

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
FEDERICO II



FACOLTA' DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E
IL TERRITORIO

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA
IDRAULICA, GEOTECNICA ED AMBIENTALE

TESI DI LAUREA

Valorizzazione energetica del biogas mediante celle a
combustibile a carbonati fusi: indagine sperimentale sui
materiali anodici e ottimizzazione delle prestazioni di cella in
presenza di H₂S

ABSTRACT

RELATORE

Prof. ing. MASSIMILIANO FABBRICINO

CORRELATORE

Dr. ing. VIVIANA CIGIOTTI
Dott.ssa ELISABETTA SIMONETTI

CANDIDATO

LUCA D'AGO
Matr. 324/200

ANNO ACCADEMICO 2009/2010

Due dei problemi principali che l'umanità intera si trova e si troverà ad affrontare nel prossimo secolo sono senza ombra di dubbio: la questione energetica e la questione rifiuti. Questo lavoro di tesi, nel suo piccolo, si pone come obiettivo la trattazione di entrambe le questioni e lo studio di una possibile soluzione che prevede il trattamento dei rifiuti con la produzione contemporanea di energia. La soluzione proposta prevede la produzione di biogas da *digestione anaerobica* della frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU), e l'utilizzo del biogas in una *cella a combustibile a carbonati fusi* (MCFC - Molten Carbonate Fuel Cells), con la conseguente produzione di energia elettrica e calore ad alta efficienza e con bassissime emissioni di gas serra, rispetto ad approcci tradizionali quali la produzione di energia tramite motori a combustione interna.

In primis, abbiamo valutato le potenzialità in Italia e in Campania del biogas, proveniente da una frazione organica differenziata alla fonte (FORSU), rifacendoci ai dati riportati nel Rapporto Rifiuti 2009.

	Prod. RD		Prod. Umido		Biogas
	(%)	(t)	(%)	(t)	(Nm ³ /anno)
Situazione al 2008	31	10.066.193	22,8	2.295.092	317.906.737
Ipotesi R.D. = 65% al 2012	65	21.106.534	22,8	4.812.290	556.692.158

Tabella 1. Scenari al 2008: Raccolta Differenziata e frazione "umida".

Da qui si sono effettuate valutazioni economiche considerando le tre tecnologie:

- Motori a combustione interna (MCI);
- Turbine a gas (TAG);
- Celle a carbonati fusi (MCFC).

ITALIA						
FORSU						
	Scenario REALE			Scenario COMPLETO		
Biogas [Nm³/anno]	317.906.737			556.692.158		
	MCI	TAG	MCFC	MCI	TAG	MCFC
	η_{el_medio}			η_{el_medio}		
	38%	33%	50%	38%	33%	50%
	η_{th_medio}			η_{th_medio}		
	40%	51%	40%	40%	51%	40%
EE lorda [MWhel/anno]	772.513	669.512	1.019.718	1.352.762	1.172.394	1.785.646
ktCO₂ evitata (elettrico)	410	356	542	718	623	948
% su fabb. elettrico nazionale	0,2	0,2	0,3	0,4	0,3	0,5
% su E.E. da F.R.	1,11	0,97	1,47	1,95	1,69	2,58

Tabella 2. Elaborazioni energetiche per lo Scenario Reale e lo Scenario Completo in Italia – Settore della FORSU.

Produzione di energia elettrica lorda prodotta dalle biomasse stimate dall'atlante nazionale: è evidente dalla tabella 2. come l'utilizzo di MCFC possa permettere al nostro paese una potenzialità ad oggi di 1.019.718 MWh_{el}/anno, con la prospettiva al 2012 con R.D. al 65% di far aumentare tal valore in modo considerevole. Inoltre le MCFC rispetto al MCI e al TAG permette di risparmiare in termini di tonnellate di petrolio circa 190.687 tep e 542 kt nella produzione di CO₂. Differenze, a confronto con le altre due tecnologie, che diventerebbero sempre più marcate man mano che la % di R.D. aumenti a livello nazionale. Dal punto di vista ambientale, dunque, si rafforzerà nel tempo sempre di più la convenienza delle celle a combustibile a carbonati fusi rispetto a tutte le altre tecnologie di produzione energetica.

Il lavoro di ricerca da me portato avanti presso il centro di ricerca Enea della Casaccia si è inserito all'interno di un progetto già in itinere, finanziato dal Ministero dello Sviluppo Economico, che va a studiare come è possibile, una volta recuperato biogas da digestione anaerobica, utilizzare tale biogas per produrre energia elettrica e calore in assetto cogenerativo con bassissimo impatto ambientale mediante le celle a combustibile. La cella a combustibile è un dispositivo che converte l'energia chimica di un combustibile in energia elettrica. Funziona come un batteria convenzionale a differenza della quale è in grado di lavorare finché vengono alimentati dall'esterno, combustibile e ossidante. Le celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) sono dette celle di seconda generazione in quanto dotate di elevati rendimenti di conversione energetica.

Le celle a carbonati fusi sono costituite da un anodo poroso a base di nichel, da un catodo poroso a base di ossido di nichel litiato e da un elettrolita, interposto tra i due, a base di carbonati di litio e potassio in una matrice porosa di alluminato di litio.

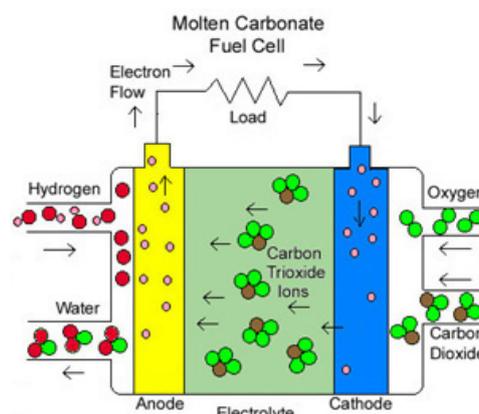


Figura 1. Modalità di funzionamento di una MCFC.

Nel comparto catodico l'ossigeno e l'anidride carbonica reagiscono per formare gli ioni carbonato, che migrano attraverso l'elettrolita verso l'anodo, dove reagiscono sia con l'idrogeno, formando

acqua e anidride carbonica, sia con l'eventuale monossido di carbonio, formando anidride carbonica (figura 1.). Le semireazioni elettrode sono le seguenti:



Figura 2. Impianto per la caratterizzazione di elettrodi con area 3 cm².

Per migliorare le prestazioni dell'anodo in termini di tolleranza allo zolfo, si è progettato di modificare le caratteristiche superficiali di un anodo convenzionale di Ni- 5wt% Cr ricoprendolo con un sottile strato di ossido di cerio CeO₂. E' infatti noto che CeO₂ ha la capacità di rimuovere H₂S, soprattutto in atmosfera riducente (H₂ - N₂) e ad alte temperature, secondo la seguente equazione:

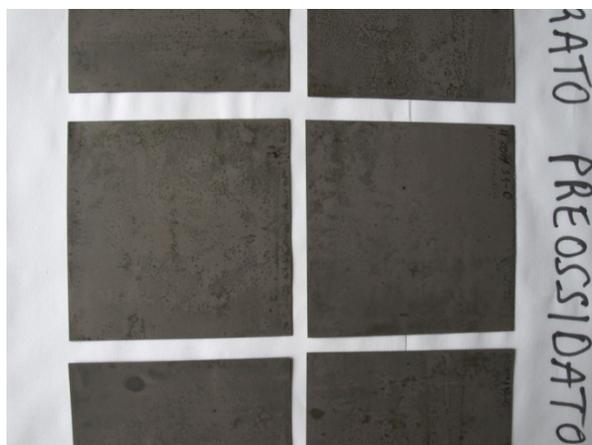
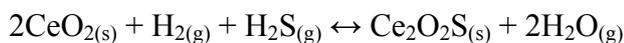


Figura 3. Substrato di nichel-cromo impregnato con i precursori dell'ossido di cerio.

L'ossido di cerio sull'anodo si comporta come un adsorbente di zolfo attraverso la formazione di ossisolfuro di cerio (Ce_2O_2S). Lo strato di ricopertura è poroso e consente comunque all'idrogeno di arrivare alla superficie dell'elettrodo per la reazione di ossidazione. La cella con anodo ricoperto, dovrebbe mostrare un'aumentata tolleranza allo zolfo ed una maggiore reversibilità del processo di avvelenamento di una cella con anodo classico. La reversibilità della reazione scritta in precedenza, consente di rigenerare l'anodo di una cella MCFC alimentandolo per tempi opportuni con un flusso di idrogeno privo di inquinanti e contenente acqua.

Allo scopo di valutare la stabilità dello strato di copertura dell'elettrodo durante l'esercizio della cella sono state effettuate delle analisi post-test a tempi diversi con la tecnica della fluorescenza. Tali analisi hanno evidenziato, nella maggior parte dei casi, la perdita del materiale di ricopertura che quindi necessita di un trattamento termico per la formazione di un "cermet" con il substrato di nichel. Sono stati sperimentati due diversi trattamenti termici del substrato rivestito: il primo consiste in un solo step in cui si raggiunge lentamente la temperatura di $750^{\circ}C$ che viene mantenuta per 2 ore; il secondo è suddiviso in due step di $350^{\circ}C$ per 1 ora, allo scopo di facilitare l'eliminazione di materiale organico, e di $650^{\circ}C$ per un'ulteriore ora (figura 4.)

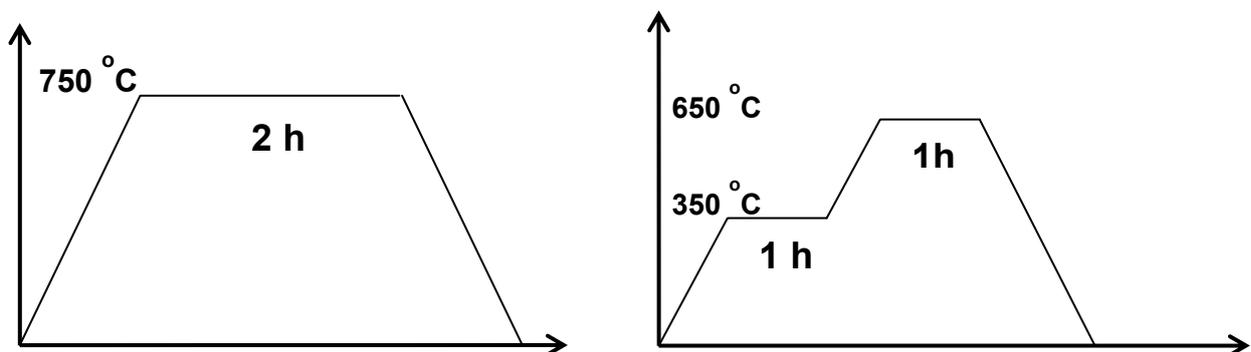


Figura 4. Trattamenti termici per la formazione di uno strato di ricopertura dell'anodo di nichel-cromo stabile nel tempo. a) uno step; b) due steps.

Le temperature più elevate hanno mostrato una migliore interazione.

Durante lo svolgimento di questa Tesi si è iniziata la caratterizzazione elettrochimica in cella completa degli elettrodi con il rivestimento di ceria.

L'elettrodo è stato sottoposto al trattamento termico prima dell'inserimento in cella e sono state acquisite curve di polarizzazione e misure di impedenza.

Le misure di impedenza e le curve di polarizzazione sono state eseguite con una composizione di riferimento di gas detta REF B e di seguito riportata:

Anode: H₂ = 3.0 NI/h (25%), N₂ = 5.6 NI/h (46%), CO₂ = 0.5 NI/h (4%), H₂O = 2.4 g/h = c.a. 3.0 NI/h @STP (25%)

Cathode: O₂ = 1.9 NI/h (14%), N₂ = 7.5 NI/h (55%), CO₂ = 4.3 NI/h (31%)

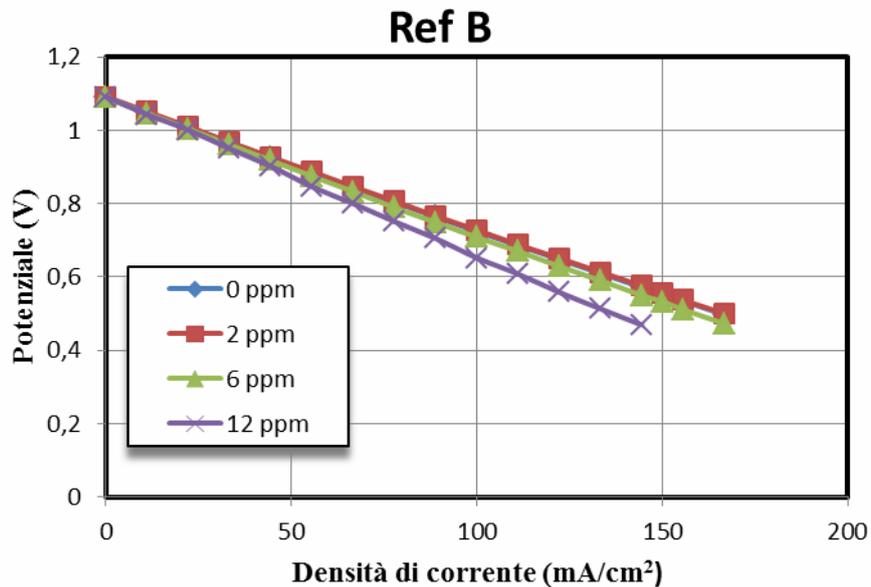


Figura 5. Curve di polarizzazione a diversi valori della concentrazione di H₂S (0, 2, 6, 12, 24 ppm) .

Come si può osservare dalla figura 5., l'effetto dell'avvelenamento da H₂S non è visibile fino a 6 ppm. L'elettrodo tradizionale mostrava una diminuzione della performance di cella già a 2 ppm.

Le misure di impedenza confermano questo dato: nella figura 6. si può osservare che il semicerchio a basse frequenze che, come già visto, viene fortemente influenzato dalla presenza di H₂S, resta invariato fino a 6 ppm a 100 mA/cm².

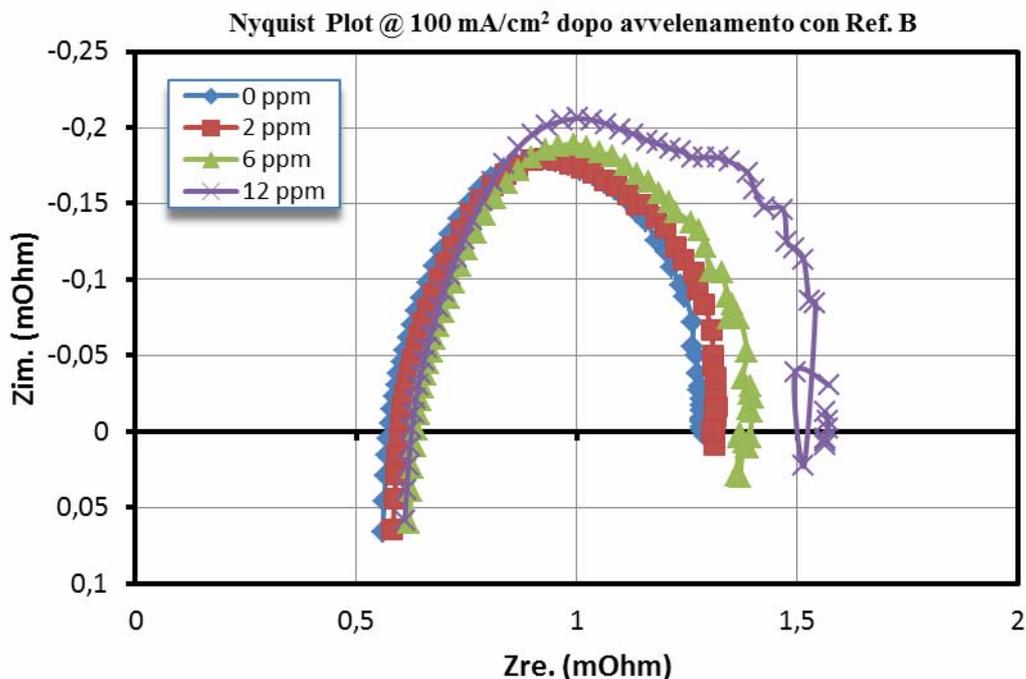


Figura 6. Diagrammi di Nyquist a diversi valori della concentrazione di H_2S (0, 2, 6, 12 ppm) a $100mA/cm^2$ per una cella completa da 3 cm^2 ed anodo rivestito con ceria nella composizione gas anodico detta ref B.

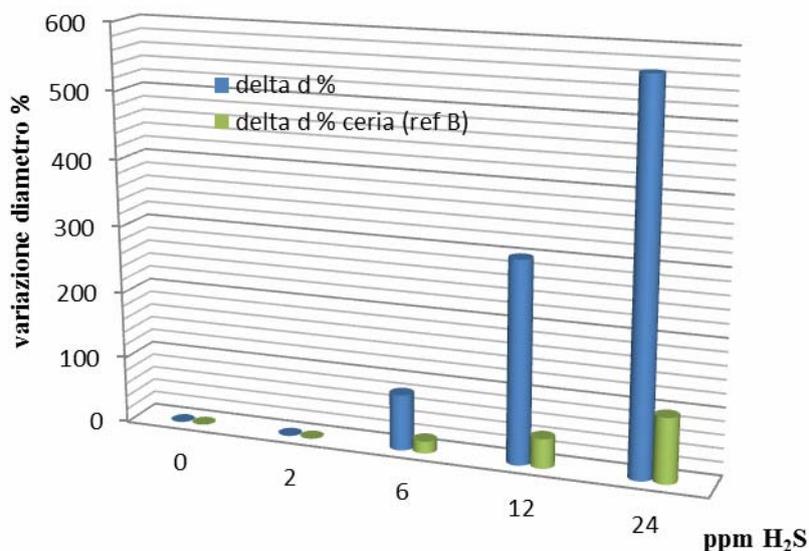


Figura 7. Variazione percentuale del diametro del secondo semicerchio del diagramma di Nyquist (R_2), in funzione della concentrazione di H_2S (0, 2, 6, 12 ppm) ad OCV e $100mA/cm^2$ per un anodo rivestito con ceria ed un anodo tradizionale.

Per evidenziare il dato sopra menzionato sono state riportate in un grafico a barre (figura 7.) le variazioni percentuali del diametro del secondo semicerchio sia per l'elettrodo tradizionale che per quello rivestito con ceria, in funzione della concentrazioni di idrogeno solforato nel gas di alimentazione anodico. L'effetto dell'inquinante è molto evidente per l'elettrodo tradizionale già a 6

ppm di H_2S ed a 24 ppm il diametro è più che 5 volte maggiore. Per l'elettrodo rivestito l'effetto dello zolfo ha inizio a 6 ppm con la cella sotto carico ed a 24 ppm il diametro del secondo semicerchio non è neanche raddoppiato.

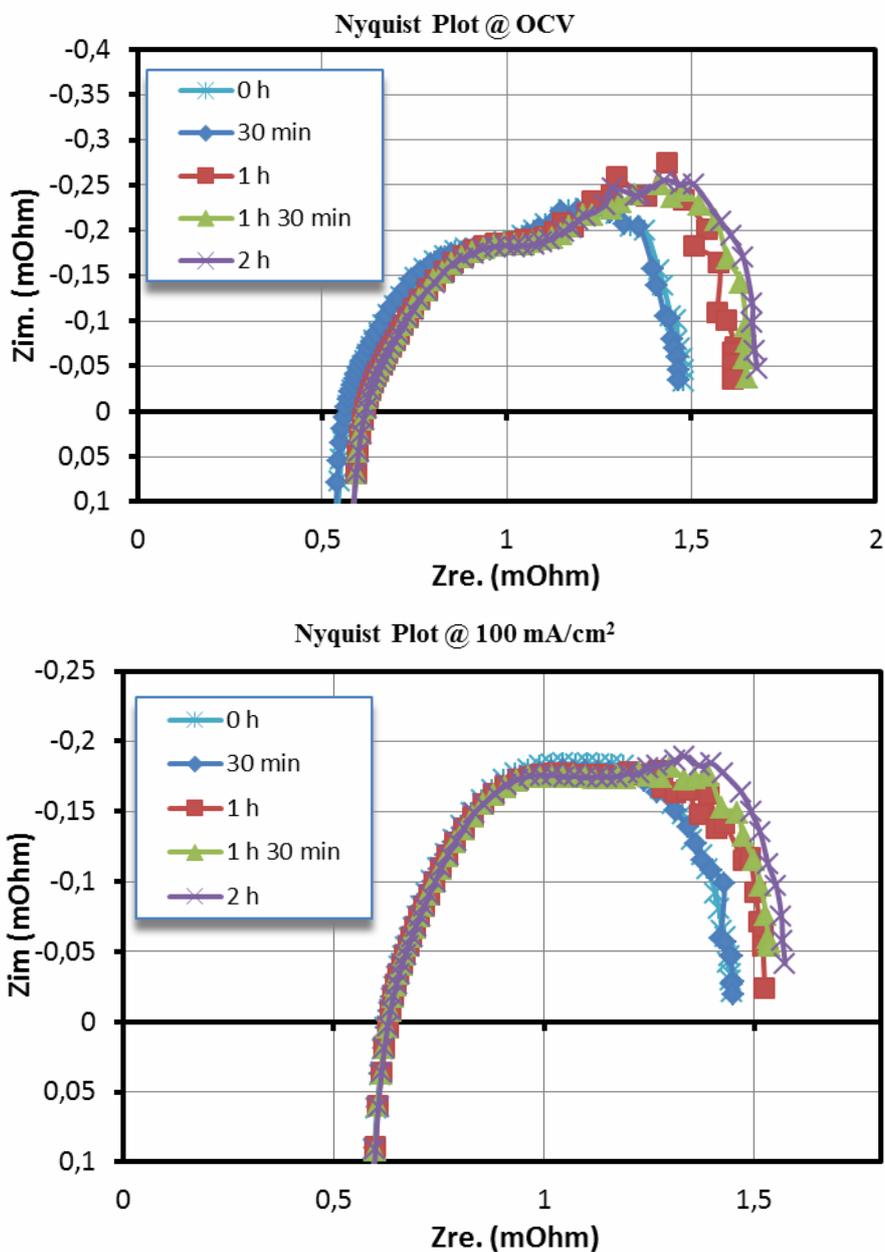


Figura 8. Diagrammi di Nyquist a diversi tempi dall'immissione di H_2S (12ppm) ad OCV e 100mA/cm² per una cella completa da 3 cm² ed anodo rivestito con ceria.

Conclusioni

1. La spettroscopia di impedenza è un metodo di indagine molto efficace per valutare l'effetto della variazione dei gas di alimentazione anodica sulle prestazioni di cella.
2. Il diagramma di Nyquist ad OCV degli elettrodi tradizionali e di quelli ricoperti con ceria, è stato simulato con un circuito equivalente che evidenzia la presenza su questi ultimi, dello strato di ricopertura capacitivo.

3. La variazione dei fattori di utilizzo del gas di alimentazione anodico della cella modifica in modo evidente il secondo semiarco del diagramma di Nyquist.
4. Il processo di avvelenamento e rigenerazione può essere seguito nel tempo effettuando in continuo misure di impedenza sulla cella.
5. L'effetto della ricopertura con ceria dell'anodo tradizionale è efficace nel ridurre notevolmente gli effetti dell'avvelenamento da H_2S . La rigenerazione dell'elettrodo risulta inoltre molto più veloce e completa rispetto rispetto all'elettrodo tradizionale di nichel-cromo.