

SISTEMI DI ACCUMULO DI IDROGENO AD IDRURI DI MAGNESIO: VERIFICA SPERIMENTALE DEGLI EFFETTI DI SCALA

M. Verga, C. Guardamagna, C. Valli, G. Principi, B. Molinas

CESI RICERCA ha in corso un programma di ricerca per valutare le potenzialità di sistemi di accumulo di idrogeno basati su idruri di magnesio in applicazioni stazionarie. L'attività è effettuata con la collaborazione del Gruppo Idrogeno dell'Università di Padova e con Venezia Tecnologie. A partire da materiali sviluppati da UNIPD e VETEC, CESI RICERCA ha progettato, realizzato e sperimentato serbatoi di accumulo di capacità diversa al fine di valutare le prestazioni del sistema in termini di capacità totale di accumulo, cinetica di assorbimento e desorbimento di idrogeno ed analizzare l'eventuale degrado a valle di cicli di carica e scarica di idrogeno. In particolare, per valutare gli effetti di scala (scale-up), che sono della massima importanza in applicazioni industriali, CESI RICERCA ha progettato e sperimentato in differenti condizioni operative un sistema di accumulo contenente 0.5 kg di idruro di magnesio. La sperimentazione sull'accumulatore ha riguardato l'attivazione delle polveri e l'esecuzione di una serie di cicli di assorbimento e desorbimento di idrogeno; i dati sperimentali sono stati confrontati con risultati di laboratorio. L'accumulatore ha presentato una capacità massima di accumulo di idrogeno in peso del 5.35%; gli effetti di scala sono stati evidenziati da una cinetica più lenta, da sensibili effetti termici locali e da un degrado delle prestazioni dopo alcuni cicli di carica e scarica di idrogeno. Al fine di identificare le cause del degrado delle prestazioni, sono state effettuate ulteriori attività sperimentali su accumulatori di taglia ridotta (circa 30 grammi di polvere) sviluppando e testando nuove configurazioni degli accumulatori tali da minimizzare gli effetti negativi legati allo scale-up del sistema.

PAROLE CHIAVE: idrogeno, accumulo, idruro, magnesio

INTRODUZIONE

La tecnologia di accumulo è un tema di grande interesse nell'economia dell'idrogeno, in quanto i valori bassi di densità dell'idrogeno e di energia volumetrica specifica si scontrano con le esigenze industriali di immagazzinare la massima quantità di energia nel minor volume e peso.

A livello prototipale ed industriale sono stati sviluppati sistemi a idrogeno compresso, ad alta pressione, o liquido caratterizzati da elevata capacità di stoccaggio, ma problemi di sicurezza (relativi alla elevata pressione di compressione) da un lato e considerazione energetiche (valide in particolare per

l'idrogeno liquido) dall'altro ne hanno limitato la diffusione nelle applicazioni stazionarie e nel trasporto. [1].

Un metodo alternativo per immagazzinare l'idrogeno è rappresentato dall'accumulo in stato solido in idruri metallici. Esistono infatti diversi metalli e leghe che permettono di assorbire in modo reversibile una significativa quantità di idrogeno in fase gassosa, dando origine a idruri [2].

Il fenomeno è reversibile, cioè la carica e la scarica dell'idrogeno nel sistema di accumulo possono essere ottenute mediante cicli di pressione e/o temperatura.

Sono stati dunque sviluppati diversi sistemi di accumulo basati su leghe La-Ni, in grado di assorbire in maniera reversibile 1.5 ± 2 wt% di idrogeno operando a temperature inferiori ai 100°C [3]. Dato l'elevato peso molecolare di La e Ni, la capacità gravimetrica di tali composti risulta però limitata. Al fine di aumentare tale capacità si rende quindi necessario adottare altri materiali: elementi leggeri quali il magnesio o il calcio mostrano una capacità di accumulo teorica pari a circa il 6 ÷ 7 wt%. Per contro questi materiali presentano una cinetica tipicamente bassa (anche se migliorabile con opportuni cata-

M. Verga, C. Guardamagna, C. Valli

CESI Ricerca Spa, Milano

G. Principi

Università di Padova, Padova

B. Molinas

Venezia Tecnologie Spa, Porto Marghera (Venezia)

lizzatori), che determina tempi lunghi per il completo assorbimento e desorbimento dell'idrogeno, e temperature operative piuttosto elevate necessarie affinché sia garantita una pressione di scarica idonea alle applicazioni industriali.

Un altro aspetto importante nei sistemi di accumulo ad idruri metallici è rappresentato dai cosiddetti effetti di scala. Molte delle attività di ricerca e delle prove sperimentali, volte alla valutazione delle caratteristiche termodinamiche e al confronto delle prestazioni dei diversi elementi, sono normalmente effettuate in laboratorio, utilizzando quantità molto limitate di idruro (meno di 1g).

Nelle applicazioni industriali invece, i sistemi di accumulo devono garantire una capacità complessiva che può variare da pochi chili di idrogeno (4 ÷ 5 kg per le auto) fino a centinaia di chili: ciò significa avere da pochi chili a diverse tonnellate di idruro metallico. Di conseguenza, per sviluppare sistemi di accumulo efficienti si devono considerare gli effetti di scala (dovuti principalmente alla bassa conducibilità termica degli idruri e alla scarsa diffusione dell'idrogeno al loro interno), ottimizzando lo scambio termico e la geometria dell'accumulatore.

Nel presente lavoro è stato dapprima sviluppato e testato un sistema di accumulo ad idruri di magnesio, contenente 0.5 kg di polvere, ottimizzato in termini di efficienza di scambio termico; per tale sistema sono stati evidenziati in particolare gli effetti di scala, confrontando i risultati di questo accumulatore con le misure ottenute in laboratorio con idruro analogo. Sono quindi state effettuate ulteriori sperimentazioni su accumulatori di taglia ridotta (30 g di polvere) e caratterizzati da configurazioni differenti tali da minimizzare il degrado delle prestazioni legati agli effetti di scala.

IDRURO UTILIZZATO E PROVE DI LABORATORIO

La composizione dell'idruro di magnesio utilizzato in questa sperimentazione è stata messa a punto dall'Università di Padova; sono state prodotte da VETEC due forniture di idruro di 0.5 kg ciascuna.

Le caratteristiche cinetiche sono state migliorate mediante l'utilizzo di un catalizzatore a base di Niobio ed al procedimento di macinazione ad alta energia utilizzato [4, 5]. La composizione dell'idruro utilizzato è la seguente:

(1) MgH₂+ 0.5 mol% Nb₂O₅ + 1 wt% C

Nb₂O₅ funge da catalizzatore in modo da favorire la dissociazione della molecole di idrogeno, mentre la grafite è stata aggiunta per rendere più efficace la macinazione.

L'idruro di magnesio è stato preparato, utilizzando la tecnica della macinazione ad alta energia, sotto forma di polvere micrometrica nano-strutturata per mezzo di un mulino attritore (sistema "Szegvari", Ohio, USA) di 15 litri di capacità, modificato da VETEC [5] per consentire di macinare e maneggiare l'idruro in atmosfera inerte (Argon).

La macinazione ad alta energia è particolarmente importante, in quanto permette di aumentare il rapporto superficie/volume che incrementa la reattività gas-solido, aumenta la presenza di difetti superficiali che facilitano la diffusione dell'idrogeno e infine permette la macinazione dell'idruro con additivi quali i catalizzatori [7]. VETEC è infatti in grado di produrre idruri di magnesio, in quantitativo dell'ordine del kg, con differenti fasi catalitiche. [8, 9].

La capacità di accumulo teorica del MgH₂ è pari a 7.6 wt%; considerando la composizione reale con l'aggiunta del Nb₂O₅

la capacità teorica si riduce a 6.3 wt%. Un valore significativo pari a 6.2 wt% è stato raggiunto per quantitativi pari a kg, dopo una periodo di macinazione non molto lungo (di alcuni giorni). Su scala industriale possono dunque essere raggiunti valori di capacità nel range di 5.5 ÷ 6 wt%.

Al fine di verificarne le prestazioni, un campione di idruro (0.4g) è stato caratterizzato in un apparato Sievert (Gas Reaction Controller - GRC), effettuando prove di assorbimento e desorbimento a diverse temperature e pressioni. Per uniformarsi alle condizioni del sistema di scala maggiore (progettato per operare a basse pressioni in modo da evidenziarne i vantaggi a confronto con i sistemi di accumulo ad alta pressione), è stata adottata una pressione di assorbimento di 0.6 MPa Abs (6 atm). I risultati mostrano una capacità di accumulo massima pari a circa 5.6 wt% e una cinetica abbastanza buona (nell'intervallo di temperatura di 260 ÷ 320 °C), con un tempo di assorbimento tipico di circa 300 secondi (stimato al 90% della capacità massima). Questo valore è da considerarsi soddisfacente in particolare per le applicazioni di generazione stazionaria, per le quali la cinetica del sistema non è determinante in considerazione del fatto che i cicli di assorbimento e desorbimento possono durare tipicamente 6 ÷ 20 ore.

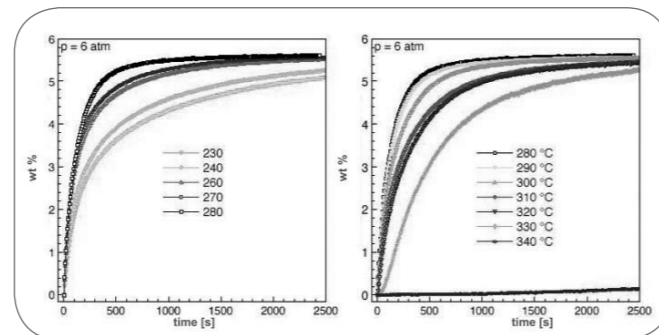


Fig. 1
Cinetiche di assorbimento a 6 atm a differenti temperature [°C] - (0.4g di idruro).
Absorption kinetics under 6 atm at different temperatures [°C] - (0.4 g of hydride).

Le prove di desorbimento sono state effettuate a diversi valori di pressione e temperatura. Considerando applicazioni reali del sistema ed un possibile accoppiamento con un utilizzatore (ad esempio una cella a combustibile) la pressione di scarica deve essere superiore a quella atmosferica (ad esempio non inferiore a 20 kPa relativi); di conseguenza, a causa delle caratteristiche dell'idruro di magnesio e del suo plateau di pressione, le temperature di desorbimento devono risultare superiori a 300 °C. Le cinetiche di desorbimento sono strettamente correlate alle temperature e alle pressioni di scarica dell'idruro; a 20 kPa relativi, il 90% di idrogeno è desorbito in tempi che variano da 2000 secondi (alle temperature più basse) a 600 secondi. È importante sottolineare che le cinetiche di reazione cambiano drasticamente nell'intervallo 300÷310 °C, dove una differenza di soli 10°C implica una riduzione anche del 70%. Questo comportamento è particolarmente importante nei grandi sistemi di stoccaggio dove un raffreddamento locale dell'idruro durante il desorbimento (dovuto alla reazione endotermica) può rallentare la fase di scarica dell'idrogeno; per questa ragione, al fine di raggiungere una distribuzione di temperatura il più possibile omogenea, nella progettazione dell'accumulatore si deve considerare l'ottimizzazione del sistema di scambio termico.

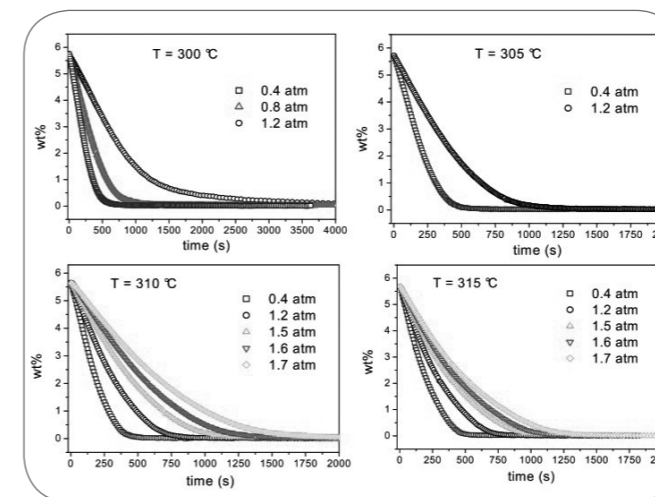


Fig. 2
Cinetiche di desorbimento a differenti temperature e pressioni - (0.4g di idruro).
Desorption kinetics at different temperatures and pressures - (0.4 g of hydride).

Le prove di laboratorio sono state cordate dalle curve PCI (Pressure-Composition-Isotherm) calcolate nelle fasi di assorbimento e desorbimento di idrogeno.

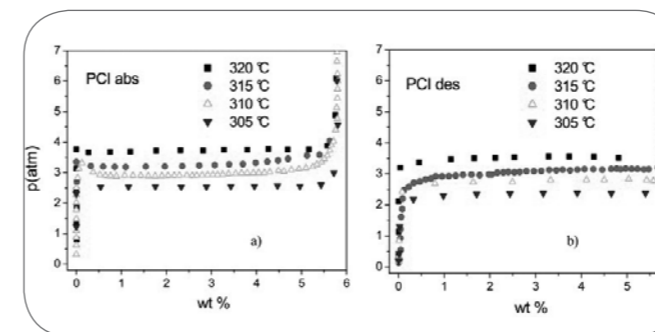
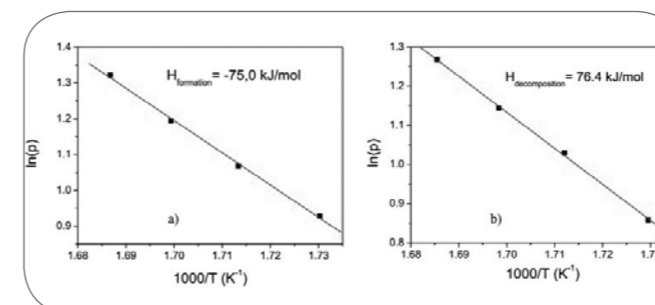


Fig. 3
Curve PCI in assorbimento (a) e desorbimento (b) a differenti temperature.
PCI curves in absorption (a) and desorption (b) modes at different temperatures.

Dalle curve PCI ed utilizzando l'equazione di van't Hoff:

$$(1) \ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H_f}{RT} - \frac{\Delta S_f}{R}$$

sono state calcolate le entalpie di formazione e decomposizione dell'idruro.



PROVE DI SCALE-UP: APPARATO SPERIMENTALE

Le prove di laboratorio precedentemente descritte sono utilizzate come dati di riferimento per le prestazioni dell'idruro; il confronto dei dati sperimentali ottenuti su piccola scala con i risultati da un serbatoio di accumulo di dimensioni più grandi può fornire indicazioni utili sugli effetti di scala. In particolare si devono valutare possibili effetti locali, l'efficienza del sistema di scambio termico, la capacità dell'intero sistema di accumulo e la sua cinetica totale.

Come stadio intermedio tra la sperimentazione in laboratorio e il prototipo su scala reale è stato scelto di realizzare un accumulatore contenente 0.5 kg di idruro di magnesio: la quantità di polvere (corrispondente a circa 1000 volte quella provata in laboratorio) è considerata sufficiente a evidenziare gli effetti di scala, può essere prodotta in una singola operazione di macinazione (limitando le possibili disomogeneità nelle caratteristiche dell'idruro) e permette di adottare, ad un costo ragionevole, un serbatoio di stoccaggio ottimizzato per quanto riguarda lo scambio termico.

Quest'ultimo punto è di particolare importanza dato che uno dei principali problemi relativi alla realizzazione in scala di sistemi di stoccaggio basati su idruri è rappresentato dalla conducibilità termica dell'idruro che risulta molto bassa: per l'idruro di magnesio si hanno valori di conducibilità termica tra 0.2 e 0.4 W/m²K [10].

Questi valori bassi, le temperature di esercizio alte (circa 300÷320°C in desorbimento) e un elevato flusso termico (dovuto all'elevata entalpia di reazione per l'idruro di magnesio) spinge a ottimizzare il sistema di scambio termico [11] in modo da ottenere cinetiche ragionevolmente buone e da evitare che le temperature medie locali superino il valore massimo che può sopportare l'idruro (stabilito in circa 340°C, oltre il quale la capacità di stoccaggio degrada) [12].

Nella progettazione del serbatoio sono stati adottati i seguenti criteri:

- minimizzare la distanza tra la polvere di idruro e lo scambiatore termico;
- massimizzare la superficie di scambio termico;
- ottimizzare i calcoli di bilancio energetico;
- ottimizzare le operazioni di riempimento della polvere nel serbatoio stesso.

Il serbatoio è costituito da un unico cilindro (diametro interno 80mm e altezza utile 200mm) e da uno scambiatore di calore tubolare (dodici tubi di 12mm di diametro esterno interconnessi in serie). Un fluido di scambio termico (Solutia Therminol® 72) scorre all'interno dei tubi mentre la polvere di idruro riempie lo spazio libero tra i cilindro esterno e i tubi. La distanza media tra l'idruro e la superficie di scambio termico risulta essere di 4.5mm. Tale configurazione permette teoricamente di scaricare completamente l'idrogeno in 60 minuti con una differenza in temperatura di circa 20÷25 °C.

La temperatura dell'idruro durante le fasi di carica e scarica è monitorata mediante l'utilizzo di quattro termocoppie posizionate simmetricamente in una sezione trasversale mediana all'accumulatore.

Fig. 4
Diagrammi di van't Hoff per le pressioni di plateau in assorbimento (a) e desorbimento (b) e corrispondenti entalpie DH_f.
van't Hoff plot for plateau pressures in absorption(a) and desorption(b) mode and corresponding enthalpies DH_f.

Il sistema è testato in un circuito di prova automatizzato che permette di effettuare cicli di assorbimento e desorbimento di idrogeno imponendo determinate temperature dell'idruro, velocità di riscaldamento e raffreddamento, portata di idrogeno in assorbimento e pressione di desorbimento di idrogeno. L'apparato sperimentale è costituito da due differenti circuiti principali: un circuito idrogeno comprendente il serbatoio di accumulo, la strumentazione di controllo e di misura, valvole di intercettazione e di sicurezza ed una pompa vuota (utilizzata durante la fase di attivazione delle polveri) ed un circuito di gestione termica ad olio diatermico comprendente un serbatoio dell'olio, una pompa volumetrica, un vaso di espansione, un riscaldatore elettrico, un circuito di raffreddamento, le valvole di intercettazione e la strumentazione necessaria.

Durante la prova, il fluido termico circola in un circuito chiuso; la velocità di flusso dell'olio è controllata da una pompa rotativa, la temperatura dell'olio è controllata da un riscaldatore elettrico e da uno scambiatore termico olio/acqua (utilizzato in fase di raffreddamento). I calcoli energetici sono basati sui dati termici dell'olio e sulla caratterizzazione della dissipazione termica del sistema.

PROVE DI SCALE-UP: RISULTATI SPERIMENTALI

Dopo aver caricato l'accumulatore con idruro di magnesio in "glove box" ed in atmosfera inerte di azoto la prima fase sperimentale è costituita dalla procedura di attivazione dell'idruro; nel corso del primo ciclo tutto (o buona parte) dell'idrogeno deve essere desorbito e devono essere eliminati i gas inerti (azoto e argon), presenti come residui della lavorazione e macinazione della polvere. Inoltre, la fase di attivazione permette di rimuovere il sottile spessore di ossido (formatosi durante la preparazione dell'idruro) che può ostacolare la diffusione dell'idrogeno.

La procedura di attivazione utilizzata prevede una primo riscaldamento a temperatura di 320 °C permettendo il desorbimento di idrogeno in vuoto seguito da un raffreddamento ad una temperatura di circa 150°C ed una ripetizione dei cicli termici di riscaldamento e raffreddamento fino a quando non si osserva più desorbimento di idrogeno.

Nella presente sperimentazione, l'intera procedura di attivazione è stata effettuata ad una pressione minima di 10-3 mbar (0.1 Pa); il desorbimento di idrogeno è stato osservato solo durante la prima fase di riscaldamento. L'idrogeno desorbito in totale è risultato pari a 4.55 wt%, corrispondente a circa 83% della capacità massima del sistema. A valle del completamento della fase di attivazione sono state avviate le prove di cicli di assorbimento e desorbimento di idrogeno.

Durante i cicli di assorbimento, la pressione dell'idrogeno in carica è stata impostata a 600 kPa (assoluti); la portata di idrogeno in assorbimento regolata tra un valore minimo di 0.2 NI/min ed un valore massimo di 0.7 NI/min e la temperatura dell'idruro mantenuta nel campo 250-290°C.

Il sistema di controllo dell'apparato sperimentale dà il via alla fase di assorbimento quando la temperatura dell'idruro impostata è stata raggiunta: la valvola di ingresso dell'idrogeno viene aperta e la portata di ingresso dell'idrogeno viene mantenuta al valore massimo impostato. Man mano che l'idrogeno è immagazzinato, la cinetica di reazione rallenta e la portata in ingresso diminuisce: la valvola di controllo della portata si apre completamente e le pressioni di accumulo si stabilizzano in modo da alimentare la valvola di regolazione della pressione. Il ciclo di assorbimento dura fino a quando viene raggiun-

to il valore minimo della portata (considerato significativo per le applicazioni pratiche. L'idrogeno adsorbito (e quindi immagazzinato) è calcolato in continuo dalle misure di portata. L'energia termica prodotta (dovuta alla reazione esotermica) viene calcolata dalla portata dell'olio, dal potere calorifico e dalle temperature in uscita.

Nei cicli di desorbimento sono stati impostate le seguenti condizioni operative: pressione di scarico di 120 kPa (abs), minima portata di idrogeno pari a 0.2 NI/min e temperatura dell'idruro nel campo 315-335°C. La fase di desorbimento inizia quando l'idruro raggiunge la temperatura impostata: la valvola di uscita dell'idrogeno viene aperta e la pressione dell'idrogeno esausto viene misurata da un misuratore di pressione (questa tipologia di misura è idonea alle applicazioni pratiche, per le quali l'idrogeno deve essere ad una temperatura compatibile con il suo utilizzo, ad esempio in una cella a combustibile). Come avviene nei cicli di assorbimento, il desorbimento dura fino a quando non viene raggiunto il valore minimo di portata dell'idrogeno (tipicamente 0.2 NI/min corrispondenti all'1.5% della scala della portata).

Nei primi cicli di assorbimento/desorbimento si prevede una capacità di accumulo totale inferiore rispetto al valore massimo; i cicli successivi favoriscono la frammentazione della polvere che ha come effetto l'aumento della superficie di diffusione e quindi un miglioramento sia della capacità di accumulo che della cinetica. Dopo pochi cicli la velocità di assorbimento e di desorbimento dell'idrogeno si stabilizza. Le prove sperimentali hanno dato risultati in accordo con quanto previsto. Le curve di assorbimento e desorbimento mostrano come,

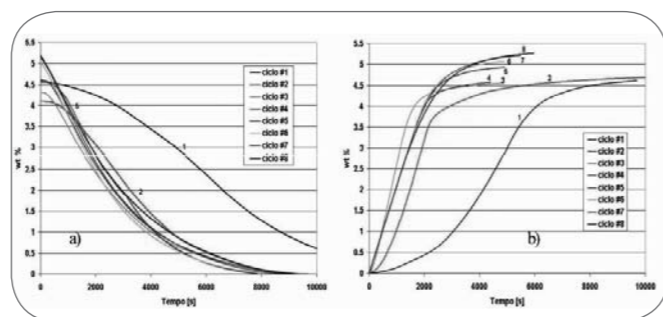


Fig. 5 Cicli di desorbimento di idrogeno (a) e di assorbimento (b).
Hydrogen desorption (a) and absorption (b) cycles.

dopo pochi cicli, la capacità di accumulo totale aumenta fino ad un valore massimo pari a circa 5.35 wt%; il valore misurato è in accordo con la capacità di accumulo prevista, tenendo conto che nelle prove di laboratorio è stata misurata una capacità massima di circa 5.5wt%.

Il primo ciclo è caratterizzato da un comportamento differente in quanto rappresenta la fase di attivazione. La cinetica di desorbimento migliora leggermente a partire dal quarto ciclo e si stabilizza nei cicli successivi: il 90% dell'idrogeno è stato desorbito in circa 2 ore. A confronto con le prove in laboratorio (nelle quali i tempi di desorbimento registrati sono stati tipicamente di 600 ÷ 1000 secondi alle temperature provate) gli effetti di scala si traducono in un rallentamento della cinetica di reazione.

Le curve di assorbimento mostrano che, dopo i primi due cicli appositamente effettuati a cinetiche più lente, i cicli successivi

sono stati caratterizzati da un miglioramento delle prestazioni e una stabilizzazione a partire dal quinto ciclo; la capacità di stoccaggio totale è stata di circa 5.3wt% ed il 90 % dell'idrogeno è stato assorbito in circa 1 ora.

È importante sottolineare che in questo serbatoio di accumulo non sono stati inseriti elementi porosi quali elementi sintetizzati (che favoriscano la fuoriuscita dell'idrogeno); di conseguenza l'idrogeno è costretto a trovare un cammino libero all'interno della polvere di idruro, la quale dopo pochi cicli si frammenta e diventa più compatta (come dimostrato dall'aumento delle caratteristiche di scambio termico). Il risultato finale è una diminuzione della cinetica totale sia in assorbimento che in desorbimento.

Gli effetti delle variazioni di temperatura a livello locale durante le fasi di assorbimento e desorbimento sono state chiaramente evidenziati durante le prove.

I dati di Fig. 6 si riferiscono al settimo ciclo in desorbimento

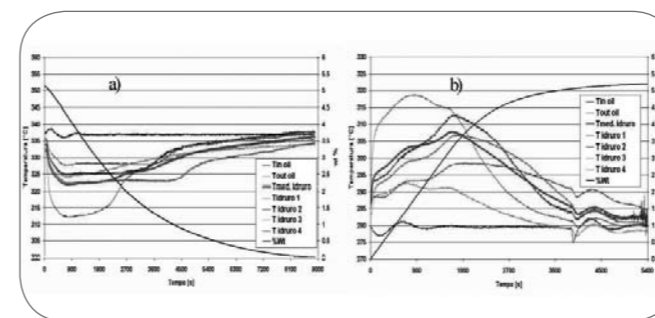


Fig. 6 Temperature locali dell'idruro in desorbimento (a) e assorbimento (b).
Hydride local temperatures in desorption (b) and absorption (a).

e assorbimento; sono ben evidenti effetti locali in entrambe le fasi. Durante il ciclo di desorbimento, iniziato a 335 °C, le regioni monitorate dalle termocoppie #1 (curva azzurra) e #4 (curva viola) sono state notevolmente più reattive mostrando una velocità di raffreddamento, e di conseguenza anche una velocità di desorbimento, più alta (dovuta alla reazione endotermica). Altre regioni dell'accumulatore monitorate hanno mostrato cinetiche più lente e raffreddamento della polvere meno pronunciato. È importante sottolineare che la regione #1 è stata particolarmente efficiente per tutto il sistema di desorbimento: durante le prima fase, in cui la regione #1 è stata più attiva, è stato desorbito circa il 60% dell'idrogeno accumulato. Gli stessi effetti locali sono stati riscontrati durante i cicli di assorbimento; la regione vicina alla termocoppia #1 è stata ancora la più attiva mostrando una velocità di riscaldamento (dovuta alla reazione rapida esotermica) apprezzabilmente più alta rispetto alle altre zone monitorate. Durante l'assorbimento, le regioni #2 (curva marrone) e #4 sono state più reattive della media, mentre la regione #3 (come durante il desorbimento) è stata caratterizzata da una cinetica molto lenta. La prima fase, dove il contributo dalla regione #1 è stato predominante, ha assorbito circa il 67% dell'idrogeno stoccato.

Gli effetti locali, che influenzano largamente le cinetiche del sistema, sono probabilmente dovuti alla presenza di percorsi preferenziali dell'idrogeno che favoriscono reazioni a livello locale. In particolare, nelle regioni maggiormente reattive, le differenti dilatazioni termiche e i cambiamenti di volume

dell'idruro durante i cicli di assorbimento e desorbimento possono dar luogo a regioni fratturate che favoriscono la diffusione dell'idrogeno durante la prima fase del processo.

Le prove sperimentali sono continuate con cicli di desorbimento e assorbimento effettuati in un range di temperature tra i 260°C (assorbimento) e 335°C (desorbimento).

Il sistema di accumulo ha mostrato un notevole degrado sia per quanto riguarda le cinetiche che per la capacità di accumulo a partire dal nono ciclo. In particolare, in entrambe le fasi, la capacità totale si è mantenuta costante (5.2÷5.3%) fino al quattordicesimo ciclo, mentre le cinetiche di desorbimento hanno subito un marcato rallentamento, con un tempo di desorbimento totale della durata pari a tre volte di quello registrato per l'ottavo ciclo (da 150 a 410 minuti in desorbimento e da 100 a 330 minuti in assorbimento) denotando una riduzione della reattività dell'idruro. A partire dal quattordicesimo ciclo, anche la capacità di accumulo ha iniziato a diminuire indicando un degrado globale e continuo delle prestazioni dell'idruro.

Nelle prove di desorbimento e assorbimento al ventesimo ciclo è stata registrata una capacità di accumulo di 2.83% (circa il 54% della massima capacità misurata) e una cinetica media 3 volte più lenta rispetto all'ottavo ciclo (Fig. 7).

Dato il notevole degrado delle prestazioni del sistema si è deciso di interrompere l'esecuzione della prova.

Possibili cause del degrado riscontrato possono essere state una diminuzione dell'effetto catalitico a causa di una riduzione dell'ossido di niobio, la sinterizzazione della polvere di idruro che incrementa il cammino dell'idrogeno all'interno dei grani di polvere e la compattazione della polvere che ostacola il cammino libero dell'idrogeno.

Per quanto riguarda la sinterizzazione non è possibile escludere che durante i cicli di assorbimento sia stata superata localmente la temperatura limite di 340°C a causa delle notevoli reazioni esotermiche locali dell'idruro evidenziate dalle misure. In particolare la regione superiore dell'accumulatore (vicina all'interfaccia idruro/idrogeno gassoso) dovrebbe essere caratterizzata dalle cinetiche più veloci dato che la superficie disponibile è maggiore e il percorso dell'idrogeno è minore. Le misure della temperatura dell'idruro sono state effettuate solo nella sezione a metà del serbatoio; non sono dunque disponibili informazioni sulla regione superiore dove presumibilmente durante i cicli di assorbimento la polvere ha raggiunto una temperatura vicina alle condizioni di sinterizzazione almeno per un breve periodo.

Inoltre, durante le prove di desorbimento, a causa delle cinetiche

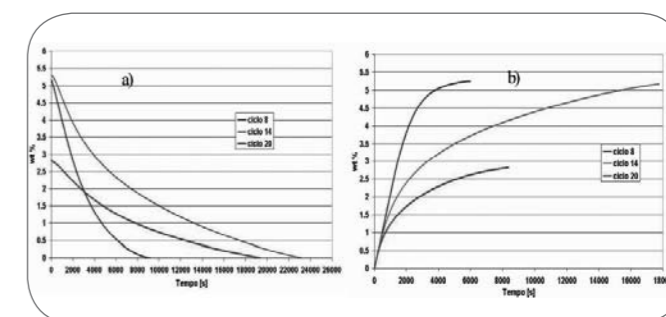


Fig. 7 Degrado delle prestazioni in desorbimento (a) e assorbimento (b).
Performance degradation in desorption (a) and absorption (b) modes.

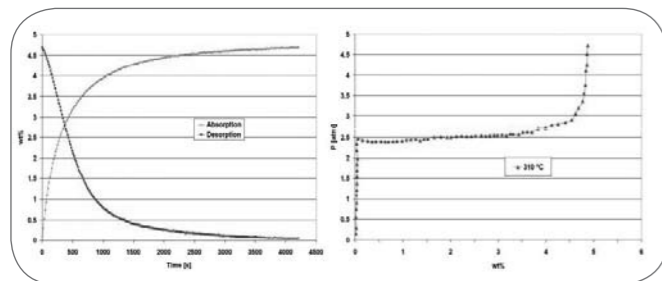


Fig. 8 Curve di assorbimento/desorbimento e PCI sul pellet di idruro prelevato dall'accumulatore. Absorption/desorption curves and PCI on hydride pellet from the storage.

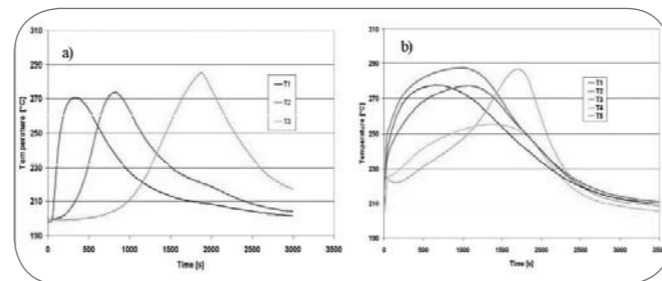


Fig. 9 Andamento delle temperature durante un ciclo tipico di assorbimento nello storage senza (a) e con (b) setto poroso. Temperatures during a typical absorption cycle in the storage without (a) and with (b) porous element.

molto lente, l'idruro si è mantenuto a temperature relativamente alte (330-335°C) per tempi lunghi (diverse ore) con un portata di idrogeno in scarica trascurabile; anche queste condizioni possono aver dato origine ad una ricottura dell'idruro con la cristallizzazione del magnesio e la crescita dei grani. Un'altra possibile causa del degrado delle prestazioni potrebbe essere la contaminazione del catalizzatore durante le prove, dovuta alla riduzione dell'ossido di niobio a niobio metallico con la conseguente ossidazione del magnesio [12].

La compattazione della polvere influisce principalmente sulla cinetica di reazione ma può anche ridurre la capacità di accumulo. La diffusione dell'idrogeno in una polvere a bassa permeabilità avviene con elevate perdite di carico che provocano un aumento della pressione locale di idrogeno oltre il valore di plateau bloccando l'assorbimento e il desorbimento. Tale effetto è ancora più rivelante a causa dell'assenza di elementi porosi all'interno del serbatoio.

Al fine di verificare le caratteristiche dell'idruro, è stato prelevato dal fondo dell'accumulatore un campione di polvere compattata (pellet) e sottoposta a cicli di carica/scarica in laboratorio.

Come evidenziato dalle curve di assorbimento e desorbimento e dalle curve PCI ottenute (Fig. 8), l'idruro appare ancora attivo, mostrando una capacità gravimetrica pari al 4.7 wt% anche se i cicli presentano una cinetica più lenta dovuta presumibilmente al processo di compattazione della polvere. Sembra dunque che l'idruro abbia subito solo in minima parte un "degrado chimico" e che il problema principale sia legato alla compattazione della polvere.

SPERIMENTAZIONI SU SCALA RIDOTTA

Allo scopo di analizzare e risolvere le problematiche legate sia all'impaccamento della polvere sia alla disuniformità del sistema con fenomeni localizzati caratterizzati da differente reattività dell'idruro, è stata effettuata un'attività sperimentale su accumulatori di taglia ridotta che, per le loro dimensioni, pur evidenziando fenomeni legati alla scala up, permettono una sperimentazione più flessibile di un sistema di taglia superiore. Al fine di verificare l'effetto della configurazione dell'accumulatore sul degrado delle prestazioni sono state effettuate prove su accumulatori disposti verticalmente ed orizzontalmente.

Per le prove in configurazione verticale sono stati realizzati accumulatori di dimensioni ridotte (diametro esterno di 22,2 mm e spessore 1,27 mm), al cui interno sono stati caricati 30g di polvere di idruro di magnesio; sono state inserite tre termocoppie ad altezze diverse per verificare la distribuzione di temperatura in altezza in quanto le problematiche di impaccamento del sistema da 500g sembrano dipendere da fenomeni gravitazionali. L'ac-

umulatore dispone inoltre di uno spazio libero superiormente alla polvere per permettere l'espansione della stessa.

Per verificare l'effetto della compattazione, influenzata dal peso proprio della polvere e dalla frammentazione della stessa a seguito dei cicli di carica/scarica, sulla diffusione dell'idrogeno è stato anche realizzato e sperimentato un accumulatore ridotto caratterizzato dalla presenza di un setto poroso (porosità 0,1 μm) in AISI 316 per permettere una distribuzione dell'idrogeno nella parte bassa dell'accumulatore sin dalla fase iniziale del ciclo di assorbimento. Per tale accumulatore sono state inserite cinque termocoppie ad altezze diverse.

Le prove sperimentali hanno mostrato come la presenza del setto poroso permetta un più omogeneo assorbimento dell'idrogeno nelle diverse posizioni dell'accumulatore come mostrato dal confronto delle temperature locali (Fig. 9); si osserva infatti che in assenza di setto poroso l'assorbimento di idrogeno ha luogo inizialmente nella parte superiore (monitorata dalla temperatura T1) per poi procedere nelle parti inferiori dell'accumulatore mentre, in presenza di setto poroso, l'assorbimento (e quindi il riscaldamento locale dell'idruro) avviene più omogeneamente in tutto l'accumulatore.

Analogamente al sistema da 500 g, i due accumulatori realizzati, dopo pochi cicli di carica e scarica di idrogeno, hanno presentato un notevole degrado delle prestazioni; come si osserva dalla Fig. 10, relativa allo storage senza setto poroso, la massima capacità di assorbimento di idrogeno si è ottenuta dopo 5 cicli presentando

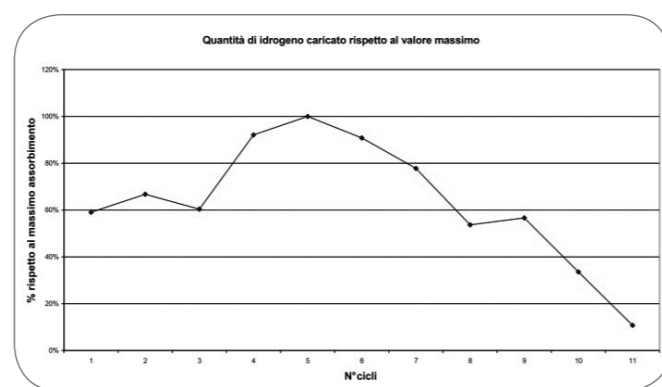


Fig. 10 Storage senza setto poroso: quantità di idrogeno assorbito riferito al valore massimo in funzione dei cicli. Storage without porous element: hydrogen absorbed with respect to the maximum value vs cycles.

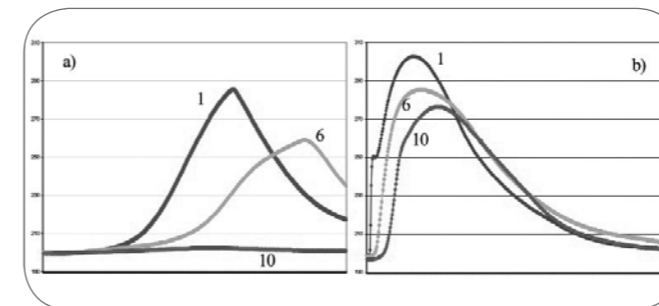


Fig. 11 Temperatura inferiore (a) e superiore (b) delle polveri in funzione dei cicli (1-10). Lower (a) and upper (b) powder temperature vs cycles (1-10).

successivamente una brusca riduzione delle prestazioni che ha portato ad un dimezzamento della capacità di carico dopo soli 10 cicli.

Il degrado delle prestazioni si mostra inizialmente nella regione inferiore dell'accumulatore estendendosi in seguito verso la zona superiore come mostrato in Fig. 11 nella quale è evidente come la reattività delle polveri (evidenziata dalla temperatura locale da considerarsi come indice dell'assorbimento dell'idrogeno) nella parte inferiore è notevolmente diminuita dopo solo 5 cicli e praticamente annullata dopo 10 cicli; la parte superiore, pur mostrando un degrado, risulta ancora reattiva dopo 10 cicli di carica e scarica di idrogeno.

Tale risultato sembra indicare come il degrado delle prestazioni sia dovuto all'impaccamento della polvere e che questo risulti in gran parte influenzato da effetti gravimetrici, per cui l'idrogeno trova difficoltà a diffondere nella parte bassa mentre viene assorbito più facilmente nella parte alta che risulta più reattiva.

A riguardo dei risultati ottenuti con l'accumulatore con setto poroso, la quantità di idrogeno assorbita è aumentata fino al ciclo 9 per poi diminuire in maniera sostanziale e quasi lineare con l'aumentare dei cicli (Fig. 12) in modo simile a quello riscontrato per l'accumulatore senza setto poroso; l'effetto più

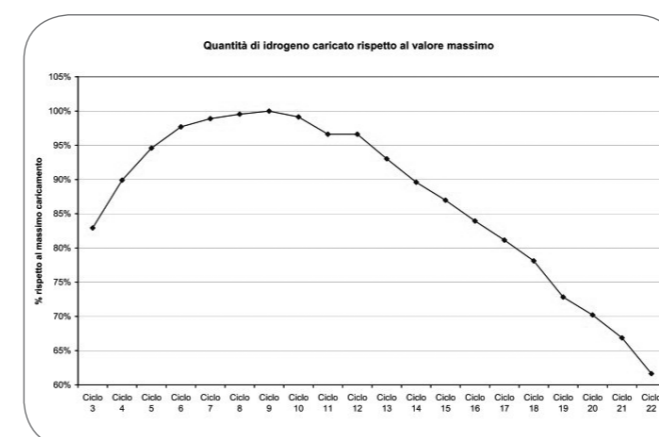


Fig. 12 Storage con setto poroso: quantità di idrogeno assorbito riferito al valore massimo in funzione dei cicli. Storage with porous element: hydrogen absorbed with respect to the maximum value vs cycles.

evidente dell'utilizzo del setto poroso è stato quello di ritardare i fenomeni di degrado delle prestazioni senza però risolvere il problema riscontrato.

Dalle prove effettuate è stato possibile concludere che l'effetto derivante dal peso proprio della polvere sia predominante su altri effetti (quali l'espansione della polvere durante i cicli di assorbimento e desorbimento dell'idrogeno) ed è presumibilmente amplificato dalla successiva frammentazione della polvere dovuta ai cicli di carica e scarica di idrogeno.

L'inserimento di un setto poroso ha migliorato la distribuzione dell'idrogeno durante l'assorbimento dell'idrogeno ma non ha influenzato i cicli di desorbimento; inoltre il setto poroso avrebbe dovuto risolvere anche il problema della difficoltà di migrazione dell'idrogeno attraverso la polvere compattata durante il desorbimento creando un percorso preferenziale verso l'uscita dell'accumulatore. In realtà il miglioramento è stato limitato in quanto, anche se dopo un numero di cicli superiore di quanto misurato in assenza di setto poroso, la polvere tende ugualmente a compattarsi e ad ostacolare la fuoriuscita dell'idrogeno.

Tali considerazioni hanno portato ad una ulteriore fase di sperimentazione nella quale sono stati utilizzati accumulatori da 30 g di polvere disposti orizzontalmente. Tale configurazione è stata scelta al fine di minimizzare l'impaccamento della polvere dovuto ad effetti gravimetrici; inoltre tale disposizione permette di massimizzare l'interfaccia idrogeno gassoso/polvere e di diminuire il cammino dell'idrogeno agevolando la diffusione dello stesso.

La sperimentazione è stata effettuata su due accumulatori operanti in parallelo; per il primo si è utilizzato l'idruro di magnesio di composizione analoga a quello utilizzato nelle precedenti sperimentazioni mentre per il secondo accumulatore si è utilizzato un idruro di magnesio caratterizzato da una nuova tipologia di fase catalitica sviluppato e fornito da VETEC.

Per entrambi gli accumulatori sono stati effettuati 80 cicli operativi senza riscontrare un significativo degrado delle prestazioni. In Fig. 13 è riportato l'andamento della quantità di idrogeno assorbito al crescere del numero di cicli nell'accumulatore con la nuova polvere. Si osservi come, a valle dei primi cicli che hanno permesso la completa attivazione dell'idruro, da circa il 25° ciclo in avanti la capacità di assorbimento di idrogeno

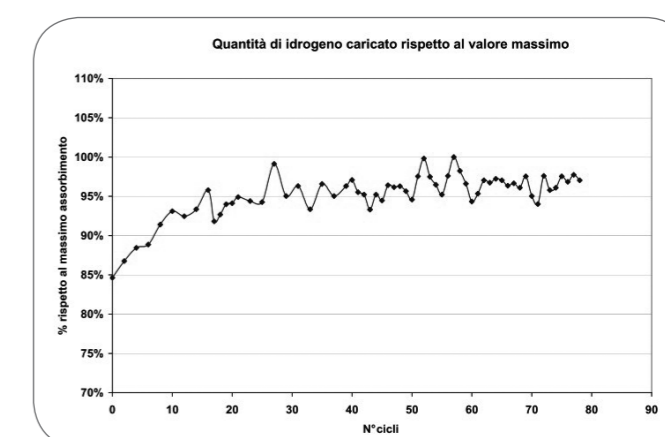
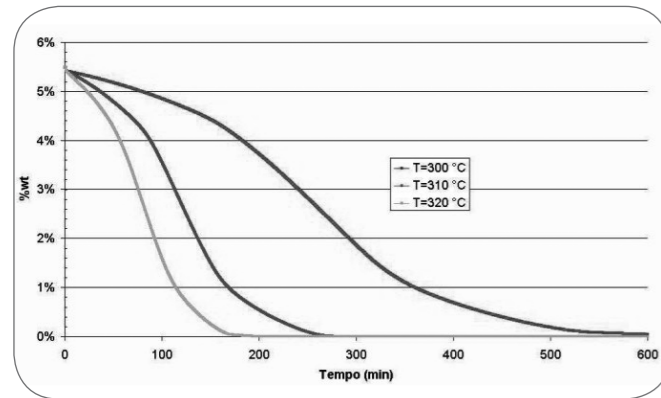


Fig. 13 Storage orizzontale: quantità di idrogeno assorbito riferito al valore massimo in funzione dei cicli. Horizontal storage: hydrogen absorbed with respect to the maximum value vs cycles.



▲
Fig. 14
Effetto della temperatura sulla cinetica di desorbimento di idrogeno.
Temperature effect on the hydrogen desorption kinetic.

si è mantenuta costante senza rivelare particolari degrado. La massima capacità di accumulo è stata dell'ordine del 5%. A differenza di quanto riscontrato nella sperimentazione con accumulatori verticali, per i sistemi orizzontali non si sono verificati sensibili fenomeni di degrado della capacità di accumulo della polvere anche se si è notato un peggioramento delle caratteristiche cinetiche (evidenziato da un rallentamento della reazione di assorbimento e desorbimento dell'idrogeno); il mantenimento della capacità di accumulo anche a seguito di un numero rilevante di cicli operativi mostra come la configurazione geometrica individuata risulti apparentemente adeguata alla realizzazione di sistemi di accumulo di taglia significativa.

In accordo alle proprietà termodinamiche (pressioni di equilibrio) degli idruri utilizzati è stato verificato sperimentalmente come un innalzamento della temperatura di desorbimento comporti notevoli miglioramenti della cinetica come evidenziato dalla figura seguente. In particolare si osserva come un innalzamento di 10°C della temperatura operativa (da 300°C a 310°C) comporti un dimezzamento del tempo di desorbimento e che un ulteriore incremento di 10°C comporti un incremento della cinetica di circa il 40%; complessivamente si è quindi osservato una riduzione dei tempi complessivi di scarica dell'idrogeno di circa il 70% a seguito di un incremento della temperatura operativa da 300 a 320°C.

Tali risultati mostrano quindi come la configurazione dell'accumulatore risulti particolarmente importante e che una disposizione orizzontale del serbatoio limiti il degrado delle prestazioni; inoltre un'opportuna scelta delle condizioni operative garantisce l'ottenimento di una cinetica adeguata alle applicazioni di interesse in campo stazionario.

CONCLUSIONI

L'utilizzo di idruri di magnesio per la realizzazione di sistemi di accumulo di idrogeno a bassa pressione appare di notevole interesse grazie all'elevata capacità di accumulo dell'idruo utilizzato. Idruri di magnesio catalizzati realizzati mediante un processo semi industriale di macinazione ad alta energia hanno mostrato in test di laboratorio buone caratteristiche in termini di capacità di stoccaggio e cinetica di reazione ed un degrado delle prestazioni trascurabile a valle di esecuzione di cicli di carica e scarica. Le prove di scale up, inizialmen-

te effettuate in un serbatoio verticale capace di contenere 0.5 kg di polvere hanno mostrato una soddisfacente capacità di accumulo di idrogeno (circa 5.3 wt%). Le prove hanno però evidenziato un notevole calo delle prestazioni dopo solo 10 cicli operativi con un riduzione della capacità di stoccaggio di idrogeno dell'ordine del 50% dopo solo 20 cicli operativi. Risultati analoghi sono stati ottenuti con serbatoi verticali di taglia ridotta (circa 30 g), evidenziando un leggero miglioramento delle prestazioni mediante l'utilizzo di setti porosi per facilitare la diffusione dell'idrogeno.

Il degrado delle prestazioni evidenziato è presumibilmente dovuto a fenomeni di impaccamento della polvere che, come evidenziato dai dati sperimentali, è influenzato da effetti gravimetrici.

Per limitare tali effetti negativi sono stati realizzati e sperimentati serbatoi di accumulo di taglia ridotta a disposizione orizzontale caricati con differenti tipologie di idruri di magnesio; per entrambi i sistemi è stato verificato sperimentalmente come tale disposizione limiti i fenomeni di degrado non avendo riscontrato una sensibile riduzione delle capacità di accumulo anche dopo l'esecuzione di 80 cicli operativi.

RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato finanziato dal Fondo di Ricerca per il Sistema Elettrico nell'ambito dell'Accordo di Programma tra CESI RICERCA ed il Ministero dello Sviluppo Economico-D.G.E.R.M. stipulato in data 21 giugno 2007 in ottemperanza del DL n.73, 18 giugno 2007 e dal progetto italiano "Sistemi innovativi di accumulo di idrogeno" finanziato da Regione Veneto e MATT.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. ZÜTTEL, Materials for hydrogen storage, *Materials today*, September 2003, pp. 24-33
- [2] B.SAKINTUNA, B.WEINGERGER, F. LAMARI-DAKRIM, M.HIRSCHER, B.DOGAN, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *Int J Hydrogen Energy* (2006), doi:10.1016/j.ijhydene.2006.11.022
- [3] M.VERGA, Prove funzionali dell'accumulatore di idrogeno ad idruri metallici HS-3000 previsto per l'accoppiamento con una cella a combustibile, *Rapporto Rds A1039964*, (2001) (URL: www.ricercadisistema.it)
- [4] C. DE PICCOLI, S. DAL TOÈ, S. LO RUSSO, A. MADDALENA, P. PALADE, A. SABER, S.SARTORI, G. PRINCIPI, Hydrogen storage in nanosized magnesium hydride doped with niobium pentoxide and graphite, *Proceedings H2-age: When, Where, Why* (2005)
- [5] A. MADDALENA, M. PETRIS, P. PALADE, S. SARTORI, G. PRINCIPI, E. SETTIMO, B. MOLINAS, S. LO RUSSO, Study of Mg-based materials to be used in a functional solid state hydrogen reservoir for vehicular applications, *Int Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 2097-2103
- [6] B. MOLINAS, I materiali per lo stoccaggio dell'idrogeno: dal laboratorio alla produzione industriale, *Giornate di studio: materiali per il vettore energetico idrogeno*; Università di Padova; Padova, Italy; 10-11 ottobre 2005
- [7] A. ZALUSKA, L. ZALUSKI, J.O. STRÖM-OLSEN, Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, *J. Alloys Comp.* 288 (1999) 217-225
- [8] M. MARELLA, B. MOLINAS, M. TOMASELLI, Nano-Sized And Nano-Structured Materials For Hydrogen Storage and Catalytic Purposes, *Nanoroadmap Conference*

Present Forecasts at 2015 of Nanotechnology Application in Materials, Health and Medical Systems, Energy, November 10, 2005, Padua, Italy

[9] B. MOLINAS, A. GHILARDUCCI, P. PALADE, M. MELNICHUK, H. CORSO, G. PRINCIPI, H. Peretti, Scaling-up for the industrial production of a promising Mg-based hydride"; *WHTC2007* (2007), Montecatini Terme, Italy

[10] C.PCAMIRAND, Measurement of thermal conductivity by differential scanning calorimetry, *Thermochimica Acta* 417 (2004), 1-4

[11] B.D. MACDONALD, A.M. ROWE, Impacts of external heat transfer enhancement on metal hydride storage tanks, *Int Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1721-1731

[12] P.A. HUHN, M. DORNHEIM, T. KLASSEN, R. BORMANN, Thermal stability of nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, *J. Alloys Compd* 404-406 (2005) 499-502

GLOSSARIO

peq:	pressione d'equilibrio
po:	pressione di partenza
R:	costante universale dei gas
T:	temperatura assoluta
DHf:	variazione di entalpia (formazione/decomposizione)
DSf:	variazione di entropia (formazione/decomposizione)
wt%:	densità gravimetrica di accumulo

ABSTRACT

MAGNESIUM HYDRIDE HYDROGEN STORAGE SYSTEMS: SCALE UP EFFECTS EXPERIMENTAL

Keywords: hydrogen, storage, hydride, magnesium

CESI RICERCA is developing a research program to evaluate magnesium hydride storage systems potentiality in stationary applications. The activity is carried out in collaboration with the Hydrogen Group of Padova University and Venezia Tecnologie. Starting from the materials developed by UNIPD and VETEC, CESI RICERCA designed, manufactured and tested tanks with different storage capacity with the aim of evaluating the system performances in terms of total hydrogen storage capacity, absorption and desorption kinetics and analysing the possible degradation after several hydrogen charge and discharge cycles.

In particular, to evaluate the scaling up effects, that are of major concern in industrial applications, CESI RICERCA designed and tested in different operative conditions a storage tank containing 0.5 kg magnesium hydride. The experimental activity consisted in the powder activation phase, followed by a series of hydrogen absorption and desorption cycles; experimental data has been compared with results obtained in laboratory.

The storage system showed a maximum hydrogen gravimetric capacity of 5.35%; the scale-up effects resulted in a slower kinetic, in local thermal effects and in performances degradation, occurred after some charge/discharge cycles. In order to identify the degradation origin, experimental activities on small scale storage systems (containing about 30g hydride powder) has been performed, developing and manufacturing storage tank configurations able to minimise the negative scale-up effects.