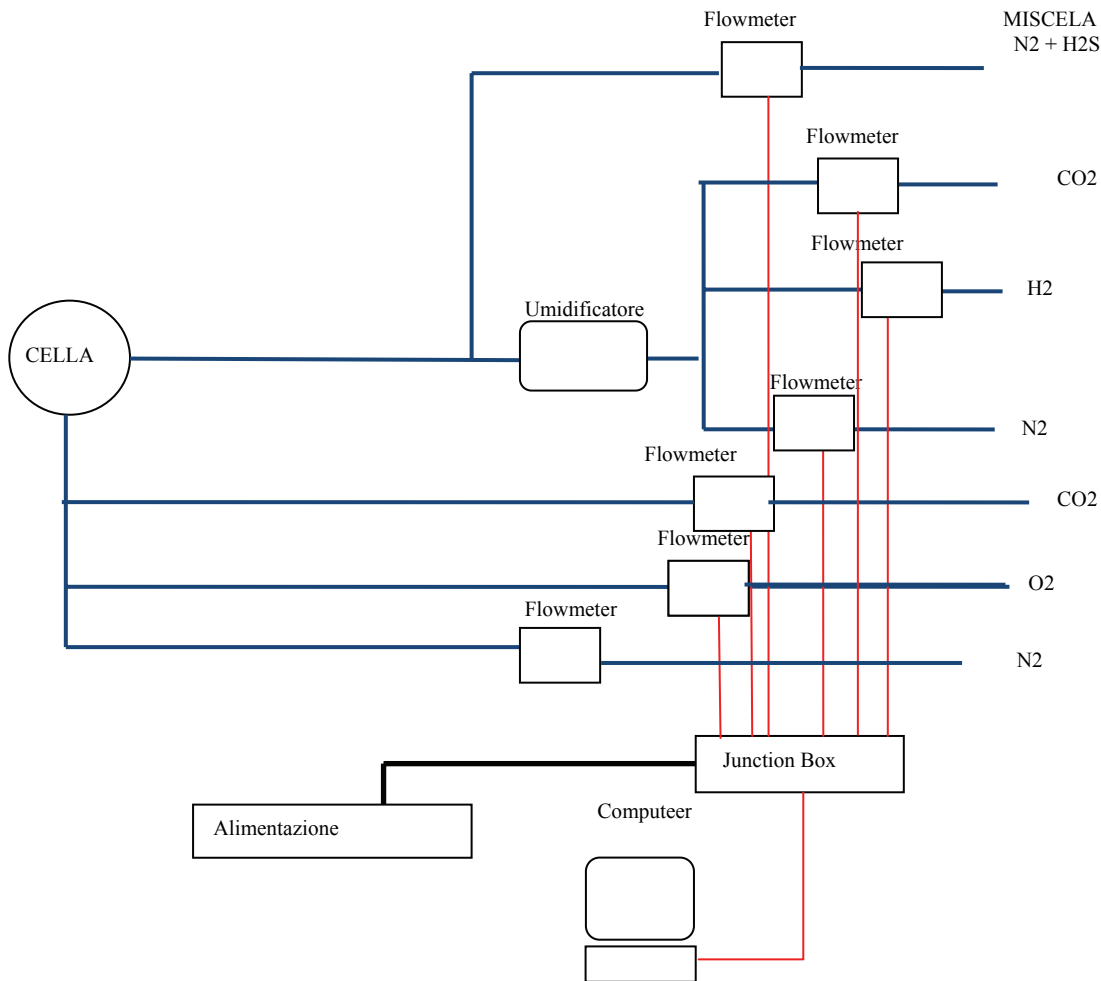


Figura 6: Schema del sistema di controllo dei gas

2.1.3 Sistema di umidificazione

Per evitare la formazione di depositi carboniosi viene inviato all'anodo del vapore d'acqua. Per il funzionamento della cella è necessario l'utilizzo di acqua che possieda le seguenti caratteristiche:

- Conducibilità < 0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$;
- Zolfo < 30 ppb
- Alogeni < 60 ppb
- Rame assente
- TDS < 150 ppb

L'acqua deve mantenere le caratteristiche di conducibilità specificate (monitorate tramite un apposito misuratore di conducibilità) e non deve ammuffire, deve essere poi mantenuta leggermente in pressione per vincere le perdite di carico nei tubi di collegamento con il dispositivo di evaporazione.

La soluzione adottata è l'utilizzo di un idratatore costituito da un serbatoio riscaldato in vetro contenente acqua deionizzata in cui poter inviare il gas da far gorgogliare.

Il gas entra nel recipiente in corrispondenza della base e risale verso la superficie libera mescolandosi con l'acqua. Naturalmente il sistema può dirsi funzionante a regime solo quando il recipiente è completamente saturo e perché ciò avvenga sono necessarie alcune ore. Il sistema è mantenuto a temperature elevate così da garantire la vaporizzazione dell'acqua e una buona miscela di gas e vapore.

2.1.4 Misurazione tensione

Il sottosistema di misurazione della tensione è forse il più importante e senza dubbio il più semplice. Per misurare la tensione è previsto un collegamento tra i morsetti sulla cassa della cella dell'ANSALDO e uno strumento di misurazione e visualizzazione. Nell'ottica di prevedere l'automazione al computer delle misure è previsto il collegamento a una scheda di elaborazione connessa direttamente al computer.

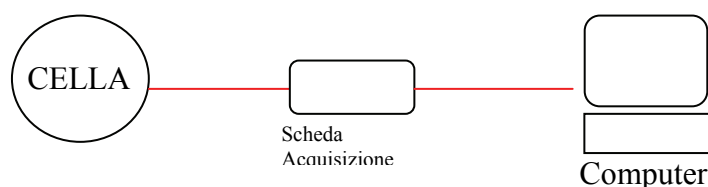


Figura 7: Schema della misurazione della tensione

2.1.5 Sistema di Carico



Il compito del **carico elettrico** è quello di dissipare la potenza elettrica prodotta dalla monocella e di mantenere la cella nelle volute condizioni o di tensione o di corrente al fine di individuare il valore dell'altra grandezza. Il carico deve altresì offrire la possibilità di variare la grandezza prescelta, all'interno del range permesso dal sistema, secondo programmi prestabiliti.

La monocella lavora in condizioni molto dissimili da quelle che caratterizzano i sistemi di generazione elettrica utilizzati nelle comuni applicazioni. Essa fornisce una differenza di potenziale tra gli elettrodi di tipo continuo che come visto si aggira intorno agli 0.6, 0.7 Volts. Se prendiamo in considerazione una monocella di dimensioni comuni, ovvero una lastra di 10 cm per 10 cm, in base alle intensità di corrente sopra esposte in precedenza si ottengono correnti dell'ordine dei 10 Ampers. Ci troviamo di fronte ad un generatore con bassissima differenza di potenziale agli elettrodi ed elevatissime correnti.

Questa peculiarità rende difficile la gestione del carico elettrico e la misura della corrente. Ipotizzando, per esempio, la tensione della cella pari a 0,6 V e una corrente di 10 A, abbiamo una resistenza del carico elettrico pari a 0,06 Ω . Per giunta, i misuratori di corrente, per rilevare una misura attendibile, devono avere una resistenza elettrica interna inferiore dell'1% rispetto a quella del carico elettrico, vale a dire circa 0,0006 Ω . Per questo viene introdotto un carico elettronico in grado di regolare in modo affidabile la corrente che circola sul circuito. Poiché però il carico elettronico per un funzionamento ottimale deve operare in campi di tensioni maggiori di 3 V, irraggiungibili dalla sola cella, nel circuito viene introdotto un alimentatore che compensa le perdite elettriche del circuito e fornisce al carico la tensione richiesta.

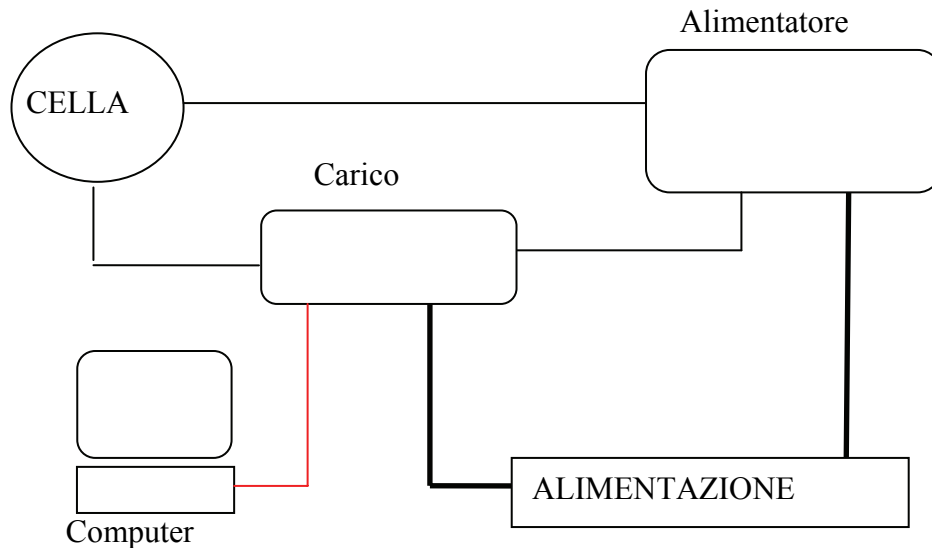


Figura 8: Schema del sistema di potenza

Occorre notare che, per operare in tensione costante, il carico elettronico deve avere le prese di tensione direttamente collegate al generatore sotto test. Il generatore Booster deve garantire la tensione desiderata con una corrente almeno pari a quella di picco richiesta. Anche se questa soluzione compensa la tensione minima richiesta presenta degli svantaggi. In primo luogo i disturbi del Booster vanno ad influenzare le misure; in secondo luogo occorre sovradimensionare il carico poiché deve dissipare la potenza sotto test e quella erogata dal Booster. Un altro pericolo consiste nell'inversione della polarità del generatore sotto test; occorre quindi inserire un circuito di protezione che limiti la corrente circolante quando si abbia inversione.

Il sistema utilizzato in questa sperimentazione è commercializzato da Agilent Technologies, con un Load mainframe N3301A ed un Load module 3306 di cui in seguito verrà fornita una descrizione dettagliata. Non è superfluo sottolineare che la gestione dell'intero impianto dovrà essere eseguita tramite computer attraverso una opportuna programmazione.

2.1.6 Carico Meccanico

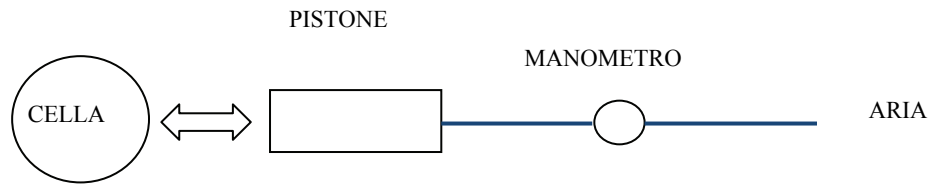


Figura 9: Schema di funzionamento del carico meccanico

La cella necessita di una pressione compresa tra 1 e 3 Kg/cm² per garantire la coesione fra gli elettrodi e l'elettrolita. Il sistema che garantisce questa forza deve essere tale da garantire costanza anche in presenza di dilatazioni termiche differenziali. Perciò si è deciso di far agire un pistone ad aria compressa sulla cella poiché tale sistema è quello che, in maniera migliore, consente di impostare e mantenere costante la forza che agisce sulla stessa.

Il sistema è composto da un compressore che porta in pressione un serbatoio necessario a garantire la continuità dell'alimentazione d'aria anche in seguito ad interruzioni dell'alimentazione elettrica.

A valle del compressore è posto un regolatore che riduce la pressione a quella desiderata in quanto ad ogni pressione corrisponde una determinata forza sul pistone. Segue una valvola di sicurezza ed il distributore alimentatore del pistone.

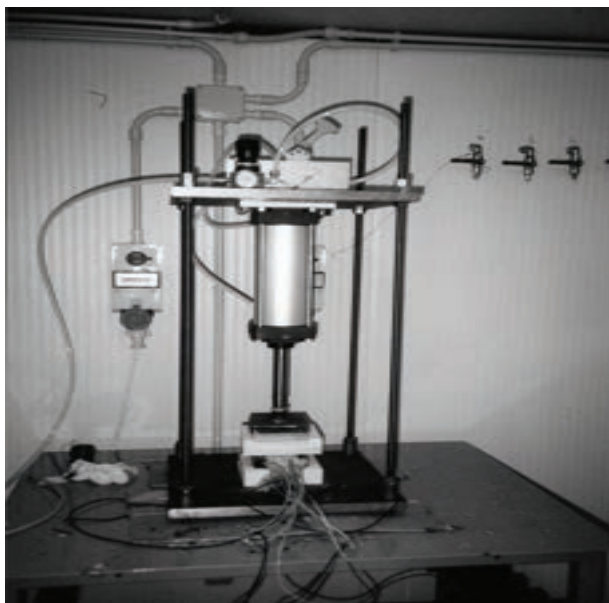


Figura 10: Sistema di pressurizzazione

2.1.7 Precisione delle misure

La tabella di seguito riportata, indica la precisione con cui sono misurate alcune grandezze di interesse.

Grandezza	Range	Precisione
Densità di corrente	0,05 – 0,3 A cm ⁻²	± 2 % (rel)
Temperatura	0 – 700 °C	± 5 °C
Tensione cella	0,4 – 1,1 V	± 2 % (rel)

Tabella 2: Precisione delle misure

La precisione delle misure è regolata dalle procedure FCTESTNET e dalle operazioni definite dall'ANSALDO. Gli stessi documenti forniscono anche i range di portata a cui spesso gli errori si riferiscono (errori relativi).

2.1.8 Automazione (specifiche software)



L'automazione di tutte le operazioni descritte può essere realizzata tramite il computer ed un software perché tutte le strumentazioni hanno un interfaccia informatica e sono in grado di scambiare informazioni digitali con l'elaboratore. L'automazione è necessaria per il controllo dei flowmeter che può essere realizzato solo dal computer.

Per il progetto di questo banco prova è prevista l'automazione anche del carico elettrico, inoltre il computer riceve in ingresso temperatura e tensione dalla scheda di acquisizione NI. Riassumendo le informazioni gestite sono:

- Portata dei flowmeter;
- Corrente impostata sul carico elettronico;
- Tensione della cella;
- Temperatura della cella.

Il software che gestisce tutte le informazioni è il sistema di controllo. Il sistema di controllo ha un'interfaccia grafica che permette di inserire degli input e di leggere gli output in modo intuitivo. Due schede compongono l'interfaccia, una inizializza e controlla i flowmeter, l'altra controlla la corrente al carico e legge la tensione e la temperatura della cella.

2.1.9 Collaudo

Il collaudo serve a verificare il corretto funzionamento del banco prova prima di iniziare le prove di test. Serve a prevenire eventuali errori di misura dati da un settaggio sbagliato degli strumenti o da errori nei collegamenti. Ovviamente il collaudo definitivo è il primo test con cella funzionante. Dato l'alto costo di una cella e il rischio di danneggiarla durante i test è bene realizzare una serie di collaudi prima di procedere alle misurazioni vere e proprie. Ogni componente e ogni sottosistema deve essere collaudato separatamente ed in seguito si procede a collaudare il funzionamento di due o più sistemi insieme. Durante la procedura di collaudo si presuppone che tutti gli strumenti di



misura siano tarati e calibrati. Per collaudare il sottosistema di portata dei gas bisogna principalmente verificare:

- Il corretto collegamento tra i raccordi idraulici;
- Il corretto scambio di informazioni tra gli strumenti di misura e il computer.

Per collaudare che il banco tubi sia collegato correttamente e che non ci siano perdite di pressione bisogna verificare con un manometro che la pressione all'ultimo collegamento sia la stessa che esce dal riduttore di secondo stadio compatibilmente con le normali perdite di pressione dei tubi. Se si verificano perdite di pressione è necessario ripetere la procedura per tutti i tratti di tubo. Il collaudo del sistema di comunicazione tra flowmeter e computer è più complesso perché comprende più componenti: i flowmeter, i cavi di collegamento con la Junction Box, la Junction Box, il collegamento con il computer, la scheda di acquisizione ed infine il sistema di controllo. In realtà quest'ultimo collaudo viene realizzato durante la calibrazione dei flowmeter, anzi la calibrazione stessa non è altro che l'adattamento del sistema di controllo alla condizione di funzionamento del flowmeter. Se nessun segnale arriva al computer si procede sostituendo ogni componente con uno equivalente disponibile in laboratorio per verificare se si tratta di un elemento difettoso. Se il problema persiste allora si può ipotizzare un problema software riguardante i driver della scheda di acquisizione o il sistema di controllo. Per collaudare il sistema di tensione basta inserire un generatore di tensione (pila) al sensore e verificare che il sistema di controllo legga correttamente il dato in ingresso. Per collaudare il sistema di potenza bisogna inserire nel circuito elettrico un generatore di corrente o più semplicemente si può chiudere il circuito. Le prove da fare sono verificare che il carico riceva il segnale dall'elaboratore e che tensione e corrente siano correttamente misurate. Il controllo sulla misura può essere fatto confrontando le due letture di amplificatore e carico elettrico, calcolando che la differenza di tensione deve essere pari a quella prodotta dalla cella. Il sistema piastre scaldanti può essere collaudato verificando tramite le due



termocoppie che la temperatura raggiunta è quella effettivamente settata nel termoregolatore. Il carico meccanico può essere collaudato verificando con apposita strumentazione (cella di carico o anche semplice bilancia) che la pressione fornita è effettivamente quella settata sul manometro. Non è possibile verificare che tale pressione sarà interamente trasferita al manifold che contiene la cella.

2.2 Progettazione definitiva del banco prova

Il lay-out definitivo del banco prova, al quale si farà riferimento anche nei paragrafi successivi è quello riportato in figura 3.1.

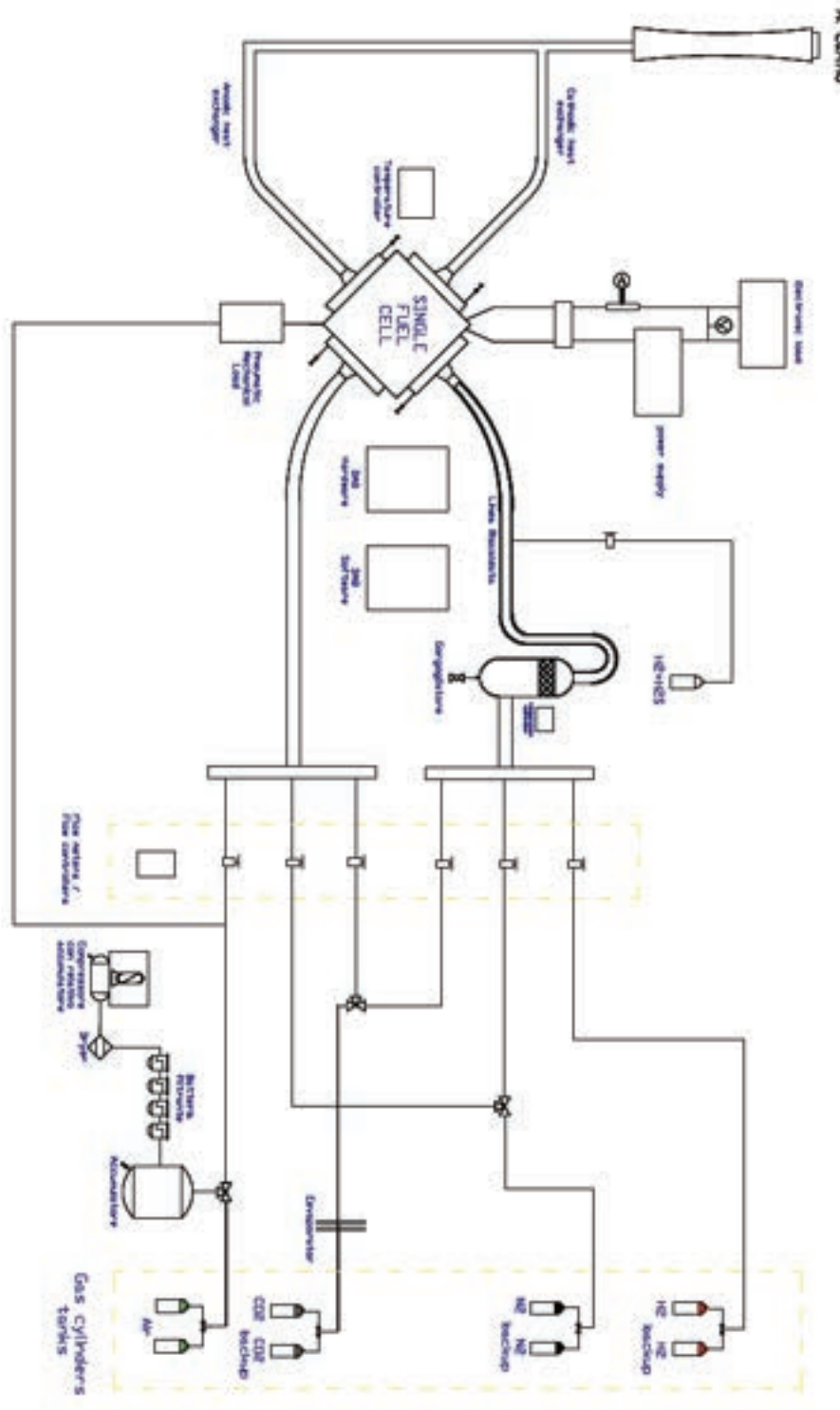


Figura 11 – Schema della test facility



2.2.1 Alimentazione Gas

I gas tecnici stoccati nei pacchi bombole a pressioni dell'ordine dei 200 bar vengono fatti espandere nelle centrali di scambio fino a raggiungere un valore di pressione pari a quello della linea con cui vengono distribuiti alle utenze.

Lo schema definitivo del sistema di distribuzione dei gas che permette l'alimentazione delle utenze all'interno del laboratorio è rappresentato in Allegato 1; in esso è mostrato lo sviluppo del lay-out di impianto con le relative tubazioni utilizzate, le caratteristiche tecniche del sistema (pressione e temperatura massime di esercizio) e la distribuzione dei strumenti di misura e dei componenti utilizzati per la realizzazione della linea.

Volendo descrivere nel dettaglio il sistema, i gas che escono dai pacchi bombola vengono fatti passare per il riduttore di primo stadio della centrale di decompressione, e vengono distribuiti alle utenze tramite tubazioni di acciaio inossidabile AISI 319 del diametro esterno di 10 mm e interno di 6 mm realizzati mediante trafilatura a freddo. Tali tubazioni quindi distribuiscono gas alla pressione di 10 bar e sono caratterizzate da una temperatura operativa di funzionamento variabile dai -5°C di inverno fino ai $50/60^{\circ}\text{C}$ del periodo estivo.

La parete interna delle tubazione di acciaio, essendo destinata alla distribuzione di gas tecnici di elevata purezza, è stata sgrassata in fase di montaggio e lavata mediante flussaggio in azoto prima del collaudo in modo da eliminare ogni piccolo residuo di impurità accumulato durante il montaggio del sistema.

Ogni linea di distribuzione gas è in grado di alimentare tre separate utenze all'interno del laboratorio, e per ogni utenza è installato un riduttore di secondo stadio che permette la riduzione e la regolazione della pressione del gas di linea fino al valore di 3 bar, valore di pressione richiesto da specifica all'ingresso dei flow-meter.

Per la linea dell'aria è previsto un quarto stacco che viene utilizzato come aria servizi all'interno del laboratorio.

Nei paragrafi seguenti sono descritte singolarmente le diverse linee di gas tecnici presenti all'esterno del laboratorio.

P10: Sistema di stoccaggio Idrogeno

Il gruppo di stoccaggio dell'idrogeno, il cui P&ID è rappresentato in Allegato 2, è costituito da due pacchi di 16 bombole l'uno, con capacità di 160 m³ per pacco.

Ciascun pacco bombole, contenente idrogeno puro al 99.999%, è alloggiato in un apposito box adiacente al laboratorio; il box è costituito da pannelli e montanti realizzati in cemento armato vibrato su maglia di rinforzo interno di acciaio, assemblati fra loro mediante bulloneria zincata per la formazione di una doppia parete perimetrale. Il vano di stoccaggio misura 320x175 cm (Figura 12).

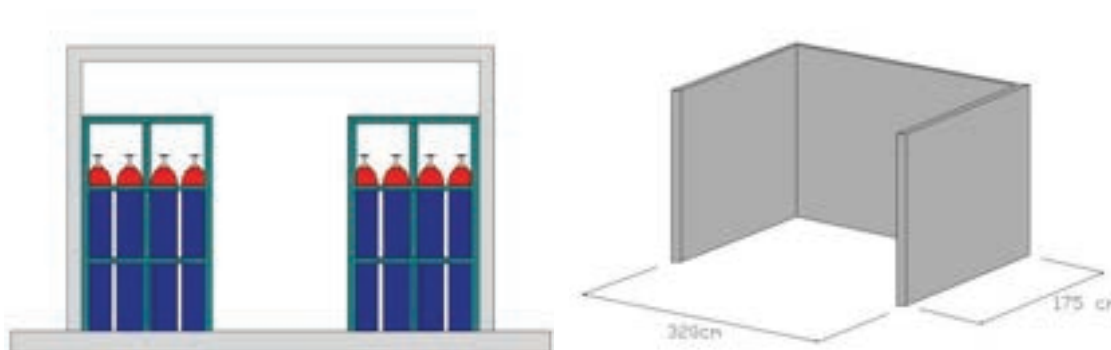


Figura 12 - Box stoccaggio idrogeno

I gas stoccati nel box, prima di essere inviati all'interno del laboratorio mediante una linea di alimentazione gas, vengono fatti passare attraverso una centrale di riduzione di primo stadio tipo KCOA 210-25 (Figura 12).

Tale centrale, concepita per la messa in opera di tutti i gas ad alta purezza, garantisce la continuità di esercizio poiché tale componente, dotato di un sistema di scambio automatico tra pacco bombole master e quello slave, bypassa automaticamente l'utenza da una pacco bombola esaurito a uno pieno montato in parallelo.



Figura 13 - Centrale KCOA 210-25

I pacchi bombola sono collegati a questa centrale (Fig.3.6) mediante due serpentine flessibili (10S e 10D) in acciaio inox AISI 316L adatte per quasi tutti i gas, compresi quelli corrosivi.

Tali serpentine sono dotate di una maniglia mobile da sistemare in posizione di sicurezza dopo il serraggio del dado alla bombola.

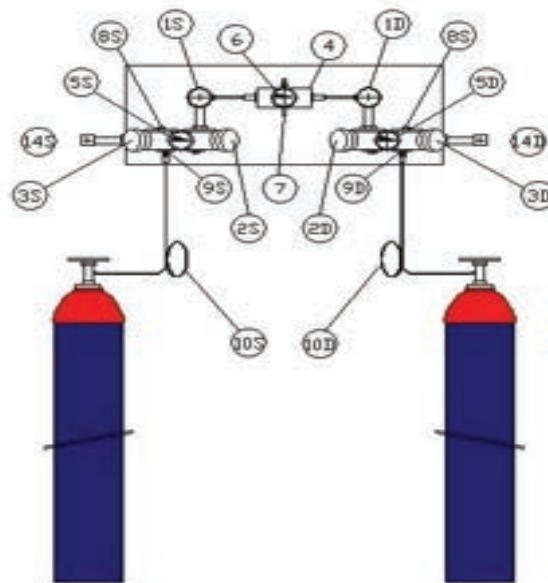
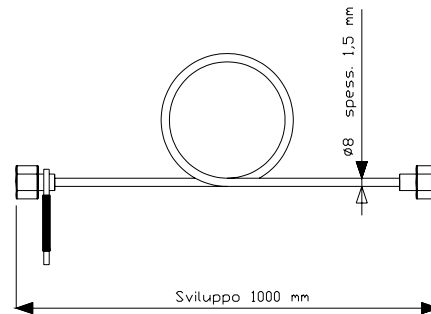


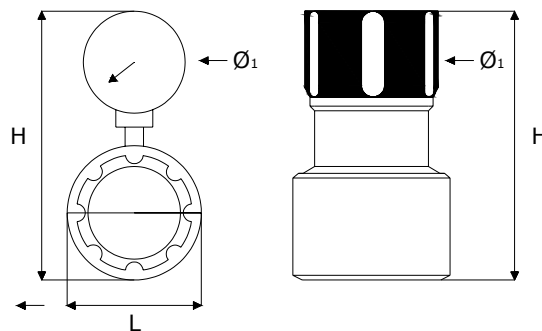
Figura 14 - Schema della centrale KCOA 210-25

Le serpentine hanno uno sviluppo di 1000mm, un diametro esterno di 8mm e un diametro interno di 5mm (Figura 15)

**Figura 15 - Serpentina flessibile**

La pressione di stoccaggio dell'idrogeno che è di circa 200 bar, viene visualizzata mediante un manometro (5S e 5D) e siccome questo valore supera quella di utilizzo di impianto (5 bar), è necessario interporre tra le bombole di stoccaggio e i flow meters, due dispositivi di riduzione della pressione. La prima valvola (1S e 1D), montate sulla centrale KCOA 210-25 riduce la pressione da 200 bar a 10 bar mentre la seconda (che si trova all'interno del laboratorio) da 10 bar a 3 bar.

Nel P&ID la prima valvola 1S e 1D vengono indicati con la nomenclatura PCV.HG03 e PCV.HG01 mentre la seconda è indicata con PCV HG05.

**Figura 16 - Riduttore di pressione**

La centrale KCOA 210-25 oltre a contenere i riduttori di pressione è costituita anche da:

- Due valvole a membrana di linea (2S e 2D)
- Due valvole a membrana di spurgo (3S e 3D)
- Due valvole di ritegno (9S e 9D)
- Un inversore automatico che garantisce la continuità di flusso anche durante la sostituzione delle bombole.
- Manometro per la lettura della pressione ridotta (6), indicate nel P&ID come PI.
- Due trasduttori di pressione (14S e 14D).

I trasduttori di pressione (Fig.17) comandano un modulo di allarme acustico e luminoso che entra in funzione quando il grado di pressione scende sotto il limite di sicurezza stabilito. Il modulo di allarme a doppia lettura AM2, per centrali ad inversione automatica, è montato all'interno del laboratorio e permette tramite dei LED di visualizzare lo stato di carica in percentuale delle bombole.



Figura 17 - Trasduttore di pressione

Nella tabella sottostante sono riportati i parametri di funzionamento della centrale KCOA 210-25.

Modello	Pressione Max entrata (bar)	Pressione 1° stadio Pressione 2° stadio	Portata nominale (Nm³/h)
KCOA 210-25	250	10 3	25

Tabella 3. - Parametri funzionamento centrale KCOA 210-25

P20: Sistema di stoccaggio Metano

Il gruppo di stoccaggio del metano, il cui P&ID è rappresentato in Allegato 3, è costituito da 2 bombole della capacità di 10 m³ l'una..

Ciascuna bombola, contenente metano puro al 99.95%, è stoccata in un apposito box adiacente al laboratorio della misura 145x175 cm (Fig.18).

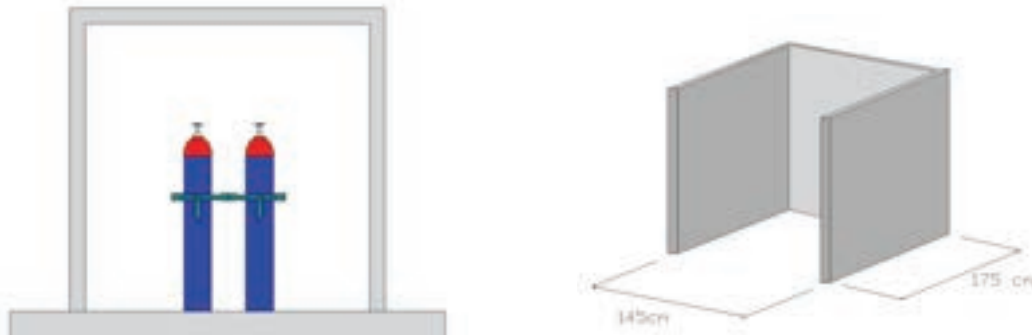


Figura 18 - Box stoccaggio metano

I gas stoccati nel box, prima di essere inviati all'interno del laboratorio mediante una linea di alimentazione gas, vengono fatti passare attraverso una centrale di scambio manuale del tipo KCO 210-10 dove la pressione di bombola viene ridotta dalla pressione di stoccaggio del gas fino al valore della pressione di esercizio della linea di circa 3-4 bar.

I pacchi bombola sono collegati a questa centrale (Fig.19) mediante due serpentine flessibili in acciaio inox AISI 316L della stessa tipologia già descritta nel paragrafo precedente.

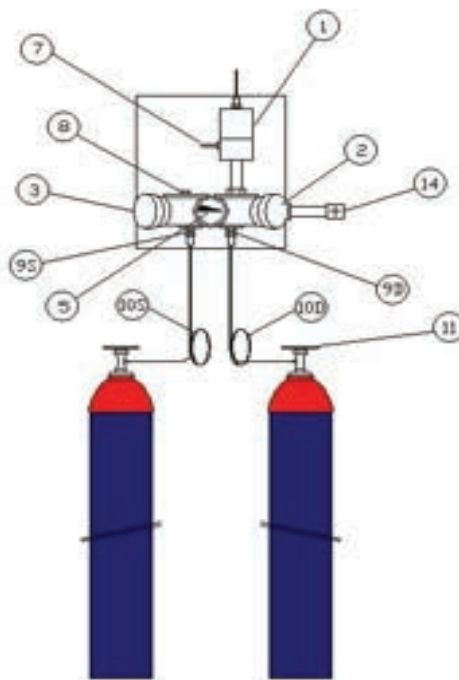


Figura 19 - Schema della centrale KCO 210-10

Lo schema di distribuzione è sostanzialmente analogo a quello già descritto per il Package P10 di distribuzione dell'idrogeno, con la differenza che in questo caso vi è un unico riduttore di pressione



e conseguentemente un unico trasduttore di pressione; si rimanda al relativo P&ID in allegato per la descrizione dettagliata dei vari componenti.

Nella tabella sottostante sono riportati i parametri di funzionamento della centrale KCO 210-10

Modello	Pressione Max entrata (bar)	Pressione 1° stadio	Portata nominale (Nm³/h)
KCO 210-10	200	3	10

Tabella 4 - Parametri funzionamento centrale KCO 210-10

P30: Sistema di stoccaggio Monossido di carbonio

Il gruppo di stoccaggio del monossido di carbonio, il cui P&ID è rappresentato in Allegato 4 è costituito da due pacchi di 16 bombole ciascuno, con capacità di 160 m³ per pacco.

Ciascuna bombola contiene monossido di carbonio puro al 99,0%, le bombole raggruppate in pacchi sono stoccate in un apposito box adiacente al laboratorio della stessa tipologia e delle stesse dimensioni del box dell'idrogeno.

I due pacchi bombola sono collegati in parallelo alla centrale di scambio automatica KCOA 210-25, identica a quella già descritta per il Package P10.

Anche per il monossido di carbonio quindi, il gas che esce dai pacchi bombola ad una pressione di circa 200 bar viene fatto passare attraverso due stadi di riduzione e portato a 3 bar all'ingresso dei flow-meter.

Nel relativo P&ID in allegato sono comunque indicati tutti i singoli componenti del gruppo di stoccaggio in questione.

P40: Sistema di stoccaggio Biossido di carbonio

Il gruppo di stoccaggio del biossido di carbonio, il cui P&ID è rappresentato in Allegato 5 è costituito da due pacchi di 16 bombole ciascuno, con capacità di 160 m³ per pacco.

Ciascuna bombola contiene biossido di carbonio puro al 99,0%, le bombole raggruppate in pacchi sono stoccate in un apposito box adiacente al laboratorio sempre della stessa tipologia e delle stesse dimensioni del box dell'idrogeno.



Anche per la CO₂ i due pacchi bombola sono collegati in parallelo alla centrale di scambio automatica KCOA 210-25, identica a quella già descritta per il Package P10, ed il gas che esce dai pacchi bombola ad una pressione di circa 200 bar viene portato per mezzo dei due stadi di riduzione a 3 bar all'ingresso dei flow-meter.

Nel P&ID in allegato sono al solito indicati tutti i singoli componenti del gruppo di stoccaggio in questione.

P50: Sistema di stoccaggio Azoto

Il gruppo di stoccaggio dell'azoto, il cui P&ID è rappresentato in Allegato 6, è costituito da due pacchi di 16 bombole l'uno, con capacità di 160 m³ per pacco.

Ciascuna bombola, contenente azoto puro al 99.999% è installata in un apposito box adiacente al laboratorio, della stessa tipologia e dimensione di quello dell'idrogeno.

I gas stoccati nel box, prima di alimentare le linee di distribuzione, vengono fatti espandere attraverso la centrale KCO 210-25, già descritta precedentemente.

Si rimanda ai P&ID in allegato per un elenco dettagliato di tutti i componenti presenti nel sistema di stoccaggio e distribuzione dell'azoto.

P60: Sistema di stoccaggio Aria

La soluzione tecnica utilizzata per lo stoccaggio e la distribuzione dell'aria compressa per alimentare le utenze di laboratorio è concettualmente differente da quella adottata per gli altri gas tecnici.

A dispetto degli altri package, dove erano presenti due pacchi bombole montati in parallelo di cui il primo in funzione e il secondo di back-up, nel package P60 il cui P&ID è riportato in Allegato 7, si è deciso di adottare come sistema di approvvigionamento di aria compressa un sistema ibrido composto da un compressore master funzionante in parallelo con un pacco di 16 bombole di aria tecnica.

Tale scelta è stata dettata dall'elevato consumo di aria per l'alimentazione dei lati catodici dei due banchi prova presenti in laboratorio (circa 6 m³/h) e degli altri strumenti presenti come ad esempio gli attuatori pneumatici per esercitare il carico meccanico sulle celle.



Il funzionamento del sistema è abbastanza elementare: come è ben visibile dal P & ID del package P60, per basse richieste di aria compressa il compressore funziona in carica producendo aria compressa che va a riempire un polmone di accumulo.

Il polmone di accumulo svolge nel sistema un duplice compito: quella principale è di smorzare le oscillazioni di pressione causate dai cicli di carica e scarico del compressore stesso e quella secondaria, ma non di minore importanza ai fini del processo, è quella di garantire un accumulo di aria compressa in caso di breve mancanza di alimentazione elettrica.

Il pacco bombole, installato in parallelo al compressore, è stato previsto per garantire la continuità di esercizio in due casi:

- ***prolungata assenza di rete:*** nel caso di mancanza dell'alimentazione elettrica in maniera continuativa e prolungata, quando la pressione del polmone di accumulo scende al di sotto del valore di 5 bar la valvola di by-pass, tarata al medesimo valore di pressione, commuta l'alimentazione delle linee di distribuzione dell'aria sul pacco bombole di back-up garantendo, nel caso di massimo consumo un'autonomia del sistema di oltre 24 ore;
- ***insufficienza del compressore:*** qualora l'utenza assorbisse una portata massima di quella erogata dal compressore, la pressione delle linee scenderebbe sotto al valore di 5 bar, valore che causerebbe l'apertura immediata della valvola posta sul pacco bombole, garantendo così la dovuta continuità di funzionamento.

Andiamo a descrivere in particolare tutti i componenti della linea, prendendo in considerazione separatamente il sistema master costituito dall'insieme compressore, batteria filtrante e polmone di accumulo ed il sistema slave del pacco bombole.

Il gruppo di stoccaggio dell'aria slave è costituito da un pacco di 16 bombole per una capacità complessiva di 160 m³ di aria tecnica specie alpha-gaz 1.

Essendo l'aria un comburente stoccato alla pressione di circa 200 bar, per ragioni di sicurezza si è reso necessario l'alloggiamento del pacco bombole in un apposito box, di misura 145x175 cm, adiacente al laboratorio realizzato mediante pannelli e montanti in Cemento Armato Vibrato, assemblati fra loro mediante bulloneria atta a garantire la necessaria protezione in caso di deflagrazioni o scoppi di bombole.

Le bombole in questione sono riconoscibili visivamente rispetto alle altre bombole in quanto il corpo è di colore grigio mentre l'ogiva è di colore verde chiaro (Fig.20).

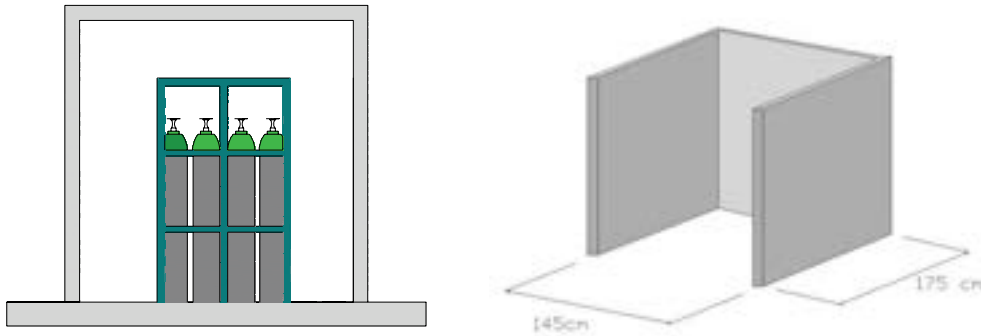


Figura 20 - Box stoccaggio aria

I gas stoccati nel pacco bombole, prima di essere inviati all'interno della linea di distribuzione gas, vengono fatti passare attraverso una centrale denominata ML1 240-10-50, concepita per l'espansione dei gas tecnici in pressione. Tale centrale è stata modificata con l'aggiunta della valvola di by-pass precedentemente citata.



Figura 21 - Centrale ML1 240-10-50

Il pacco bombole è collegato alla centrale di riduzione e by-pass mediante una serpentina flessibile in acciaio inox AISI 316L (10S e 10D) con sviluppo lineare di 1000mm, un diametro esterno di 8mm e un diametro interno di 5mm.

La pressione di stoccaggio dell'aria di circa 200 bar è visualizzata mediante un manometro (5), la prima valvola (1) montata sulla centrale ML1 240-10-50 riduce la pressione da 200 bar a 10 bar mentre la seconda (che si trova all'interno del laboratorio) porta il valore di pressione dai 10 bar a 3 bar.

La centrale ML1 240-10-50 oltre ai riduttori di pressione prevede anche:

- una valvola a membrana di linea (2) che è indicata nel P&ID come V.AI01;
- una valvola a membrana di spurgo (3), che è indicata nel P&ID come V.AI02;
- due valvole di non ritorno (9S e 9D), indicate nel P&ID come CV.AI01 e CV.AI02;
- manometro per la lettura della pressione ridotta (6), indicate nel P&ID come PI;
- un trasduttore di pressione (14).

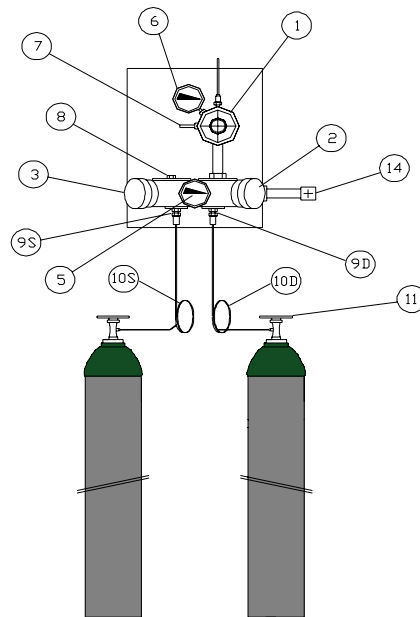


Figura 22 - Schema della centrale ML1 240-10-50

Nella tabella sottostante sono riportati i parametri di funzionamento della centrale ML1 240-10-50

Modello	Pressione Max entrata (bar)	Pressione 1° stadio Pressione 2° stadio	Portata nominale (Nm ³ /h)
ML1 240-10-50	240	10 3	50

Tabella 5 - Parametri funzionamento centrale ML1 240-10-50

Il compressore installato presso il laboratorio è un compressore a vite lubrificato di tipo industriale dotato di essiccatore integrato per l'abbattimento dell'umidità; in serie all'uscita, è collegato a una batteria filtrante composta da n°4 filtri per abbattere i livelli di umidità e inquinanti presenti nell'aria compressa.

La scelta del compressore a vite lubrificato di tipo industriale è stata dettata dal fatto che questi componenti offrono principalmente due vantaggi:

- i compressori a vite lubrificati di tipo industriale possono lavorare con continuità con un grado di affidabilità prossimo al 100 %, l'unica interruzione è causata da un fermo macchina programmato di 1/2 volte all'anno per la manutenzione ordinaria (in genere ogni 4000 ore di funzionamento continuo);
- i compressori a vite lubrificati presentano una minore usura degli oil free, risulta inoltre possibile ottenere aria sufficientemente pura adottando un'ideale batteria filtrante per olio

posta a valle dell'uscita dell'essiccatore così da ottenere aria compressa con le stesse caratteristiche chimiche di purezza dell'aria tecnica alpha-gaz1 stoccata nel pacco bombola di back-up;

Il compressore utilizzato è un Atlas Copco modello GX3 FF (Fig.23), appartenente alla famiglia dei compressori a vite monostadio silenziosi lubrificati dotati di iniezione d'olio.

L'unità comprende un elemento compressore a vite lubrificato azionato attraverso una trasmissione a cinghia trapezoidale, un motore elettrico in protezione IP55 (a gabbia di scoiattolo completamente chiuso, raffreddati da ventilatore) e un sistema di raffreddamento dell'olio comandato da una valvola termostatica.



Figura 23 - Compressore Atlas Copco modello GX3 FF

Il GX3 è fornito di serie con un pannello di controllo che comprende un interruttore di emergenza combinato di avvio/arresto del compressore. È inoltre racchiuso in una cappotta rivestita di materiale insonorizzante. Il pannello anteriore comprende un modulo di controllo elettropneumatico completo di pulsanti di avviamento e arresto. Dietro a questo pannello è sistemato il quadro elettrico di potenza che racchiude l'apparecchiatura di avviamento del motore.

Il compressore è dotato di un essiccatore a refrigerazione integrato con gas ecologico R134a. L'essiccatore rimuove l'umidità dall'aria compressa raffreddando l'aria stessa ad una temperatura vicina al punto di congelamento e scaricando automaticamente la condensa tramite uno scarico automatico posto alla base del serbatoio di stoccaggio integrato. Particolarmente importante è la manutenzione del gruppo di lubrificazione costituito dai seguenti componenti:



separatore aria-olio con filtro separatore, coppa dell'olio, indicatore di livello dell'olio visibile anche con cappotta insonorizzante chiusa, valvola di sicurezza, valvola di minima pressione, valvola termostatica, connessione di scarico e tappo di riempimento;
refrigeratore dell'olio con grande superficie di scambio termico del tipo a blocco in alluminio;
filtro dell'olio;
carica di olio ATLAS COPCO tipo Rotoinjected Fluid.

Quando il compressore è in funzione, la pressione dell'aria spinge l'olio dal separatore/serbatoio attraverso il radiatore dell'olio e il filtro, sino all'elemento compressore (e ai punti di lubrificazione). Nel separatore/serbatoio dell'olio, la maggior parte del lubrificante viene rimosso mediante centrifuga; il resto viene trattenuto dal filtro separatore. Il sistema dell'olio ha una valvola di bypass termostatica, quindi il radiatore dell'olio è escluso finché l'olio non raggiunge la temperatura di funzionamento corretta. Il sistema dell'aria comprende inoltre i seguenti componenti:

filtro dell'aria di aspirazione;
valvola di espulsione;
serbatoio di separazione aria-olio con elemento filtrante;
valvola di minima pressione con valvola di non ritorno;
separatore di condensa ad alto rendimento con scarico automatico e manuale.
essiccatore a refrigerazione con gas ecologico.

Nel gruppo compressore vi è un display che permette di visualizzare e settare la pressione di esercizio dello stesso, e dove vengono visualizzati gli eventuali allarmi presenti; inoltre il GX 3 è dotato di numerosi dispositivi di sicurezza quali:



pulsante di avviamento/arresto del compressore, utilizzato anche per arrestare il compressore in caso di emergenza e per reimpostare il sovraccarico termico del motore elettrico passandolo su 0 e di nuovo su I;

pulsante on/off essiccatore;

apparecchiatura di avviamento DOL (diretto in linea) del motore con relè di sovraccarico;

regolatore elettropneumatico e pannello con indicatori;

relè di sovraccarico del motore;

dispositivo per avviamenti a basse temperature.

sistema di regolazione: l'unità è equipaggiata con il sistema automatico di regolazione a pieno carico / a vuoto grazie ad un regolatore elettropneumatico che pone la macchina a carico/vuoto, arresta e riavvia il compressore in relazione al consumo di aria compressa e protegge il compressore ed il motore dai sovraccarichi.

È presente anche un arresto di sicurezza per la temperatura del compressore, costituito da un termostato che impedisce che si verifichino danni causati da una temperatura troppo alta nella mandata dell'elemento compressore. Il relè impedisce che si verifichino danni causati da una corrente del motore troppo alta.

Di seguito vengono riportati i principali dati tecnici del compressore GX 3.

Condizioni di riferimento			
Pressione assoluta di aspirazione	bar(a)	1	
Umidità relativa	%	0	
Temperatura aria di aspirazione	°C		20
Pressione nominale di esercizio	bar(e)	9,5	
Punto di rugiada alla pressione di esercizio	°C		+3
Gas refrigerante ecologico	Tipo	R134a	

Limitazioni			
Pressione max di esercizio	bar(e)	9,75	
Pressione minima di esercizio	bar(e)		4
Temperatura minima aria di aspirazione	°C	0	
Temperatura massima di aspirazione aria	°C		40

Valore prestazioni

Portata aria riferita alle condizioni di riferimento	l/s	5,3
Temperatura dell'aria compressa in uscita	°C	5
Livello di pressione sonora	dB(A)	62
Capacità coppa olio	l	2,5
Contenuto dell'olio nell'aria resa	mg/m ³	6

Dati Costruttivi

-Costruttore motore	SIEMENS	
-Potenza del motore elettrico installato	kW	3/DOL
-Fattore di servizio		1.35
-Protezion		IP54/F
-Lunghezza - Larghezza – Altezza	mm	
1420x550x1280		
-Peso	kg	191
-Capacità serbatoio	l	200

Tabella 6 - Dati tecnici compressore tipo GX-3-10 FF-200 LT

Siccome è richiesta per le nostre applicazioni un'elevata purezza dell'aria, si è deciso di porre in serie all'essiccatore una batteria filtrante costituita da 4 filtri linea realizzati da Atlas Copco, ed in grado di soddisfare ogni esigenza di purezza dell'aria compressa richiesta per le sperimentazioni all'interno del laboratorio.

I filtri DDp/DD/PD/QD scelti, rispettano i migliori requisiti di qualità dell'aria compressa richiesti nella maggior parte dei processi produttivi "delicati", nel pieno rispetto delle norme di qualità dell'aria (ISO8573-1) e di tutela ambientale vigenti in materia.


Figura 24- Serie filtri DDp/DD/PD/QD per compressore Atlas Copco GX3 FF

La batteria filtrante è composta dai seguenti componenti:



- 1 filtro serie DD: filtri disoleatori per una protezione generica (eliminano nebbie di acqua e olio fino a 0.1 mg/m³ (0.1 ppm) e particelle fino a 1 micron);
- 1 filtro serie DDp: filtri particellari per la protezione dalle polveri (eliminano particelle fino a 1 micron);
- 1 filtro serie PD: filtri disoleatori ad alte prestazioni (eliminano nebbie di acqua e olio fino a 0.01 mg/m³ (0.01 ppm) e particelle fino a 0.01 micron);
- 1 filtro serie QD: filtri a carbone attivo per l'eliminazione di vapori di olio ed esalazioni idrocarburi (contenuto massimo di olio residuo pari a 0.003 mg/m³ (0.003 ppm). Da installare dopo un filtro PD.

È stato stabilito anche di dotare il compressore di un serbatoio addizionale da 500 l, che decrementa il numero di attacchi e stacchi del motore, allungandone la vita e diminuendo i fermi macchina programmati in un anno.

Tale capacità costituirebbe un backup sufficiente a completare la maggior parte delle operazioni di manutenzione ordinaria senza dover ricorrere ai pacchi bombola.

P70: Sistema di stoccaggio Idrogeno solforato

Il gruppo di stoccaggio dell'idrogeno solforato, il cui P&ID è rappresentato in Allegato 8, è costituito da 1 bombola della capacità di 10 m³.

La bombola, contenente l'inquinante necessario per i nostri test in 6 ppm, è ubicata all'interno del Fuel Cells Lab e non è stato previsto nessun box e nessuna centrale di scambio in quanto è un gas non standard ed è stato utilizzato solamente in questa campagna prove nel laboratorio.

Il gas presente nella bombola nelle composizioni richieste e certificate dal fornitore, attraversa solamente un riduttore di pressione, che porta il gas a circa 3-4 bar all'ingresso del relativo flow-meter, prima di essere convogliato a valle del gorgogliatore nella linea anodica.

Come si può vedere dal P&ID in allegato, non vi è presente nessuna centralina e di conseguenza nessun allarme che ci permetta di accorgerci di eventuali malfunzionamenti del sistema, ma viste le portate minime di inquinante utilizzate e la non ripetibilità del test, non è sembrato opportuno prevedere una centralina automatica per il gas in questione.



Figura 25 – Pacco bombola di idrogeno solforato utilizzato

2.2.2 Descrizione della linea anodica e scelta dei relativi componenti

Il lay-out definitivo della linea anodica è rappresentato in Fig. 26, in esso si possono apprezzare le diverse soluzioni utilizzate per permettere la corretta alimentazione della cella ed il controllo dei principali parametri caratteristici.

Volendo descrivere nel dettaglio il sistema, i gas necessari all'alimentazione anodica che escono dalle varie linee ad una pressione adatta alle specifiche richieste dai controllori, vengono convogliati in un gorgogliatore in cui si mescolano e si umidificano in modo da evitare il problema della Carbon deposition.

Il sistema di umidificazione dei gas anodici verrà descritto nel dettaglio in un capitolo dedicato; il mix di gas umidificati e riscaldati fino a circa 70 °C per mezzo di una fascia scaldante avvolta attorno al gorgogliatore, esce nella parte superiore dello stesso e viene successivamente evaporato per mezzo di una resistenza a filo avvolta sulla tubazione che va all'ingresso anodico.

Tutto il sistema è naturalmente coibentato in quanto altrimenti, date le basse portate che circolano, non si riuscirebbe a compensare le dissipazioni termiche con l'ambiente con le resistenze utilizzate.



L'inquinante adoperato per le prove, stoccato in pacco bombola in un mix composto da N_2 e 500 ppm di H_2S , non viene fatto passare per il gorgogliatore ma si mescola a valle di esso con gli altri gas e viene poi alla pari evaporato prima dell'ingresso in cella.

La giusta composizione di inquinante da inviare viene calcolata in base ad un semplice programma excel che in base ai gas totali inviati in cella calcola direttamente la quantità di gas da inviare, con il relativo flow-meter, per ottenere la composizione di inquinante esatta per i testing da effettuare.

Come visibile anche dallo schema di pagina seguente, i gas utilizzati per l'alimentazione anodica sono H_2 , CO_2 ed N_2 , oltre naturalmente all'inquinante che è una miscela di N_2 ed H_2S concentrato in 500 ppm.

I gas menzionati, di cui abbiamo descritto i circuiti nel capitolo precedente, raggiungono i misuratori/regolatori alla pressione richiesta dallo strumento; essi a loro volta ricevono dall'elaboratore centrale il segnale che indica la portata stabilita ed agiscono sulle valvole di regolazione fintanto che il segnale di portata che essi inviano all'elaboratore non coincide con quello fissato.

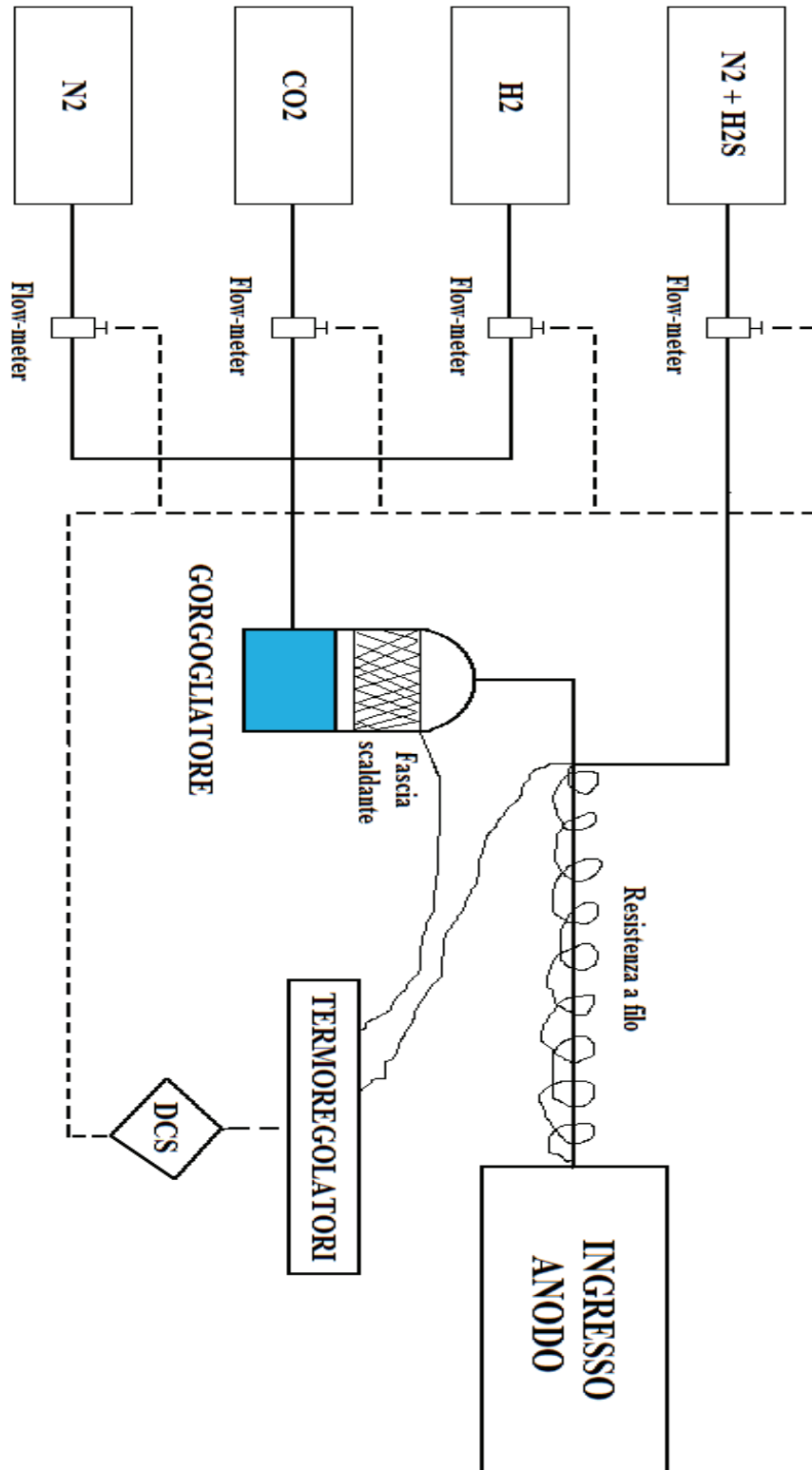


Figura 26 – Schema del lay-out definitivo della linea anodica

Per quanto concerne i misuratori/controllori di portata si è optato per l'impiego di “Digital Mass Flow Controllers” mod.5850S della Brooks Instruments basati sul principio di funzionamento a differenza di temperatura come illustrato nella Fig.27.

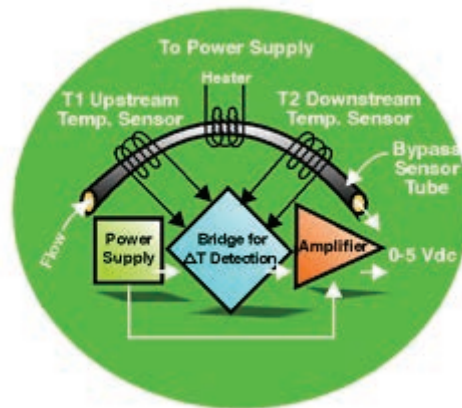


Figura 27 - Principio di funzionamento dei Mass Flow Controller

Si tratta di misuratori basati su principi termodinamici. Un alimentatore di precisione fornisce calore al punto centrale di un tubo sensore che trasporta una percentuale prefissata di flusso. Nello stesso tubo in due punti equidistanti dall'Input termico vi sono elementi misuratori di temperatura a resistenza. In assenza di flusso il calore che raggiunge i due elementi è uguale. All'aumentare della portata, il flusso sottrae calore all'elemento T1 e lo porta all'elemento T2.

Si determina una crescente differenza di temperatura tra i due elementi e tale differenza è proporzionale alla portata di massa del gas. Un ponte interpreta la differenza di temperatura ed amplifica il segnale. Il circuito di controllo paragona il segnale con il setpoint e posiziona la valvola.

Inizialmente il set di regolatori di portata era composto da sette 5850S Brooks Smart Flow Controllers, 4 per l'anodo e 3 per il catodo, successivamente è stato necessario utilizzare ulteriori due regolatori al catodo per poter inviare con un errore accettabile le portate di start-up previste.

Essi quindi provvedono in primo luogo, ad un accurata misura delle portate di gas mediante (come già specificato) un sensore termico di portata in massa che produce un segnale elettrico in uscita funzione del flusso del gas; in secondo luogo i "Controllers" riescono pure a controllare le portate di gas in un determinato range che in questo caso va da 0.003 a 30 l/m in condizioni normali cioè a



0°C ed a 1013.25 mbar. I controller riescono quindi tramite una valvola supplementare a mantenere stabile il flusso dei gas.

Il modello è costituito da un microprocessore elettronico ed è dotato delle seguenti funzioni:

-“adaptive valve-control algorithm”, per mantenere stabile il flusso di gas nel caso varino le condizioni esterne di pressione e temperatura;

-set point di alimentazione regolabile attraverso porta di comunicazione RS232:

0-5 Vdc, 4-20 mA;

-Controllo rapido del flusso del gas prelezionato per evitare sovraerogazione o sottoerogazione di portata;

-Valvola VOR, che consente di aprire o chiudere completamente la valvola di controllo indipendentemente dal set-point;

-Impossibilità di erogare il flusso nel caso in cui il set-point sia al di sotto dell'1% del fondo scala.

Ovviamente la comunicazione digitale via RS232 (o RS485) è in grado di accedere a tutte le funzioni dello strumento incluse:

- 1- misura della portata del gas e regolazione del set point come percentuale del massimo erogabile;
- 2 - totalizzatore di flusso;
- 3 - temperatura ambiente;
- 4 - operazioni di settaggio;
- 5 - allarmi per eventuali errori.

Per l'utilizzo di queste apparecchiature è opportuno seguire alcune norme di base come quella di utilizzarle in un ambiente di circa 21°C (max.32°C, min.7°C) con umidità relativa del 45% (max.60%, min.25%), ed essere soggetto ad ispezione visiva durante il funzionamento.



I Flow Controllers devono poi funzionare con connessioni standard cioè con tubi NPT(F) e flange UCR,UCO,DIN, o ANSI.

Prima dell'erogazione di portata sono state pulite in azoto tutte le linee ed è stato garantito come da specifica che:

- venissero posti in luoghi relativamente lontani da vibrazioni troppo forti;
- venissero posti in luoghi in cui vi sia sufficiente spazio per accedere facilmente ai componenti elettronici;
- venissero installati in maniera tale da essere facilmente rimossi per essere puliti;
- venissero installati orizzontalmente in quanto la pressione di ingresso è inferiore a 10 bar;

Ogni strumento è ovviamente provvisto di filtri per evitare che materiali indesiderati finiscano al suo interno, di interfacce elettroniche, nonché di possibilità di comunicazioni digitali in remoto con cavi di lunghezza compresa tra i 3 ed i 12 m appositamente costruiti.

Nella tabella 3.6 vengono comunque fornite le specifiche del prodotto.

I" Digital Mass Flow Controllers" della Brooks sono equipaggiati con sistemi analogici di I/O che permettono l'accesso remoto per il controllo del set point e del flusso di massa. Le informazioni di queste porte I/O sono rappresentate da una ddp da 0(1) a 5V oppure da un segnale di corrente da 0(4) a 20 mA.

Inoltre tutti i modelli possono essere equipaggiati con una piastra di espansione, che provvede ad un eventuale ampliamento del set point.

Il programma SMART DDE offre l'opportunità di controllare una o più periferiche equipaggiate con una piastra di acquisizione connesse al computer, usando un PC dotato di programma Excel o Word.

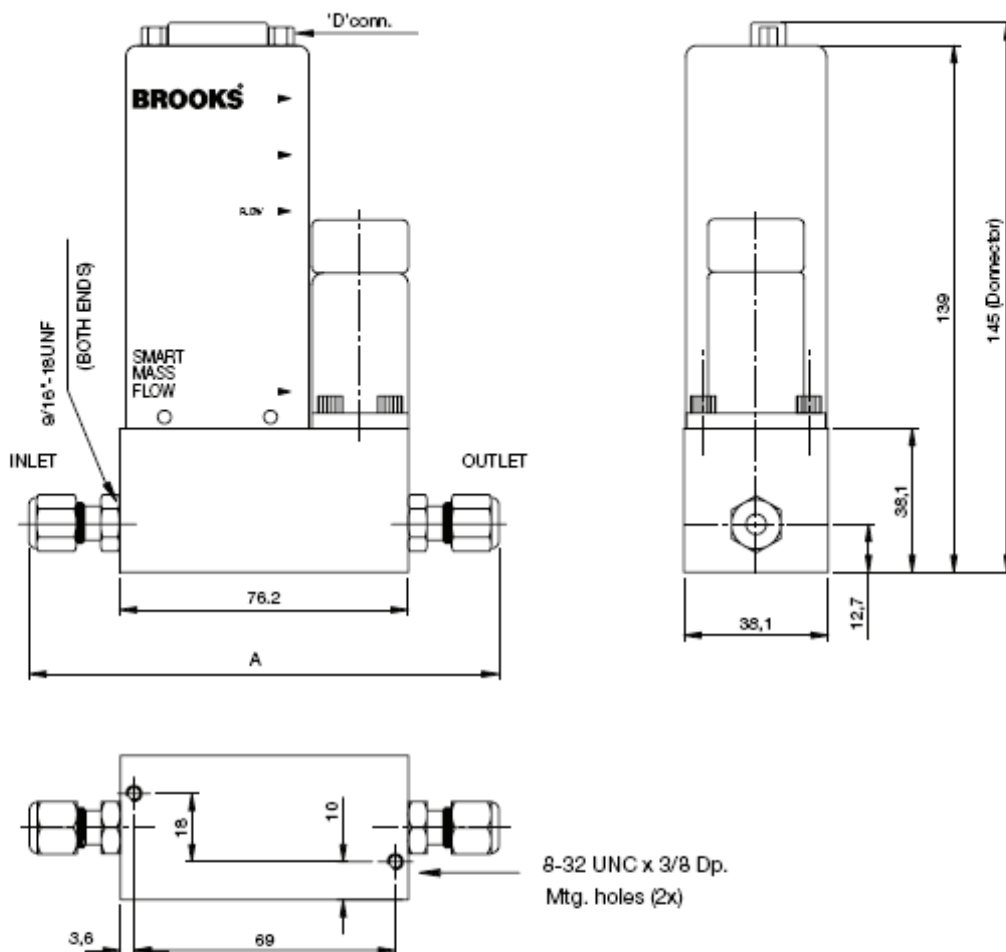
Lo SMART DDE è in grado di fornire altre applicazioni quali:

- visualizzare on line i dati di misura;



- controllare il settaggio;
- ispezionare o controllare la configurazione dei dati;
- configurare il settaggio;
- ottimizzare i parametri di controllo;
- monitorare i processi ed evidenziare i possibili problemi;
- comunicazione remota tramite Windows.

MODEL 5850S



5850S CONNECTIONS	A(mm)	Inches
9/16-18 UNF	76,2	3,00
1/8" Tube compr.	123	4,84
1/4" Tube compr.	128	5,04
6 mm Tube compr.	128	5,04
1/4" VCR	124	4,88
1/4" VCO	116	4,57
1/4" NPT	116	4,57
1/4" BSP	116	4,57
Downport (Acc. to ISA 76.00.02)		



PERFORMANCE SPECIFICATIONS

<i>Flow Accuracy</i>	± 0.7% of rate and ± 0.2% f.s. ± 1% for 5853/63 above 1100 l/min (at calibration conditions)
<i>Optional *</i>	± 0,5% of rate and ± 0.1% F.S. (max 100 l/min, at calibration conditions)
<i>Repeatability</i>	± 0.25% of rate
<i>Rangeability</i>	50:1 (within specified accuracy)
<i>Controllability</i>	100:1 (i.e. total operating range)
<i>Stability</i>	Less than ± 0.5% of rate per year
<i>Temperature</i>	Less than 0.015% /°C of rate shift
<i>Effect</i>	from original calibration over 0-70 °C

PHYSICAL SPECIFICATIONS

<i>Materials of Construction or Mechanical</i>	Wetted parts stainless steel with Viton®, Buna-N®, PTFE/ Kalrez® EPDM seals or elastomers Industrial downport according to Connections ANSI/ISA 76.00.02 - compliant (1.5" / 38.2 mm). NPT(F), Tube compression, VCR and VCO Option: Flanged DIN- or ANSI type available; (please refer to ordering information on page 9 and 10)
<i>Electrical Connections</i>	15-pins D-type connector (goldplated contacts) with 3 m or 6 m cable 9 pins D-type connector for PROFIBUS-DP

<i>Analogue Outputs *</i>	Voltage: 0 - 5 Vdc or 1 - 5 Vdc 2000 Ohm. and: 0 - 20 mA or 4 - 20 mA. Max loop resistance 375 Ohm.
<i>Alarm</i>	(TTL) Open Collector Output, signal grounded when activated. Max. 30 Vdc, 25 mA. Or via communication port, when used digitally.
<i>Digital Communication *</i>	HART: (Hart based programming codes for interface with PC). RS-232 or RS-485 Baudrate 1200, 2400, 3600, 4800, 7200, 9600, 19k2, 38k4 (Default: RS-232, Baudrate 9600). PROFIBUS-DP: Up to 12 Mbit/sec (Self selecting) Models 5860S, 5861S and 5863S + 24 Vdc (± 10%) @ 80 mA + 15 Vdc (± 5%) @ 90 mA Models 5850S, 5851S and 5853S + 24 Vdc (± 10%) @ 140 mA + 15 Vdc (± 10%) @ 185 mA Note: + and -15Vdc power supply is available on request. With valve override function actuated: the power supply specifications are: +15 Vdc @ 285 mA or +24 Vdc @ 370 mA
<i>Power Supply Mass Flow Meters * to Power Supply Mass Flow Controllers * to</i>	
<i>Temperature</i>	Both amb. and process gas: 0-70 °C. Optional: 0-100 °C.
<i>Leak Integrity</i>	Outboard: 1 x 10 ⁻⁶ mbar l/sec. Helium Outboard: 1-10 ⁻¹¹ mbar l/sec. Helium semi metal sealed and UHP

SPECIFICATIONS

<i>Certification</i>	- CE certified - Certified for use in Zone 2 environment according to KEMA 03ATEX1433 X Ex II 3 G EEx nA II T4 - EMC Directive (89/336/EEC) EN 61326-1: 1997 + A1: 1998 - Pressure Equipment Directive (97/23/EC) See Installation and Instruction manual for more details.
----------------------	---

Ranges and pressure ratings

Brooks Smart Mass Flow Products				
Mass Flow Controller	Mass Flow Meter	Flow Ranges		Pressure Rating
Model	Model	Min. f.s.	Max. f.s.	Unit
5850S	5860S	0.003	30	l/min
5851S	5861S	20	100	l/min
5853S	5863S	100	2500	l/min
				100/300 bar
				100/300 bar
				70 bar

¹ 300 bar meter version (5861) on request
² Referring to normal conditions
³ Max. Delta P or 5853S is 20 bar
⁴ For controller on 300 bar flow range is from 100 m/min to 10 l/min

<i>Setpoint Input*</i>	Voltage: 0 - 5 Vdc or 1 - 5 Vdc input impedance > 2000 Ohm minimum or: 0 - 20 mA or 4 - 20 mA 250 Ohm impedance
------------------------	--

<i>Security</i>	If self-diagnostics detect a failure, the alarm mode will be activated (Open Collector Output via the connector). The cause of the failure is available if the digital communication is connected. To prevent "unauthorized" setting or reranging of span or zero, these functions are only accessible via the Brooks User Interface, model 0160, or using Smart DDE, model 0162.
-----------------	---

<i>Warm up time</i>	< 10 minutes; 1% F.S. accuracy. Performance within specifications: 45 minutes.
---------------------	--

<i>Damping *</i>	Damping from 0 to 10 seconds is possible for the analogue flowrate output signal(s) (default 0,5 seconds).
------------------	--

<i>Response</i>	Standard response of the flow output signal: model 5850/51 and 5860/61, standard 1 sec. or on request up to 0,2 sec. Model 5853/63 standard 3 sec. or on request up to 1 sec.
-----------------	---

<i>Settling Time *</i>	Standard settling time for controllers. Model 5850/51, standard 1 sec. or on request up to 0,2 sec. Model 5853, standard 3 sec. or on request up to 1 sec. (to within 2% full scale of final value) for any command (setpoint) step; virtually without any dead time, over- or undershoot.
------------------------	--

* Factory selectable: To be specified at ordering.

⚠ WARNING

Do not operate this instrument in excess of the specifications. Failure to heed this warning can result in serious personal injury and/or damage to the equipment.

Figura 28 – Specifiche dei flussimetri utilizzati

E' inoltre possibile avere applicazioni personalizzate per le proprie periferiche utilizzando programmi quali Labview che sono, in questo, caso di particolare importanza. E' ovvio che la



comunicazione può essere usata solo attivando particolari interfacce rappresentate nel presente caso dalla RS232.

Inoltre lo SMART DDE offre tutte le funzioni necessarie per accedere alle informazioni fornite dai sette Brooks Digital Mass Flow Controllers.

Questo programma opera per finestre di comunicazione, sviluppando tra le varie opzioni e menù visualizzabili attraverso finestre windows, una struttura ad albero che consente di “monitorare” tutte le informazioni provenienti dalle porte di acquisizione (una nella presente applicazione), collegate poi ai Flow Controllers. Dare ulteriori informazioni sulle possibilità di questo versatilissimo programma esula dagli scopi di questa trattazione e si rimanda quindi a testi più specializzati.

Come nel caso delle misure di temperatura è importante calcolare le incertezze relative alle portate dei flow-meters poiché esse influiscono in maniera notevole sullo start-up della cella.

Tra le specifiche di ogni flussimetro, oltre che il range di portate che possono essere misurate, la casa costruttrice indica l'errore; per i flow-meters usati, l'errore risulta il massimo tra lo 0,2% del fondo scala e lo 0,7% della misura.

opportuno quindi avvalersi della regola pratica che proibisce di utilizzare i flow-meters a percentuali di portata basse rispetto al proprio fondo scala.

Infatti a basse portate diventa grande l'incidenza dell'errore relativo al fondo scala.

I flow-meters utilizzati per le prove sono stati scelti in base al criterio sopraesposto, compatibilmente con quelli disponibili in laboratorio; poiché nel laboratorio erano infatti a disposizione numerosi flow-meters utilizzati in precedenti campagne prove, è stato deciso di utilizzare tali strumenti e spedirli al fornitore per fargli cambiare scala (in base alle nuove portate richieste) e per effettuare la calibrazione.

I flow-meters sono stati quindi tarati in base alle portate necessarie per l'attività di start-up e di testing della monocella ed una volta installati nel banco prova sono state effettuate solamente delle prove per verificare il corretto funzionamento degli stessi.



Non è invece sembrato opportuno effettuare una verifica di calibrazione interna al laboratorio in quanto lo strumento per la verifica a disposizione (bubble meter) ha un incertezza troppo elevata.

Nella tabella 3.7 vengono fornite le specifiche dei flow-meters anodici mentre in allegato a questo lavoro vengono riportati tutti i certificati di taratura dei flow-meters.

Gas	Codice flow-meter	Range	Certificato (#)
H ₂	T65287_004	0-10 NI/h	09/018
CO ₂	T03308_001	0-10 NI/h	08/067
N ₂	T65287_002	0-50 NI/h	08/068
N ₂ +H ₂ S 500 ppm	T47400_001	0-20 NI/h	08/072

Tabella 7 - Tabella riassuntiva dei flow-meters anodici utilizzati

2.2.3 Descrizione della linea catodica e scelta dei relativi componenti

Il lay-out definitivo della linea catodica è rappresentato in Fig. 30, in esso si possono apprezzare le diverse soluzioni utilizzate per permettere la corretta alimentazione della cella ed il controllo dei principali parametri caratteristici.

La linea catodica è ancora più semplice di quella anodica in quanto non è stata prevista nessuna soluzione che consenta di riscaldare o umidificare i gas necessari all'alimentazione catodica; l'aria, l'azoto e la CO₂ vengono quindi semplicemente mescolati ed inviati all'ingresso catodico dopo essere stati giustamente dosati per mezzo di mass-flow della stessa tipologia di quelli descritti nel capitolo precedente.

L'unica particolarità del circuito è che è presente uno stacco a monte dei sistemi di regolazione della portata dell'aria che consente di alimentare il sistema pneumatico di regolazione del carico meccanico dello stack.

Nell'immagine seguente possiamo apprezzare una fotografia dell'intero sistema di alimentazione della cella, con i mass-flow divisi per anodo e catodo.



Figura 29 – Posizionamento dei flow-meters nel banco prova

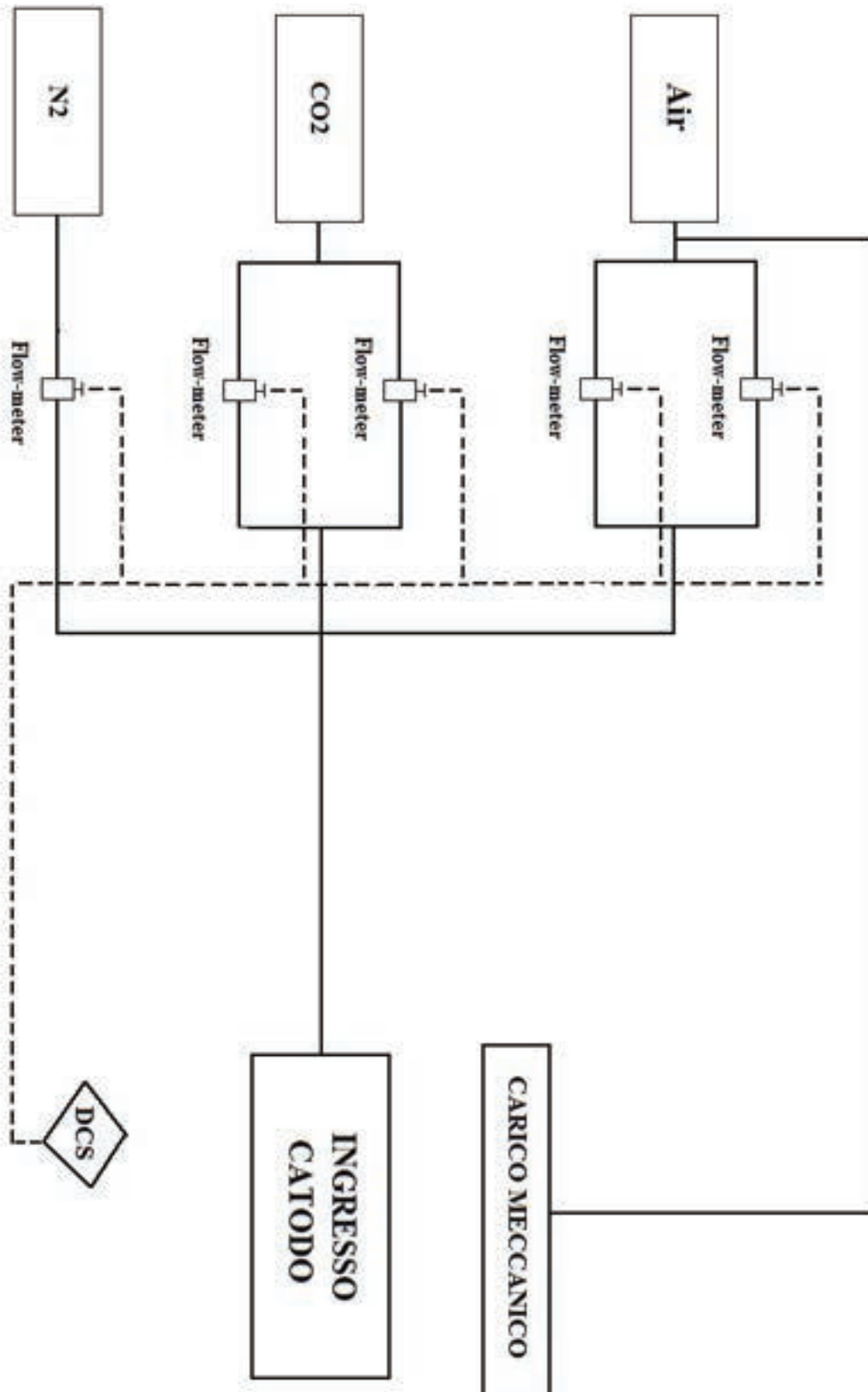


Figura 30 – Schema del lay-out definitivo della linea anodica



Nel circuito catodico, come accennato, è stato necessario aggiungere per la CO₂ e per l'Aria un secondo flow-meter che permettesse di inviare le corrette portate previste per lo start-up della cella, in quanto i flow-meters scelti in base alle portate necessarie per l'attività di testing della pila avevano un range di utilizzo troppo alto per lo scopo.

Come detto, poiché gli strumenti utilizzati erano dei flow-meters già di proprietà del Fuel Cells Lab non è stata effettuata una calibrazione interna al laboratorio ed i certificati di taratura dei flow-meter della linea catodica sono riportati in allegato.

Nella tabella 3.8 seguente vengono fornite le specifiche dei flow-meters catodici utilizzati sia per lo start-up che per i testing.

Gas	Codice flow-meter	Range	Certificato (#)
CO ₂ start up	T25778_001	0-4 NI/h	09/016
CO ₂	T25778_003	0-80 NI/h	08/069
N ₂	T03308_003	0-250 NI/h	06/144
Air start up	T03308_006	0-10 NI/h	09/017
Air	T65287_001	0-250 NI/h	08/066

Tabella 8 - Tabella riassuntiva dei flow-meters catodici utilizzati

2.2.4 Sistema di umidificazione dei gas anodici: gorgogliatore

Come già descritto nel capitolo precedente, nelle MCFC in condizioni operative è necessario evitare la formazione di carbone solido all'interno della cella introducendo vapore acqueo all'anodo.

Le soluzioni possibili per l'umidificazione dei gas anodici erano più di una ma, date le portate estremamente ridotte di vapore necessarie, è stato deciso di adoperare una soluzione semplice ed economica, che consentisse di riutilizzare dei componenti presenti nel laboratorio e già utilizzati in precedenti prove.



Da un punto di vista pratico, la soluzione consiste nel far gorgogliare i gas attraverso un recipiente termostato contenente acqua distillata. Attraverso leggi empiriche ed un attento processo di calibrazione, è possibile ottenere la relazione tra la quantità di vapor acqueo trascinato e le portate di gas per ogni temperatura del sistema. Attraverso la regolazione del termostato è possibile, in linea di massima, ottenere il trascinamento da parte della corrente gassosa, della quantità voluta di vapore.

Una soluzione di questo genere è, soprattutto se home made, economica e garantisce una sufficiente precisione nel dosaggio della voluta quantità di vapore qualora l'unico scopo sia quella di garantire una portata sufficiente ad evitare la deposizione di carbonio all'anodo, come nel nostro caso.

Per il funzionamento della cella è necessario l'utilizzo di acqua che possieda le seguenti caratteristiche:

- Conducibilità $< 0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$.
- Zolfo $< 30 \text{ ppb}$;
- Alogeni $< 60 \text{ ppb}$;
- Rame assente;
- TDS $< 150 \text{ ppb}$.

L'acqua deve mantenere le caratteristiche di conducibilità specificate (monitorate tramite un misuratore di conducibilità) e non deve ammuffire, deve essere poi mantenuta leggermente in pressione per vincere le perdite di carico nei tubi di collegamento con il dispositivo di evaporazione. Il componente scelto è un idratatore costituito da un serbatoio riscaldato in vetro della Shott Duran della capacità di 5 l, contenente acqua deionizzata in cui poter inviare il gas da fare gorgogliare.



Figura 31 – Gorgogliatore: circuito di by-pass e di drain

Poiché durante la prova l'acqua deionizzata deve mantenere inalterate le sue proprietà conduttive, senza ammuffire, è stato predisposto un sistema di drain ed un circuito di by-pass formato da valvole manuali, che consentono di sostituire l'acqua ogniqualvolta se ne presenti la necessità.

Il gas entra nel recipiente in corrispondenza della base e risale verso la superficie libera mescolandosi con l'acqua. Naturalmente il sistema può dirsi funzionante a regime solo quando il recipiente è completamente saturo e perché ciò avvenga sono necessarie alcune ore. Come già detto nei paragrafi precedenti è stato predisposto attorno al gorgogliatore un sistema di riscaldamento formato da una fascia scaldante ed un sistema di coibentazione opportuno che consente di preriscaldare il mix di gas anodici fino alla temperatura di circa 75°C.

Il sistema è poi riscaldato in modo da vaporizzare completamente l'acqua e miscelare completamente gas e vapore, per mezzo di una resistenza a filo avvolta attorno alla linea coibentata che raggiunge l'ingresso anodico.

La linea riscaldata è regolata da un termoregolatore WATLOW Serie SD, mentre la fascia scaldante è regolata per mezzo di un termoregolatore WATLOW EZ-ZONE, come si può apprezzare dalla figura seguente.

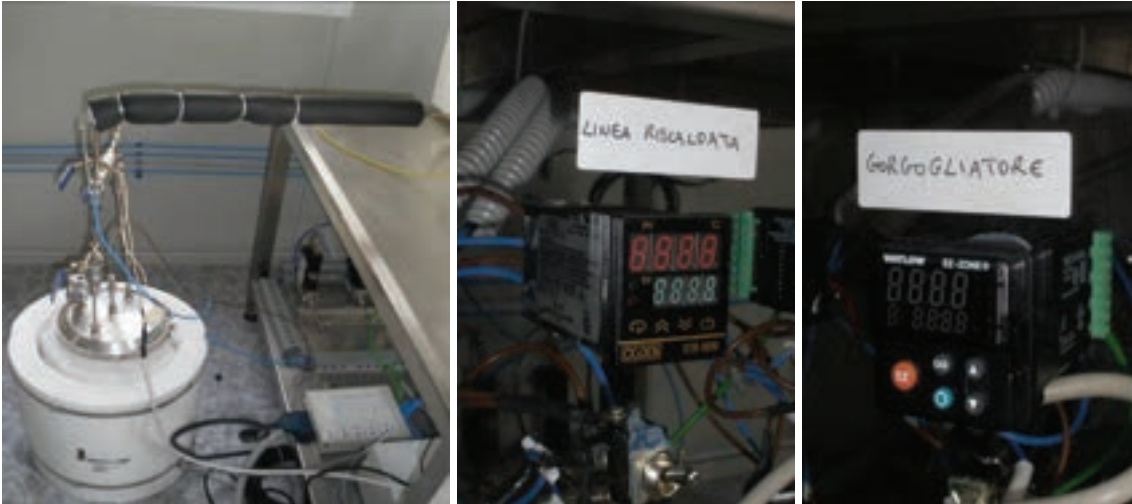
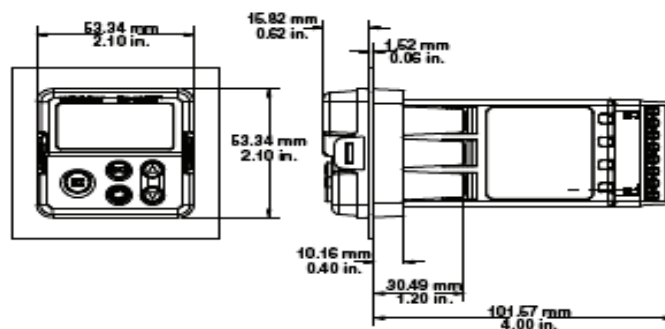


Figura 32 - Gorgogliatore, linea riscaldata e termoregolatori

Le caratteristiche tecniche dei due termoregolatori sono di seguito riportate.

Caratteristiche termoregolatore WATLOW EZ-ZONE (Gorgogliatore)

EZ-ZONE PM 1/8 DIN Dimensional Drawing



Specifications

Line Voltage/Power

- 85 to 264V~(ac), 47 to 63Hz
- 20 to 26V~(ac), $\pm 10\%$ -15 percent; 50/60Hz, ± 5 percent
- 12 to 40V~(dc)
- 10VA maximum power consumption
- Data retention upon power failure via nonvolatile memory
- Compliant with SEMI F47-0200, Figure R1-1 voltage sag requirements @ 24V~(ac) or higher

Environment

- -18 to 65°C (0 to 149°F) operating temperature
- -40 to 85°C (-40 to 185°F) storage temperature
- 0 to 90 percent RH, non-condensing

Accuracy

- Calibration accuracy and sensor conformity: ± 0.1 percent of span, $\pm 1^\circ\text{C}$ @ the calibrated ambient temperature and rated line voltage
 - Types R, S, B; 0.2 percent
 - Type T below -50°C ; 0.2 percent
- Calibration ambient temperature @ 25°C $\pm 3^\circ\text{C}$ (77°F $\pm 5^\circ\text{F}$)
- Accuracy span: 540°C (1000°F) minimum
- Temperature stability: $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ($\pm 0.1^\circ\text{F}$) r54 in ambient maximum

Agency Approvals

- UL/EN 61010 Listed
- UL® 1604 Class I div 2 on non mechanical relay units
- UL® 50, NEMA 4X, EN 60529 IP66
- CSA 610110 CE
- RoHS, W.E.E.E.
- Limit version features FM Class 35-45

Controller

- User selectable heat/cool, on-off, P, PI, PD, PID or alarm action, not valid for limit controllers
- Auto-tune with TRU-TUNE+™ adaptive control algorithm
- Control sampling rates: input = 10Hz, outputs = 10Hz
- Input and output capacity per controller type ordering information

Serial Communications

- Isolated communications
 - EIA 232/485, Modbus® RTU
 - EtherNet/IP™/Modbus® TCP (ODVA certified)
 - Future options include DeviceNet™ and Profibus™ DP

Wiring Termination—Touch-Safe Terminals

- Input, power and controller output terminals are touch safe removable 12 to 22 AWG

Universal Input

- Thermocouple, grounded or ungrounded sensors
 - $>20\text{M}\Omega$ input impedance
 - 3 μA open sensor detection
 - Maximum of 200 source resistance
- RTD 2- or 3-wire, platinum, 1000 and 10000 @ 0°C calibration to DIN curve (0.00385 $\Omega/\Omega/^\circ\text{C}$)
- Process, 0-20mA @ 100 Ω , or 0-10V~(dc) @ 20k Ω input impedance; scalable, 0-50mV, 0-10000
- Inverse scaling

Digital Input

- Update rate 10Hz
- DC voltage
 - Maximum input 36V at 3mA
 - Minimum high state 3V at 0.25mA
 - Maximum low state 2V
- Dry contact
 - Minimum open resistance 10k Ω
 - Maximum closed resistance 500
 - Maximum short circuit 20mA

Digital Output

- Update rate 10Hz
- Output voltage 24V, current limit, Output 6 = 10mA maximum, Output 5 = 3 pole DIN-A-MITE® or 24 mA maximum

Current Measurement

- Accepts 0-50mA signal (user programmable range)
- Displayed operating range and resolution can be scaled and are user programmable
- Requires optional current transformer

Functional Operating Range

- Type J: -210 to 1200°C (-346 to 2192°F)
- Type K: -200 to 1370°C (-328 to 2500°F)
- Type T: -200 to 400°C (-328 to 750°F)
- Type E: -200 to 1000°C (-328 to 1832°F)
- Type N: -200 to 1300°C (-328 to 2372°F)
- Type C: 0 to 2315°C (32 to 4200°F)
- Type D: 0 to 2315°C (32 to 4200°F)
- Type F: 0 to 1395°C (32 to 2543°F)
- Type R: -50 to 1767°C (-58 to 3214°F)
- Type S: -50 to 1767°C (-58 to 3214°F)
- Type B: 0 to 1816°C (32 to 3300°F)
- RTD (DIN): -200 to 800°C (-328 to 1472°F)
- Process: -1999 to 9999 units

Output Hardware

- Switched dc = 22 to 32V~(dc) @ 30mA
- Switched dc/open collector = 30V~(dc) maximum @1.00mA maximum current sink
- Solid state relay (SSR), Form A, 0.5A @ 24V~(ac) minimum, 264V~(ac) maximum, opto-isolated, without contact suppression
- Electromechanical relay, Form C, 5A, 24 to 240V~(ac) or 30V~(dc) maximum, resistive load, 100,000 cycles at rated load
- Electromechanical relay, Form A, 5A, 24 to 240V~(ac) or 30V~(dc) maximum, resistive load, 100,000 cycles at rated load
- NO-ARC relay, Form A, 15A, 24 to 240V~(ac), no V~(dc), resistive load, 2 million cycles at rated load
- Universal process/transmit, Output range selectable: 0 to 10V~(dc) into a minimum 1,000 Ω load
0 to 20mA into maximum 800 Ω load

Operator Interface

- Dual 4 digit, 7 segment LED displays
- Advance, Infinity, up and down keys plus an EZ-KEY programmable function key (not available in I4 DIN)
- Typical display update rate 1Hz

Tabella 9 – Caratteristiche tecniche termoregolatori Watlow Serie EZ-Zone

Caratteristiche termoregolatore WATLOW Serie SD (Linea riscaldata)

Specifications

Line Voltage/Power

- 100 to 240V~(ac), +10/-15 percent; (85-264V~(ac)) 50/60Hz, ±5 percent
- 24V~(ac/dc), +10/-15 percent; 50/60Hz, ±5 percent
- 10VA maximum power consumption
- Data retention upon power failure via nonvolatile memory

Environment

- -18 to 85°C (0 to 149°F) operating temperature
- -40 to 85°C (-40 to 185°F) storage temperature
- 0 to 90 percent RH, non-condensing

Accuracy

- Calibration accuracy and sensor conformity: ±0.1 percent of span, ±1°C @ the calibrated ambient temperature and rated line voltage
- Calibration ambient temperature = 25°C ±3°C (77°F ±5°F)
- Accuracy span: 540°C (1000°F) minimum
- Temperature stability: ±0.1°C/C (±0.2°F/F) rise in ambient maximum

Agency Approvals

- UL® 3121, C-UL®, CSA, CE, IP65/NEMA 4X and NSF-2
- Limit version features FM approval

Specifications (con't)

Allowable Operating Range

Type J:	0 to 815°C	or	32 to 1500°F
Type K:	-200 to 1370°C	or	-328 to 2500°F
Type T:	-200 to 400°C	or	-328 to 750°F
Type N:	0 to 1300°C	or	32 to 2372°F
Type E:	-200 to 800°C	or	-328 to 1470°F
Type C:	0 to 2315°C	or	32 to 4200°F
Type D:	0 to 2315°C	or	32 to 4200°F
Type PT100:	0 to 1395°C	or	32 to 2543°F
Type R:	0 to 1760°C	or	32 to 3200°F
Type S:	0 to 1760°C	or	32 to 3200°F
Type B:	0 to 1816°C	or	32 to 3300°F
RTD (DIN):	-200 to 800°C	or	-328 to 1472°F
Process:	-1999 to 9999 units		

Control Outputs

Outputs 1, 2, 3 (Output 3 not available on ½ DIN)

- User selectable for heat/cool as on-off, P, PI, PD, PID, or Alarm action. Not valid for limit controls
- Electromechanical relay. Form A, rated 2A @ 120V~(ac), 2A @ 240V~(ac) or 2A @ 30V=(dc)
- Switched dc non-isolated minimum turn on voltage of 6V=(dc) into a minimum 500Ω load with a maximum on voltage of not greater than 12V=(dc) into an infinite load. Maximum switched dc power supply current available for up to two outputs is 60mA
- Solid-state relay, Form A, 0.5A @ 24V~(ac) minimum, 264V~(ac) maximum, opto-isolated, without contact suppression
- Process output (Non Isolated)
User-selectable 0-10V=(dc), 0-5V=(dc), 1-5V=(dc) @ 1KΩ minimum, 0-20mA, 4-20mA @ 800Ω maximum
- Electromechanical relay. Form C, rated 5A @ 120V~(ac), 5A @ 240V~(ac) or 5A @ 30V=(dc)
- Open collector 42V=(dc) @ 250mA maximum
- EIA 485 serial communications with Modbus™ protocol

Controller

- Microprocessor based user-selectable control modes
- Single universal input, up to three outputs
- Control sampling rates: input = 6.5Hz, display = 10Hz, outputs = 6.5Hz

Operator Interface

- Dual 4 digit, 7 segment LED displays
- Advance, infinity and up down keys
- IrDA infrared port (not available on ½ DIN)
- Isolated EIA 485 Modbus™ serial communications

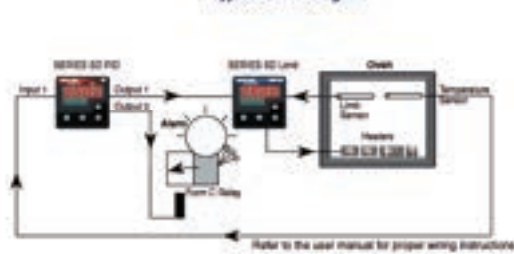
Wiring Termination -Touch Safe Terminals

- Input power and control outputs 12 to 22 AWG
- Sensor inputs and process outputs 20 to 28 AWG

Universal Input

- Thermocouple, grounded or ungrounded sensors
- RTD 2- or 3-wire, platinum, 100Ω @ 0°C calibration to DIN curve (0.00385 Ω/Ω°C)
- Process, 0-20mA @ 100Ω, or 0-10V=(dc) @ 20kΩ input impedance; Scalable
- 0-50mV
- Inverse scaling
- >20MΩ input impedance
- Maximum of 20Ω source resistance

Typical Block Diagram



Dimensions

DIN Size	Terminal Panel (mm.)	Width	Height
½ DIN	37.8 mm (1.49 in.)	52.8 mm (2.07 in.)	26.7 mm (1.05 in.)
¾ DIN	37.8 mm (1.49 in.)	52.7 mm (2.08 in.)	52.7 mm (2.08 in.)
1 DIN	37.8 mm (1.49 in.)	52.8 mm (2.08 in.)	99.8 mm (3.93 in.)
1½ DIN	37.8 mm (1.49 in.)	99.8 mm (3.93 in.)	52.8 mm (2.08 in.)
2 DIN	121.1 mm (4.77 in.)	99.8 mm (3.93 in.)	99.8 mm (3.93 in.)

Tabella 10 – Caratteristiche tecniche termoregolatori Watlow Serie SD

Per migliorare l'isolamento termico del sistema inoltre ed evitare che i gas disperdano gran parte del calore trasmessogli dalla fascia scaldante, è stato acquistato sempre dalla Watlow un unità di isolamento termico costituita da due semicilindri che avvolgono il recipiente riscaldato. (vedi Fig. 33)



Fig. 33 – Gorgogliatore: sistema di isolamento termico

2.2.5 Sistema di riscaldamento della cella

A causa delle piccole dimensioni del sistema, il calore generato dalle reazioni elettrochimiche è inferiore alle dispersioni e la cella deve quindi prevedere un sistema di riscaldamento che consenta di mantenere la temperatura costante nell'intorno del valore di funzionamento prescritto.

Esso rappresenta un compromesso tra l'esigenza di fusione dei carbonati (e quindi di elevato rendimento), e l'esigenza di limitare i fenomeni di corrosione.

Per la funzionalità del sistema il primo requisito è di gran lunga il più importante. Poiché non si dispone di specifiche apparecchiature per il ripristino delle condizioni operative la cella necessita di essere mantenuta a 650°C anche a circuito aperto.



Ciò viene realizzato ponendo la cella stessa tra quattro piastre, due superiori e due inferiori, scaldate da resistenze a temperatura variabile; lo schema elettrico del sistema di termoregolazione della cella è illustrato in Fig. 34.

Le piastre di acciaio massiccio sono dotate di tre fori cilindrici ciascuna in cui sono inserite altrettante resistenze. Sono state scelte sei resistenze di tipo ODGEN Mighty Wat MOD. MWEJ04A0073 le cui caratteristiche sono:

- diametro 1/2";
- lunghezza 4";
- potenza 150 W;
- tensione 250 V.

Il sistema di carico termico deve controllare e regolare la temperatura della cella.

La regolazione ed il controllo del carico sono realizzati, da un lato, direttamente dal termoregolatore con possibilità di programmazione dello strumento e dall'altro dal computer collegato. Pertanto, in ogni coppia di piastre scaldanti vengono collegati due termocoppie 121 HT, che misurano la temperatura della cella:

- Una termocoppia serve al termoregolatore tipo Watlow SERIE 96 che riceve il segnale dal sensore di temperatura (termocoppia) presente sulla piastra ed un interruttore di potenza con la funzione di regolare la potenza fornita alle tre resistenze.
- Un'altra termocoppia è connessa ad una scheda di acquisizione dati in modo da potere monitorare la temperatura direttamente da computer.

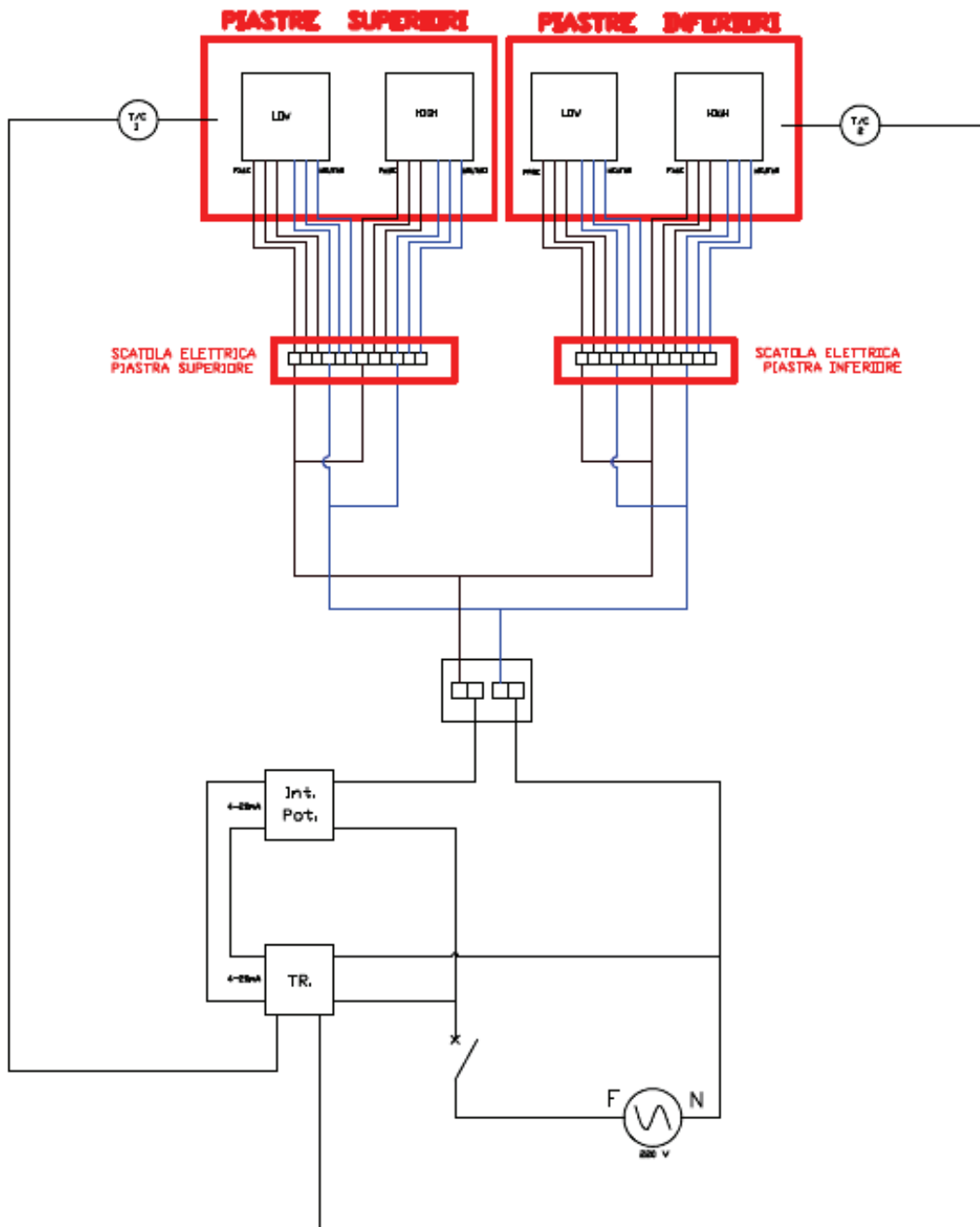


Fig 34 – Schema elettrico del sistema di termoregolazione della cella

Poiché la cella deve essere sempre opportunamente isolata, è stato inserito un isolante elettrico tra le piastre riscaldanti e la monocella nella forma di un foglio di mica 120x120 mm dello spessore di 2 mm.

Tutta la struttura è racchiusa da vari strati di lana di roccia in modo da creare un involucro resistente all'alta temperatura della cella e limitare le dispersioni termiche.

Nella Fig. 35 viene riportata la struttura realizzata per ottenere il carico termico necessario alla monocella.

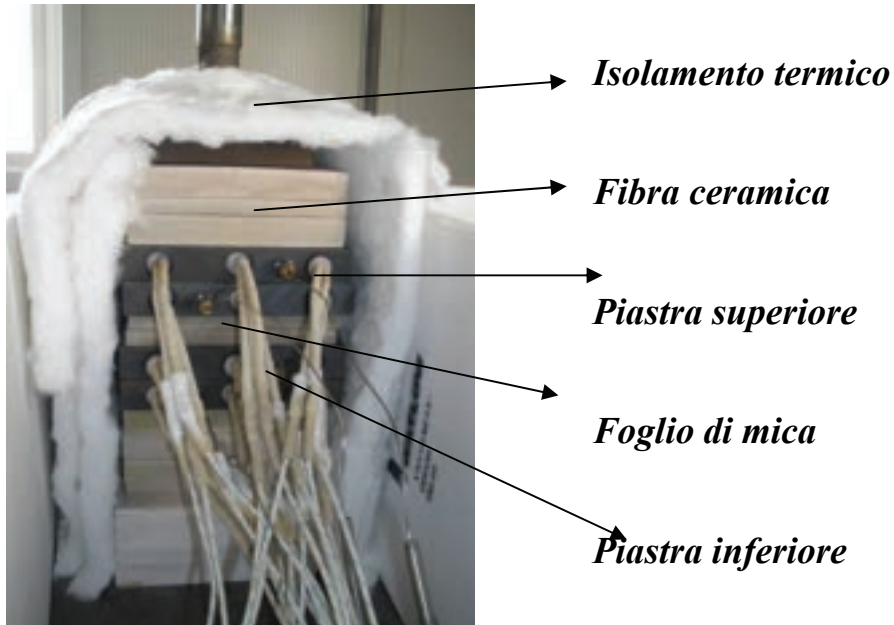


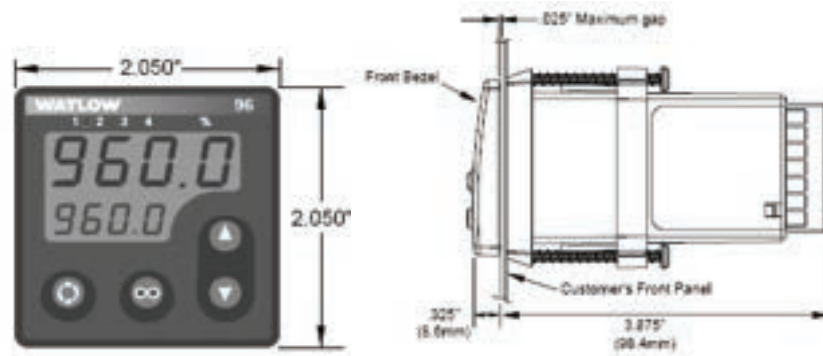
Fig 35 - Carico termico senza monocella

Nella Fig. 3.27 vengono invece riportati i due termoregolatori Watlow Serie 96 che permettono la regolazione ed il controllo della temperatura delle due piastre attorno alla cella; le caratteristiche tecniche di tali termoregolatori sono riportate invece nella tabella 10 di pagina seguente.



Fig 36 Termoregolatori delle piastre scaldanti

Caratteristiche WATLOW Serie 96 (Piastrre scaldanti)





Specifications

(1552)

Controller

- Microprocessor-based, user-selectable control modes
- Heat and cool auto-tune for control outputs
- Universal input 1, auxiliary input 2, 4 outputs
- Control outputs user-selectable as on/off, P, PI, PID
- Input sample period: Single input 10Hz (100 msec), dual input 5Hz (200 msec) adjustable digital filter
- Display update: 2Hz (500 msec), adjustable digital filter
- Output update: burst, 0.1 to 999.9 seconds
- Input/Output/Communication isolation
- Displayed in °C, °F, or process units

Operator Interface

- Dual 4-digit LED displays: upper 0.4 in (10.2mm), lower 0.244 in (6.2mm)
- Advance, Up Arrow, Down Arrow, Infinity tactile keys

Standard Conditions For Specifications

- Ambient temperature 77°F/25°C \pm 3°C, rated line voltage, 50 to 60Hz, 0 to 90% RH non-condensing, 15-minute warm-up

Universal Input 1

Thermocouple

- Type J, K, T, N, C (W5), E, PT100, D (W3), B, R, S thermocouple types
- >20M Ω input impedance
- Maximum 20 Ω source resistance
- 30 μ A open detection bias

RTD

- 2- or 3-wire platinum, 100 Ω
- JIS and DIN curves
- Whole or tenth degree indication
- 150 μ A nominal RTD excitation current

Process

- Range selectable: 0-10V \approx (dc), 0-5V \approx (dc), 1-5V \approx (dc), 0-20mA, 4-20mA
- Voltage input impedance 20k Ω
- Current input impedance 100 Ω
- Minimum current source resistance 1M Ω
- Input resolution 50,000 bits (approx.) at full scale
- mV input impedance 20M Ω

Input 2

Event Input

- Contact or voltage
- 20k Ω input impedance
- Voltage input: event high state 3 to 36V \approx (dc), event low state 0 to 2V \approx (dc)
- Resistance/contact input: event high state > 23k Ω , event low state 0 to 2k Ω

Remote Set Point Input: mA or DC Range Selectable

- Voltage input impedance 20k Ω
- Current input impedance 100 Ω

Output Types

Open Collector/Switched DC

- Open collector configuration:
 - Maximum voltage 42V \approx (dc)
 - Maximum current 200mA
 - Maximum "on" resistance 1.1 Ω
 - Maximum offstate leakage current 100 μ A
- Switched dc configuration:
 - Switched dc supply voltage 22 to 28V \approx (dc)
 - dc supply current limited to 30mA

Solid-state Relay

- Optically isolated
- Zero cross switched
- Without contact suppression
- Minimum load current 0.5mA rms
- Maximum current 0.5A rms at 20 to 280V \approx (ac)
- Maximum offstate leakage current 10 μ A rms
- For resistive loads only, must use RC suppression for inductive loads

Electromechanical Relay

- Form C contact configuration
- Minimum load current 10mA @ 5V \approx (dc)
- Rated resistive and inductive loads: 2A @ 250V \approx (ac) or 30V \approx (dc) maximum
- Electrical life 100,000 cycles at rated current
- For resistive loads only, must use RC suppression for inductive loads

Process

- Range selectable: 0-20mA, 4-20mA, 0-5V \approx (dc), 1-5V \approx (dc), 0-10V \approx (dc)
- Reverse or direct acting
- 0 to 10V \approx (dc) voltage output into a 1,000 Ω minimum load resistance
- 0 to 20mA current output into 800 Ω maximum load resistance
- Resolution:
 - dc ranges = 2.5mV nominal
 - mA ranges = 5 μ A nominal
- Calibration accuracy:
 - dc ranges = \pm 15mV
 - mA ranges = \pm 30 μ A
- Temperature stability 100ppm/°C

Retransmit

- Range selectable: 0-20mA, 4-20mA, 0-5V \approx (dc), 1-5V \approx (dc), 0-10V \approx (dc)
- 0 to 10V \approx (dc) voltage output into a 1,000 Ω minimum load resistance
- 0 to 20mA current output into an 800 Ω maximum load resistance
- Resolution:
 - dc ranges = 2.5mV nominal
 - mA ranges = 5 μ A nominal
- Calibration accuracy:
 - dc ranges = \pm 15mV
 - mA ranges = \pm 30mA
- Temperature stability 100ppm/°C



Communications

- EIA/TIA-485 or EIA/TIA-232
- Opto-isolated
- Modbus™ RTU protocol
- 1200, 2400, 4800, 9600, 19200 baud rates
- 32 maximum units can be connected (with additional 485 repeater hardware, up to 247 units may be connected)

Accuracy

- Input ranges
 - Type J: 32 to 1382°F or 0 to 750°C
 - Type K: -328 to 2282°F or -200 to 1250°C
 - Type T: -328 to 662°F or -200 to 350°C
 - Type N: 32 to 2282°F or 0 to 1250°C
 - Type E: -328 to 1470°F or -200 to 900°C
 - Type C(W5): 32 to 4200°F or 0 to 2315°C
 - Type D(W3): 32 to 4200°F or 0 to 2315°C
 - Type PT100: 32 to 2540°F or 0 to 1393°C
 - Type R: 32 to 2642°F or 0 to 1450°C
 - Type S: 32 to 2642°F or 0 to 1450°C
 - Type B: 1598 to 3092°F or 870 to 1700°C
 - DIN: -328 to 1472°F or -200 to 800°C
 - JIS: -328 to 1166°F or -200 to 630°C
 - Process: -1999 to 9999 units

Thermocouple Inputs

- Calibration accuracy $\pm 0.1\%$ of span $\pm 1^\circ\text{C}$ at standard conditions
 - Exceptions:
 - Type T: 0.12% of span for -200°C to -50°C ,
 - Types R and S: 0.15% of span for 0°C to 100°C
 - Types B: 0.24% of span for 870°C to 1700°C
- Accuracy span: 1,000°F/540°C minimum
- Temperature stability: ± 0.1 degree per degree change in ambient

RTD Inputs

- Calibration accuracy $\pm 0.1\%$ of span $\pm 1^\circ\text{C}$ at standard conditions
- Accuracy span: 1,000°F/540°C minimum
- Temperature stability: ± 0.05 degree per degree change in ambient

Process Inputs

- Voltage input ranges
 - Accuracy $\pm 10\text{mV} \pm 1$ LSD at standard conditions
 - Temperature stability $\pm 100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ maximum
- Milliamp input ranges
 - Accuracy $\pm 20\mu\text{A} \pm 1$ LSD at standard conditions
 - Temperature stability $\pm 100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ maximum

Agency Approvals

- UL916® recognized file number E185611, C-UL, CE, NEMA 4X

Modbus™ is a trademark of AEG Schneider Automation.

UL® is a registered trademark of the Underwriter's Laboratories, Inc.

Terminals

- Touch safe
- 22 to 12 AWG

Power

- 100-240V \approx (ac/dc) $\pm 10\%$; -15% ; 50/60Hz, $\pm 5\%$
- 24-28V \approx (ac/dc) $\pm 10\%$; -15% ; 50/60Hz, $\pm 5\%$
- 7.0VA maximum power consumption
- Data retention upon power failure via nonvolatile memory

Operating Environment

- 32 to 149°F, 0 to 65°C
- 0 to 90% RH, non-condensing
- Storage temperature: -40 to 185°F , -40 to 85°C

Dimensions

- Width 2.05 in. or 52mm
- Height 2.05 in. or 52mm
- Length 4.2 in. or 107mm
- Depth behind panel surface 3.875 in. or 98.4mm
- Approximate controller weight 0.4 lbs (0.2 kg)

Allowable Operating Ranges

Type J:	1.0	32	to	1,500°F	or	0	to	815°C
	0.1	32.0	to	999.9°F	or	0.0	to	815.0°C
Type K:	1.0	-454	to	2,500°F	or	-270	to	1,370°C
	0.1	-199.9	to	999.9°F	or	-199.9	to	999.9°C
Type T:	1.0	-454	to	750°F	or	-270	to	400°C
	0.1	-199.9	to	750.0°F	or	-199.9	to	400.0°C
Type N:	1.0	32	to	2,372°F	or	0	to	1,300°C
	0.1	32.0	to	999.9°F	or	0.0	to	999.9°C
Type E:	1.0	-454	to	1,470°F	or	-270	to	800°C
	0.1	-199.9	to	999.9°F	or	-199.9	to	800.0°C
Type C:	1.0	32	to	4,200°F	or	0	to	2,315°C
	0.1	32.0	to	999.9°F	or	0.0	to	999.9°C
Type D:	1.0	32	to	4,200°F	or	0	to	2,315°C
	0.1	32.0	to	999.9°F	or	0.0	to	999.9°C
Type PT100:	1.0	32	to	2,543°F	or	0	to	1,395°C
	0.1	32.0	to	999.9°F	or	0.0	to	999.9°C
Type R:	1.0	32	to	3,200°F	or	0	to	1,760°C
Type S:	1.0	32	to	3,200°F	or	0	to	1,760°C
Type B:	1.0	32	to	3,300°F	or	0	to	1,816°C
DIN	1.0	-328	to	1,472°F	or	-200	to	800°C
	0.1	-199.9	to	999.9°F	or	-199.9	to	800.0°C
JIS	1.0	-328	to	1,166°F	or	-200	to	630°C
	0.1	-199.9	to	999.9°F	or	-199.9	to	630.0°C
Process		-1,999	to	9,999 units				

Functionality Matrix

	Universal Input	Event & Remote Set Point	Control	Alarm	Retransmit	232/485 Comm
Input 1	■					
Input 2		■				
Output 1			■			
Output 2				■		
Output 3					■	
Output 4						■

Note: These specifications are subject to change without prior notice.

Tabella 10 – Caratteristiche tecniche termoregolatori Watlow Serie 96

2.2.6 Carico elettronico



La cella è un generatore elettrico in corrente continua che lavora in condizioni molto dissimili da quelle in cui operano i generatori elettrici comunemente impiegati nelle applicazioni più disparate. In particolare la differenza di potenziale che la monocella può garantire è particolarmente contenuta e pari a 0.6V in condizioni nominali. Invece le correnti sono molto elevate (oltre 10 A nominali) per una potenza di qualche watt; i generatori comuni impiegano in tale range di potenza, tensioni di 24-28 V con correnti dell'ordine del decimo di A.

Avere un generatore a bassa differenza di potenziale ed elevate potenze crea problemi nella gestione del carico e soprattutto nella misura delle correnti.

Per garantire la massima flessibilità di esercizio e di controllo dei parametri operativi si è optato per l'utilizzo di un carico elettronico. Per evitare che il carico elettronico vada in saturazione viste le elevate correnti per basse differenze di potenziale, si è inserito in serie con il carico ed il generatore sotto test un alimentatore Booster.

Occorre notare che, per operare in tensione costante, il carico elettronico deve avere le prese di tensione direttamente collegate al generatore sotto test. Il generatore Booster deve garantire la tensione desiderata con una corrente almeno pari a quella di picco richiesta. Anche se questa soluzione compensa la tensione minima richiesta presenta degli svantaggi. In primo luogo i disturbi del Booster vanno ad influenzare le misure; in secondo luogo occorre sovradimensionare il carico poiché deve dissipare la potenza sotto test e quella erogata dal Booster. Un altro pericolo consiste nell'inversione della polarità del generatore sotto test; occorre quindi inserire un circuito di protezione che limiti la corrente circolante quando si abbia inversione.

Il sistema utilizzato in questa sperimentazione è commercializzato da Agilent Technologies, con un System DC Electronic Load N3301A ed un DC Power Supply E3633A di cui in seguito verrà fornita una descrizione dettagliata.

La gestione dell'intero impianto viene eseguita tramite computer attraverso una opportuna programmazione in Labview.

Il posizionamento dei vari componenti costituenti il carico elettronico della cella è nella parte inferiore del banco, facilmente accessibile dagli operatori.

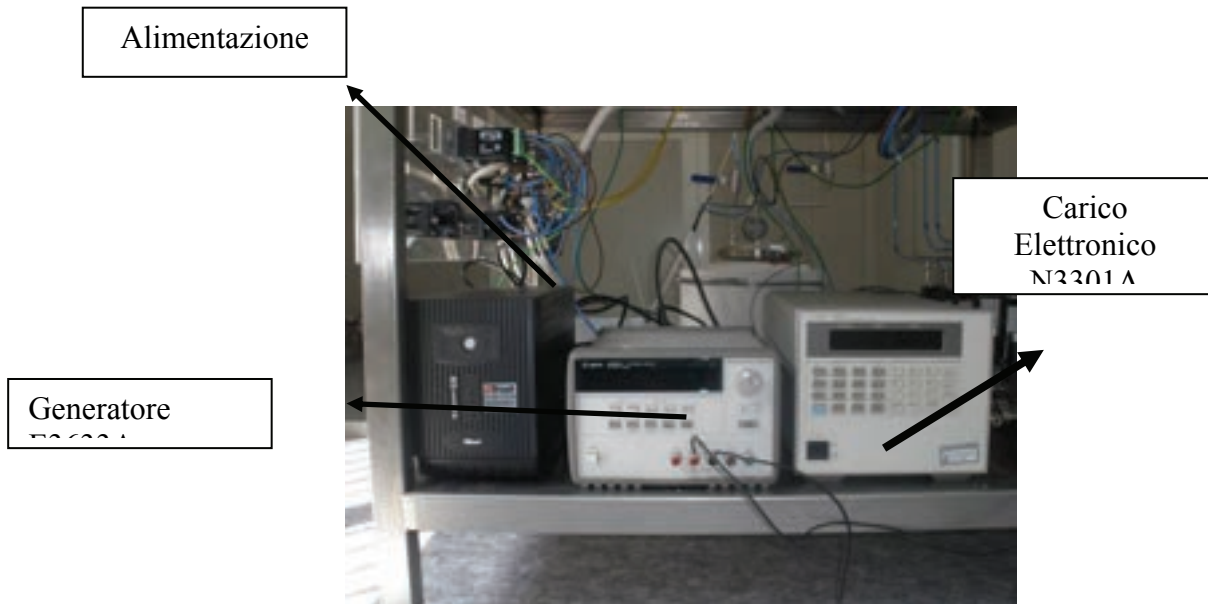
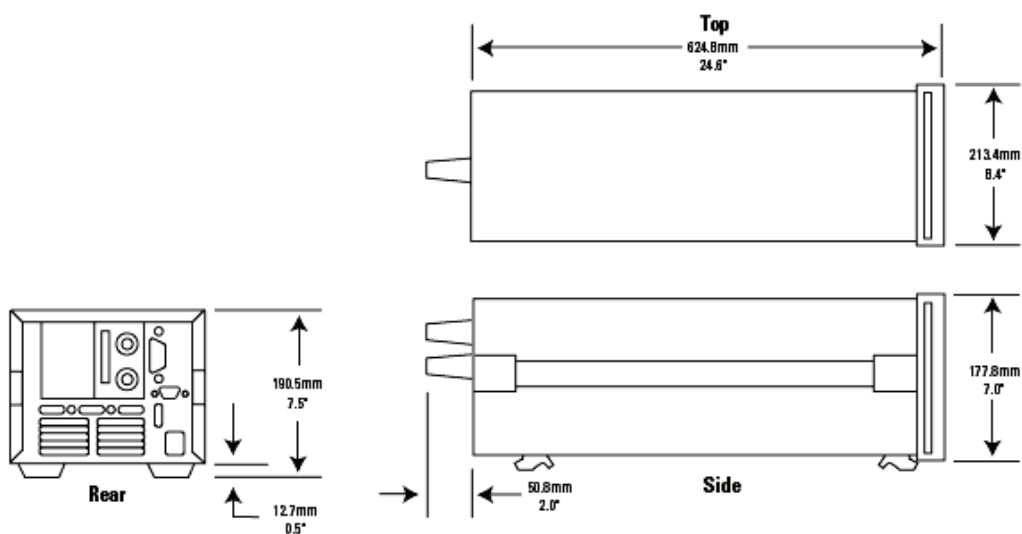


Fig 37 Alimentazione, generatore e carico elettronico

Le specifiche tecniche del carico elettronico scelto sono riportate nella seguente tabella.

Caratteristiche del carico elettronico N3301A



	N3300A	N3301A
Operating Temperature Range	0°C to 55°C	0°C to 55°C
Input Ratings		
Operating range	100 - 250 Vac; 48 - 63 Hz	100 - 250 Vac; 48 - 63 Hz
Input Current	4.2 A @ 100 - 127 Vac; 2.2 A @ 200 - 250 Vac	2.3 A @ 100 - 250 Vac
Input VA	440 VA	230 VA
Inrush Current	38 A	18 A @ 115 Vac; 36 A @ 230 Vac

Tabella 11 – Caratteristiche tecniche del carico elettronico Agilent N3301A

Il Sistema potrebbe contenere, se opportunamente predisposto, diversi moduli di carico; in questa sperimentazione è stata tuttavia prevista l'utilizzazione di un solo modulo. Esso può dissipare 600 W, ha un canale di Input/Output, è predisposto per essere interfacciato ad elaboratore elettronico mediante scheda GPIB oppure RS232, ed infine possiede un pannello frontale con display e varie chiavi di comando.

La programmazione del carico via PC, consente un notevole aumento di velocità nelle procedure di settaggio, nonché una più razionale gestione delle risorse.

Il carico può operare in tre modi:

- CORRENTE COSTANTE.
- VOLTAGGIO COSTANTE.
- RESISTENZA COSTANTE.

Una volta che si è programmato il carico in uno dei tre modi esso vi rimane fisso se non volontariamente modificato da un operatore.

Anche il voltaggio può essere modificato dall'operatore in qualsiasi momento con opportuna velocità a seconda della via prescelta per operare tale modifica.



Il modulo è inoltre in grado di eseguire delle operazioni dette “Transient Operation” sulle quali non ci si sofferma molto in quanto non interessanti per la presente sperimentazione. Tali operazioni costringono il carico a oscillare periodicamente tra due stati, cosa che potrebbe essere richiesta per testare uno strumento.

Ogni modulo di carico possiede inoltre alcune protezioni per salvaguardarne l’integrità.

I bit che controllano queste operazioni sono attivati nelle loro sedi site nel mainframe solo dopo che tutte le altre operazioni sono entrate in funzione ed inoltre, quando esse sono attive, appare sul display un apposito segnale.

Esistono delle protezioni contro:

- sovavvoltaggio: è settato su un valore predeterminato che non può essere cambiato;
- sovracorrente: per tale funzione esiste sia un sistema hardware che software;
- sovrapotenza;
- sovratemperatura: è rappresentato da un congegno interno allo strumento che lo spegne automaticamente quando si esce fuori dai limiti predefiniti;
- cambiamento di polarità: entra in funzione quando la polarità della sorgente cambia e quindi non è corretta.

Infine il carico possiede dei registri interni in cui salvare i settaggi o per richiamarli.

Come già detto, per evitare che il carico elettronico vada in saturazione, è stato inserito in serie con il carico ed il generatore un alimentatore Booster sempre della Agilent modello E3633A, le cui caratteristiche tecniche sono riportate nella tabella 12.

Caratteristiche del Generatore Booster E3633A



HP E3631A/32A/33A/34A Programmable DC Power Supply Specifications

Model Number	E3631A			E3632A	E3633A	E3634A	
	1	2	3				
DC Output Rating (0°C to 40°C)	0 to +6V, 0 to 5A	0 to +25V, 0 to 1A	0 to -25V, 0 to 1A	0 to +15V/7A or 0 to +30V/4A	0 to +8V/20A or 0 to +20V/10A	0 to +25V/7A or 0 to +50V/4A	
Load Regulation ¹ + (% of output + offset)				< 0.01% + 2mV < 0.01% + 250uA			
Line Regulation + (% of output + offset)				< 0.01% + 2mV < 0.01% + 250uA			
Ripple and Noise (20Hz to 20MHz)							
Normal Mode Voltage	< 350uVrms / 2mVpp				< 350uVrms / 3mVpp	< 500uVrms / 3mVpp	
Normal Mode Current	< 2mA _{rms}	< 500uA _{rms}		< 2mA _{rms}			
Common Mode Current	< 1.5uA _{rms}						
Accuracy 12Mos (25 °C + 5 °C), ± (% output + offset)							
Programming							
Voltage	0.1% + 5mV	0.05% + 20mV		0.05% + 10mV			
Current	0.2% + 10mA	0.15% + 4mA		0.2% + 10mA			
Readback							
Voltage	0.1% + 5mV	0.05% + 10mV		0.05% + 5mV			
Current	0.2% + 10mV	0.15% + 4mA		0.15% + 5mA			
Resolution							
Program	0.5mV / 0.5mA	1.5mV / 0.1mA		1mV / 0.5mA	1mV / 1mA	3mV / 0.5mA	
Readback	0.5mV / 0.5mA	1.5mV / 0.1mA		0.5mV / 0.1mA	0.5mV / 1mA	1.5mV / 0.5mA	
Meter	1mV / 1mA	10mV / 1mA		1mV / 1mA	1mV / 1mA (<10A), 10mA (≥10A)		
Transient Response	Less than 50usec for output to recover to within 15mV following a change in output current from full load to half load or vice versa.						
Command Processing Time ²	< 100msec						
OVP/OCP Accuracy, ± (% output + offset) Activation time	N / A			0.5% + 0.5V / 0.5% + 0.5A < 1.5msec, OVP > 3V / < 10msec, OVP < 3V and OCP			
Temperature Coefficient per °C ± (% output + offset)							
Voltage	0.01% + 2mV	0.01% + 3mV					
Current	0.02% + 3mA	0.02% + 0.5mA		0.02% + 3mA			
Stability , constant output & temperature ± (% of output + offset), 8 hrs							
Voltage	0.03% + 1mV	0.02% + 2mV		0.02% + 1mA			
Current	0.1% + 3mA	0.05% + 1mA		0.1% + 1mA			
Remote Sense Max voltage in each load lead				1V	0.7V		
Voltage Programming Speed , to within 1% of total excursion							
Up	Full Load	11msec	50msec		50msec	95msec	80msec
	No Load	10msec	45msec		20msec	45msec	100msec
Down	Full Load	13msec	20msec		45msec	30msec	30msec
	No Load	200msec	400msec		400msec	450msec	450msec
AC Input (47Hz - 63Hz)	100Vac ± 10% (Opt 0E9) / 115Vac + 10% (Std) / 230Vac ± 10% (Opt 0E3)						
Dimension/Net Weight	213mmW x 133mmH x 348mmD (8.4 x 5.2 x 13.7 in) / 8.2kg (18 lbs)			213mmW x 133mmH x 348mmD (8.4 x 5.2 x 13.7 in) / 9.5kg (21 lbs)			
Warranty	3 years						
Product Regulation	Designed to comply with UL 1244, IEC1010-1; Certified with CSA 22.2 no. 1010.1, meets requirements for CE regulation						

Note: 1. With sense terminal connected for E3632A/33A/34A.

2. Maximum time for output to change after receipt of commands.

Tabella 12 – Caratteristiche tecniche del Booster Agilent E3633A

2.2.7 Sistema di controllo ed acquisizione dei parametri di funzionamento



Il banco prova per celle a combustibile è stato pensato e progettato per consentire un'agevole lettura ed una facile variazione di tutti i parametri di funzionamento tramite elaboratore elettronico; solo sviluppando un sistema di acquisizione dei dati automatizzato infatti, è possibile effettuare una campagna di testing senza il continuo presidio di un operatore.

All'interno del Fuel Cells Lab è stato quindi sviluppato un programma in ambiente Labview, che grazie ad una struttura modulare divisa in varie schermate riesce a controllare con rapidità ed efficienza :

le portate di gas erogate all'anodo e al catodo immettendole direttamente da tastiera come percentuale del fondo scala dello strumento espresso in litri ora;

la temperatura delle piastre scaldanti;

la regolazione e il monitoraggio del carico elettronico permettendo in tempo reale la visione della curva tensione-tempo su monitor;

il sistema di umidificazione e riscaldamento dei gas anodici;

il salvataggio di tutti i dati che è possibile acquisire sul sistema;

Le acquisizioni vengono eseguite tramite scheda di acquisizione National Instruments oppure tramite diretta connessione degli strumenti a porte hardware.

Il sistema risulta così pratico ed intuitivo ed inoltre, avendo un accesso remoto con la rete, è perfettamente gestibile senza la necessità che un operatore sia presente all'interno del laboratorio.

Allo scopo di comprendere maggiormente le potenzialità del sistema, viene fornita una breve descrizione dell'interfaccia grafica che l'utente ha a disposizione per il controllo ed il monitoraggio del banco di prova CERSE oggetto del presente lavoro.

Nella Fig. 38 di pagina seguente viene riportata la schermata principale di Labview che si presenta all'operatore una volta acceso il PC di controllo.

Si individuano 4 schermate principali:

- Set – Up
- Standard
- Start – Up
- Polarization

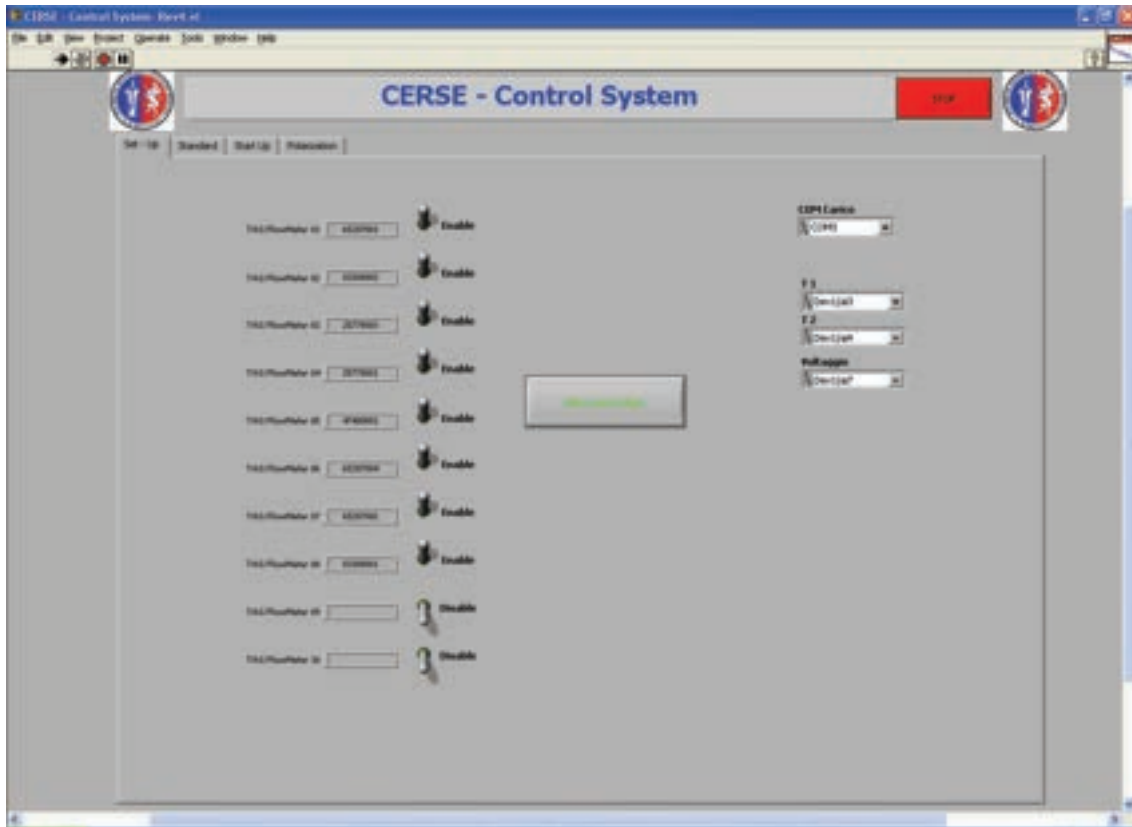


Fig 38 Schermata principale CERSE – Control System

La schermata principale denominata Set – Up è una pagina di configurazione generale dei canali in cui il sistema interroga i vari strumenti del banco prova interfacciati al sistema di controllo.

Avendo a disposizione una Junction box ad 8 canali per l'interfaccia dei flow-meters con la scheda di acquisizione, il sistema permette la regolazione ed il controllo della portata di 8 flow-meters; è necessario quindi far riconoscere al sistema i gli strumenti utilizzati per poter essere in grado poi di comandarli nelle schermate successive.



Oltre ai misuratori/controllori di portata è necessario in questa fase interfacciare il software con gli altri componenti del sistema, cioè il carico elettronico, i termoregolatori delle piastre scaldanti della cella, il sistema di lettura della tensione della cella.

Una volta interfacciati tutti i componenti del sistema, l'operatore ha a disposizione la pagina denominata Standard per settare i componenti necessari al valore richiesto.

In particolare, dalla schermata Standard è possibile poi effettuare diverse operazioni come, settare i flussi di gas da inviare all'anodo ed al catodo per mezzo dei relativi flow.meters (Set Flow), settare il carico a cui sottoporre la cella per mezzo del carico elettronico (Set Charge), leggere in tempo reale mediante anche l'ausilio di grafici dedicati i valori di temperatura delle due piastre superiore ed inferiore e della tensione della cella (Read), scegliere l'intervallo di tempo che cui acquisire i vari dati del sistema e di conseguenza salvarli (Save).

Nel software sviluppato per il banco prova CERSE, non è stata prevista la possibilità di variare la temperatura delle piastre scaldanti direttamente dal pc di controllo in quanto la campagna prove avviene alla temperatura costante di 650°C e l'utilità sarebbe stata solamente per lo start-up e lo shut-down della cella; è comunque possibile con relativa facilità fare in modo che sia possibile da pc non solo acquisire i valori di temperatura delle piastre scaldanti, ma anche impostare il loro valore di set point e la rampa con cui raggiungerlo.

Le rampe di salita e discesa di temperatura possono quindi al momento essere regolate solamente impostando in loco sui rispettivi termoregolatori delle piastre e del gorgogliatore il set point e la rampa; nei progetti futuri del Fuel Cells Lab questo software verrà aggiornato e consentirà di gestire da pc anche i termoregolatori.

Nelle figure seguenti vengono riportate le schermate descritte in cui si può apprezzare quanto sia intuitivo ed al contempo pratico il sistema di controllo sviluppato.

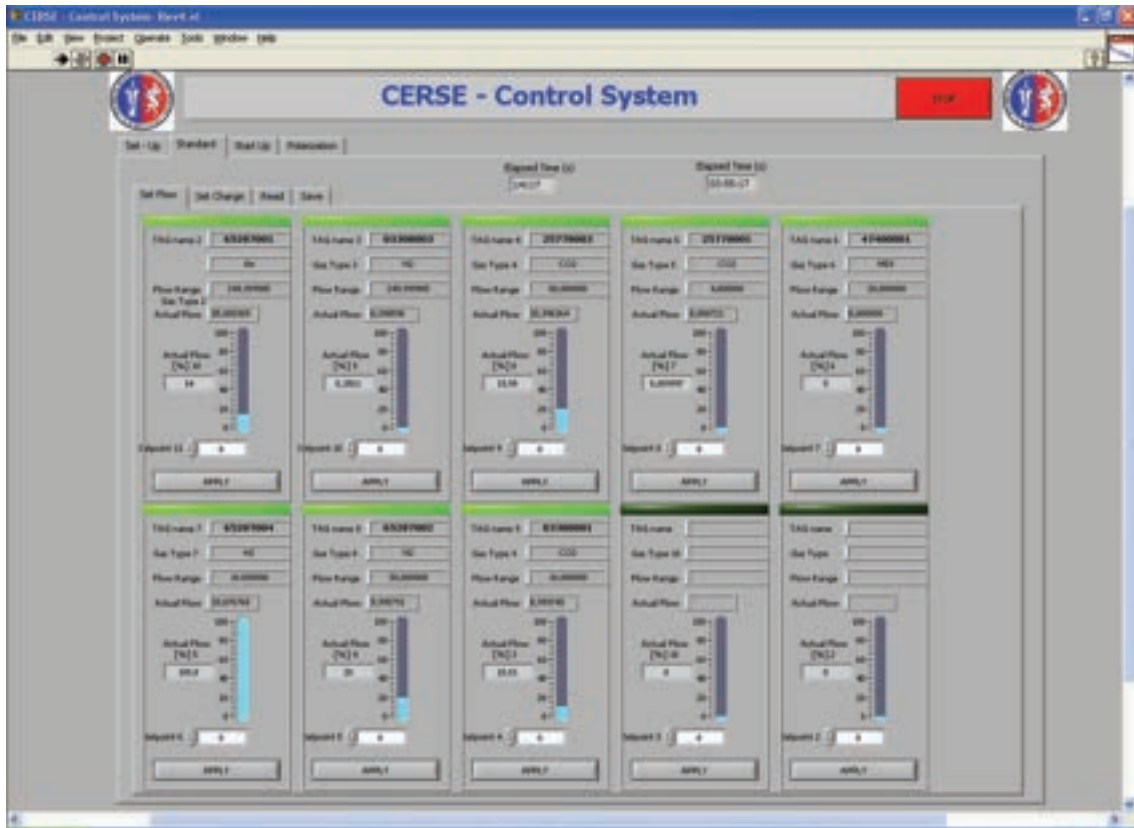


Fig 39 Schermata Standard → Set Flow – CERSE Control System



Fig 40 Schermata Standard → Set Charge – CERSE Control System

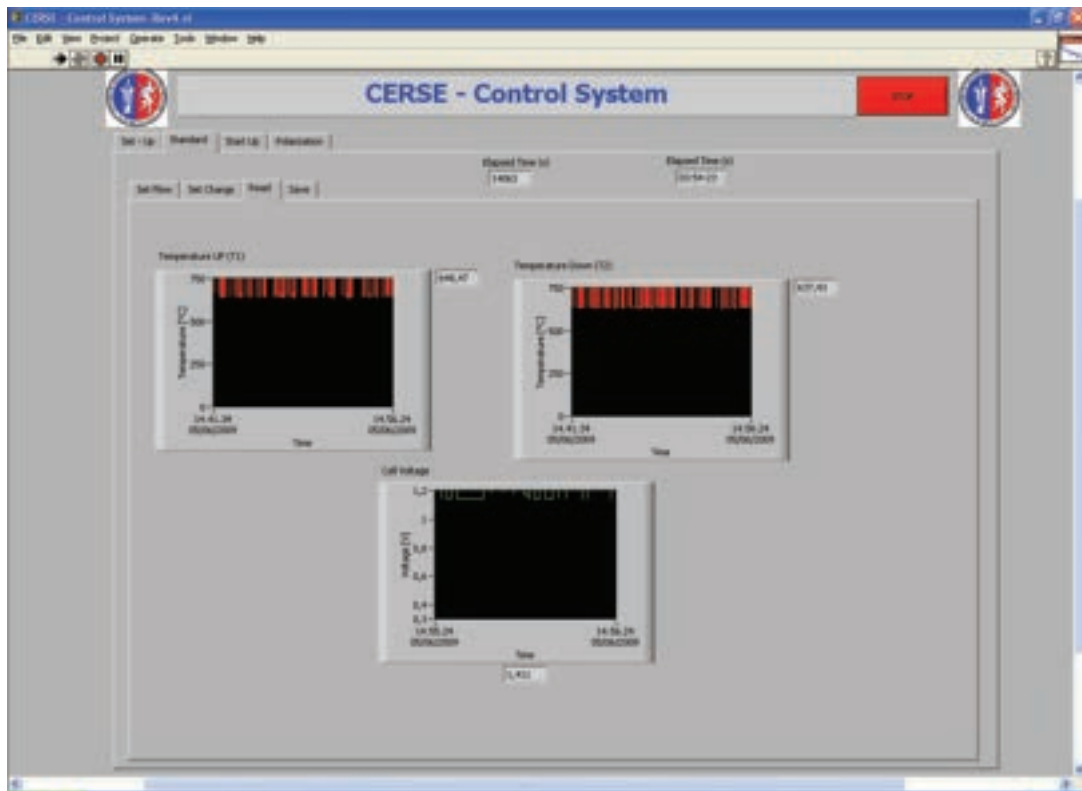


Fig 41 Schermata Standard → Read – CERSE Control System



Fig 42 Schermata Standard → Save – CERSE Control System



Tra i lavori da completare per il software di controllo del banco prova CERSE vi è inoltre quello di costruire una pagina, che è stata chiamata Start Up, in cui inserire grafici e controllori opportuni per poter governare meglio questa delicata fase delle celle a carbonati fusi.

Nello start-up di una cella MCFC infatti, oltre ad evacuare tutti i leganti ed i componenti utilizzati per assemblarla, si formano delle reazioni che determina poi il corretto funzionamento della stessa ed influenzano le relative prestazioni; è necessario quindi in questa fase avere un controllo accurato della temperatura e della tensione della cella per poter intervenire celermente al variare del comportamento della cella.

Si è pensato allora di costruire questa pagina ad hoc, che deve essere ancora sviluppata, in cui potranno essere visualizzati e modificati tutti parametri del sistema con ancora maggiore immediatezza ed in cui verranno inseriti nuovi grafici che consentano di capire meglio il comportamento della pila al variare della rampa e dei gas di alimentazione.

Nel software attuale è stata sviluppata invece la schermata chiamata Polarization, che data l'attività di testing prevista, era quella di maggiore importanza ed utilità.

Questa particolare finestra è sostanzialmente uno sviluppo della finestra Standard descritta precedentemente, ed è divisa in quattro pagine fondamentali.

Nella prima denominata Set Polarization è possibile avviare una polarizzazione dopo aver impostato i parametri previsti per quella prova sotto carico; in particolare l'utente deve impostare 5 parametri principali:

- il set point di corrente da raggiungere nella polarizzazione (Max Current);
- lo step di corrente da seguire durante la salita di carico (Step);
- il valore di corrente a cui riportare la cella una volta terminata la polarizzazione (Final Current);

- il livello di tensione minimo accettabile sotto il quale interrompere la polarizzazione per evitare che la cella possa danneggiarsi (V Level);
- il tempo che deve intercorrere tra uno step e l'altro durante la salita di carico (Waiting time).

Una volta impostati questi parametri è possibile lanciare la polarizzazione per mezzo del pulsante Start Polarization.



Fig 43 Schermata Polarization → Set Polarization – CERSE Control System

Prima di lanciare la polarizzazione è bene sempre impostare nella pagina successiva, denominata Save Data, l'intervallo di tempo di salvataggio dei dati del sistema e lanciare quindi il salvataggio; durante la polarizzazione è infatti fondamentale avere un'acquisizione quanto più completa possibile dei parametri del sistema per poter poi effettuare l'analisi dei risultati ottenuti.

La pagina Save Data è riportata nella seguente figura 3.35.



Fig 44 Schermata Polarization → Save Data – CERSE Control System

Nella schermata Polarization vi è poi naturalmente una pagina, denominata Flowmeters in cui poter settare i vari regolatori di portata al valore di set point richiesto per quella polarizzazione ed in cui visualizzare in tempo reale la percentuale di fondo scala del misuratore al variare del flusso inviato. Infine, nell'ultima pagina della schermata Polarization vi è una pagina denominata Read in cui possiamo leggere, al variare del tempo, i valori di tensione della cella e le due temperature delle piastre scaldanti sulle quali è inserita. I grafici si aggiornano automaticamente ed è possibile per l'operatore variare a proprio piacimento la scala delle ordinate dei grafici in base alle proprie esigenze.

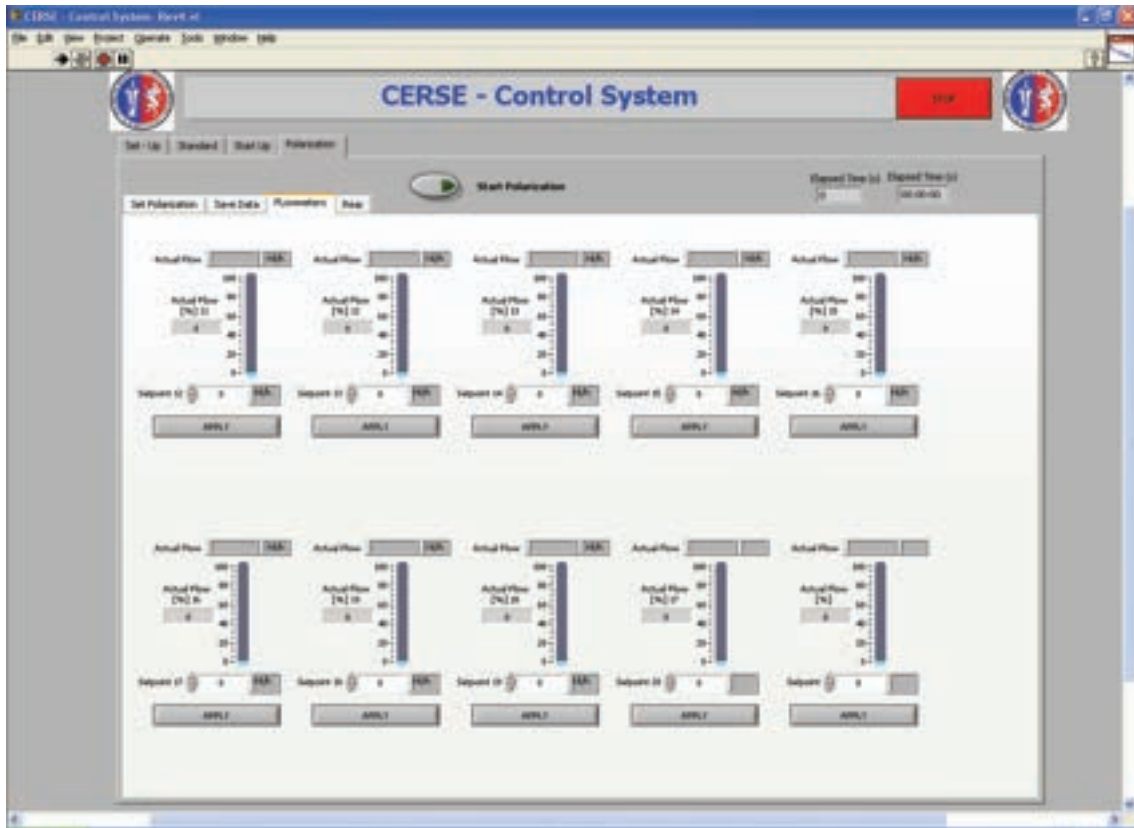


Fig 45 Schermata Polarization → Flowmeters – CERSE Control System



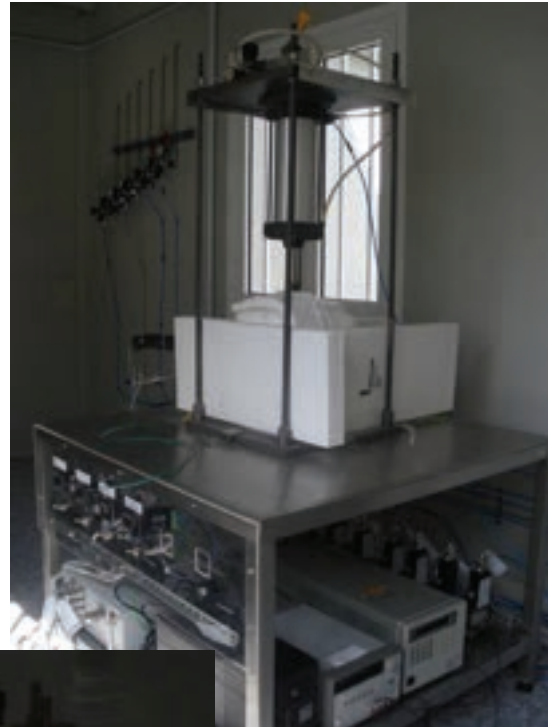
Fig 46 Schermata Polarization → Read – CERSE Control System

3 Assemblaggio e collaudo del banco

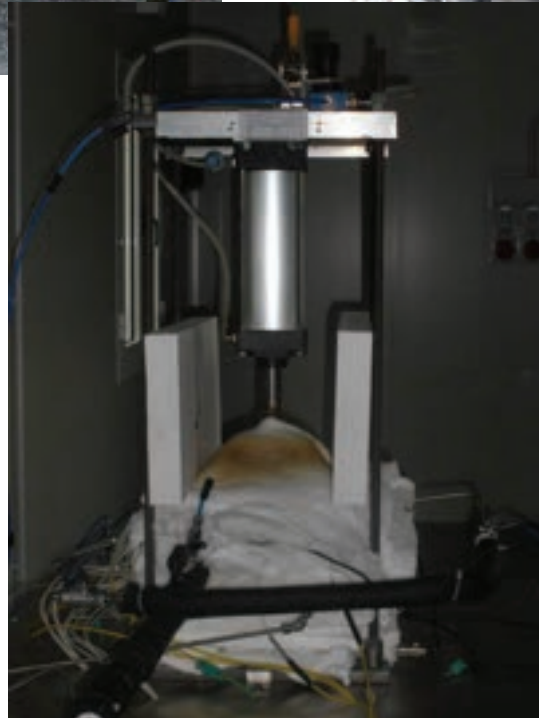
A seguito della fase di progettazione definitiva sono stati acquistati tutti i componenti ed il banco è stato assemblato. Prima dell'assemblaggio ogni componente è stato testato singolarmente e l'intero assemblato secondo le procedure standardizzate del laboratorio.



DICEMBRE 2008



GENNAIO 2009



FEBBRAIO 2009

4 Testing e Analisi dati

La cella prima del suo utilizzo è stata sottoposta alla procedura di start-up o avviamento condizionato. Questo processo prevede un riscaldamento controllato fino a 650°C durante il quale vengono eliminati i leganti dei componenti porosi di cella, completato il processo di formatura del catodo ed effettuata la fusione dei carbonati che vanno a distribuirsi nei siti di reazione della cella.

La fase preparatoria per la procedura di start-up, cioè il set-up del banco prova ed il condizionamento della cella sono stati effettuati seguendo le specifiche dettate da Ansaldo in un documento fornito con la cella stessa.

Nella figura seguente viene riportato lo storico della tensione e della temperatura durante lo start-up della cella; come si può vedere il grafico parte da una temperatura di 200°C, in quanto ci sono stati dei problemi di acquisizione che non hanno permesso l'acquisizione corretta dei dati nelle fasi di riscaldamento precedenti.

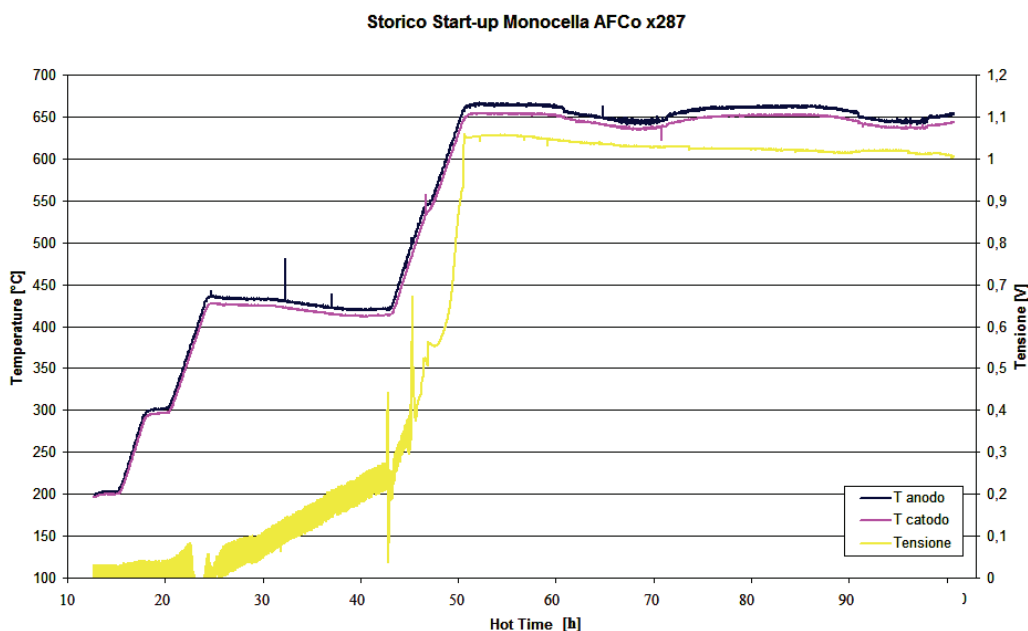


Fig. 4.1 – Storico Start-up monocella AFCo



Al termine del condizionamento della cella è necessario effettuare alcuni test per valutare le prestazioni di cella.

In particolare al termine del condizionamento della cella sono state effettuate delle prove in corrente mantenendo la cella alla temperatura costante di 650°C ed alimentandola con una portata di gas costante avente una composizione di riferimento denominata REF.

Una volta impostato il set-point dei termoregolatori delle piastre scaldanti a quel valore, il termoregolatore stesso ha svolto in automatico il compito di variare la potenza delle resistenze in base alla variabilità delle condizioni in cella per tutta la durata delle prove.

La prima prova che è stata effettuata sulla cella è stata quella di effettuare una salita in corrente a step di 1 A alla volta fino ad avvicinarsi al limite di tensione di 500 mV e mantenendo portata e composizione di gas costante, per costruire la così detta *curva caratteristica*; questa curva descrive il comportamento della cella al variare della densità di corrente e permette di ricavare i parametri più significativi della cella come rendimento e potenza, in quanto dalla pendenza della curva ottenuta si ricava il valore della resistenza efficace.

La composizione REF accennata prevede di fornire alla cella le seguenti portate:

ANODO: $H_2 = 10 \text{ NI/h}$

$N_2 = 10 \text{ NI/h}$

$CO_2 = 1 \text{ NI/h}$

CATODO: Aria = 37 NI/h

$N_2 = 0 \text{ NI/h}$

$CO_2 = 16 \text{ NI/h}$

Quando con queste portate si è cominciato a salire di carico a step di 1 A alla volta di corrente, ci si è ben presto resi conto che qualcosa all'interno della cella non funzionasse a dovere, in quanto la tensione scendeva troppo velocemente al crescere della densità di corrente ed a 5 A di carico si misurava già una tensione ai capi della cella di appena 500 mV (vedi Fig.4.2).

La resistenza efficace media calcolata in tale curva è esageratamente elevata e raggiunge il valore di $5,23 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

La prima polarizzazione è stata quindi subito interrotta e si è ritornati immediatamente in OCV (condizioni di circuito aperto senza richiesta di corrente) per cercare di valutare la causa di un comportamento della cella così lontano da quanto ci si aspettasse.

Si è quindi effettuato un check del banco prova ed in particolare si è verificato che tutta la strumentazione fosse perfettamente interfacciata con il software di controllo della cella in modo tale che le temperature e le portate lette a PC fossero realmente quelle esistenti in cella.

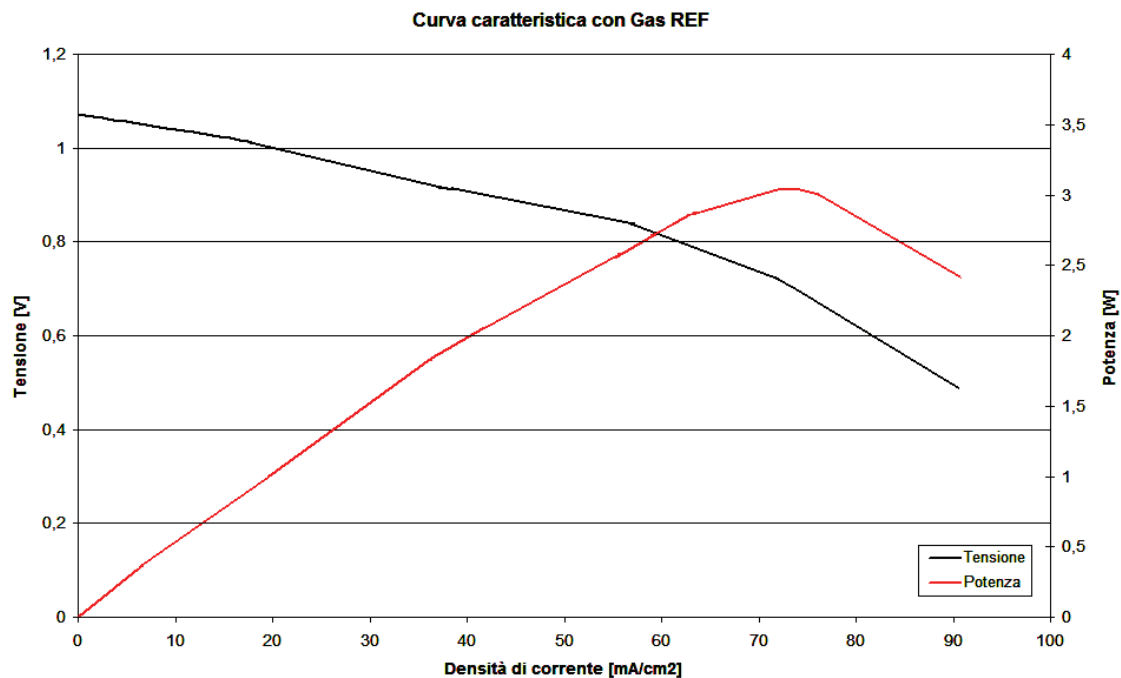


Fig. 4.2 – Curva caratteristica Gas REF per cella AFCo

Verificata la bontà delle acquisizioni si è deciso di effettuare una nuova polarizzazione e vedere se la cella aveva una reazione diversa sotto carico.

Ciò non è accaduto e come nella prima polarizzazione (vedi Fig. 4.3) raggiunti i 5÷6 A la tensione è scesa sotto i 500 mV rendendo necessaria una nuova interruzione.

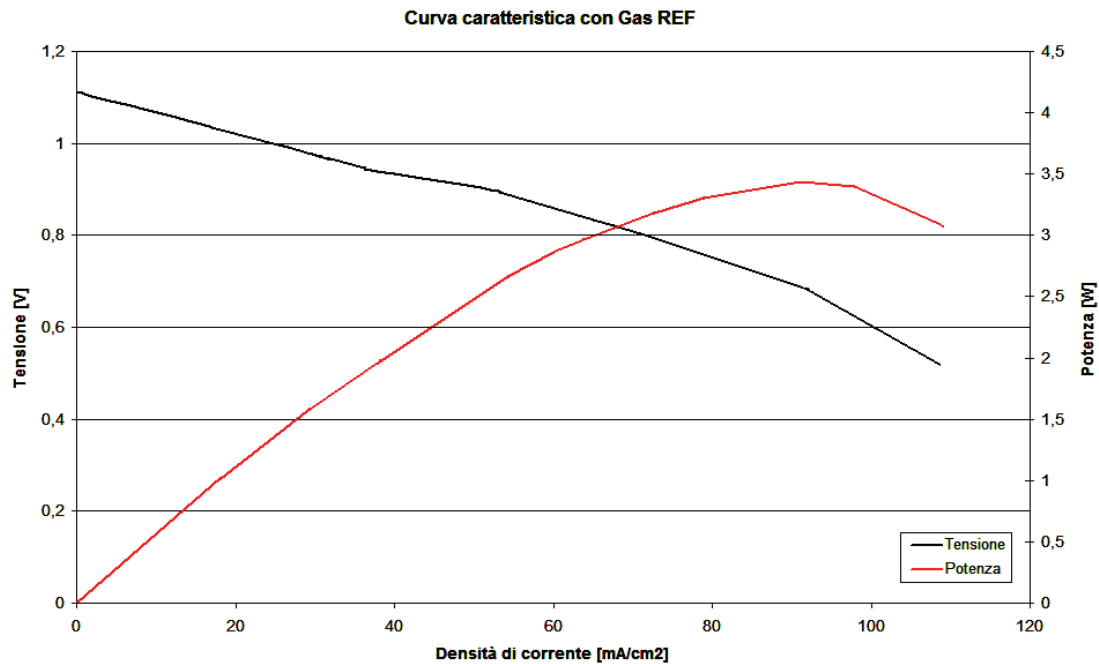


Fig. 4.3 – Curva caratteristica Gas REF per cella AFCo

In questa seconda curva si è misurata una resistenza efficace media leggermente migliore di circa $4,88 \Omega \cdot \text{cm}^2$

Valutando questo fattore ed avendo osservato che la tensione, pur se lentamente, stava aumentando nei periodi di stabilizzazione fra una polarizzazione e l'altra, si è ipotizzato che potesse esserci qualche problema a livello di passaggio di gas nelle tubazioni di ingresso e di uscita della cella; ciò ha trovato conferma una volta smontata la tubazione di uscita anodica che si è osservato essere quasi completamente ostruita.

Durante il condizionamento infatti, quando evacuano dalla cella i vari leganti usati in fase di montaggio per assemblare la cella, si era formata della condensa oleosa all'uscita anodica che ostruiva lo scarico di gas e non permetteva quindi la corretta reazione in cella; il fenomeno si avvertiva maggiormente sotto carico in quanto in questa fase le reazioni interne alla cella erano fortemente condizionate dal gioco di pressione che si creava a causa dell'ostruzione del canale di scarico anodico.

Una volta pulito lo scarico anodico flussando per alcuni minuti azoto all'interno dello stesso, si è potuto da subito notare un miglioramento delle prestazioni di circa 60 mV anche in OCV e si è quindi proceduto ad effettuare la curva di polarizzazione completa.

In questa nuova polarizzazione si sono registrati valori in linea con quelli attesi e si è potuti arrivare a quasi 300 mA/cm² di densità di corrente con una potenza di punta raggiunta di circa 9,6 W; la curva caratteristica completa per la cella AFCo con condizioni di alimentazione con gas REF è quella riportata nella figura seguente.

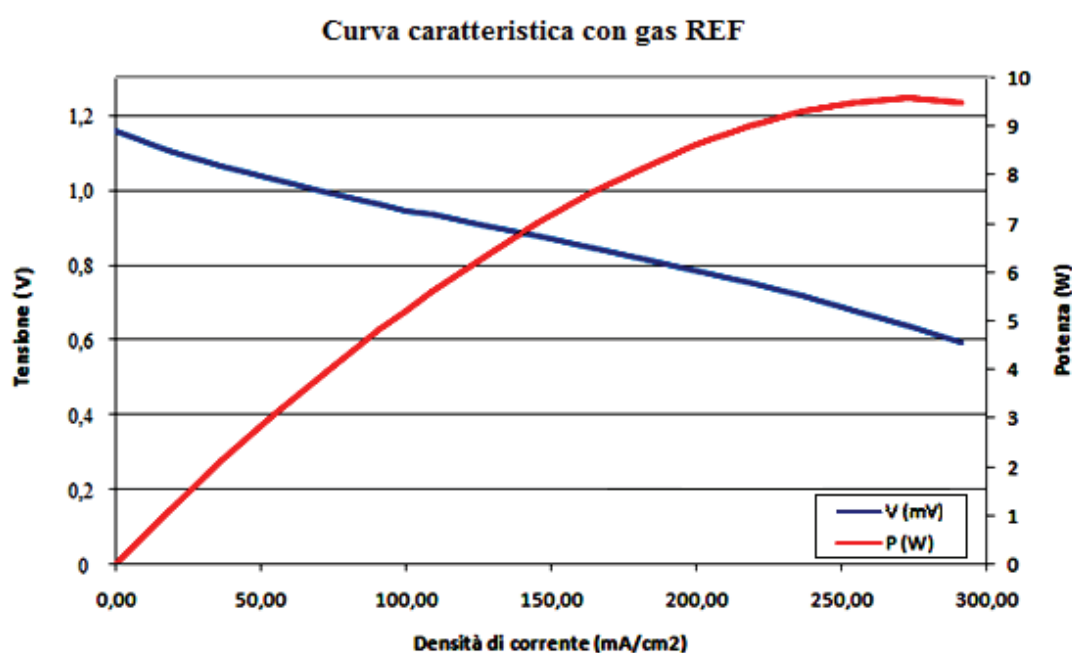


Fig. 4.4 – Curva caratteristica Gas REF per cella AFCo

La resistenza efficace media della cella in questa polarizzazione è di circa 1,83 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, valore abbastanza buono e comunque confrontabile con quello delle celle della stessa tipologia.

Al termine della polarizzazione si è passati a 5,5 A di carico e si è mantenuta la cella in questo punto caratteristico per una mezzora circa.

Lo scopo di questa prova di mantenimento in corrente è quello di valutare la tensione in un potenziale punto reale di funzionamento della cella (100 mA/cm²) e verificare quindi la stabilità nel tempo della stessa sotto carico.

Come si osserva dal grafico di Fig. 4.5 la cella ha mantenuto benissimo la tensione in tutta la durata della prova e si è quindi potuti scendere di carico ed effettuare le successive sperimentazioni.

Il piano di prova concordato con i partner del progetto è stato quello di alternare periodi di stabilizzazione in corrente con periodi di stabilizzazione in OCV ed effettuare all'interno di tali periodi delle polarizzazioni con composizioni di gas opportune per caratterizzare le prestazioni della cella prima della campagna di inquinamento con H₂S.

Si è quindi effettuata una prima stabilizzazione con stesse composizioni di gas per circa 4 giorni; la stabilizzazione è stata effettuata per circa 45 ore a 2 A e per le successive 42 ore in assenza di carico; dopodiché ci si è preparati con il gorgogliatore e con il rispettivo sistema di vaporizzazione dei gas umidificati per aggiungere del vapore alla miscela anodica fornita alla cella.

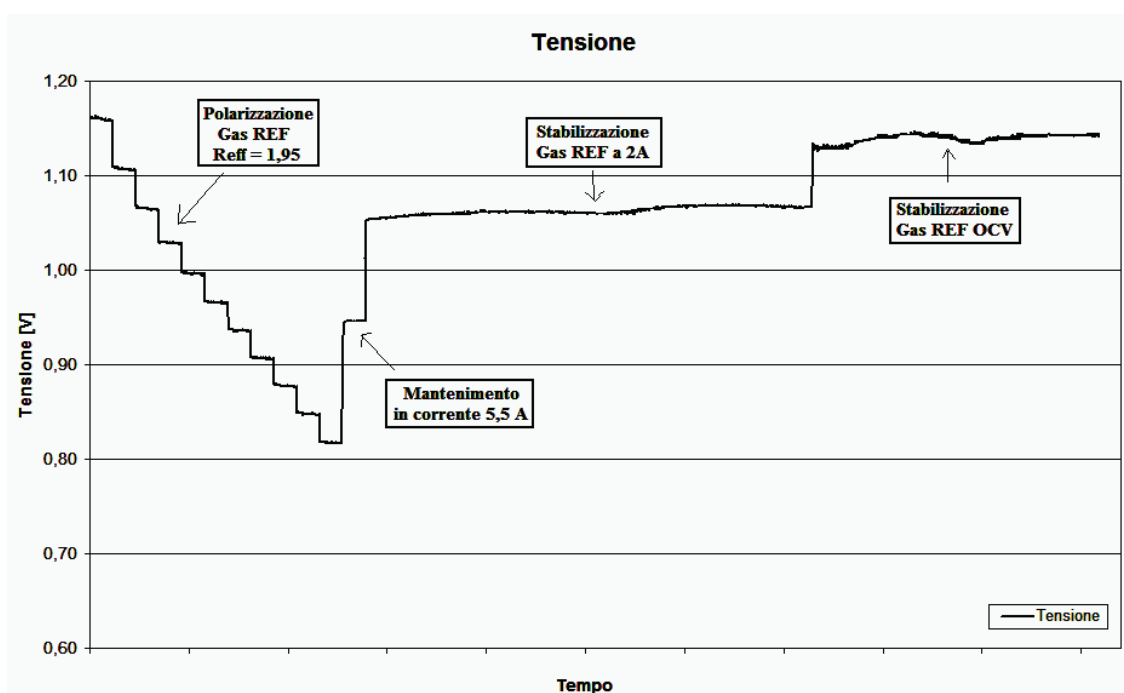


Fig. 4.5 – Storico Tensione Gas REF

Dallo storico della tensione si può osservare che essa si mantiene pressoché costante durante tutto il periodo di stabilizzazione; l'andamento oscillante che si nota, soprattutto durante la stabilizzazione in OCV, è probabilmente imputabile a dei disturbi che si sono riscontrati nella rete elettrica e che, data la periodicità con cui si manifestano, si è osservato essere caratteristici del periodo diurno della giornata in cui la richiesta derivante dalle utenze dell'Università è sicuramente maggiore.



Come detto precedentemente, al termine del periodo di stabilizzazione previsto, si è effettuata l'umidificazione dei gas anodici, e nel particolare si è regolata la temperatura della linea scaldata affinché la pressione parziale dei gas all'interno del gorgogliatore fosse quella indicata da Ansaldo; dopo aver fatto stabilizzare le condizioni all'interno del gorgogliatore si quindi potuto inviare all'anodo (con la dovuta approssimazione naturalmente) i 7,05 NI/h di H₂O prescritti per evitare la formazione di carbone solido all'interno della cella.

L'aggiunta di acqua al mix di gas in ingresso anodico ha comportato un disturbo notevole nelle misure già in OCV, e nelle polarizzazioni effettuate poi in presenza di vapore si è osservato che tale dispersione di valori è sempre più ampia man mano che si sale di carico.

Il fenomeno è dovuto probabilmente al fatto che l'uscita anodica è composta da una lunga tubazione non coibentata in cui si pensa che il vapore condensa a gocce creando oscillazioni sulla pressione anodica che si ripercuotono poi sull'effettivo invio di vapore all'ingresso anodo; tali oscillazioni di pressione infatti creano a loro volta un'oscillazione sul valore della tensione il cui valore è strettamente legato alla presenza di vapore.

In tutte le successive analisi delle caratteristiche della cella riportate in questo lavoro, si è deciso di effettuare un filtraggio dei valori registrati in quanto i grafici disturbati sarebbero stati più di difficile lettura e non avrebbero consentito una valutazione immediata delle prestazioni della cella.

Una volta aggiunto vapore al mix di gas anodici e fatto stabilizzare per circa un paio d'ore le nuove condizioni in cella, si è effettuata la prima polarizzazione della cella con gas REF+H₂O.

Nel grafico 4.6 di pagina seguente viene riportata la curva caratteristica registrata in tale polarizzazione, in cui si può notare che il valore della resistenza efficace media di 1,89 Ω·cm² è praticamente uguale a quello della curva caratteristica con gas REF senza vapore andata a buon fine.

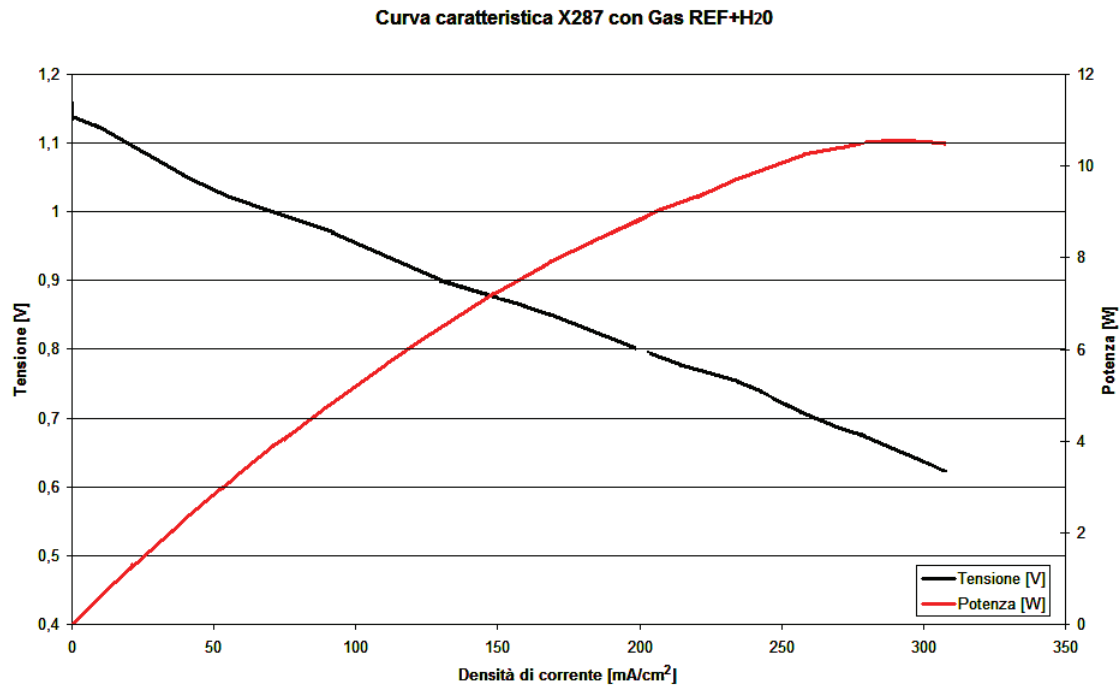


Fig. 4.6 – Prima curva caratteristica Gas REF+H₂O per cella AFCo

Un'ulteriore considerazione che salta all'occhio analizzando la curva caratteristica con vapore è quella che la potenza massima è aumentata con l'aggiunta di vapore passando a circa 10,5 W contro i 9,6 W di picco di potenza avuti nella polarizzazione con gas REF senza vapore.

Una volta terminata la polarizzazione quindi si è effettuata una stabilizzazione in Gas REF + H₂O per circa 40 ore nel punto significativo a 100 mA/cm², e si è deciso poi di effettuare nella settimana successiva due nuove polarizzazioni in condizioni identiche a quelle descritte sopra e con stabilizzazione sempre a 5,5 A per valutare la ripetibilità di comportamento della cella nel tempo.

Le due polarizzazioni effettuate sono perfettamente paragonabili e nella figura 4.7 di pagina seguente viene riportata solamente la curva caratteristica registrata nell'ultima polarizzazione effettuata con Gas REF+H₂O.

Le due polarizzazioni effettuate a distanza di due giorni una dall'altra hanno fatto registrare una resistenza efficace media rispettivamente di 1,85 Ω·cm² e di 1,83 Ω·cm², quindi a meno dell'errore fisiologico di acquisizione presente si può affermare che la cella in condizioni di alimentazione con gas REF+H₂O presenta una resistenza efficace media di circa 1,85 Ω·cm².

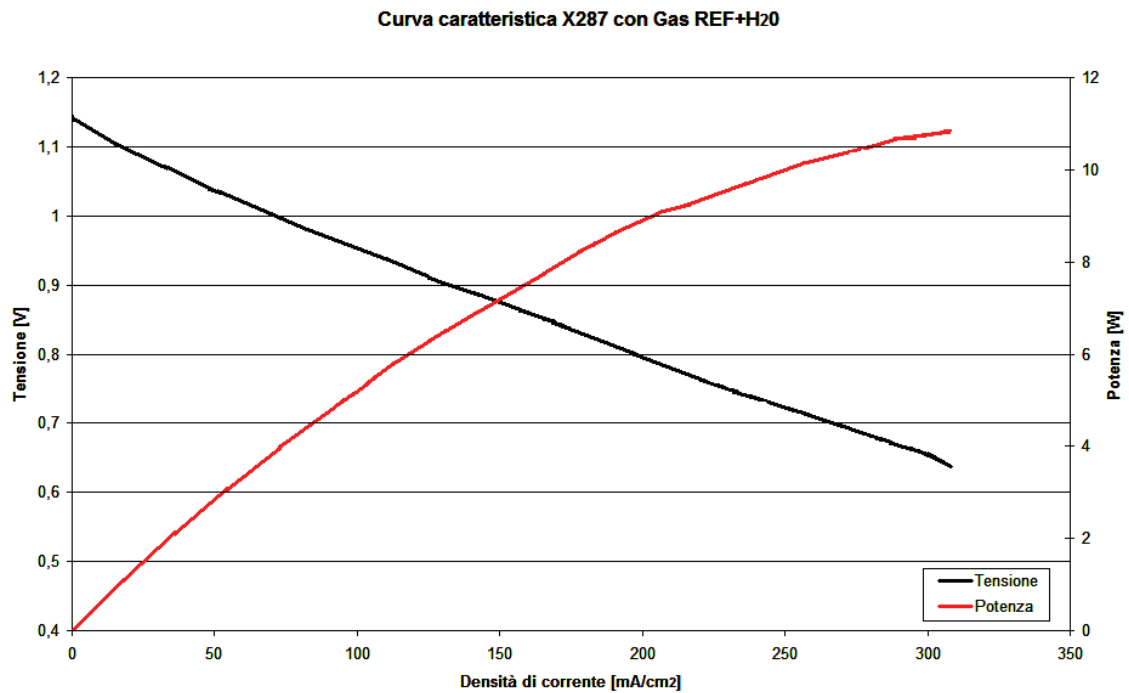


Fig. 4.7 – Terza curva caratteristica Gas REF+H₂O per cella AFCo

Nel grafico seguente invece viene riportato lo storico completo della tensione durante il periodo in cui la cella è stata alimentata con gas REF+H₂O da cui si può apprezzare subito visivamente come le tre polarizzazioni effettuate abbiano un coefficiente angolare praticamente uguale e come la tensione si mantiene pressoché costante in tutti i periodi di stabilizzazioni intermedi.

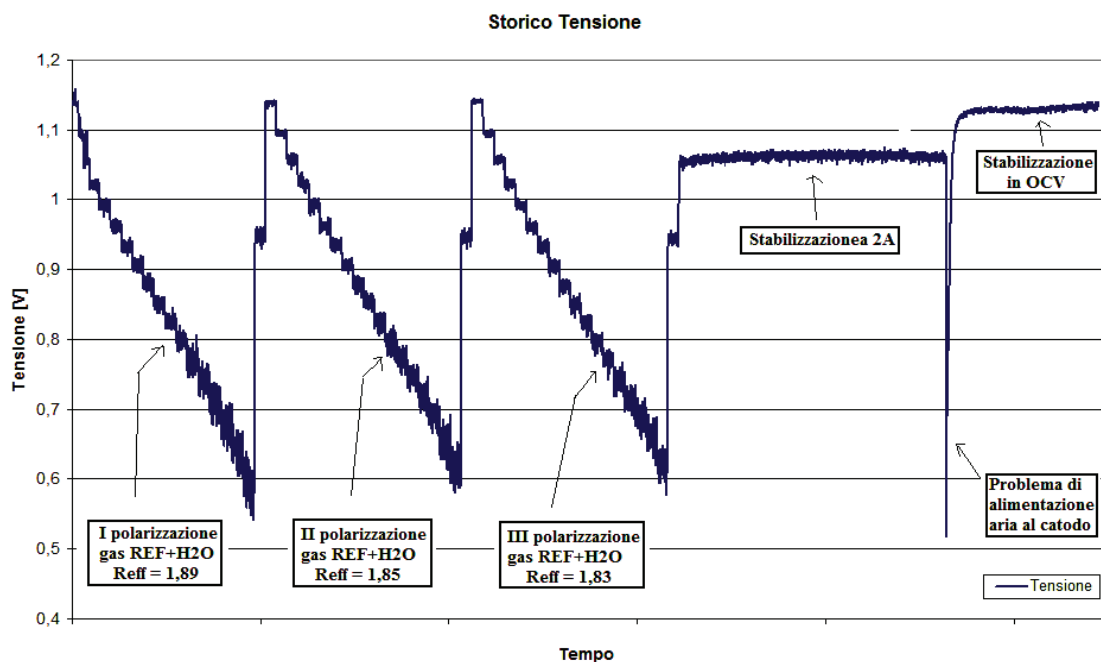




Fig. 4.8 – Storico Tensione Gas REF + H₂O

4.1 Prove con composizione gas REF-B

Al termine della caratterizzazione della cella con il Gas REF, si è proceduto al cambio gas anodico per effettuare delle prove ad utilizzo maggiore, cioè con meno percentuale di idrogeno in ingrasso anodico

Anche in questo caso, come nel precedente, lo scopo della prova è quello di caratterizzare la cella AFCo con una composizione di gas di riferimento per valutare poi il successivo grado di deterioramento della stessa in presenza di inquinante.

La temperatura della cella è stata mantenuta per tutte le prove effettuate a 650 °C.

La composizione ad utilizzo maggiore, denominata REF-B, prevede di fornire alla cella le seguenti portate:

ANODO: H₂ = 7 NI/h

N₂ = 13 NI/h

CO₂ = 1 NI/h

CATODO: Aria = 37 NI/h

N₂ = 0 NI/h

CO₂ = 16 NI/h

Ai gas anodici si devono aggiungere poi i 7,05 NI/h di H₂O circa forniti per mezzo del sistema descritto nei capitoli precedenti; per fornire la giusta quantità di vapore all'anodo è stato mantenuto il gorgogliatore a circa 70°C per mezzo del relativo termoregolatore ed è stata poi evaporata la portata di gas anodici umidificati settando a 110°C il set-point del termoregolatore della resistenza a filo avvolta sulla linea anodica.

La polarizzazione con Gas REF-B + H₂O è cominciata dopo un paio d'ore circa di stabilizzazione con in cella i gas sopra riportati e la curva caratteristica registrata è riportata nella figura 4.9 di pagina seguente.

Se non si considera l'ultimo punto in cui la curva ha piegato decisamente verso il basso perdendo 100 mV nel passaggio da 13 a 14 A di carico, la resistenza efficace media rimane buona anche con la composizione di gas a bassa concentrazione di idrogeno e si attesta nell'intorno di $1,93 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

La potenza ha avuto il suo massimo a 236 mA/cm^2 circa di densità di corrente ed ha fatto registrare, come è logico che sia, un valore di circa il 20% inferiore rispetto alle polarizzazioni con gas REF fermandosi ad 8,6 W di picco; la tensione, che ha retto bene il carico per i primi 11÷12 step della curva di polarizzazione, ha cominciato a scendere con coefficiente angolare maggiore nei punti successivi per poi crollare sensibilmente nell'ultimo step a 14 A.

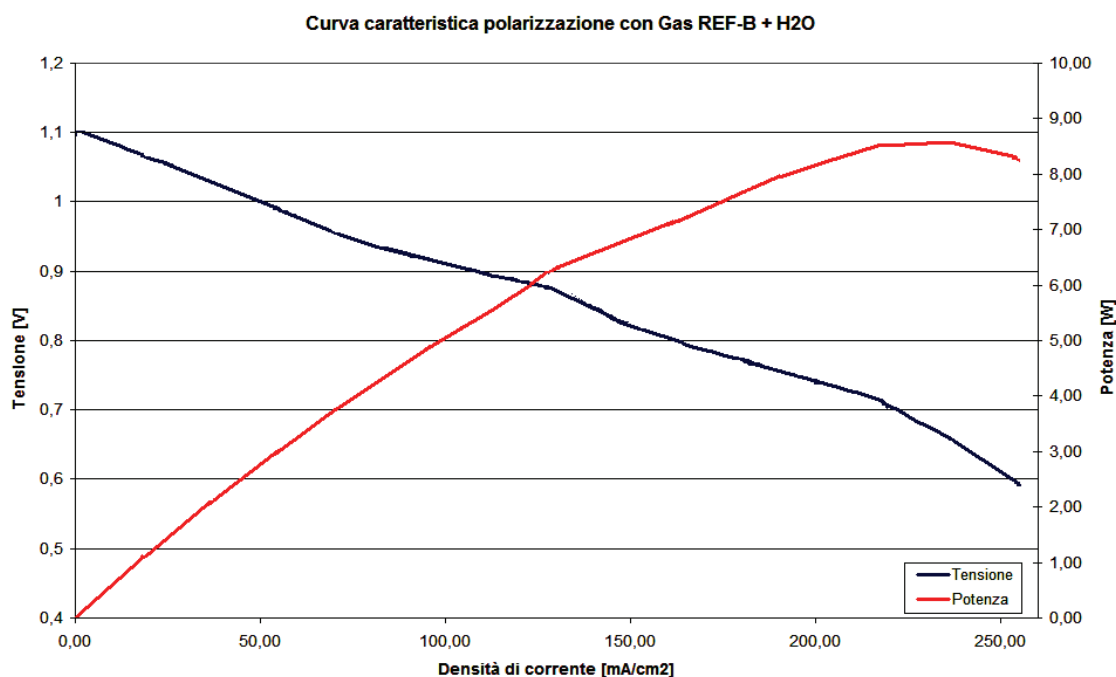


Fig. 4.9 – Curva caratteristica Gas REF-B + H₂O per cella AFCo X287

Il grafico della curva caratteristica con gas REF-B+H₂O è stato filtrato in quanto per i disturbi alla rete di cui si è accennato nei paragrafi precedente e per la presenza di condensa in uscita all'anodo, vi è stata per tutte le prove un'acquisizione dei valori fortemente condizionata, con dati che oscillavano fortemente nell'intorno del valore medio.

Per le successive campagne prova sono stati ordinati per il Fuel Cells Lab dei filtri da inserire a valle del trasformatore che dovrebbero eliminare il problema e sarà studiata una soluzione in grado

di eliminare il problema delle oscillazioni di pressione dovute alla condensa che si forma sul piping di ingresso ed uscita della cella.

A seguito del repentino calo di tensione avvenuto nell'ultimo step della curva di polarizzazione con Gas REF-B + H₂O si è interrotta subito la salita di carico e si è ritornati a 5,5 A per stabilizzare tutta la notte col gas di cui sopra.

Nel grafico di pagina seguente viene riportato al solito lo storico della tensione nell'intero periodo in cui la cella è stata alimentata con gas REF-B+H₂O; si nota che al termine della polarizzazione quando si è tornati a 5,5 A la tensione è rimasta stabile per tutta la notte ed è tornata al valore che aveva prima della polarizzazione.

Dalle curve effettuate prima della campagna di avvelenamento con H₂S della cella AFCo, si può affermare che il comportamento fatto registrare è, seppur con i problemi descritti, in linea con quanto atteso e la cella, una volta risolti i problemi di cui si parlava nel paragrafo precedente, ha avuto delle buone prestazioni sia nelle curve effettuate ad utilizzo ridotto, sia in quest'ultima con utilizzo maggiore, dove naturalmente a carico elevato ha sofferto maggiormente la minore quantità di idrogeno presente all'anodo.

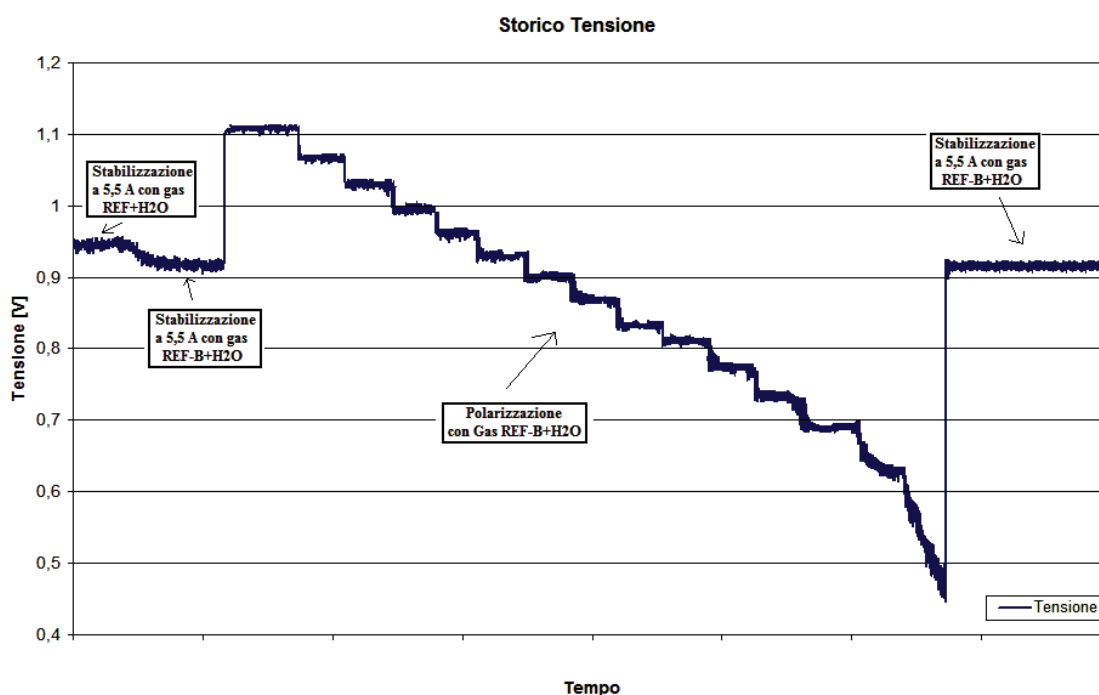


Fig. 4.10 – Storico Tensione Gas REF-B + H₂O



4.2 Prove con gas anodico contenente 6 ppm di H₂S

Al termine delle caratterizzazioni della cella AFCo con gas REF e gas REF-B, si è proceduto con la sperimentazione vera e propria per la quale è stato approvato il progetto CERSE, cioè quello di valutare l'effetto della presenza dell'inquinante H₂S all'anodo sulle prestazioni delle celle MCFC.

Il sistema adottato per fornire alla cella la corretta quantità di H₂S prescritta è stato descritto nel capitolo III di questo lavoro, e la prima campagna di avvelenamento della cella è stata condotta con il Gas REF-B + H₂O + 6 ppm di H₂S.

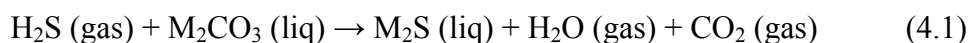
Lo scopo delle prove che verranno descritte nel seguito di questo lavoro è quello di valutare alcuni degli effetti che l'H₂S produce sulla cella, ed in particolare cercare di quantificare il calo di performance ottenuto a seguito dell'avvelenamento da acido solfidrico del combustibile anodico, e se il degrado è reversibile nel tempo con un'accurata procedura di rigenerazione oppure se condiziona irreversibilmente la cella.

L'inquinamento della cella da parte di H₂S è causato da meccanismi sia di natura chimica e sia di natura fisica.

Tra i meccanismi di natura chimica vi è la solfatazione dell'elettrolita, la solfatazione dell'anodo e quella dei materiali costituenti la cella, tra i meccanismi di natura fisica vi è invece l'inquinamento dei siti catalitici attivi per la reazione di ossidazione dell'idrogeno e per la reazione di shift dell'acqua, ed il cambiamento dell'angolo di contatto dell'elettrolita.

- *Solfatazione dell'elettrolita*

La conversione del carbonato a solfato modifica l'attività dello ione carbonato ed il potenziale termodinamico di entrambi gli elettrodi.





La costante di equilibrio (K_{eq}) di questa reazione è molto piccola e diminuisce all'aumentare della temperatura, quindi la quantità di SO_4^{2-} che si forma è relativamente bassa (ad esempio con il 2% di H_2 nel fuel si ha 0.5% di SO_4^{2-} per ogni ppm di H_2S).

Di conseguenza, se la concentrazione di H_2S deve essere limitata per prevenire l'inquinamento della reazione di shift e quella di ossidazione dell' H_2 , la riduzione dell'attività dello ione carbonato non risulta essere significativa sulla caduta di prestazioni della cella.

Inoltre, la bassa capacità di trattenere l' H_2S dell'elettrolita significa che i carbonati non agiscono come riserve di zolfo.

- *Solfatazione dei materiali di cella*

Non si sono osservati effetti negativi dell' H_2S sui componenti metallici della cella.

L' SO_2 sembra reagire con il collettore di corrente catodico ricoprendo la superficie dell'acciaio inossidabile di una fine polverina nera.

La reazione avviene esclusivamente con SO_2 in opposizione alla solfatazione dell'elettrolita, quindi l'effetto sul collettore non si osserva nelle celle dove l'elettrolita è stato parzialmente convertito in solfato.

- *Solfatazione dell'anodo*

Il nichel può reagire con H_2S nel fuel formando l'eutettico Ni/Ni_3S_2 .

Il potenziale al quale questa reazione avviene dipende dalla composizione dei gas. Alla temperatura di esercizio della cella l'eutettico Ni/Ni_3S_2 è liquido e questo porta alla distruzione dell'elettrodo nel momento in cui si forma il solfuro.

- *Inquinamento dei siti catalitici attivi per la reazione di shift dell'acqua*

L' H_2S inquina la reazione di shift dell'acqua che avviene in fase gassosa sulla superficie del nichel.



Poiché il CO non è ossidato elettrochimicamente al potenziale a cui si trova l'anodo, è possibile utilizzare il CO solo se è convertito in H₂ dalla reazione di shift.

In celle con fuel inquinato da H₂S si è osservato una diminuzione della concentrazione di H₂ all'uscita della cella ed un decadimento delle prestazioni, segno che la reazione di shift è stata inquinata.

- *Cambiamento dell'anodo di contatto dell'elettrolita*

Il decadimento delle prestazioni di una cella inquinata con H₂S è causato principalmente dall'aumento della polarizzazione anodica.

Una delle ipotesi per cui questo avviene è che cambia l'angolo di contatto dell'elettrolita fuso sulla superficie del nichel ma esperimenti condotti da IFC (International Fuel Cells) hanno mostrato che l'effetto dell'H₂S è piccolo e non provoca cambiamenti decisivi sull'angolo di contatto dei carbonati sull'anodo.

Dai test condotti da IFC per valutare l'influenza sulla cella MCFC dell'H₂S presente nel fuel a diverse concentrazioni, è emerso in modo deciso che il decadimento di prestazioni di celle inquinate con H₂S all'anodo dipende non solo dalla concentrazione dell'inquinante ma anche dal contenuto di idrogeno in cella.

In particolare da alcuni test condotti su monocelle ad alta percentuale di utilizzo e con densità di corrente elevata è emerso che diminuendo la concentrazione di inquinante di 10 volte (passando da 1 ppm a 0.1) si ha un aumento del tempo di circa 10 volte, prima del decadimento delle prestazioni (da 60 ore con 1 ppm si passa a circa 600 ore con 0.1 ppm).

Inoltre la perdita di prestazioni in celle inquinate con H₂S non è influenzata esclusivamente dal rapporto tra le pressioni parziali di H₂S e H₂.

Si ha un decadimento maggiore per fuel a bassa concentrazione di H₂ a parità di rapporto tra le pressioni parziali, perché probabilmente è importante il rapporto P_{H_2S}/P_{H_2} non nel gas quanto sulla superficie catalitica dell'anodo.



Un altro fattore che è stato riscontrato in questi test è quello che l'inquinamento da parte dell' H_2S ha mostrato essere inversamente proporzionale con la temperatura; all'aumentare della temperatura di esercizio da $600^{\circ}C$ a $680^{\circ}C$ si è visto diminuire in modo più che apprezzabile l'effetto causato dall'inquinante.

Noti i risultati di questi test quindi, nell'ambito delle prove condotte all'interno del progetto CERSE, si è cercato di provare a valutare quantitativamente l'effetto dell'inquinante sulle performance della cella e vedere se e come la cella poteva essere rigenerata al termine della campagna di avvelenamento.

In questo paragrafo si analizza quindi nel dettaglio l'esito delle prove effettuate nel periodo che è intercorso dalla prima polarizzazione con inquinante a quello in cui è iniziata poi la successiva fase di rigenerazione.

La campagna di avvelenamento della cella con 6 ppm di H_2S è durata in totale circa 500 ore ed è stata condotta alternando nelle 3 settimane, 4 polarizzazioni a periodi di stabilizzazione di una settimana a 100 mA/cm² di corrente.

- 1 Polarizzazione con Gas REF-B + H_2O + 6 ppm di H_2S

La campagna prove di avvelenamento quando si è iniziato a miscelare 6 ppm di H_2S ai gas anodici umidificati.

L'inquinante è stato aggiunto quando la cella era in condizioni di alimentazione con Gas REF-B+ H_2O e si era in fase di stabilizzazione a 5,5A; la presenza di questa percentuale di H_2S nel mix di gas anodici non ha comportato variazioni apprezzabili nella tensione di stack nella prima ora di alimentazione, ma successivamente come si nota dalla linea di tendenza in rosso del grafico seguente, si è registrato un calo della tensione media di cella di circa 10÷12 mV che si è mantenuto costante fino poi all'inizio della prima curva di polarizzazione eseguita senza particolari problemi nel pomeriggio dello stesso giorno.

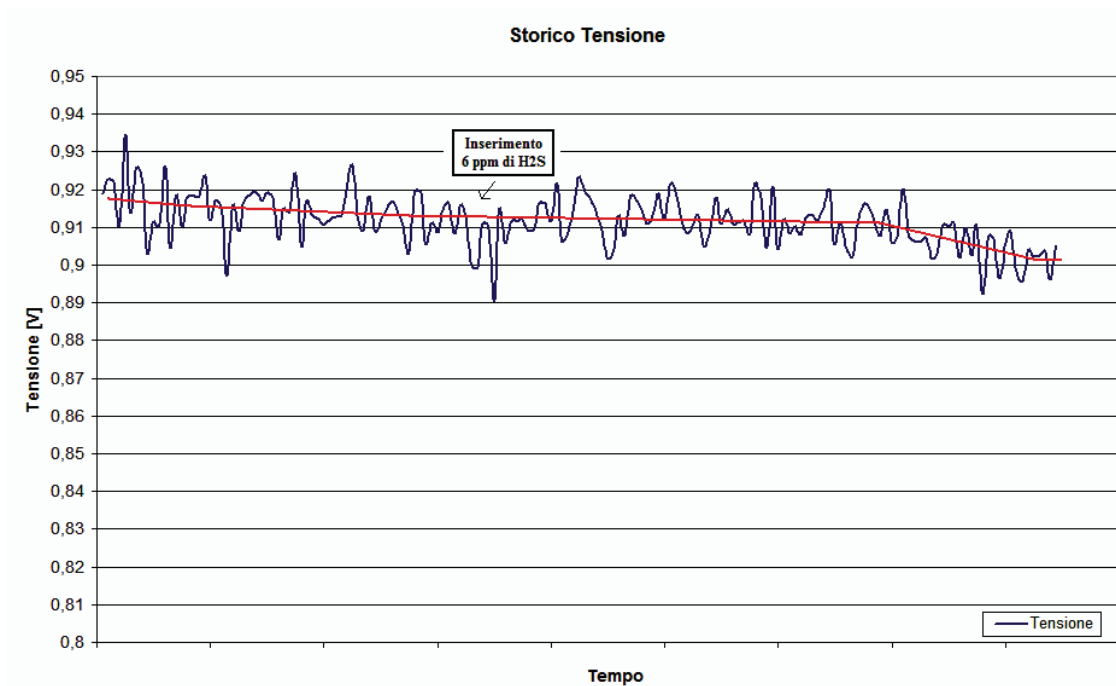


Fig. 4.11 – Storico Tensione al momento dell'inserimento dell'inquinante in cella

Come si può vedere invece analizzando la curva caratteristica di figura 4.12 registrata durante la prima polarizzazione, l'effetto dell' H_2S si fa sentire particolarmente quando si cresce col carico; da un semplice confronto con la polarizzazione effettuata a parità di condizioni per la cella ma senza inquinante, nei primi punti della curva la tensione tiene piuttosto bene ed è confrontabile con quella della precedente, ma già dai 100 mA/cm^2 di densità di corrente si registrano valori di potenza decisamente più bassi, con un picco di $6,9 \text{ W}$ fatto registrare quando si era ad un carico di appena 10 A (nella polarizzazione a parità di gas ma senza inquinante il picco di potenza si era raggiunto a 13 A).

Anche la resistenza efficace media fatta registrare in questa curva è decisamente maggiore rispetto alla polarizzazione senza inquinante ed assume il valore di $2,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Tali effetti erano comunque in gran parte aspettati in quanto come descritto precedentemente già dopo poche ore che viene fornito H_2S all'interno della cella avvengono delle reazioni, parzialmente reversibili, che portano ad una perdita di tensione che varia a seconda della percentuale di inquinante introdotta e alla composizione dei gas che alimentano la cella.

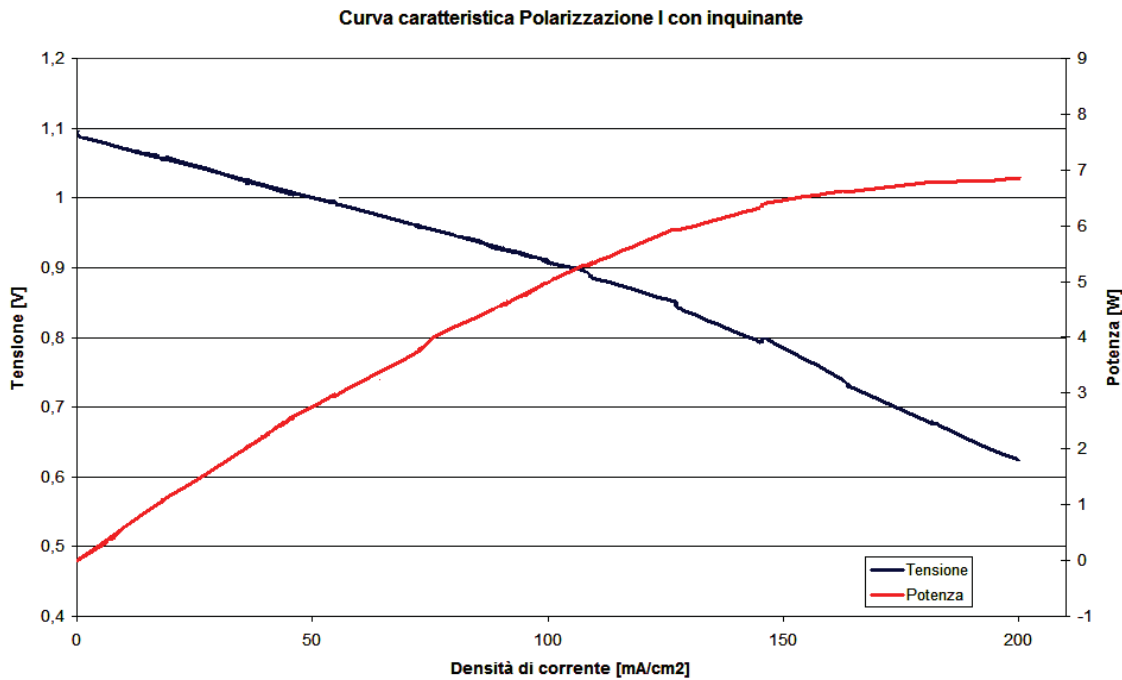


Fig. 4.12 – Curva caratteristica Gas REF-B + H₂O + 6 ppm di H₂S

Nel seguito di questo lavoro comunque, viene riservato un capitolo dedicato all'analisi qualitativa e quantitativa degli effetti di decadimento in presenza di inquinamento del gas anodico con 6 ppm di H₂S.

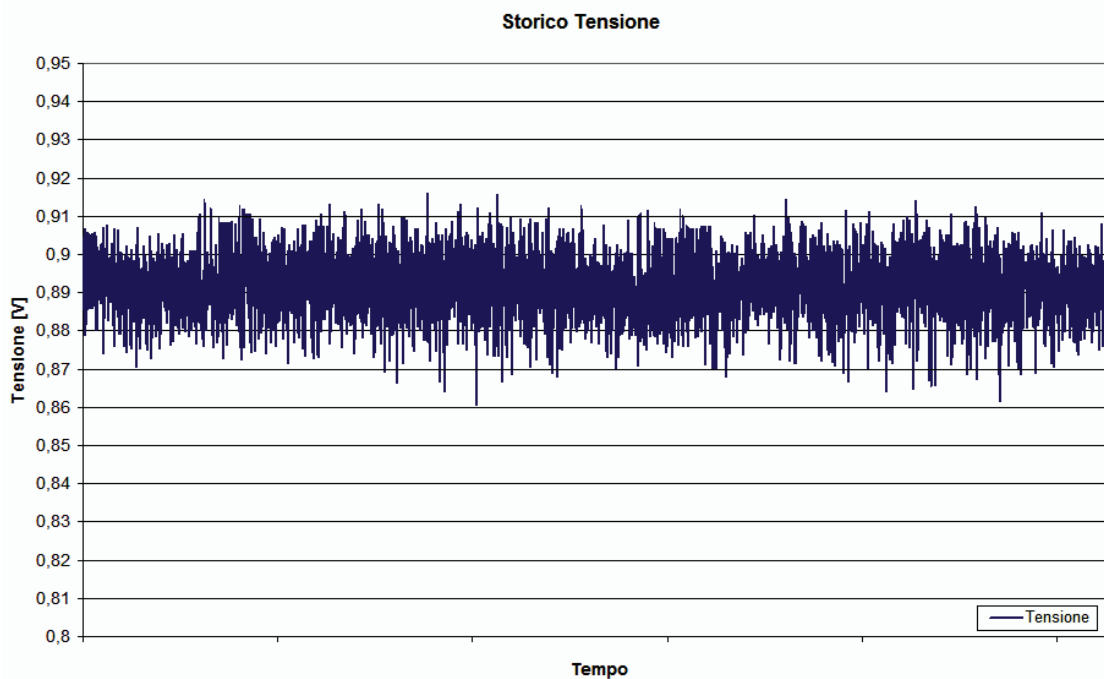


Fig. 4.13 –

Storico Tensione durante la stabilizzazione a 5,5 A

Al termine della prima polarizzazione analizzata si è stabilizzato quindi a 5,5 A per una settimana ed è stata effettuata poi la successiva polarizzazione.

Dallo storico della tensione di figura 4.13 si può osservare che durante la stabilizzazione non si apprezza un decadimento di prestazione nell'arco della settimana, ed il trend medio è costante nel tempo.

Le oscillazioni di una ventina di mV attorno al valor medio sono sempre dovute alla condensa che si forma nelle tubazioni di uscita della cella.

- II Polarizzazione con Gas REF-B + H₂O + 6 ppm di H₂S

La seconda polarizzazione si è svolta in condizioni di alimentazione, temperatura e caratteristiche esattamente identiche alla polarizzazione precedente.

Nella figura 4.14 seguente si riporta la curva caratteristica registrata in cui si può notare un ulteriore calo di prestazioni rispetto alla prima curva con inquinante effettuata ed un crollo di tensione nell'ultimo step di salita di carico effettuato.

Anche non considerando l'ultimo punto effettuato della curva in cui la pendenza raggiunge un valore molto elevato, si registra in questa polarizzazione una resistenza efficace media di cella di circa 2,75 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

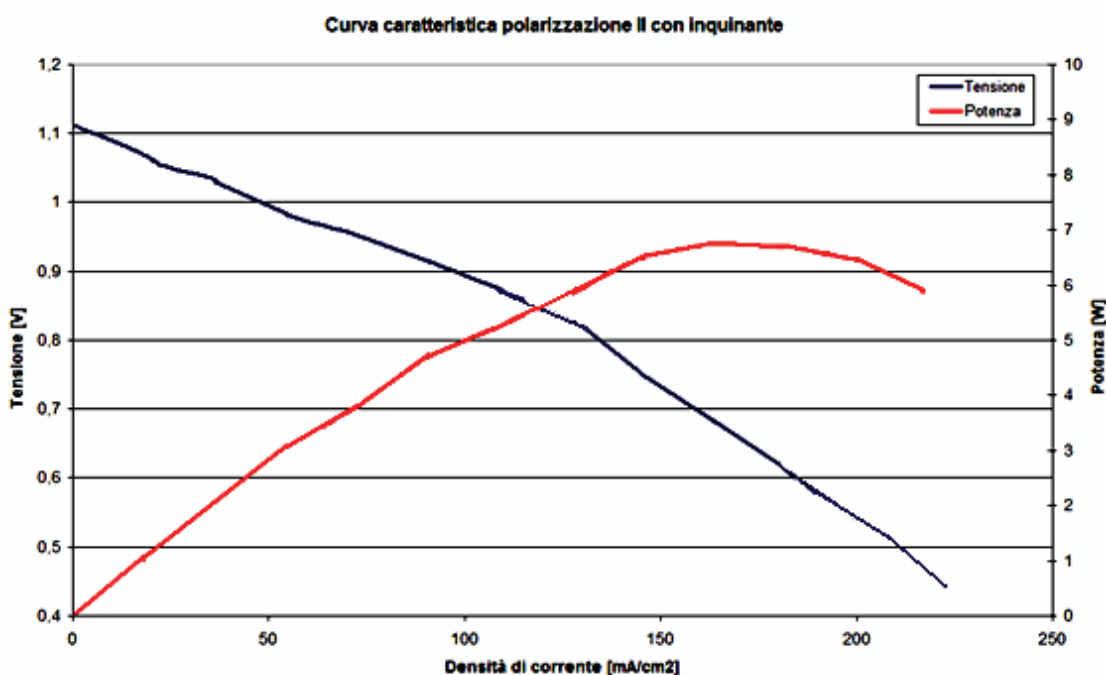
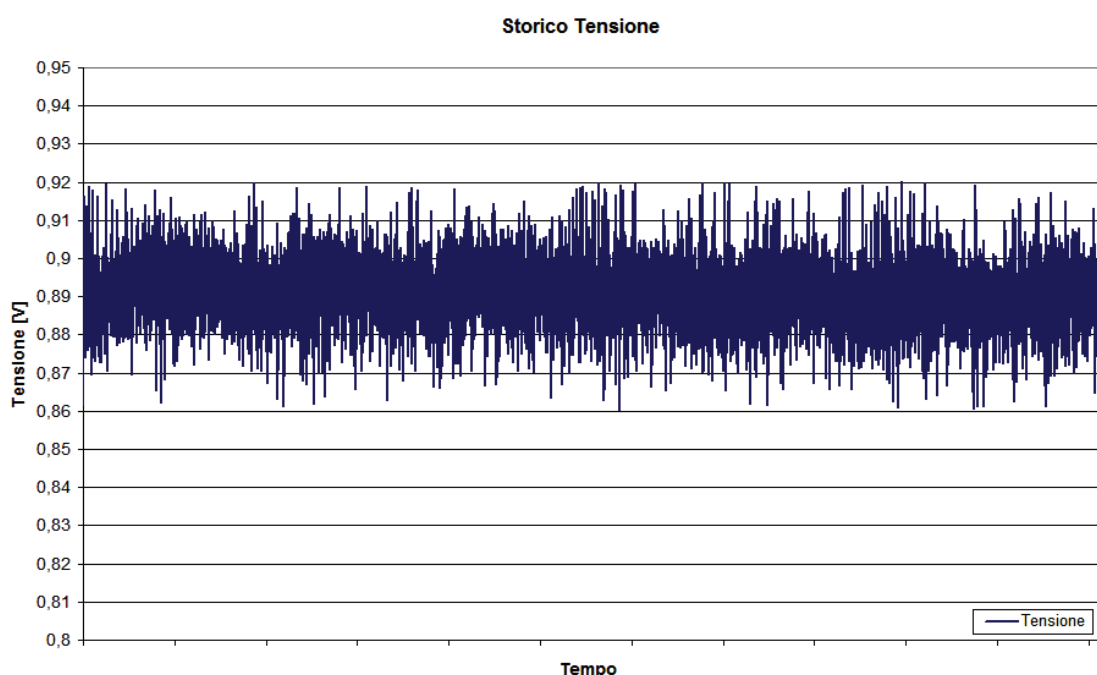


Fig. 4.14 – Curva caratteristica Gas REF-B + H₂O + 6 ppm di H₂S

L'aumento sensibile della resistenza efficace media di cella in questa polarizzazione ha significato che l'inquinamento della cella da H₂S non si è ancora stabilizzato dopo una settimana ed la potenza massima fatta registrare a 9 A di carico è di appena 6,3 W.

Terminata questa polarizzazione si è quindi proseguito con la campagna di inquinamento a 6 ppm di H₂S, effettuando quindi la seconda settimana di stabilizzazione a 100 mA/cm² di corrente.

**Fig. 4.15 – Storico Tensione durante la stabilizzazione a 5,5 A**

Anche durante questa seconda settimana di stabilizzazione con inquinante si è osservata una stabilità nella tensione di cella, che si mantiene tendenzialmente costante nel periodo e presenta sempre l'andamento molto disturbato dovuto alla condensa.

- III Polarizzazione con Gas REF-B + H₂O + 6 ppm di H₂S

La terza polarizzazione si è svolta sempre a parità di condizioni per la cella rispetto alle polarizzazioni precedenti.

Questa polarizzazione, data la brusca di caduta di tensione avuta nella precedente nell'ultimo step a 12 A, è stata interrotta preventivamente ad 11 A di carico ed infatti, come si può notare dalla curva caratteristica di figura 4.16, non vi è alla fine una pendenza eccessivamente elevata come visto nella polarizzazione al termine della prima settimana di inquinamento.

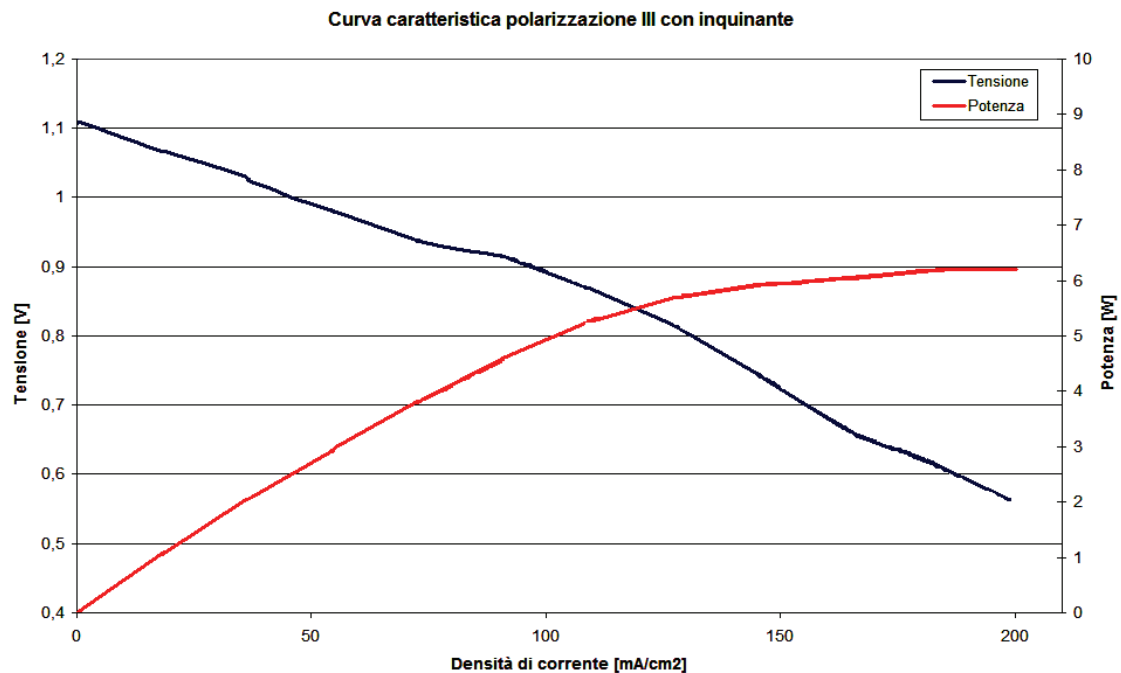


Fig. 4.16 – Curva caratteristica Gas REF-B + H₂O + 6 ppm di H₂S

Mediando i valori fatti registrare si osservano in questa polarizzazione delle prestazioni per la cella molto simili a quelle della precedente ed anzi la resistenza efficace media è leggermente inferiore ed assume il valore di $2,65 \Omega \cdot \text{cm}^2$; anche per quanto riguarda la potenza si registra un valore leggermente superiore a quello della polarizzazione precedente (6,4 W contro 6,3 W).

Tale risultato positivo evidenziato porta a pensare che la cella, a seguito dell'avvelenamento da H₂S, subisca un repentino calo di prestazioni ma che il peggioramento non sia degenerativo e si stabilisca nel tempo.

Questa teoria sarà avvalorata poi dall'ultima polarizzazione eseguita descritta nel seguito; al termine di questa è stata riportata la cella a 100 mA/cm² di corrente e si è stabilizzato in queste condizioni per un'ulteriore ultima settimana.

Lo storico della tensione in questa ultima settimana di inquinamento con 6 ppm di H₂S è riportato nella figura 4.17 di pagina seguente.

Anche in questo caso la tensione appare molto disturbata ma mediamente stabile nel tempo; analizzando però maggiormente nel dettaglio i dati fatti registrare, si evidenzia un calo di qualche millivolts nella tensione media di cella.

Non sappiamo se il calo, peraltro minimo, di tensione in cella sia dovuto all'effetto dell'inquinante o alla variazione di qualche parametro nel banco prova e si effettuerà tale valutazione nel capitolo di analisi dedicato.

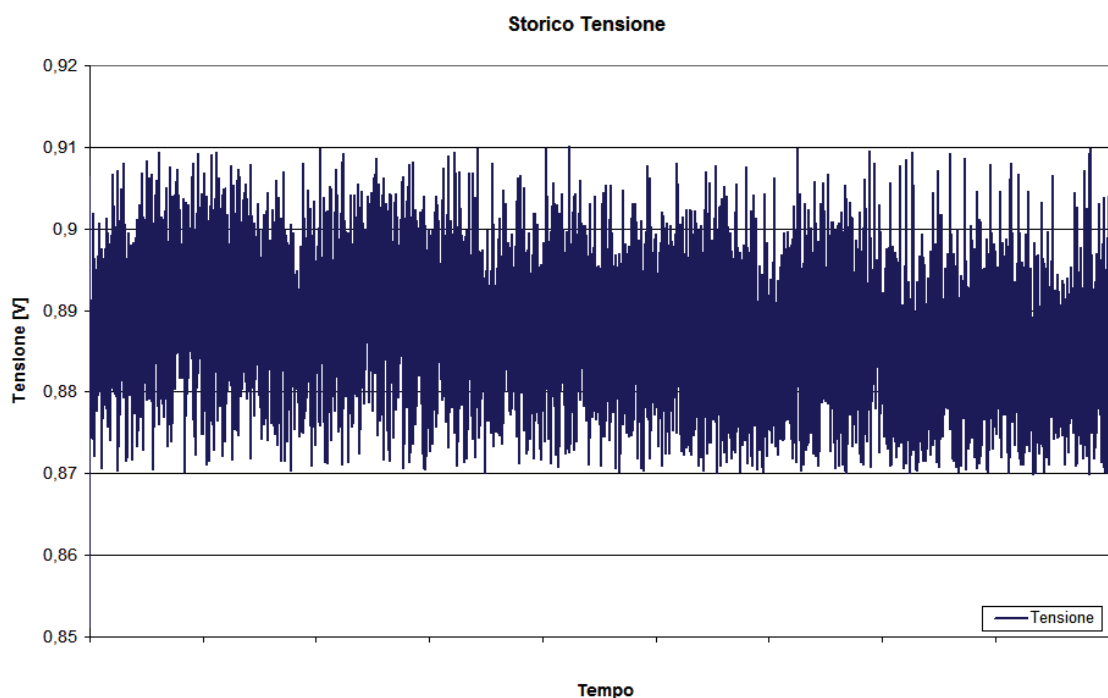


Fig. 4.17 – Storico Tensione durante la stabilizzazione a 5,5 A

- IV Polarizzazione con Gas REF-B + H₂O + 6 ppm di H₂S

La quarta polarizzazione è avvenuta al termine delle 500 ore previste nella campagna di inquinamento con 6 ppm di H₂S, prima di iniziare il periodo di rigenerazione della cella.

Nella figura 4.18 si riporta la relativa curva caratteristica registrata in questa polarizzazione che come la precedente è stata spinta fino ad 11 A di carico per non rischiare di scendere al di sotto dei 500 mV di tensione di cella.

Analizzando nel dettaglio i valori ottenuti trova conferma la teoria formulata precedentemente, cioè a distanza di un'ulteriore settimana di avvelenamento la cella ha prestazioni invariate rispetto alla precedente polarizzazione.

Infatti questa polarizzazione, a meno dell'errore di acquisizione, ha fatto registrare un andamento identico a quello osservato dopo una settimana di inquinamento, con una resistenza efficace media di $2,75 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ed una potenza di picco a 10 A di carico di 6,25 Watt; si può quindi affermare con un buon grado di certezza che la cella, in presenza di 6 ppm di H_2S nel mix di gas anodici, subisce un calo di prestazioni dell'ordine del 15÷20 % nelle prime ore di presenza dell'inquinante, ma nelle 500 ore circa di test effettuate, il grado di avvelenamento non degenera e le prestazioni restano invariate.

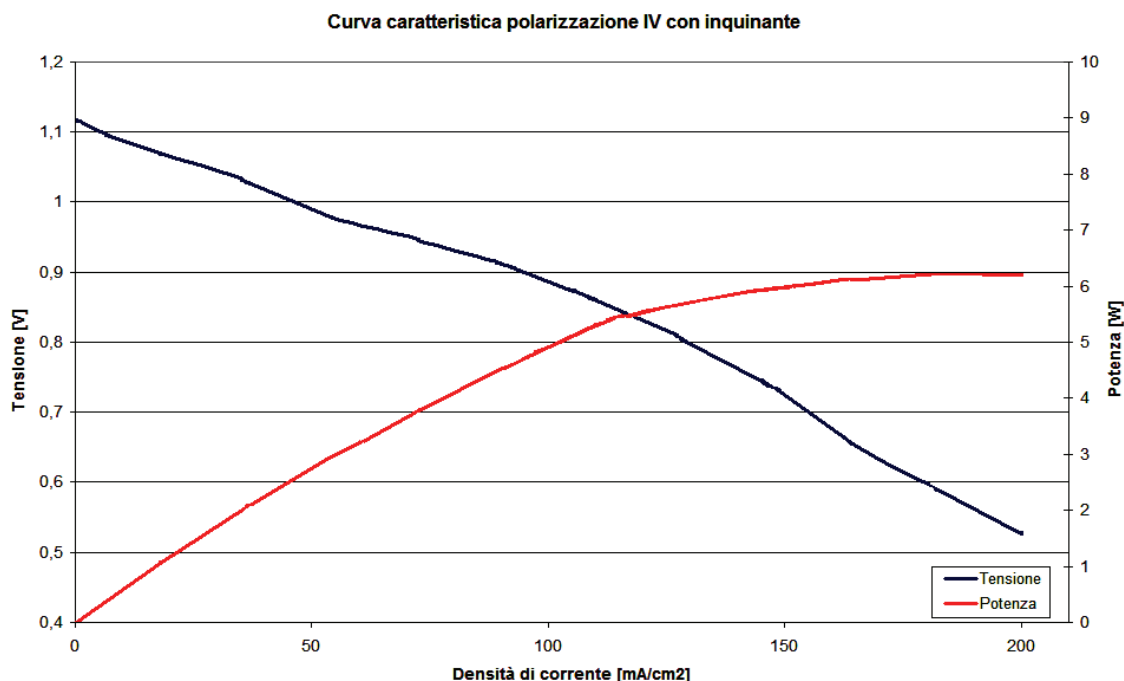


Fig. 4.18 – Curva caratteristica Gas REF-B + H_2O + 6 ppm di H_2S

Al termine di questa polarizzazione, si è stabilizzato per una notte a 100 mA/cm^2 di corrente prima di togliere l'inquinante ed iniziare il periodo di rigenerazione previsto al termine di questa prima fase di test con inquinante; la tensione media di cella, come si nota dallo storico seguente, non ha subito variazioni apprezzabili in questo periodo e si è attestata sul valore di circa 850 mV come nella stabilizzazione precedente.

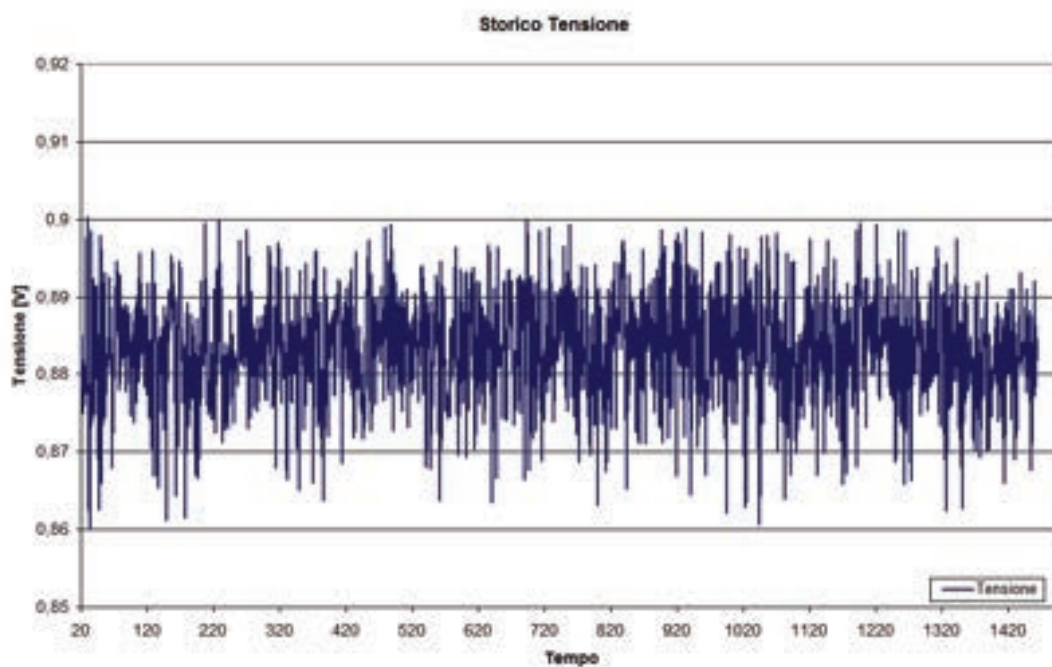


Fig. 4.19 – Storico Tensione durante la stabilizzazione a $5,5 \text{ A}$

4.3 Rigenerazione della cella post inquinamento

Al termine della campagna di inquinamento della cella AFCo con 6 ppm di H_2S si è come accennato proceduto ad effettuare due settimane di rigenerazione senza inquinante per valutare il comportamento della cella post avvelenamento.

Durante questo periodo sono stato alternati periodi di stabilizzazione in OCV a periodi di stabilizzazione a $5,5 \text{ A}$, e sono state effettuate delle curve di polarizzazione con Gas REF e con Gas REF-B (sempre umidificati) per effettuare un confronto con le curve di riferimento precedenti all'inquinamento della cella.



Per meglio comprendere il comportamento della cella in questo periodo di rigenerazione, all'interno di questo paragrafo viene effettuata un'analisi cronologica e di dettaglio delle sue caratteristiche correlata sempre da grafici per avere anche un riscontro immediato di quanto verrà riscontrato.

- I Periodo di stabilizzazione in OCV con Gas REF-B + H₂O

Durante la prima stabilizzazione si è inizialmente scesi dal carico di 5,5 A mantenuto in tutti i periodi di stabilizzazione della campagna di inquinamento per tornare in condizioni di OCV, e successivamente si è smesso di fornire l'inquinante H₂S alla cella ed è iniziato il vero e proprio periodo di rigenerazione della stessa.

Nella figura 4.20 di pagina seguente viene riportato lo storico della tensione durante la prima settimana di rigenerazione in OCV.

In realtà effettuare una valutazione della tensione in condizioni di OCV non risulta particolarmente significativo in quanto questa condizione è quella in cui nella cella non avvengono quelle reazioni interne che sono fortemente influenzate dalla presenza dell'inquinante.

Dal grafico si evince che la tensione ha delle oscillazioni periodiche dovute ai soliti problemi di acquisizione causati dai disturbi di rete, ma tendenzialmente rimane stabile nel tempo ed il valore registrato è in linea con quello registrato prima della campagna di avvelenamento, ed anzi qualche millivolts superiore.

Tale comportamento è peraltro atteso in quanto come detto in OCV la cella non viene influenzata particolarmente dalla presenza dell'inquinante ed il piccolo guadagno di tensione può essere dovuto a della condensa che si crea nel tubo di ingresso anodico nei lunghi periodi in assenza di carico.

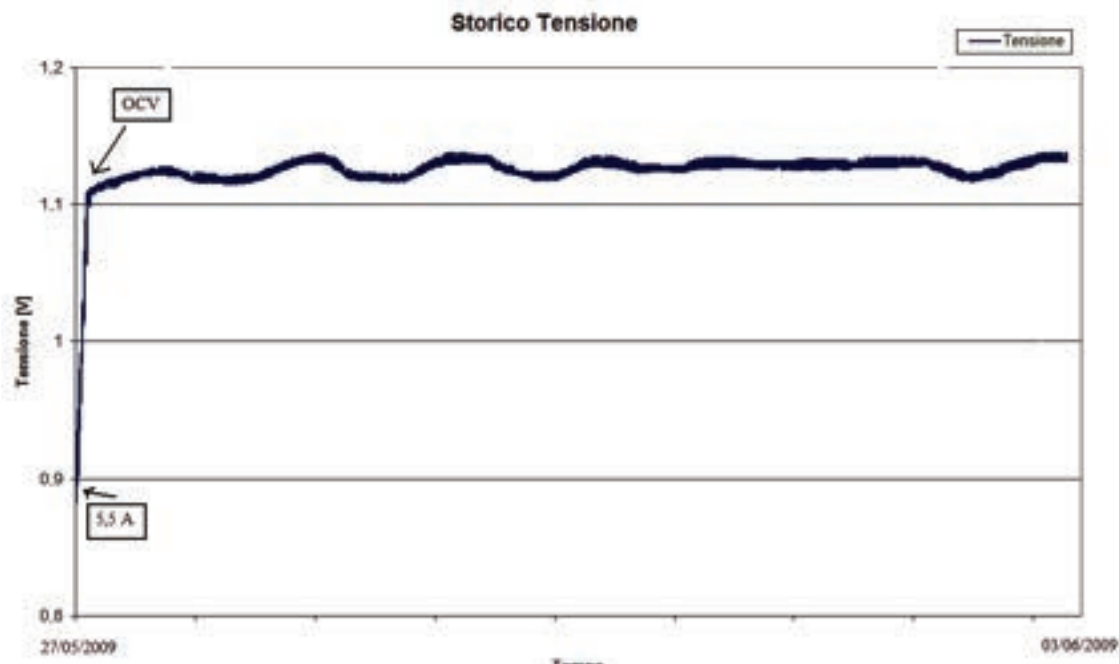


Fig. 4.20 – Storico tensione I periodo di rigenerazione

Al termine di questa prima settimana di rigenerazione in OCV quindi si è cominciato ad effettuare delle polarizzazioni con gas REF e REF-B, intervallate da periodi di uno o due giorni di stabilizzazione, per avere dei dati maggiormente significativi su cui effettuare un confronto e su cui valutare quindi la rigenerazione.

- I Polarizzazione con Gas REF+ H₂O durante la rigenerazione

La prima polarizzazione durante il periodo di rigenerazione della cella è avvenuta al termine della prima settimana con composizioni di Gas REF+H₂O e temperatura di cella stabile nell'intorno dei 650°C.

Per precauzione, poiché non si sapeva ancora come avrebbe risposto la cella dopo questo primo periodo di rigenerazione, si è settato il carico massimo della polarizzazione ad 11 A e la potenza massima fatta registrare non è quindi quella di picco che si sarebbe potuta raggiungere.

Analizzando la curva caratteristica di figura 4.21 si può sottolineare il fatto che a parità di corrente (11 A) rispetto all'ultima curva effettuata prima di inquinare la cella con H₂S, si è perso circa un

10% di potenza e come vedremo poi studiando le polarizzazioni successive, tale perdita di prestazione sembra perdurare nel tempo.

Anche dalla resistenza efficace media calcolata in tale curva si osserva un peggioramento delle condizioni rispetto alla polarizzazione prima dell'inquinamento, in quanto il valore è salito a circa $2,05 \Omega \cdot \text{cm}^2$ contro una media di $1,85 \Omega \cdot \text{cm}^2$ precedente.

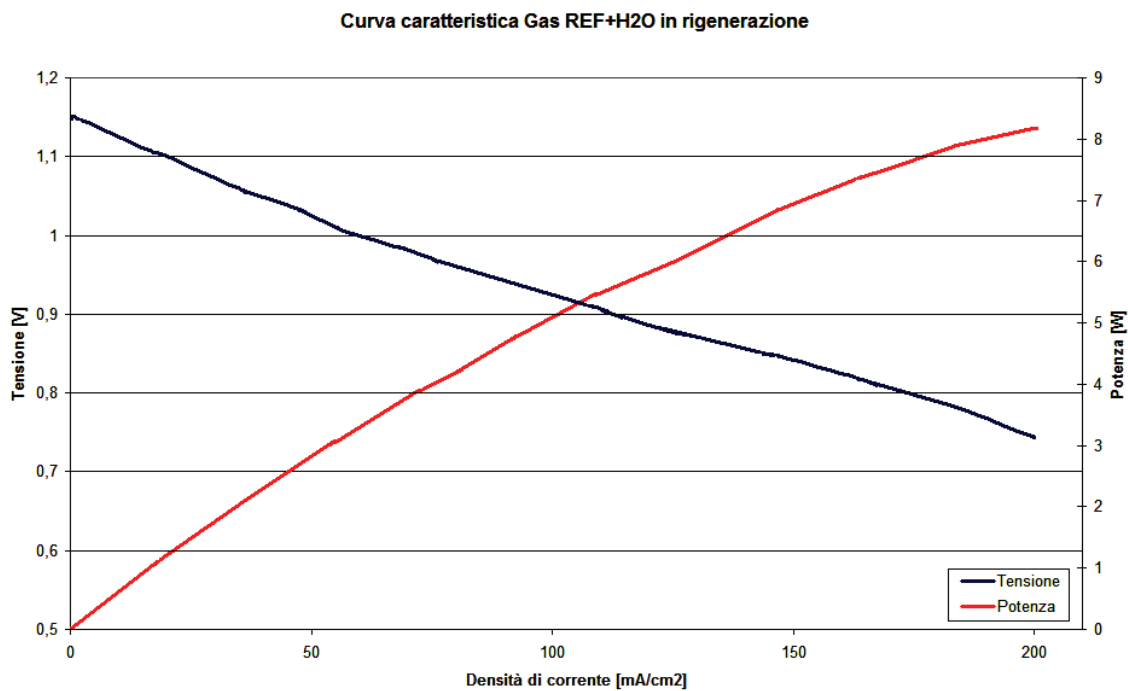


Fig. 4.21 – Curva caratteristica Gas REF+ H₂O in rigenerazione

Ciò sembra avvalorare la teoria che la cella non si rigeneri completamente e sia in qualche modo compromessa irreversibilmente, ma l'analisi più dettagliata verrà effettuata nel capitolo successivo di questo lavoro in cui si cercherà di trarre delle conclusioni coerenti su quanto emerso da queste campagne di test sulla cella AFCo.

Al termine di questa polarizzazione, si è effettuata una stabilizzazione a 5,5A (sempre senza inquinante) per circa 40 ore e successivamente si è effettuata una nuova polarizzazione con Gas REF+H₂O spingendosi più in alto con la corrente, per valutare il grado di rigenerazione anche in condizioni più gravose per la cella.

- II Polarizzazione con Gas REF+ H₂O durante la rigenerazione

La seconda polarizzazione durante il periodo di rigenerazione della cella è avvenuta con composizioni di Gas REF+H₂O e temperatura di cella stabile nell'intorno dei 650°C, e come accennato si è spinta più in alto col carico, fino a 16 A.

Analizzando la curva caratteristica riportata in figura 4.22, si può osservare che l'andamento della curva di potenza è perfettamente paragonabile con quello della polarizzazione eseguita 2 giorni prima che aveva avuto un carico massimo di 11 A.

Anche la resistenza efficace media registrata è in linea con quella precedente ed assume il valore di 2,10 Ω·cm² mentre in questo caso è possibile valutare la potenza di picco che si è fermata a 9,15 W a 270 mA/cm² circa di corrente.

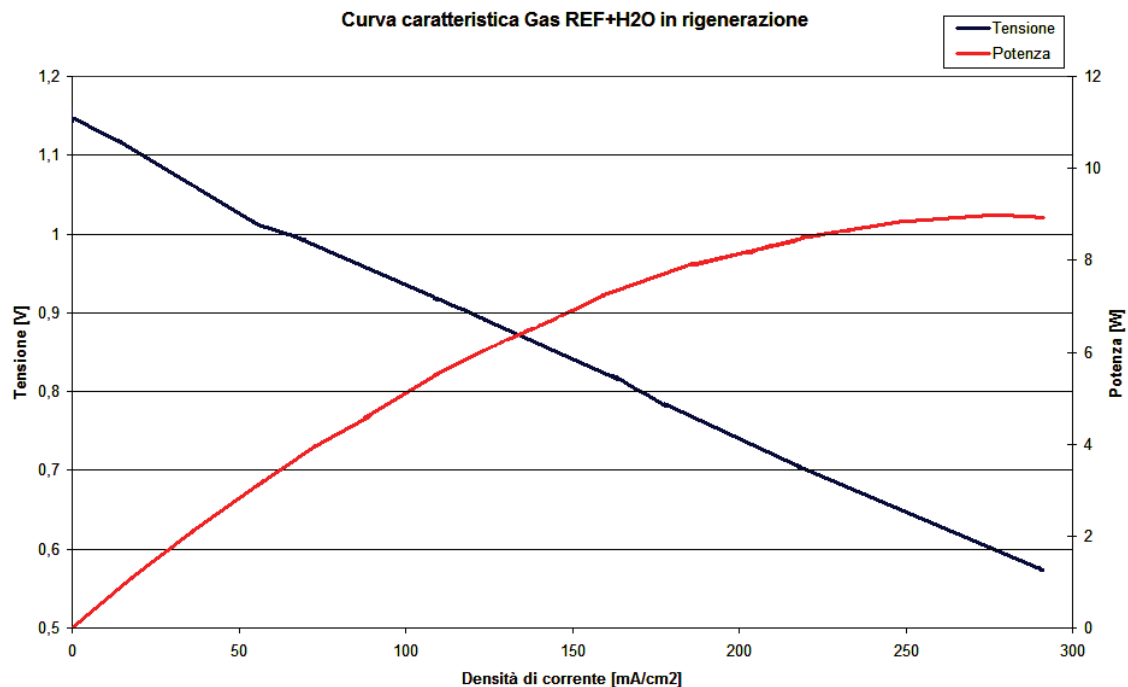


Fig. 4.22 – Curva caratteristica Gas REF+ H₂O in rigenerazione



Si è avuto quindi, confrontando tale valore con quello fatto registrare dalla cella prima dell'inquinamento, circa un 14 % di perdita di potenza; inoltre in quel caso il picco di potenza si era registrato a 17 A ed era stato quasi 2 W superiore.

Questa polarizzazione quindi, conferma il fatto che la cella sembra essere danneggiata irreversibilmente, con un calo di prestazioni al picco massimo di potenza del 15% circa.

Al termine di questa polarizzazione, si è effettuata una stabilizzazione una stabilizzazione di un giorno circa in OCV con Gas REF+H₂O, dopodiché è stato effettuato il cambio gas per passare alla composizione REF-B+H₂O e si è lasciato stabilizzare in queste condizioni per 20 ore circa prima di effettuare delle nuove caratterizzazioni della cella con la composizione di gas indicata.

- III Polarizzazione con Gas REF-B+ H₂O durante la rigenerazione

La terza polarizzazione durante il periodo di rigenerazione della cella è avvenuta alimentando la cella come detto con composizioni di Gas REF-B+H₂O e mantenendo la temperatura di cella stabile nell'intorno dei 650°C.

Nella figura 4.23 si riporta la relativa curva caratteristica in cui si registra una resistenza efficace media di circa 2,4 Ω·cm².

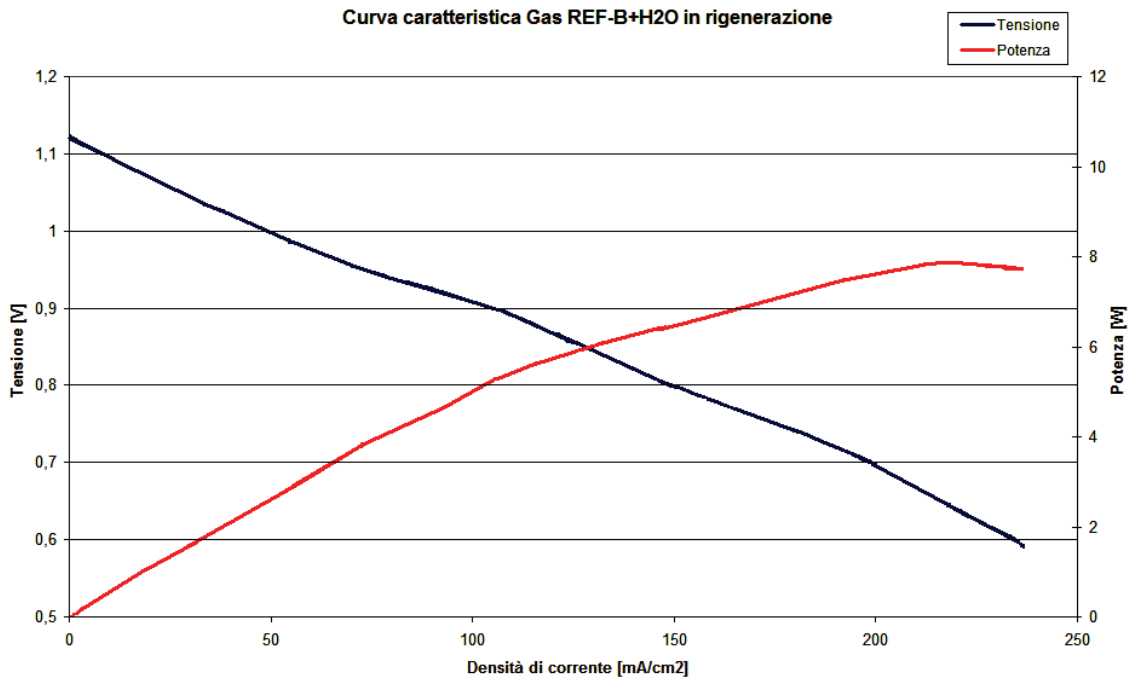


Fig. 4.23 – Curva caratteristica Gas REF-B+ H₂O in rigenerazione

Tale valore è sensibilmente più alto del valore riscontrato nella polarizzazione di riferimento effettuata prima che la cella fosse inquinata e confrontando anche la potenza, si ha un calo di prestazione di circa un 11÷12 %; mentre infatti prima dell'inquinamento avevamo registrato un picco massimo di potenza di 8,5 W a 13 A, in questa polarizzazione il picco di potenza si raggiunge a 12 A ed è circa 1 W inferiore.

Considerazioni più dettagliate verranno come detto effettuate successivamente, e per avere dei dati ulteriori di confronto, ultimata questa polarizzazione si è deciso di effettuare 55 ore circa di stabilizzazione in OCV (in modo da completare il periodo di 2 settimane di rigenerazione previsto) ed al termine di questo periodo provare una ultima polarizzazione con Gas REF-B+H₂O.

- IV Polarizzazione con Gas REF-B+ H₂O durante la rigenerazione

La quarta ed ultima polarizzazione durante il periodo di rigenerazione della cella è avvenuta con la cella alimentata da gas REF-B+H₂O.

Osservando la relativa curva caratteristica di figura 4.24 si può notare come questa seconda curva effettuata in Gas REF-B+H₂O al termine della rigenerazione della cella, sia perfettamente analoga a

quella effettuata un paio di giorni prima, con un picco di potenza sempre nell'intorno di 7,6 W ed inferiore di un 12 % circa rispetto alla stessa curva effettuata prima dell'avvelenamento della cella con H₂S.

In questa seconda curva a differenza di quella precedente la tensione ha avuto un calo più brusco nell'ultimo punto a 13 A di carico e se consideriamo quindi la resistenza efficace media è stata leggermente più elevata raggiungendo i 2,46 Ω·cm².

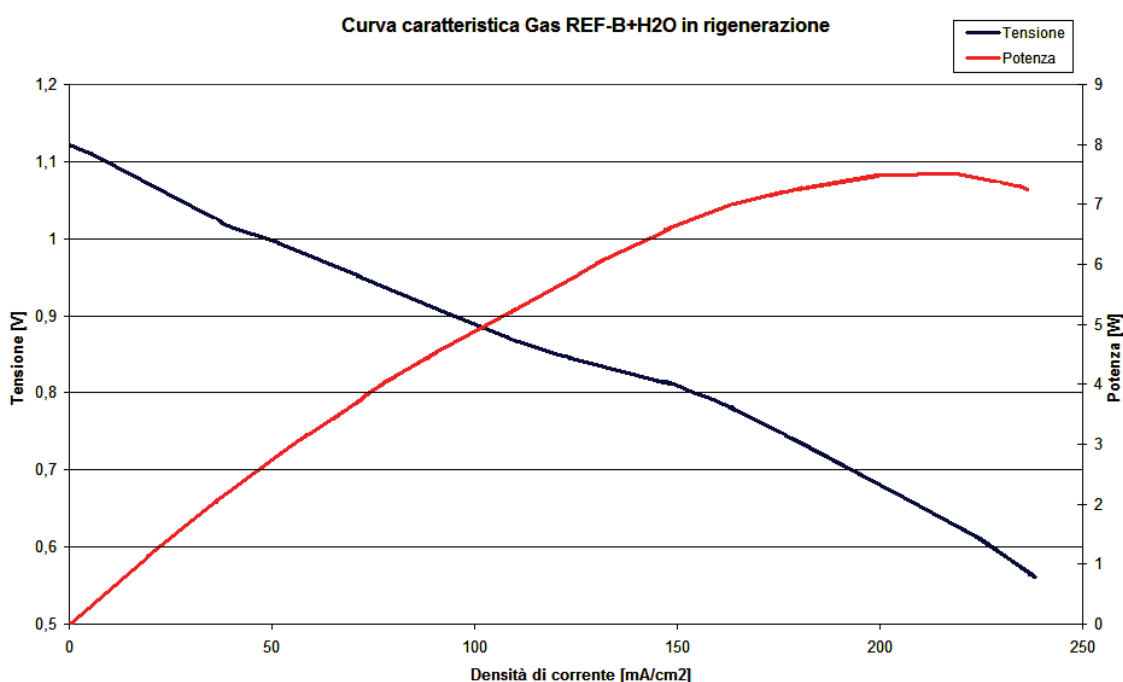


Fig. 4.24 – Curva caratteristica Gas REF-B+ H₂O in rigenerazione

Al termine di questa ultima polarizzazione si è stabilizzato in OCV con la stessa composizione di gas fino alla mattina del giorno successivo quando è iniziata una nuova campagna di inquinamento sulla cella AFCo con 10 ppm di H₂S miscelati ai gas anodici. Nel paragrafo successivo si effettuerà un resoconto dei risultati ottenuti al termine della prima campagna di inquinamento a 6 ppm di H₂S sulla monocella AFCo.

4.4 Analisi dei risultati ottenuti post inquinamento con 6ppm di H₂S

Nel paragrafo seguente viene effettuato un confronto fra le varie polarizzazioni effettuate prima e dopo dell'inquinamento della cella con 6 ppm di H₂S, per effettuare un confronto immediato a parità di gas di alimentazione, valutare il decadimento di prestazioni dovuto all'inquinante ed il successivo grado di rigenerazione.

Andando per ordine, nei grafici seguenti vengono messe a confronto le varie curve di polarizzazione effettuate sulla cella AFCo in condizioni di alimentazione da Gas REF.

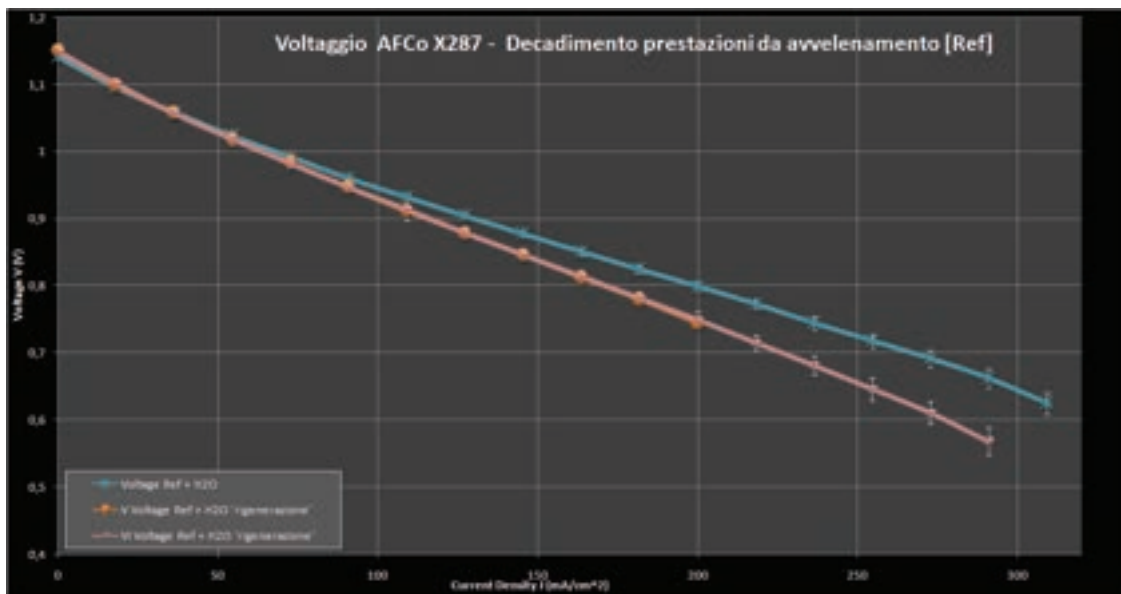


Fig. 4.25 – Confronto curve V-J (Gas REF+ H₂O) prima e dopo dell'inquinamento

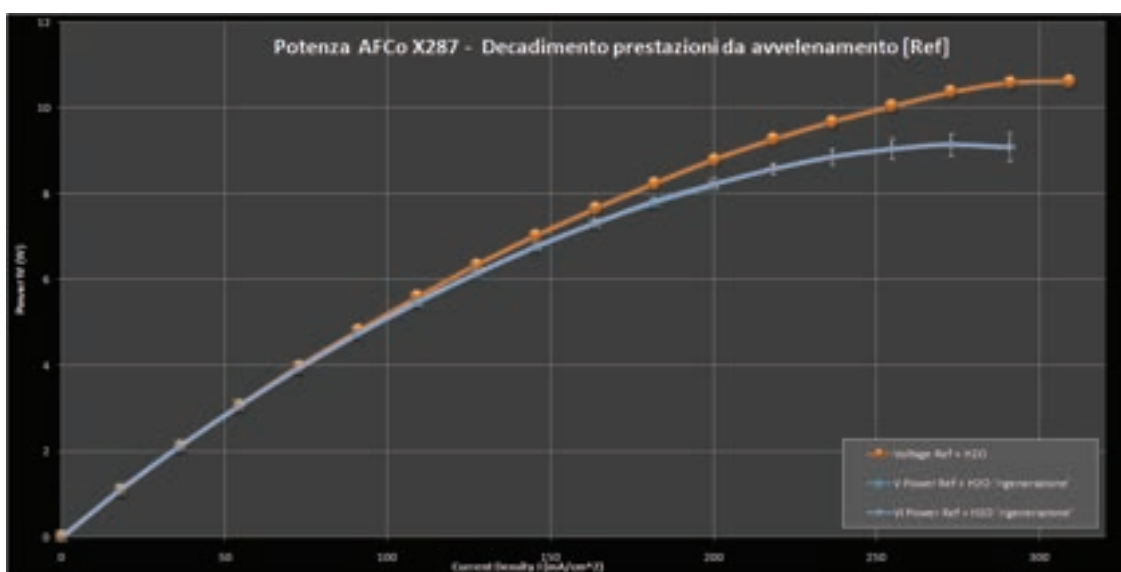


Fig. 4.26 – Confronto curve W-J (Gas REF+ H₂O) prima e dopo dell'inquinamento



I grafici di confronto permettono di effettuare delle considerazioni immediate sul grado di decadimento della cella a seguito dell'avvelenamento.

Come già anticipato nei paragrafi precedenti, si osserva un peggioramento di prestazioni crescente all'aumentare del carico richiesto dalla cella.

Mentre infatti entrambe le curve effettuate post-inquinamento presentano un valore di tensione in OCV leggermente superiore a quello della cella appena condizionata, già a 3÷4 A di corrente le due curve in rigenerazione scendono al di sotto della prima post start-up ed al massimo della potenza si osserva un decadimento di prestazione di circa il 15 %.

Le due curve in rigenerazione sono poi come già detto perfettamente paragonabili e quindi il risultato appare consolidato, cioè la cella a seguito della campagna di avvelenamento di 500 h circa con 6 ppm di H₂S risulta irreversibilmente danneggiata, in quanto l'acido solfidrico genera dei meccanismi chimici di solfatazione dell'elettrolita e dei materiali della cella che modificano l'attività dello ione carbonato ed il potenziale termodinamico di entrambi gli elettrodi.

Il fatto che la tensione in OCV sia leggermente superiore nelle due curve effettuate post-inquinamento rispetto a quella iniziale, non trova una semplice spiegazione, anche se in queste condizioni la reazione di shift è normale che non sia condizionata dalla presenza di inquinante ed il maggiore potenziale potrebbe essere dovuto ad una leggera condensa che si forma nella tubazione anodica nei prolungati periodi senza carico, che abbassa la concentrazione di H₂O all'ingresso della cella migliorandone quindi le prestazioni.

Le considerazioni fatte andrebbero comunque verificate con dei dati maggiormente significativi che in realtà, per problemi logistici ed organizzativi non si sono potuti raccogliere.

La rigenerazione della cella infatti è sicuramente condizionata da diversi fattori come la concentrazione di H₂, la temperatura, la pressione e la corrente.

Sarebbe stato interessante valutare l'effetto della variazione di ciascuno di questi parametri sul grado di rigenerazione della cella e verificare se il decadimento riscontrato è effettivamente irreversibile come sembra, oppure in qualche modo sia ancora parzialmente reversibile.

Poiché per i problemi citati non è stato possibile effettuare queste prove, possiamo solamente effettuare un'ulteriore analisi sulle curve effettuate con la composizione di gas a minore concentrazione di H_2 , quella denominata REF-B e con la quale abbiamo condotto la campagna di inquinamento della cella.

Nei grafici seguenti viene quindi riportato il confronto di tensione e potenza per le varie polarizzazioni effettuate con Gas REF-B.

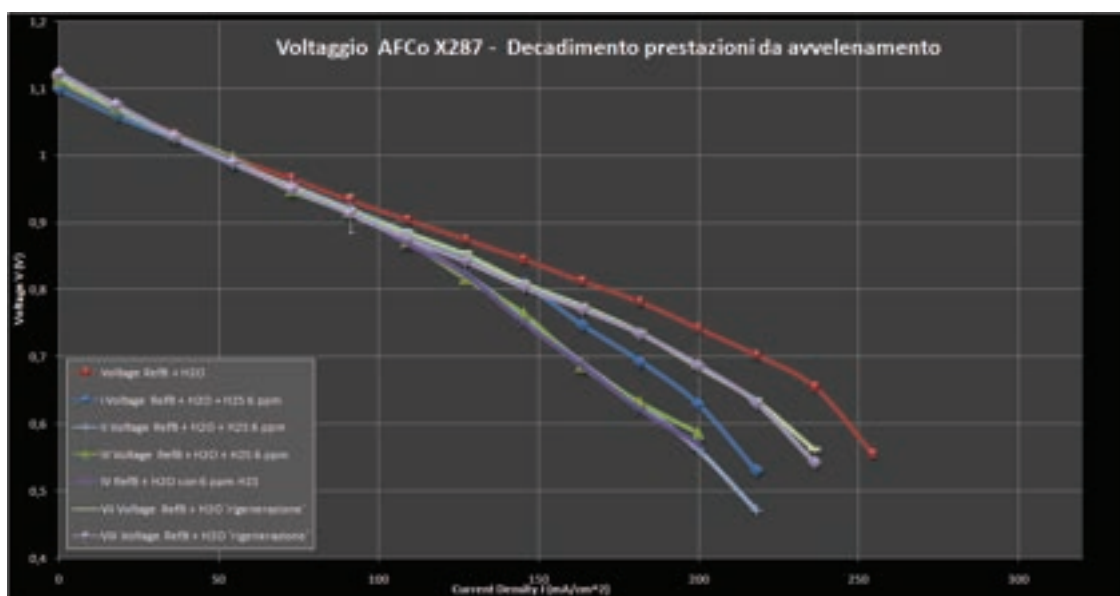


Fig. 4.27 – Confronto curve V-J (Gas REF-B+ H₂O)





Fig. 4.28 – Confronto curve W-J (Gas REF-B+ H₂O)

In questo caso sono state riportate anche le curve caratteristiche registrate durante la campagna di avvelenamento della cella.

Come si nota immediatamente analizzando i grafici, le prestazioni della cella risultano essere notevolmente condizionate dalla presenza di H₂S a partire da 5÷6 A e degenerano rapidamente al crescere del carico.

Al carico massimo della cella le prestazioni calano di oltre il 20 % in presenza di 6 ppm di acido solfidrico nel gas di alimentazione anodico, ed il comportamento appare abbastanza stabile nel tempo; infatti se si esclude la prima polarizzazione effettuata con inquinante che è stata eseguita dopo solo una manciata di ore da quando veniva fornito l'H₂S e che presenta dei valori superiori, le altre tre curve effettuate con l'inquinante in circolo nella cella da diverse decine di ore, hanno un comportamento paragonabile, a dimostrazione che la cella dopo un periodo iniziale in cui subisce un decadimento piuttosto rapido e significativo, si stabilizza o comunque degrada molto più lentamente nel tempo.

Se si prendono invece in considerazione le due curve effettuate nell'ultima settimana di rigenerazione della cella, e perfettamente identiche tra di loro a meno dell'errore di acquisizione, si nota un comportamento simile a quello visto precedentemente, cioè la cella non è influenzata assolutamente dalla presenza di H₂S in assenza di carico, mentre al crescere della corrente si osserva un decadimento sempre maggiore di prestazioni rispetto alla prima curva effettuata dopo lo start-up, che al picco di potenza può essere quantificato in un 12÷15 % circa.

Per valutare immediatamente il peggioramento nelle performance della cella dovuto all'inquinamento da H₂S è stato riportato il grafico di Fig. 4.29 in cui vengono messe in confronto le varie curve effettuate con Gas REF-B durante e dopo l'inquinamento con la curva presa come riferimento ed effettuata prima dell'inquinamento.

Nel grafico, viene riportato lo scostamento percentuale delle varie curve rispetto a quella di riferimento, che naturalmente è rappresentata dal valore 1.

In ordinata quindi si legge in modo intuitivo la frazione di potenza persa rispetto alla curva di riferimento, a seguito dell'inquinamento della cella.

Come detto precedentemente per avere dei dati di confronto maggiormente significativi e poter effettuare delle valutazioni più attendibili sugli effetti che l'acido solfidrico genera su una cella MCFC, sarebbe stato necessario effettuare delle ulteriori prove sia durante l'inquinamento della cella, sia durante il successivo periodo di rigenerazione.

L'inquinamento della cella da H_2S infatti è condizionato da diversi fattori ma in primis dalla concentrazione di H_2 nel gas anodico; appare infatti abbastanza appurato il fatto che una bassa concentrazione di H_2 a parità di rapporto tra le pressioni parziali di H_2S ed H_2 , causa un decadimento di prestazioni maggiori

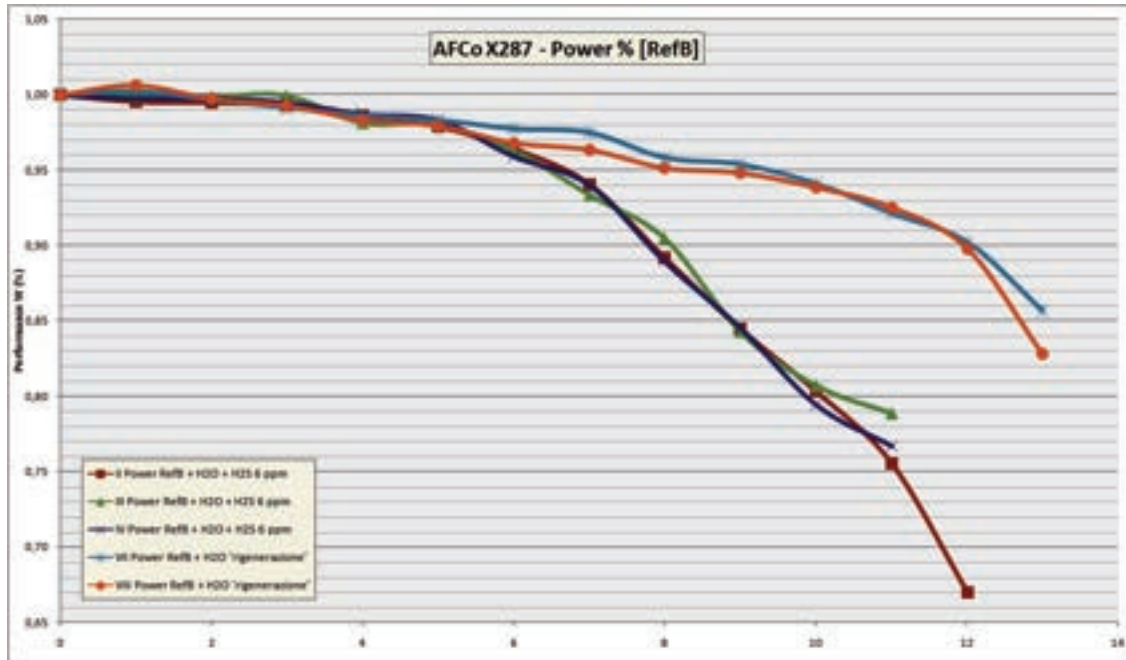


Fig. 4.29 – Confronto curve W-J (Gas REF-B+ H_2O)

I dati raccolti comunque permettono di effettuare alcune valutazioni importanti che si spera potranno essere confermate ed integrate in successive campagne prove.



Si può infatti asserire che un inquinamento della cella con 6 ppm di H₂S miscelati ai gas anodici porta ad una perdita di prestazioni sotto carico di circa un 20 % dopo un tempo di esposizione all'acido solfidrico di circa 500 h; tale effetto è riconducibile a diversi fattori ma essenzialmente è dovuto all'aumento della polarizzazione anodica ed all'inquinamento della reazione di shift e non ha delle ripercussioni quindi sull'OCV della cella.

Dal punto di vista della reversibilità o meno del fenomeno si può invece asserire che per una esposizione abbastanza prolungata all'inquinante come quella realizzata, la rigenerazione della cella sembra essere solo parziale ed un certo grado di avvelenamento sembra perdurare all'interno dei siti attivi della cella anche una volta che viene fornito solamente gas puro alla stessa.

Ulteriori valutazioni potranno essere eseguite al termine della successiva campagna di avvelenamento della cella che prevede di miscelare ai gas anodici una quantità maggiore di H₂S (10ppm) per un periodo comunque piuttosto importante.

Per comprendere ancora meglio le considerazioni fatte vengono riportati i seguenti istogrammi di confronto in cui viene messa in relazione, a parità di condizioni, la potenza di picco e la resistenza efficace media di cella nelle diverse polarizzazioni effettuate prima, durante e dopo della campagna di inquinamento a 6 ppm di H₂S.

Nell'istogramma di figura 4.30 viene in particolare riportato un confronto di potenza massima e resistenza efficace media di cella nelle polarizzazioni effettuate con gas REF+H₂O prima e dopo dell'inquinamento.

Nell'istogramma di figura 4.31 invece, viene effettuato lo stesso confronto sulle polarizzazioni effettuate con gas REF-B+H₂O, che essendo la composizione utilizzata anche per le prove con inquinante, comprendono anche le 4 polarizzazioni effettuate quando alla cella venivano forniti i 6 ppm di H₂S miscelati al gas anodico.

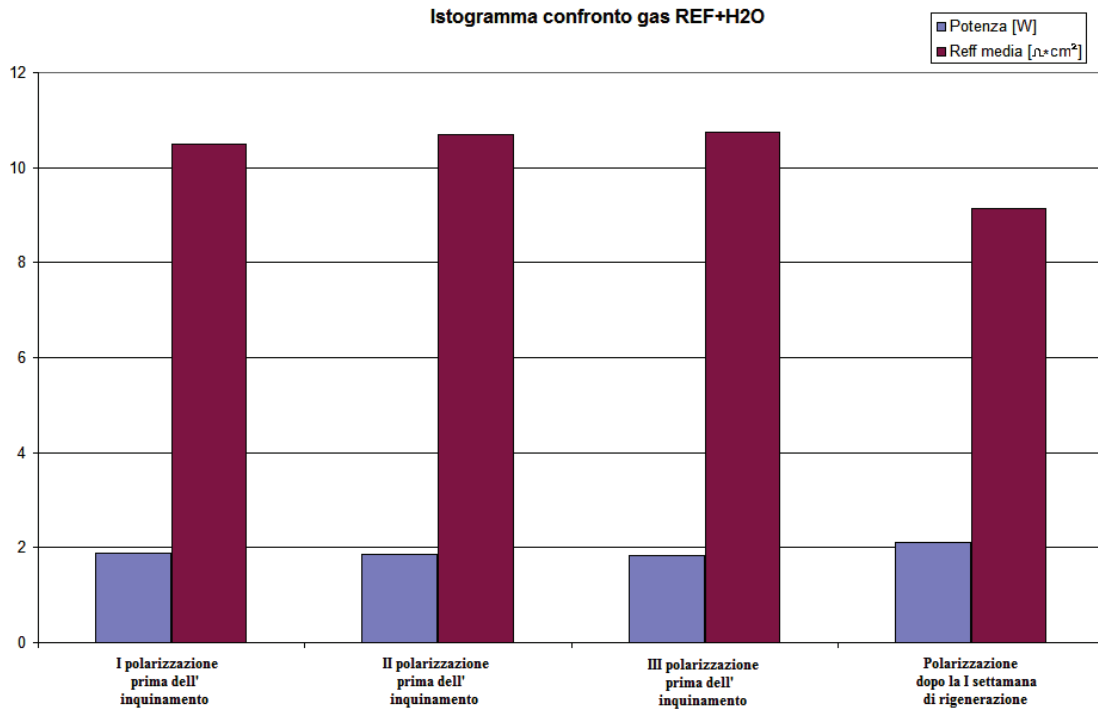


Fig. 4.30 – Istogramma di confronto Pmax-Reff in gas REF+H₂O

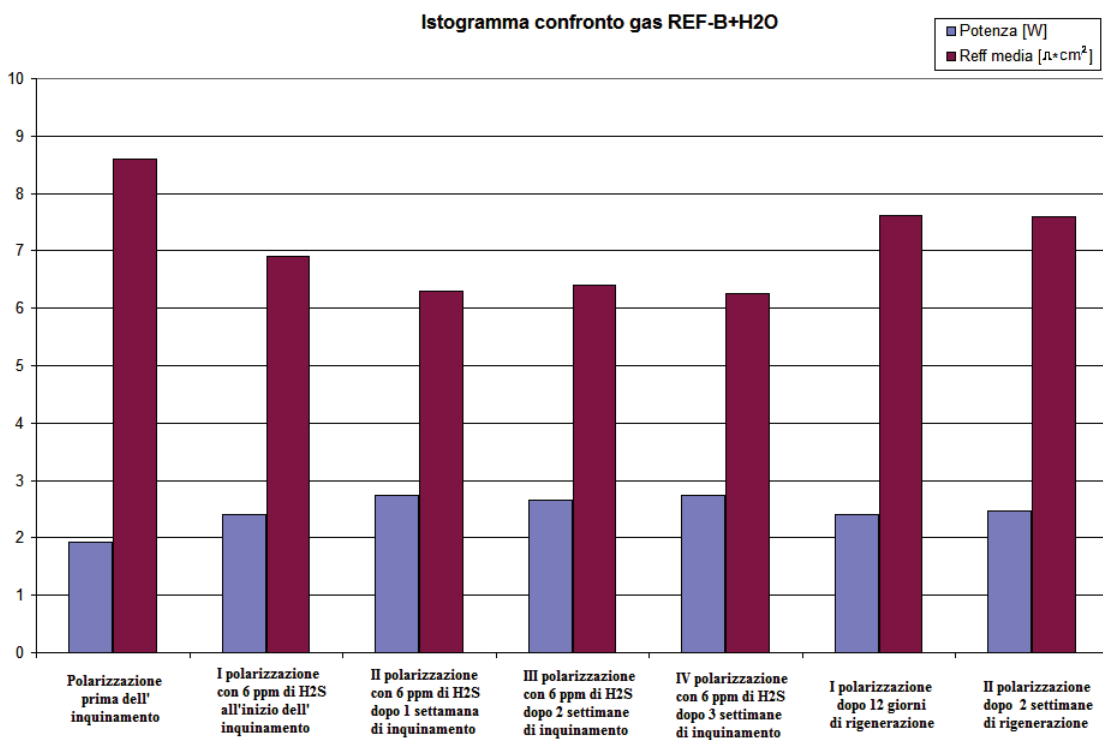


Fig. 4.31 – Istogramma di confronto Pmax-Reff in gas REF-B+H₂O



4.5 Prove con gas anodico contenente 10 ppm di H₂S

La seconda campagna di inquinamento sulla cella AFCo X287 si è prolungata per circa 500 ore con una quantità questa volta di 10 ppm di H₂S miscelata ai gas anodici.

Nella figura seguente viene riportato lo storico della tensione nelle prime 24h di presenza dell'inquinante, e si può da subito verificare che l'aggiunta di 10 ppm di H₂S al combustibile abbia fatto scendere la tensione in media di circa 25÷30 mV quando si era in condizioni di alimentazione con Gas REF-B+H₂O a 5,5A di corrente.

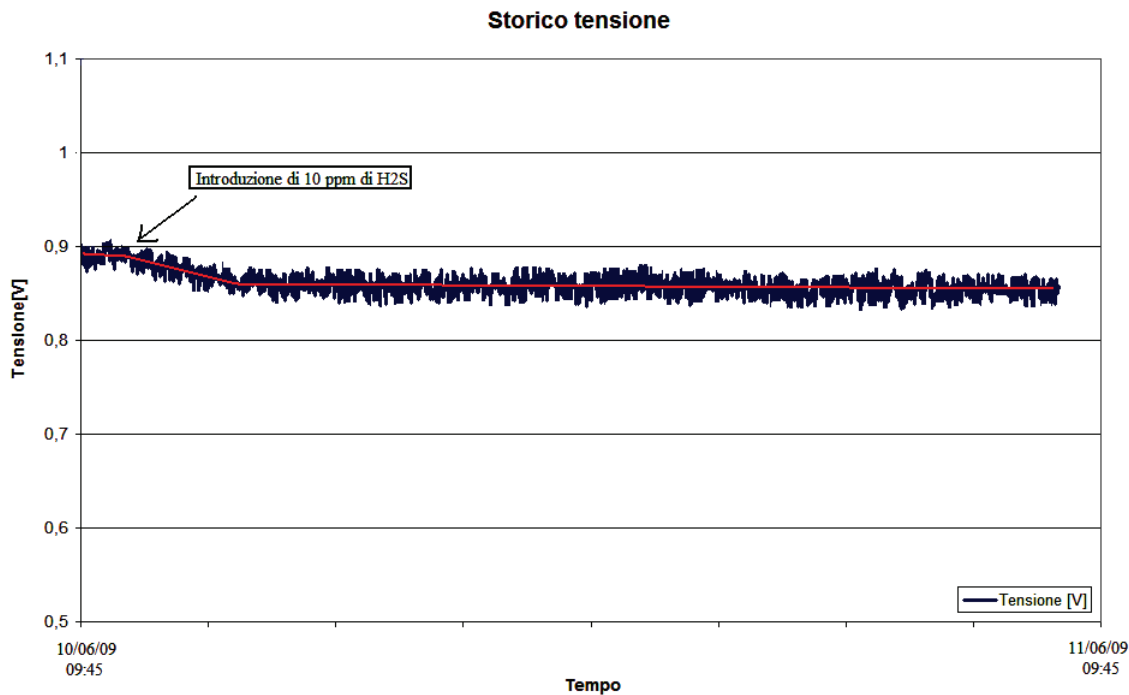


Fig. 4.22 – Storico tensione (Gas REF-B+ H₂O+10ppm di H₂S) a 5,5A.

Questo comportamento, seppur in parte atteso, sta ad indicare che 10 ppm di acido solfidrico nel combustibile influenzano in maniera molto più gravosa le prestazioni della cella rispetto ai 6 ppm forniti nella precedente campagna ed in cui la tensione era scesa di pochi millivolts quando si era a 5,5A rispetto alle condizioni in cui era la cella prima dell'inquinamento.

Il comportamento era in parte atteso poiché, data l'influenza dell'H₂S sulle MCFC, anche pochi ppm di inquinante in più possono causare un deterioramento delle prestazioni molto più rapido ed inoltre perché, come si è sottolineato precedentemente, la cella non si era rigenerata completamente ed aveva sicuramente al suo interno ancora qualche residuo di inquinante derivante dalla precedente campagna di inquinamento.

Comunque, dopo un giorno di stabilizzazione a 5,5A con tale composizione di combustibile e comburente si è proceduto con l'effettuare la prima polarizzazione della campagna di inquinamento a 10 ppm di H₂S e l'esito delle prove effettuate in tale periodo viene di seguito riportato nel dettaglio.

- I Polarizzazione con Gas REF-B + H₂O + 10 ppm di H₂S



La prima polarizzazione in regime di avvelenamento a 10 ppm è stata effettuata quando da 5,5A si è scesi in OCV e si è proceduto a passi di 1A alla volta a salire con il carico.

La presenza di una percentuale maggiore di H₂S nel combustibile anodico comporta un sensibile calo di prestazioni già dalla prima polarizzazione; il comportamento fatto registrare in questa polarizzazione è analogo a quello già visto per le polarizzazioni con 6 ppm di H₂S, ma in questo caso si ha un ulteriore calo di prestazioni di 1W al picco di potenza corrispondente a circa un 15% in meno di potenza massima.

Come per le polarizzazioni della campagna d'inquinamento precedente, l'effetto dell'H₂S non si fa sentire in OCV ma in questo caso la pendenza di discesa della curva caratteristica della tensione è più ripida al crescere del carico.

Questo comportamento è apprezzabile analizzando la tabella 4.12 riassuntiva della polarizzazione e la curva caratteristica di Fig. 4.23.

I (A)	J (mA/cm ²)	V (mV)	P (W)
0	0,00	1117	0
1	18,18	1068	1,07
2	36,36	1024	2,05
3	54,55	978	2,93
4	72,73	935	3,74
5	90,91	889	4,45
6	109,09	824	4,95
7	127,27	765	5,35
8	145,45	692	5,54
9	163,64	645	5,80
10	181,82	588	5,88
11	200,00	520	5,72

Tab. 4.12 – I Polarizzazione Gas REF-B + H₂O + 10 ppm di H₂S

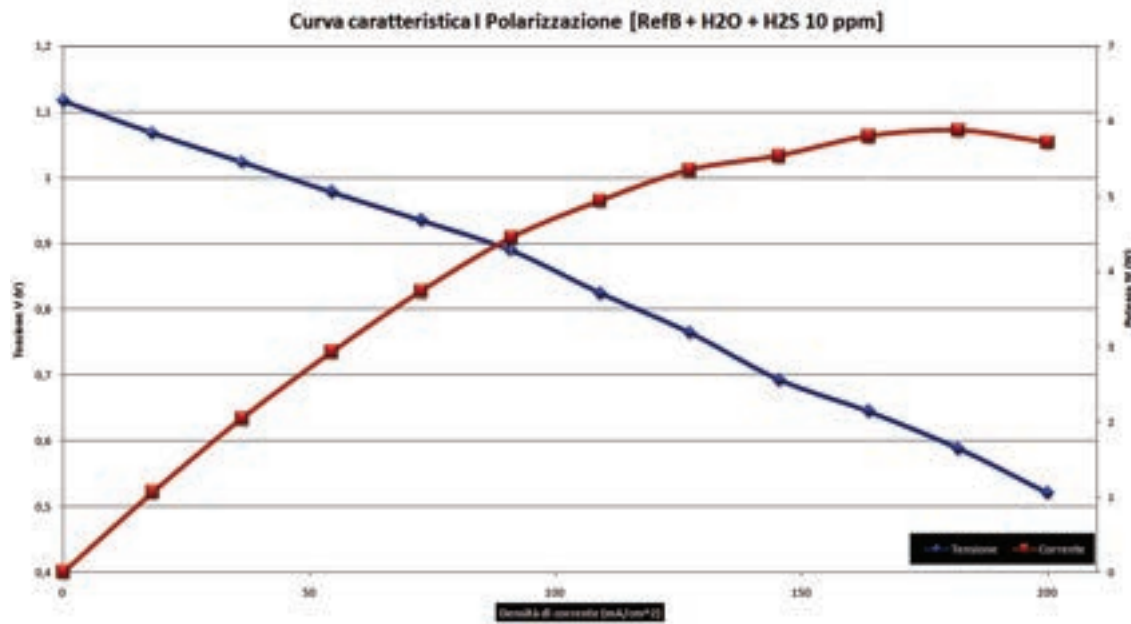


Fig. 4.23 – Curva caratteristica Gas REF-B + H₂O + 10 ppm di H₂S

Al termine della prima polarizzazione si è effettuato un periodo di stabilizzazione di una settimana a 5,5A prima di effettuare una nuova polarizzazione; la cella in questo periodo ha mostrato un leggero ma continuo deterioramento di prestazioni.

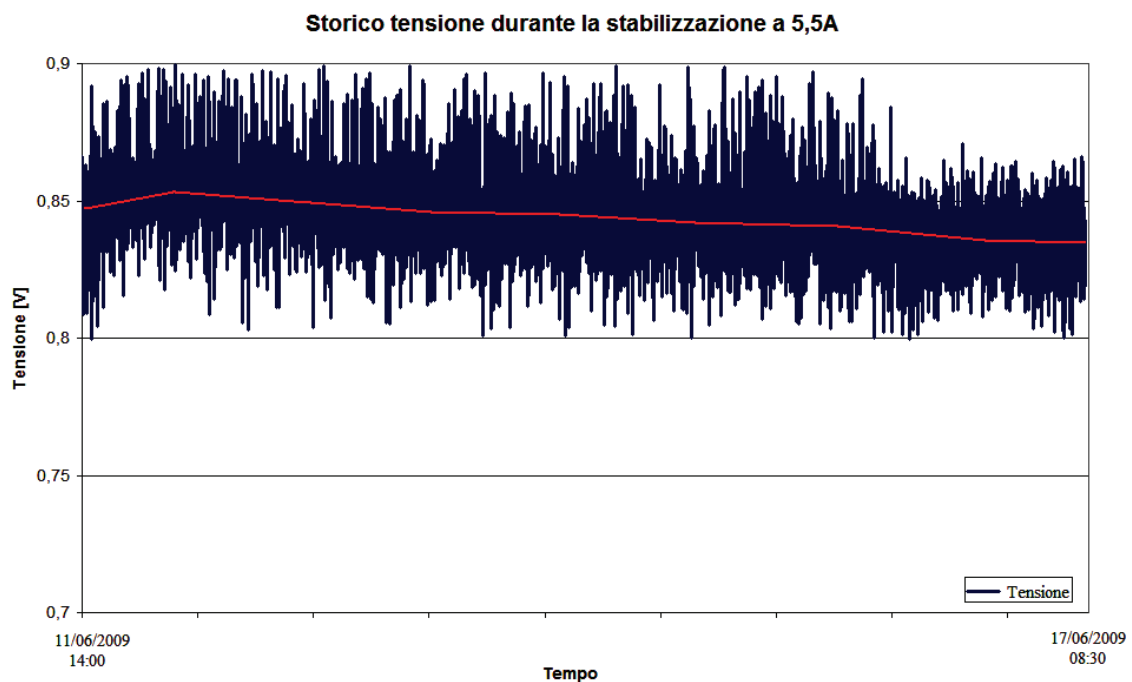


Fig. 4.24 – Storico stabilizzazione Gas REF-B + H₂O + 10 ppm di H₂S



Analizzando lo storico di figura 4.24 si può vedere dalla linea di tendenza in rosso, che nell'arco di una settimana con 10 ppm di inquinante la tensione è scesa di circa 10 mV passando da una media di 850 mV a nemmeno 840 mV.

Ciò ha indotto a pensare che 10 ppm di acido solfidrico nel combustibile siano effettivamente troppi e portano ad un deterioramento rapido e significativo della cella.

Si è proceduto quindi con la campagna di inquinamento a 10 ppm per cercare di avere dei dati completi e valutare quindi con maggiore precisione quanto teorizzato.

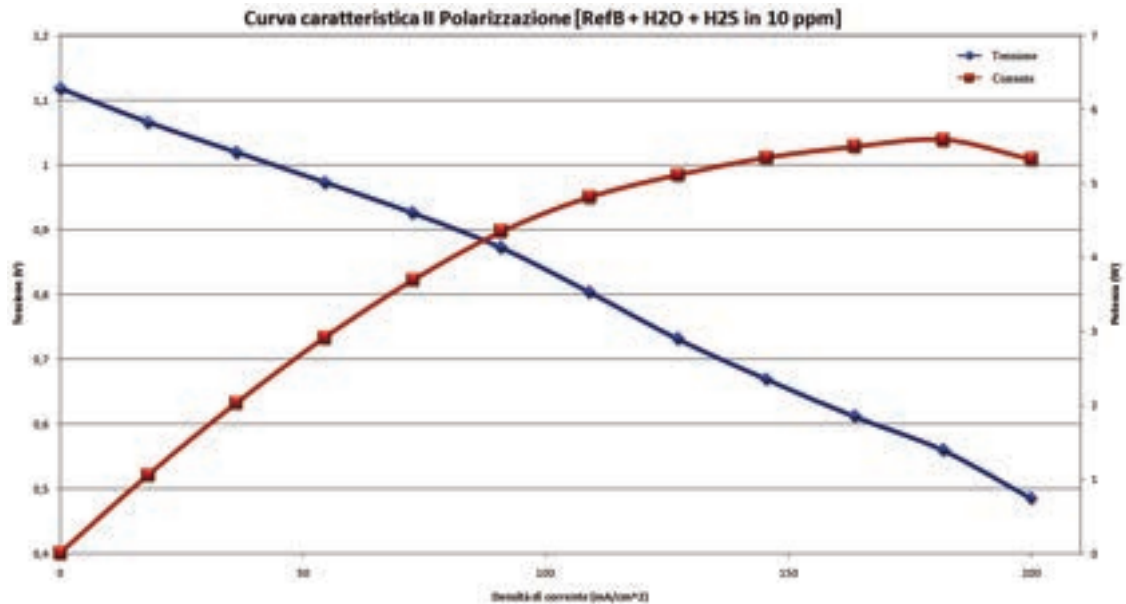
- Il Polarizzazione con Gas REF-B + H₂O + 10 ppm di H₂S

La seconda polarizzazione in regime di avvelenamento a 10 ppm è stata effettuata con condizioni in cella esattamente identiche a quelle della polarizzazione precedente.

Mettendo a confronto questa polarizzazione con quella precedente si nota un ulteriore calo di circa il 5% di potenza di picco; il comportamento è perfettamente ripetibile ma questo ulteriore degrado di prestazioni è stato sicuramente un altro segnale che la cella soffre molto l'aumento di inquinante nel gas anodico.

Nella tabella 4.13 sono comunque riportati i valori dei parametri caratteristici della cella durante questa polarizzazione mentre in Fig. 4.25 si può apprezzare la relativa curva caratteristica.

I (A)	J (mA/cm ²)	V (mV)	P (W)
0	0,00	1118	0
1	18,18	1065	1,06
2	36,36	1019	2,04
3	54,55	972	2,91
4	72,73	926	3,70
5	90,91	872	4,35
6	109,09	803	4,82
7	127,27	731	5,12
8	145,45	669	5,35
9	163,64	611	5,50
10	181,82	559	5,59

Tab. 4.13 – II Polarizzazione Gas REF-B + H₂O + 10 ppm di H₂SFig. 4.25 – Curva caratteristica Gas REF-B + H₂O + 10 ppm di H₂S

In questa polarizzazione inoltre si è scesi per la prima volta, seppur di poco, ad 11A sotto la soglia dei 500mV fissata da Ansaldo come limite minimo per evitare che la cella possa danneggiarsi irreparabilmente.

Si è comunque deciso di continuare la campagna di inquinamento per raggiungere le preventivate 500h e poter quindi effettuare le considerazioni finali sull'avvelenamento della cella da H₂S oggetto del progetto CERSE.

Si è come nel caso precedente effettuata al termine della polarizzazione descritta una settimana di stabilizzazione a 5,5A al termine della quale si è proceduto con l'effettuare la successiva polarizzazione.

Anche in questa seconda settimana di stabilizzazione la cella ha mostrato un leggero ma continuo deterioramento di prestazioni.

Come si può vedere infatti dalla linea di tendenza in rosso dello storico della tensione di figura seguente, nella seconda settimana di stabilizzazione la tensione media a 5,5A di corrente è passata da 835÷840mV circa a 825mV circa.

Questi dati hanno indotto a pensare che la successiva polarizzazione sarebbe stata ancora più gravosa per la cella e che la tensione sarebbe scesa pericolosamente sotto i 500mV di limite consigliato dal fornitore, ma si è deciso di proseguire comunque il programma previsto in quanto con questa campagna prove termina la serie di test previsti dal progetto CERSE e non è in questa fase così gravoso se ci dovessero essere dei problemi per la cella.

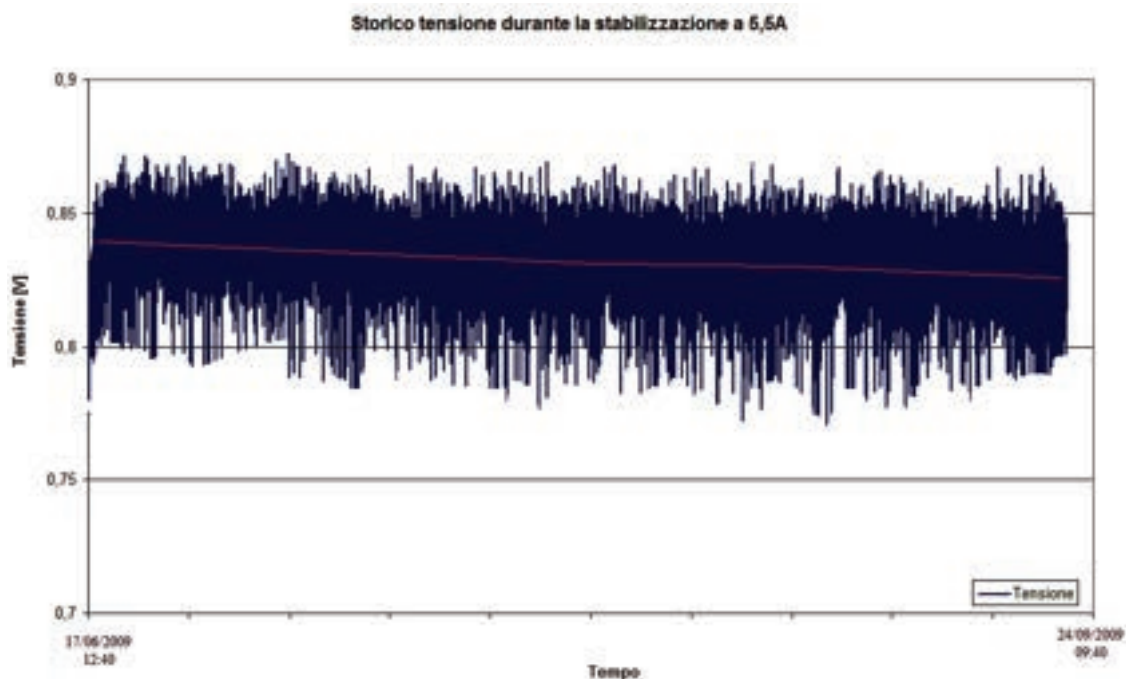


Fig. 4.26 – Storico stabilizzazione Gas REF-B + H₂O + 10 ppm di H₂S

- III Polarizzazione con Gas REF-B + H₂O + 10 ppm di H₂S

La terza polarizzazione in regime di avvelenamento a 10 ppm è stata effettuata con temperatura in cella stabile a 650°C.

Nella tabella 4.14 sono al solito riportati i valori mediati della curva di polarizzazione effettuata ed in figura 4.27 si riporta la relativa curva caratteristica.

I (A)	J (mA/cm ²)	V (mV)	P (W)
0	0,00	1121	0
1	18,18	1068	1,06
2	36,36	1018	2,03
3	54,55	969	2,90
4	72,73	920	3,68
5	90,91	862	4,31
6	109,09	786	4,71
7	127,27	718	5,02
8	145,45	659	5,27
9	163,64	602	5,42
10	181,82	547	5,46
11	200,00	467	5,13

Tab. 4.14 – III Polarizzazione Gas REF-B + H₂O + 10 ppm di H₂S

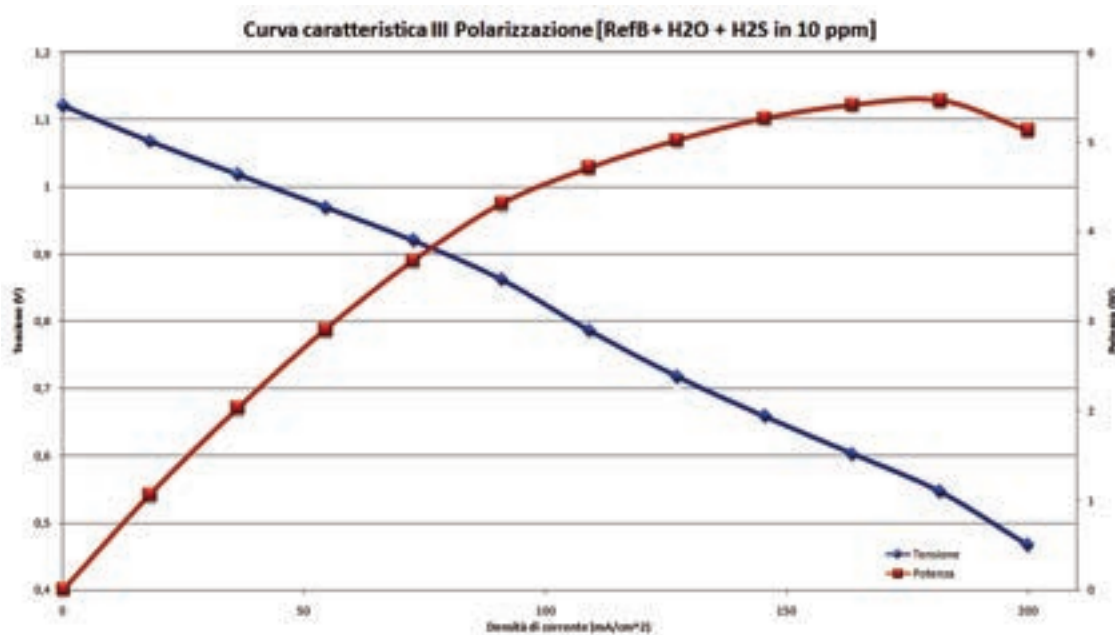


Fig. 4.27 – Curva caratteristica Gas REF-B + H₂O + 10 ppm di H₂S

In questa polarizzazione si possono evidenziare 2 aspetti fondamentali:

Rispetto alla campagna di inquinamento a 6 ppm in cui tra la seconda polarizzazione e la terza le curve erano perfettamente identiche a meno dell'errore di acquisizione, in questo caso si osserva un



degrado di prestazione di un 2% circa tra le due curve successive e la tensione minima fatta registrare a 11A è di appena 467mV;

Pur osservando un ulteriore calo di prestazioni rispetto alla polarizzazione precedente, l'andamento delle successive polarizzazioni continua ad essere paragonabile tra di loro.

Queste considerazioni portano ad ipotizzare che, seppur più lentamente, la cella tende a stabilizzarsi nel tempo anche con 10 ppm di H₂S aggiunti all'inquinante, ma il degrado di prestazione risulta eccessivamente elevato (oltre il 35%) rispetto alle prestazioni ottenute prima che la cella fosse inquinata.