www.dii.unipd.it

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria dell'Energia

Relazione per la prova finale «Stima dello stato di carica nelle batterie a flusso di Vanadio con filtro di Kalman»

Tutor universitario: Prof. Andrea Trovò

Laureando*: Nicola Schiavo*

Padova, 23/3/2023

INTRODUZIONE : BATTERIE A FLUSSO REDOX

www.dii.unipd.it

L'incremento di generazione elettrica dovuto a fonti intermittenti è destinato a crescere esponenzialmente, vi è dunque una pressante necessità per lo sviluppo di tecnologie di accumulo energetico in grado di complementare le fonti rinnovabili e permetterne la distribuzione su larga scala in modo economicamente sostenibile.

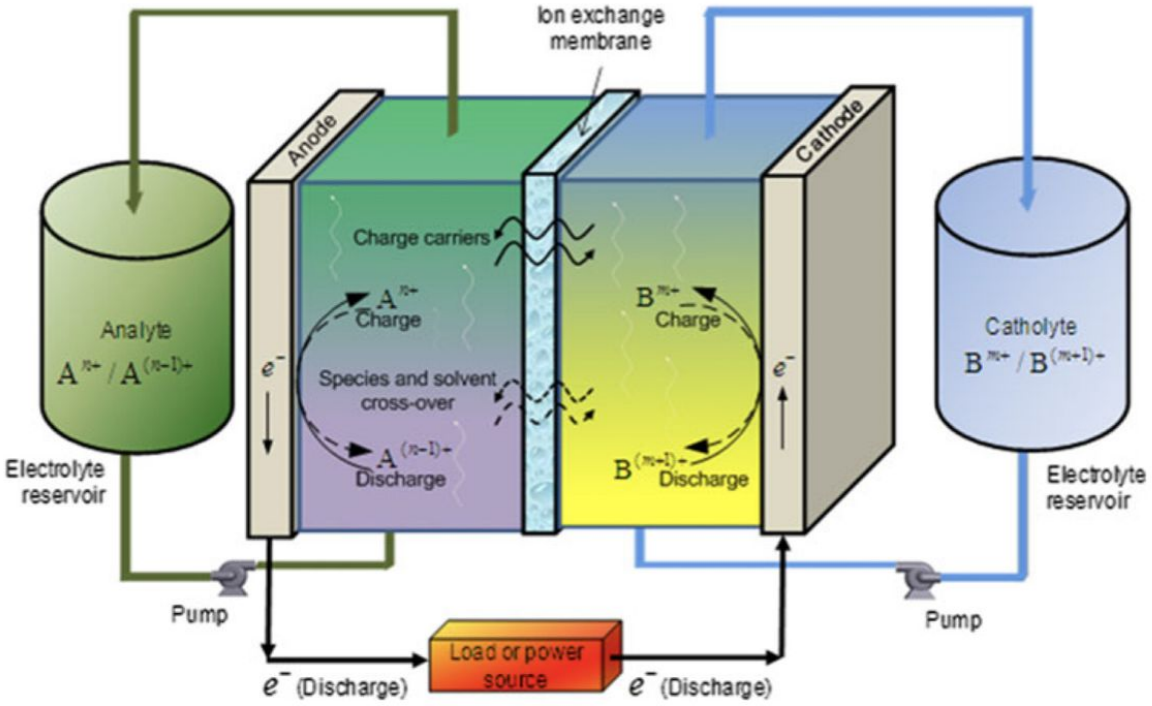
Batterie per accumulo su grande scala richiedono una vita lunga sia come numero di cicli di carica/scarica, che come durata temporale, la capacità di rispondere rapidamente a variazioni del carico e costi ragionevoli.

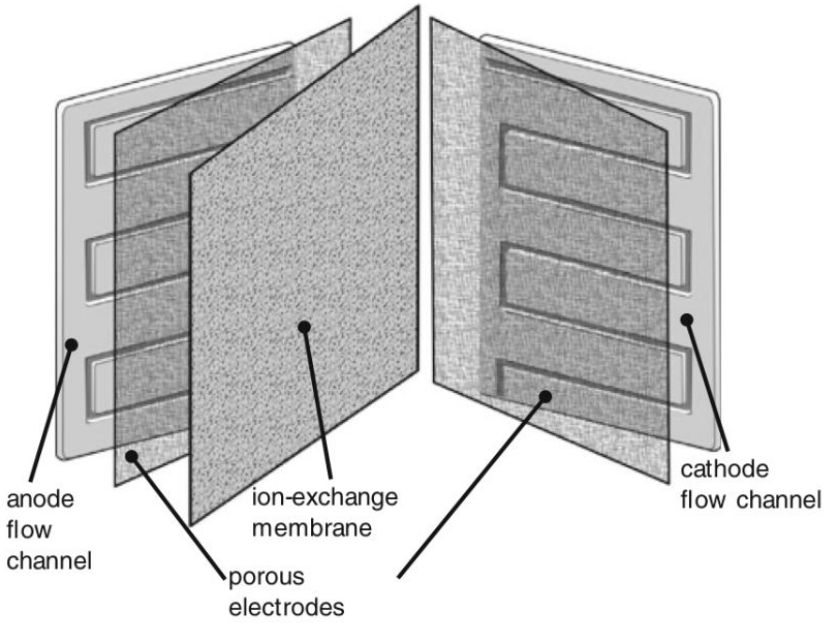
Tra i sistemi di accumulo, una tecnologia che spicca per le sue potenzialità è quella delle batterie a flusso Redox (RFB), di cui verranno analizzati di seguito gli aspetti fondamentali.

INTRODUZIONE : BATTERIE A FLUSSO REDOX

www.dii.unipd.it

Le batterie a flusso operano su un principio simile a quello delle batterie convenzionali, con la differenza che i materiali attivi sono separati dalla regione nella quale la corrente elettrica è generata (cella), vengono immagazzinati in dei serbatoi a parte e pompati nelle celle in base alla richiesta energetica.





INTRODUZIONE : BATTERIE A FLUSSO REDOX

www.dii.unipd.it

Un tipico sistema RFB incorpora due elettroliti liquidi immagazzinati generalmente in due serbatoi distinti (uno per l'elettrolita positivo, uno per il negativo), che vengono pompati nelle celle, dove avviene una reazione di ossido-riduzione, con il conseguente movimento di elettroni nel circuito, per via dello scambio di ioni attraverso una membrana(separatore) all'interno della cella che mantiene la neutralità di carica tra le due soluzioni ioniche.

La reazione anodica e catodica per un batteria redox al Vanadio si scrive:

$$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \leftrightarrow VO^{2+} + H_2O \qquad E^\circ = 1.00V$$

$$V^{2+} \leftrightarrow V^{3+} + e^- \qquad E^\circ = -0.26V$$

Mentre la reazione totale:

$$VO_2^+ + 2H^+ + V^{2+} \leftrightarrow VO^{2+} + H_2O + V^{3+}$$

OBIETTIVI DEL LAVORO

www.dii.unipd.it

La stima dello stato di carica (SoC) è un fattore chiave per la gestione di una batteria, dato che un metodo di stima accurato può assicurare di operare in modo sicuro, prevenendo il sovraccarico o l'eccessiva scarica.

Tradizionalmente viene utilizzato il metodo "open circuit voltage" (OCV) per stimare lo stato di carica delle batterie, questo metodo necessita di una cella a circuito aperto, eseguendo una misura diretta.

In questo elaborato, a partire da articoli e ricerche individuati in letteratura, verranno analizzate le caratteristiche e le prestazioni di un metodo alternativo, il filtro di Kalman, applicato alla stima dello stato di carica delle batterie Redox, che permette di ricavare lo stato di carica misurando il voltaggio ai terminali del reattore e le correnti applicate, senza bisogno di effettuare una misura diretta. Si valutano così le prestazioni di questo metodo applicato alla tecnologia delle batterie a flusso.

IL FILTRO DI KALMAN

Il filtro di Kalman è un efficiente filtro ricorsivo che valuta lo stato di un sistema dinamico a partire da una serie di misure soggette a rumore. Per le sue caratteristiche intrinseche è un filtro ottimo per misure con rumori e disturbi agenti su sistemi gaussiani a media nulla.

Conoscendo il modello di un sistema è possibile utilizzarlo per ottenere una stima della variabile di stato richiesta, ma dato il rumore di processo e di misura, la stima non sarà perfetta, è dunque utile utilizzare il filtro di Kalman, che permette di combinare le informazioni producendo una stima ottimale di una variabile di stato in presenza di rumore di processo e misura.

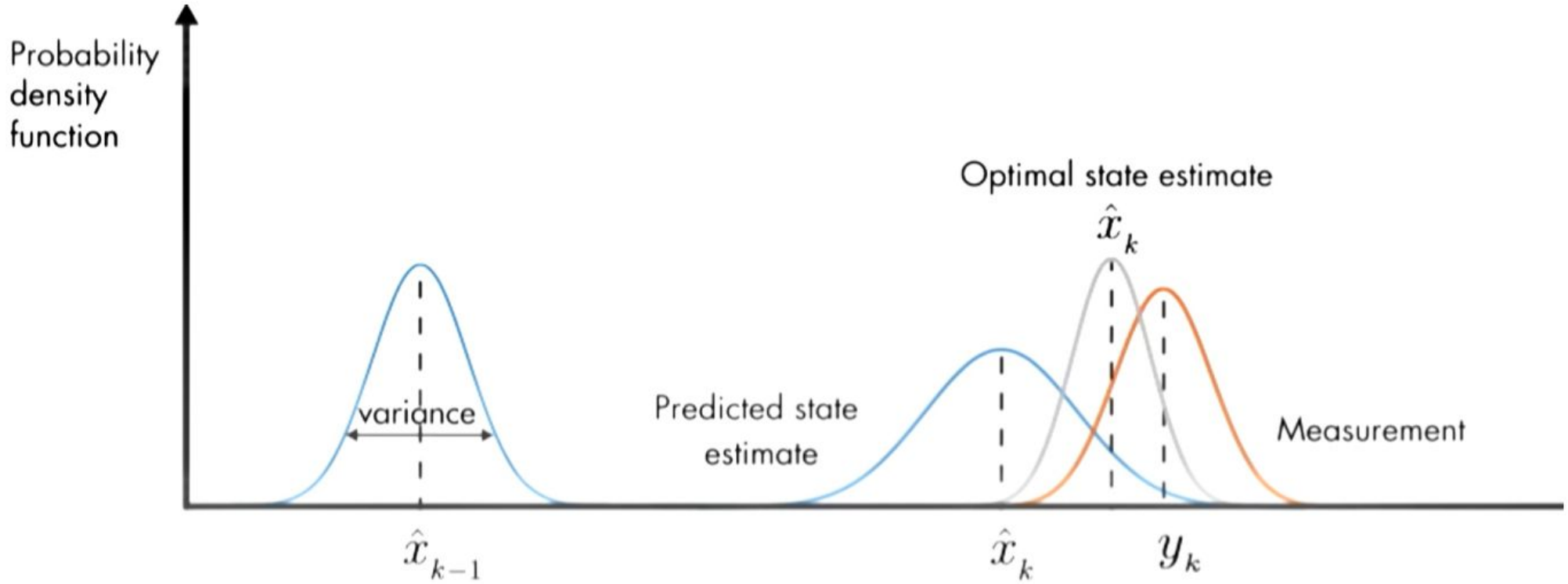
Avendo a disposizione la stima ottenuta attraverso il modello, e la misura y ottenuta tramite l'utilizzo di sensori, si ottiene la miglior stima della variabile di stato cercata.

Combinando queste due informazioni, all'atto pratico il filtro di Kalman moltiplica le due funzioni di densità di probabilità associate a queste due grandezze, si osserva che lo stato stimato ha una varianza che aumenta all'aumentare del tempo dalla stima iniziale, questo è dovuto all'incertezza derivante dal rumore di processo.

IL FILTRO DI KALMAN

www.dii.unipd.it

Il risultato è ancora una funzione Gaussiana, caratterizzata da una varianza inferiore allo stato stimato, la media di questa funzione di densità di probabilità definisce la miglior stima utilizzando l'algoritmo di filtro di Kalman.



IL FILTRO DI KALMAN

www.dii.unipd.it

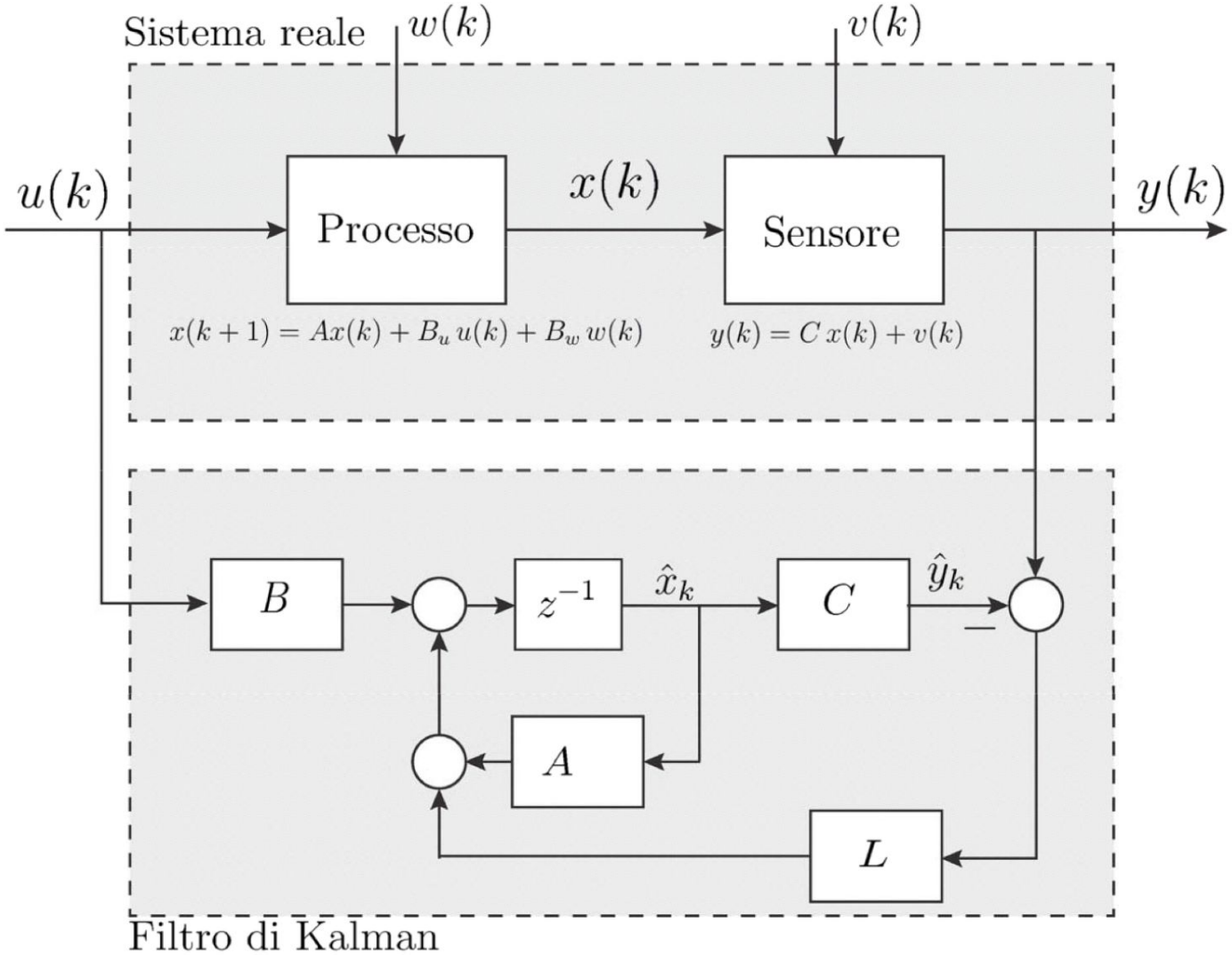
Le equazioni del filtro appartengono a due gruppi: predizione dello stato e aggiornamento basato sulle misure. Le equazioni di predizione dello stato proiettano in avanti lo stato corrente e la covarianza dell'errore di stima fino ad ottenere una stima a priori per il successivo istante temporale (dall'istante k-1 all'istante k).Le equazioni di aggiornamento dello stato realizzano il meccanismo in retroazione, cioè incorporano le nuove misure nella stima a priori per ottenere una stima a posteriori migliorata. Prima viene calcolata la matrice dei guadagni di Kalman L, poi le misure y sono usate per generare una stima dello stato a posteriori. Alla fine, viene calcolata una stima a posteriori della covarianza dell'errore.

$$\hat{x}_k = \underbrace{A\hat{x}_{k-1} + Bu_k}_{\hat{x}_k^- \text{ : A Priori Estimate}} + K_k(y_k - C(A\hat{x}_{k-1} + Bu_k))$$

A Posteriori Estimate

$$\overbrace{\hat{x}_k} = \underbrace{\hat{x}_k^-}_{\text{Predict}} + \underbrace{K_k(y_k - C\hat{x}_k^-)}_{\text{Update}}$$

IL FILTRO DI KALMAN



$$L(t) = A(k)P(k)C^T(k)\left[C(k)P(k)C^T(k) + V(k)\right]^{-1}$$

www.dii.unipd.it

MODELLO ELETTRICO CIRCUITALE VRFB

www.dii.unipd.it

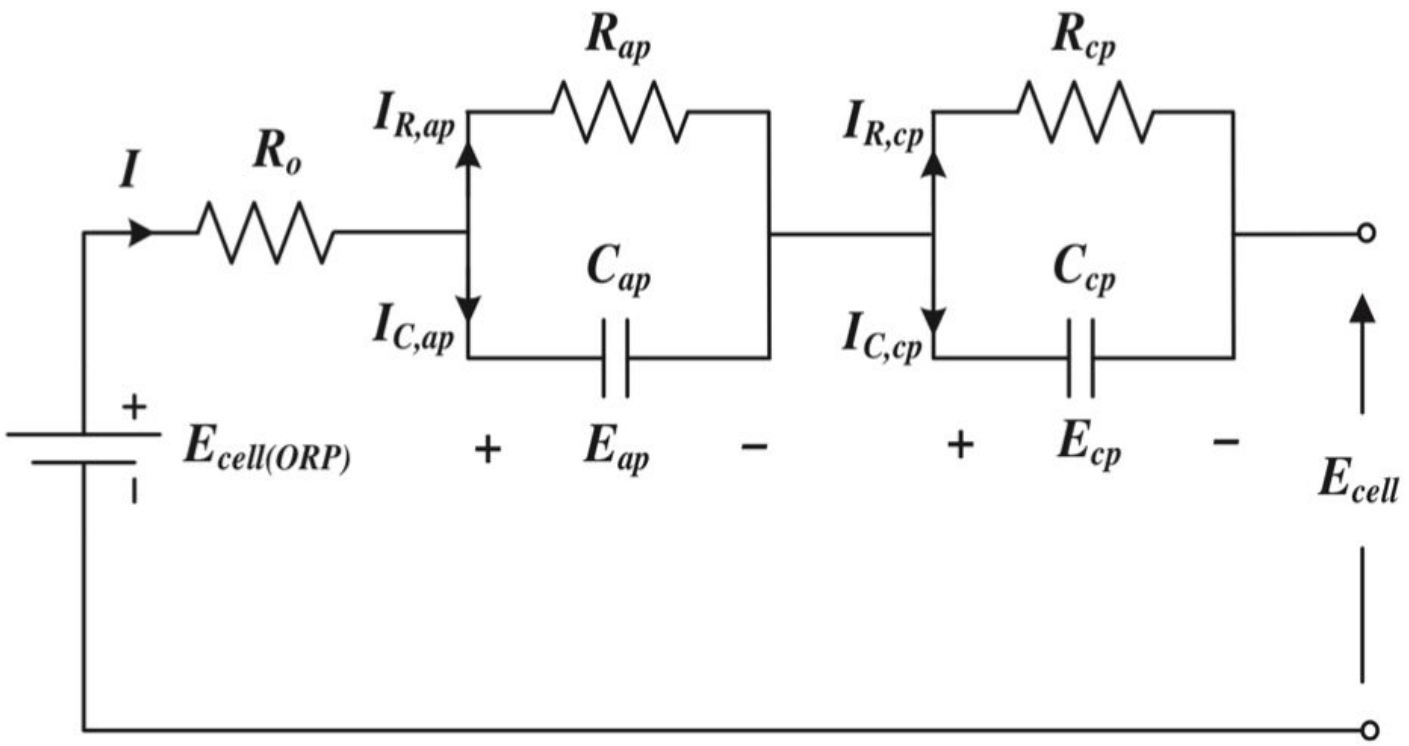
Tentare di descrivere il comportamento di un sistema complesso come una VRFB è un processo costoso e che richiede molto tempo, si utilizza così la modellazione, trasformando i circuiti del sistema reale in un modello semplificato, che permette un analisi più semplice. Anche se i dati originali sono contaminati dal rumore, il filtro di Kalman può misurare gli stati e i parametri del comportamento dinamico di un sistema.

La combinazione di EKF e metodi di identificazione sperimentale viene utilizzata per ottenere il modello circuitale di una cella di VRFB, con l'obbiettivo di proporre un modello circuitale equivalente di questo sistema che sia accurato e utile all'analisi circuitale.

Si analizza un circuito equivalente che considera anche i parametri non lineari della batteria ed è basato sul modello di Thevenin, utilizza una combinazione di un generatore di tensione dipendente dallo stato di carica, resistori, condensatori ed elementi non lineari che rappresentano la dinamica della batteria.

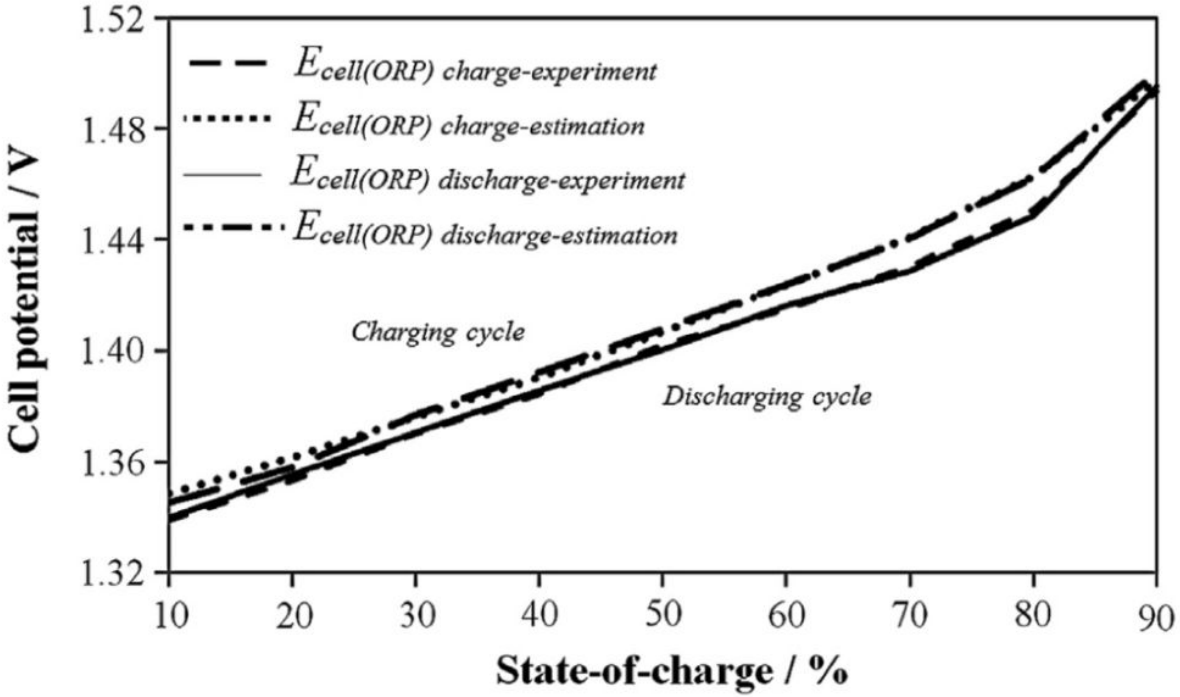
MODELLO ELETTRICO CIRCUITALE VRFB

www.dii.unipd.it

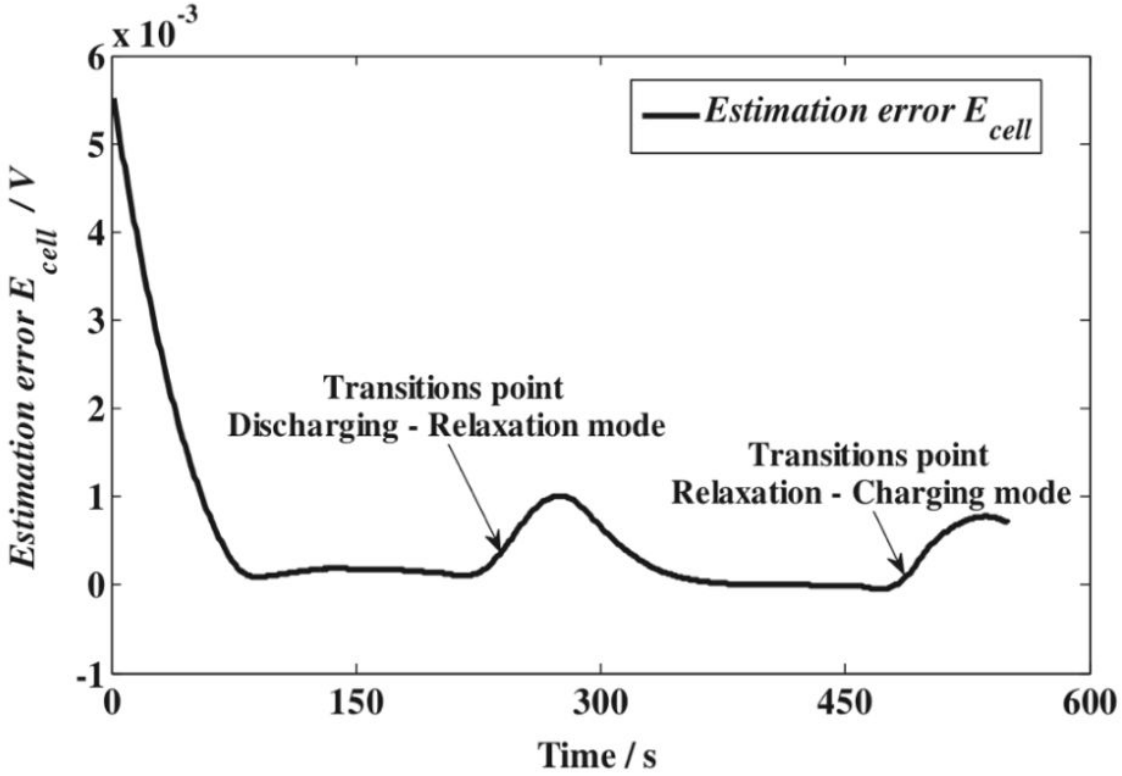


Questo modello consiste in un generatore di tensione Ecell(ORP) che rappresenta lo stato di carica e la temperatura della VRFB, una resistenza Ro che corrisponde all'effetto dell'eccitazione della corrente nella pila, e due paralleli resistore-condensatore (RC) in serie che rappresentano la dinamica dell'activation polarisation e concentration polarisation. Idealmente, per una precisione migliore e una migliore rappresentazione dei processi elettrochimici non lineari servirebbero altri paralleli RC.

MODELLO ELETTRICO CIRCUITALE VRFB

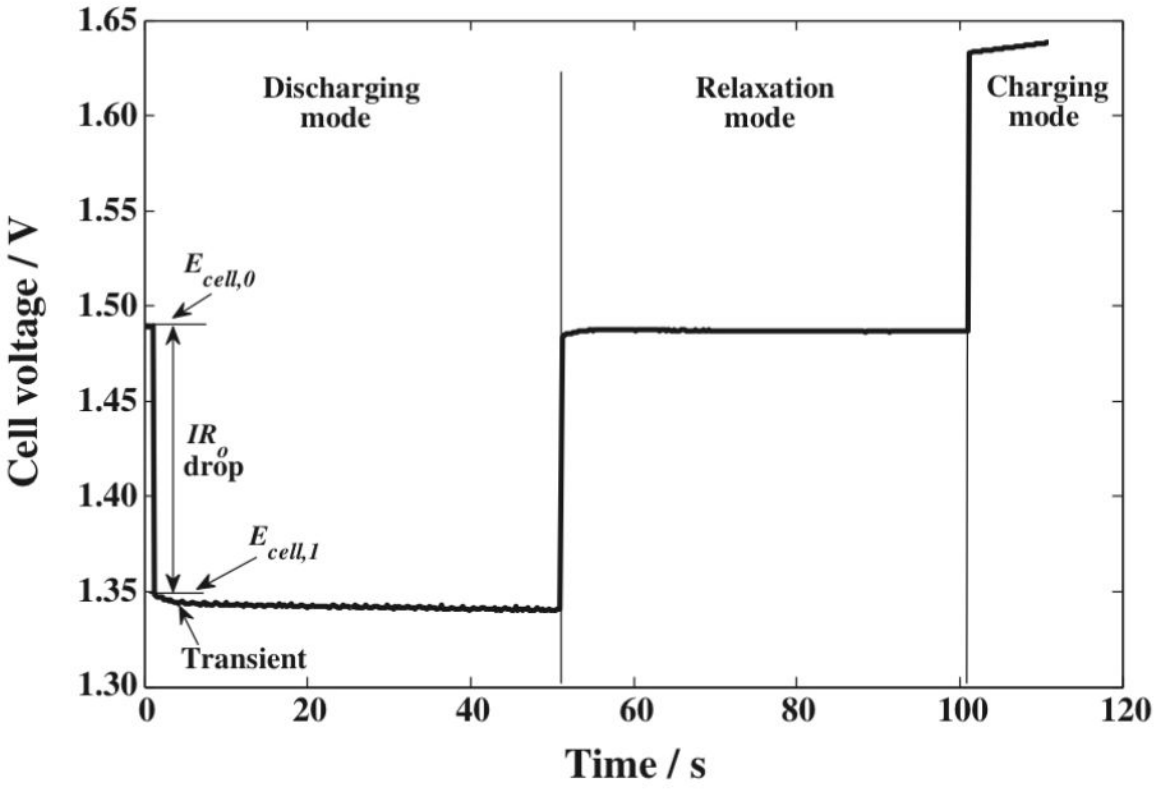


Open-circuit cell potential $E_{cell(ORP)}$ of a 25 cm^2 unit cell, laboratory unit V-RFB as a function of state-of-charge; comparison of estimated SOC with respect to SOC obtained through experiments for 250 cm^3 (half reservoir) of 1.6 mol dm^{-3} V(III)/V(IV) in 4 mol dm^{-3} H_2SO_4 at linear flow rate of 1.11 cm s^{-1}, constant temperature of 298 ± 2 K and constant current density of 100 mA cm^{-2}

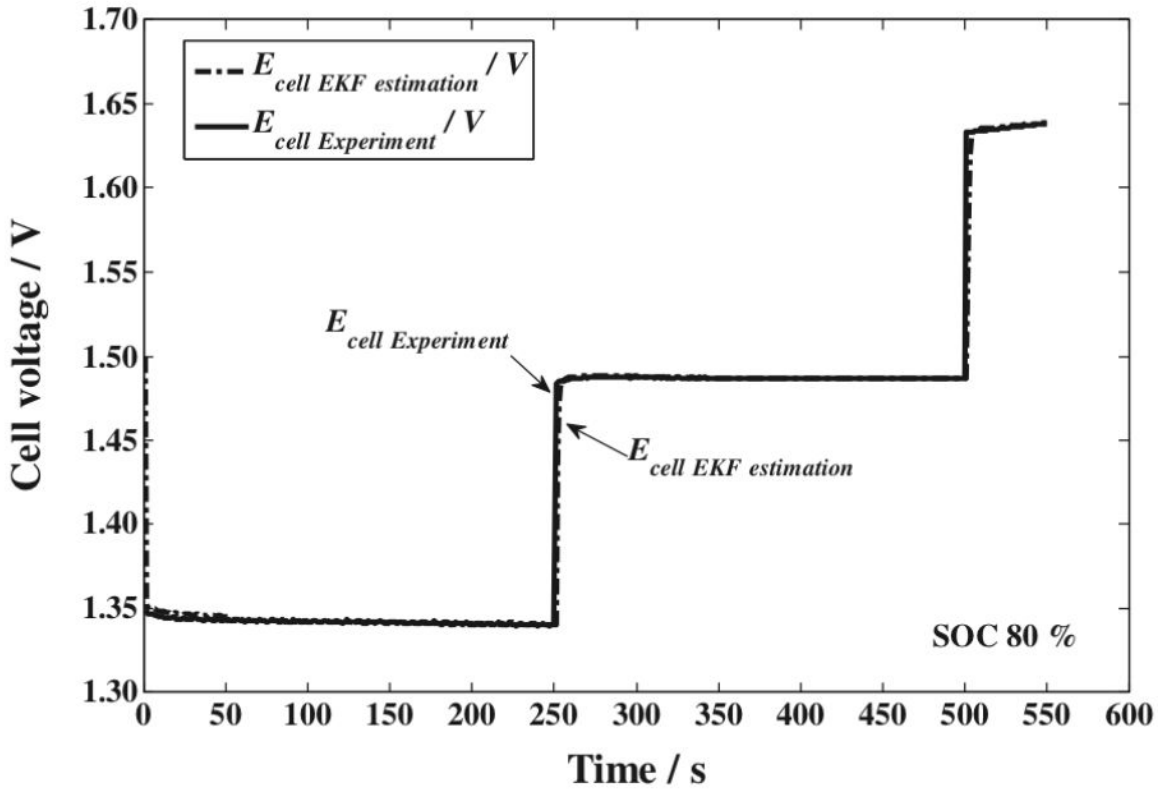


Estimated error of E_{cell} from the EKF-based estimated with respect to experimental result of pulse-relaxation test at 80% SOC. Operating parameters are the same

MODELLO ELETTRICO CIRCUITALE VRFB

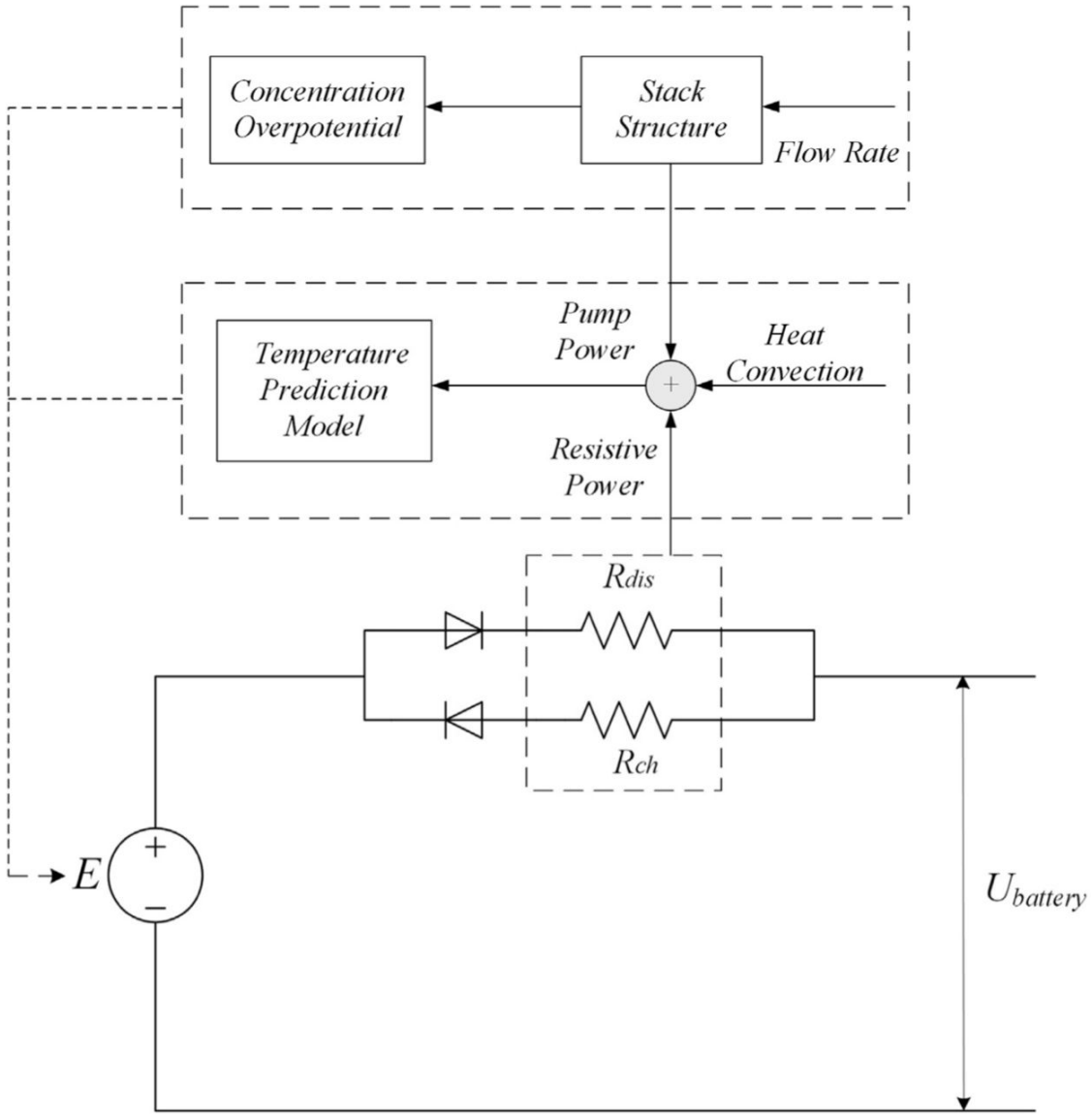


V-RFB cell voltage characteristic of a 25 cm^2 unit cell, laboratory unit V-RFB during pulse-relaxation test at SOC 80% of 250 cm^3 (half reservoir) of 1.6 mol dm^{-3} V(III)/V(IV) in 4 mol dm^{-3} H_2SO_4, with specific current density of 60 mA cm^{-2}, constant linear flow rate of 1.11 cm s^{-1} and controlled temperature of 298 ± 2 K, simulated through a refrigerated circulators bath (Grant LTD 6/20 – LTD6G).



Comparison of EKF-based estimated E_{cell} and experimental E_{cell} *vs.* time of a 25 cm^2 unit cell, laboratory unit V-RFB during pulse-relaxation test at 80% SOC. Operating parameters are the same

MODELLO ELETTRICO VRFB TERMO DIPENDENTE



Un modello più accurato considera anche gli effetti della temperatura sulla dinamica della batteria. Quello considerato consiste di quattro parti, un generatore di tensione OCV (open circuit voltage), resistenze interne di carica e scarica, un modello di predizione della temperatura e un unità di sovrapotenziale di concentrazione.

La tensione di circuito aperto rappresenta la forza elettromotrice della batteria nello stato ideale, che è legata alla concentrazione di ioni di Vanadio e alla temperatura.

Per reattori di batterie VRFB con una potenza nominale alta, la variazione di temperatura non è trascurabile ai fini dell'analisi del sistema, per via della grande quantità di calore accumulato durante il funzionamento di potenza.

www.dii.unipd.it

MODELLO ELETTRICO VRFB TERMO DIPENDENTE

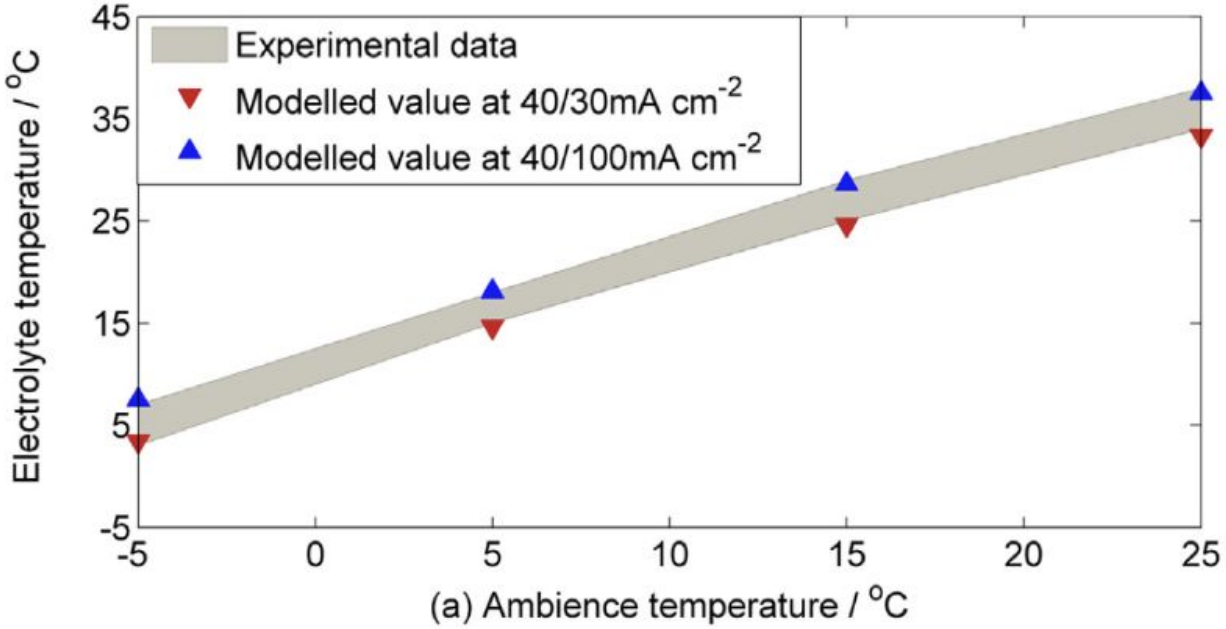
www.dii.unipd.it

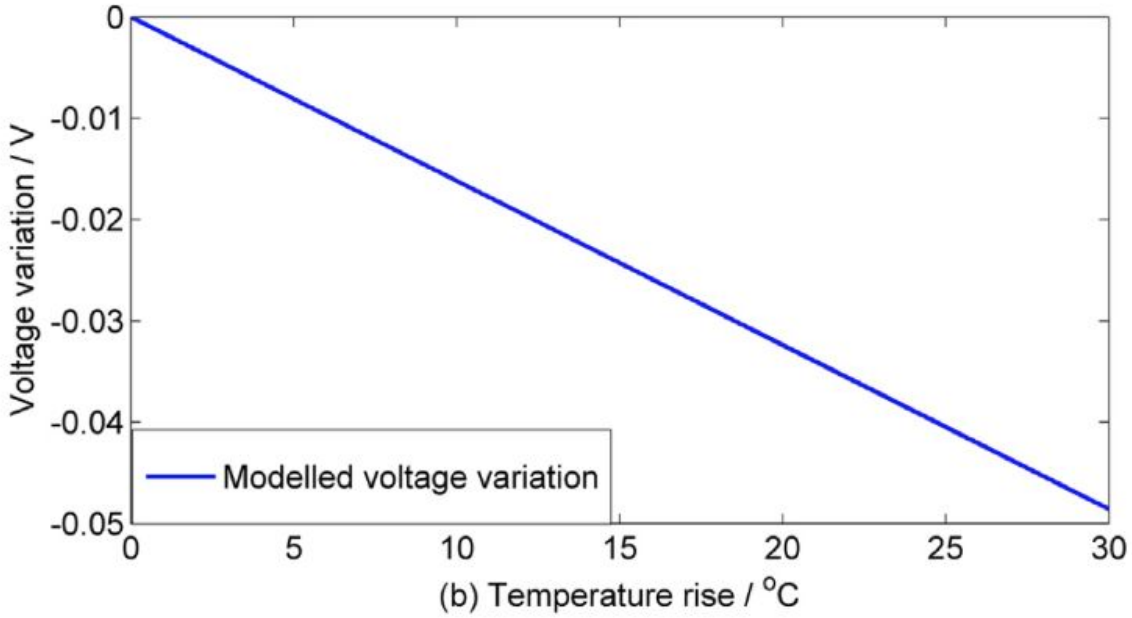
La portata è un parametro caratteristico delle batterie a flusso che considera il trasporto di massa attraverso il reattore. Le specie attive sono trasferite alla superficie degli elettrodi per diffusione, migrazione e convezione, che sono tutte limitate dalla portata. Il sovrapotenziale di concentrazione è dovuto alla differenza di concentrazione nello strato di diffusione tra la soluzione elettrolitica e la superficie degli elettrodi. Questo sovrapotenziale è particolarmente significativo alla fine del processo di carica/ scarica, dato che la concentrazione di ioni di Vanadio attivo, potrebbe portare a un cut-off prematuro del controllo della tensione a basse portate. Per questo nel modello è considerato un termine di concentrazione di sovrapotenziale come funzione della portata.

In una cella di una batteria a flusso, le resistenze interna durante il processo di carica e scarica Rc e Rd , rappresentano le perdite ohmiche negli elettrodi, nella membrana e nell'elettrolita, e possono essere misurate sperimentalmente. I materiali utilizzati hanno un impatto significativo sul valore delle resistenze interne.

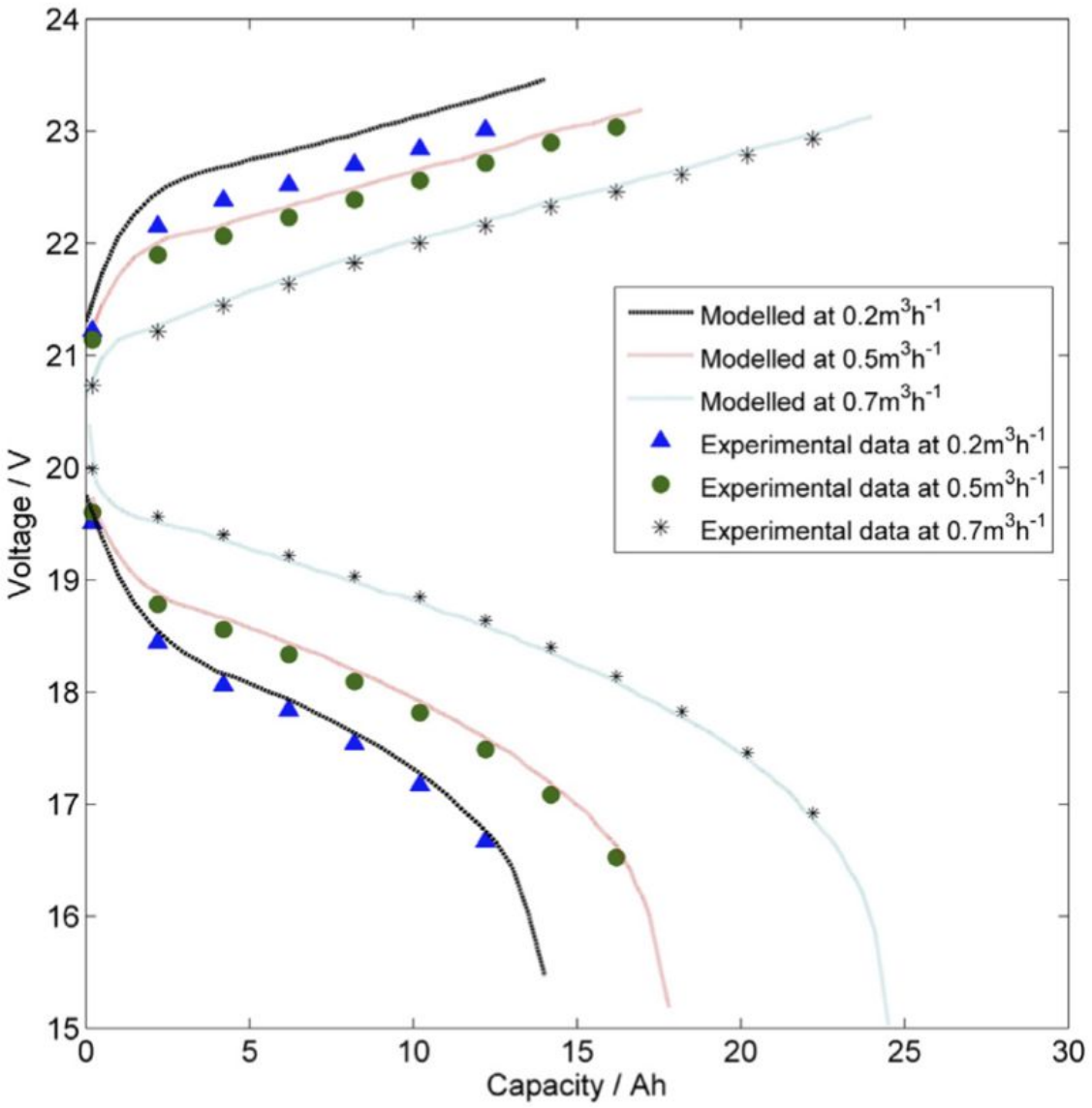
MODELLO ELETTRICO VRFB TERMO DIPENDENTE

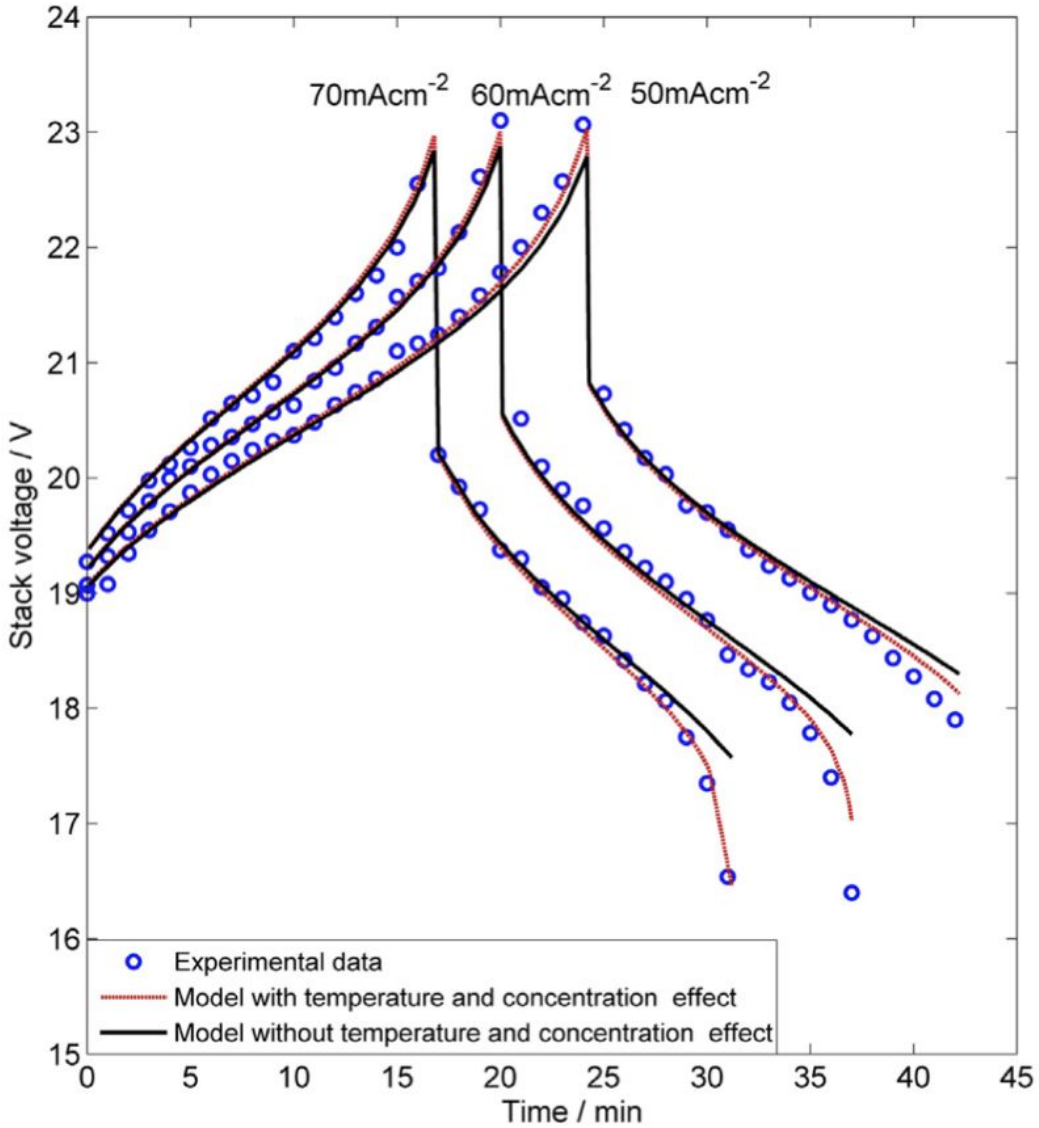
www.dii.unipd.it





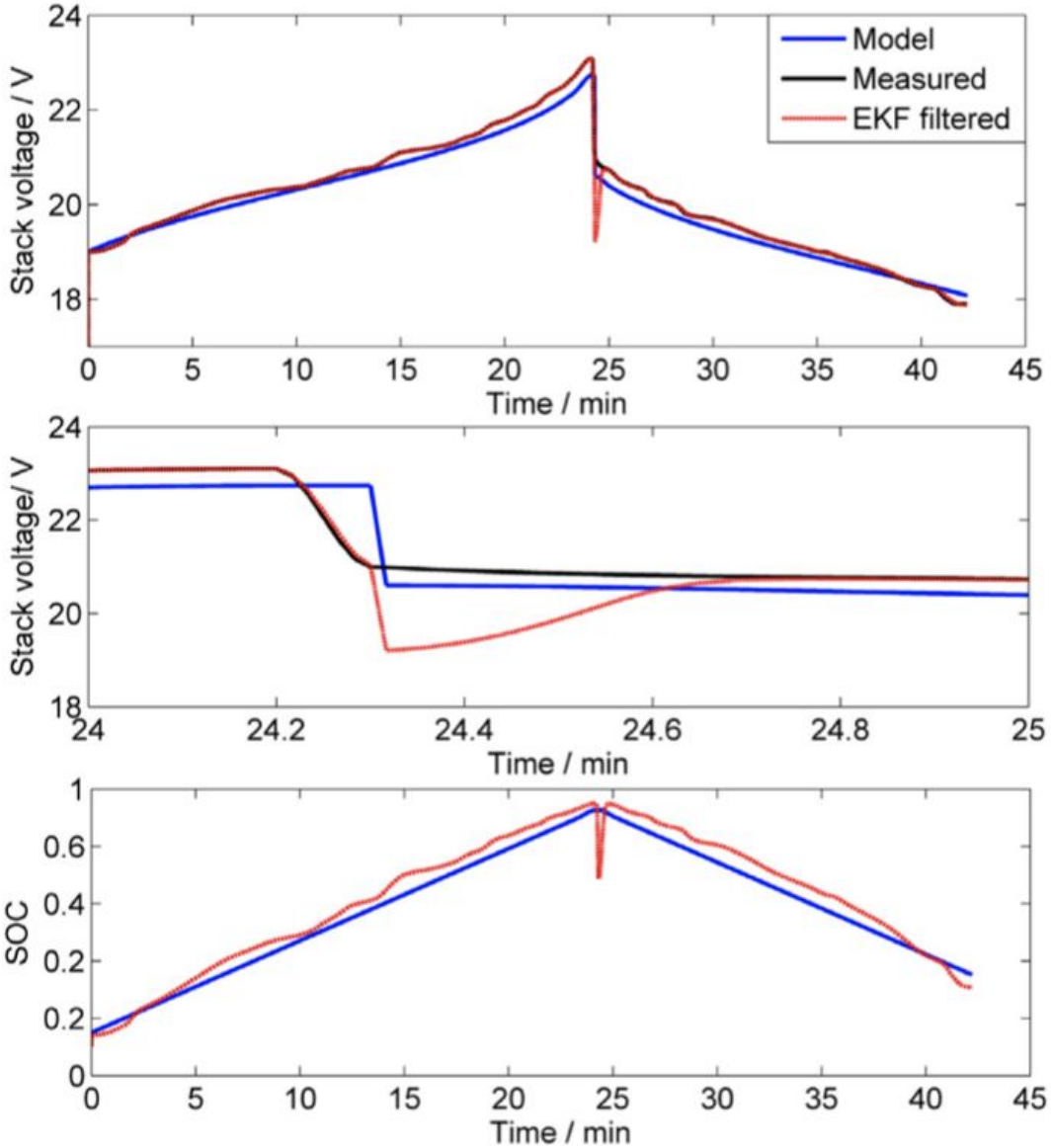
MODELLO ELETTRICO VRFB TERMO DIPENDENTE

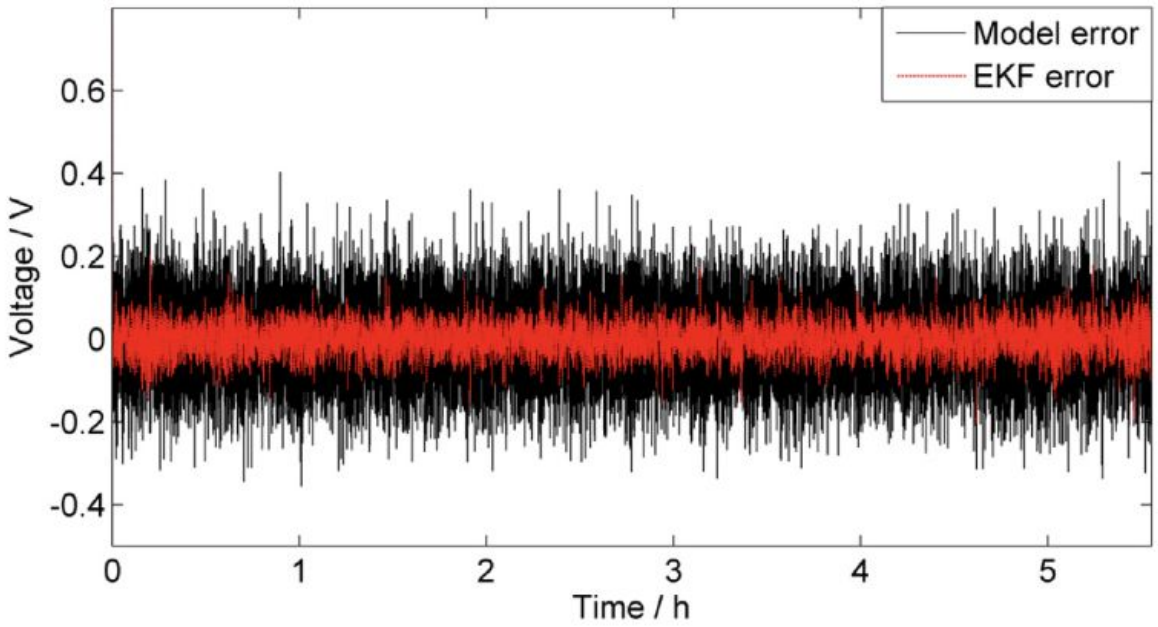




www.dii.unipd.it

MODELLO ELETTRICO VRFB TERMO DIPENDENTE





www.ail.unipa.it

CONCLUSIONI

www.dii.unipd.it

La stima dello SOC è un punto critico per la gestione della batteria, se viene stimato in modo approssimativo potrebbe risultare nel danneggiamento della batteria a causa del suo funzionamento fuori dalle condizioni operative previste (ad esempio SOC maggiore del SOC massimo previsto in fase di progettazione). Per raggiungere una buona stima sono stati valutati due modelli, quello elettrico, con l'intenzione di catturare i trend elettrochimici del funzionamento, e quello elettrico termo-dipendente, per ottenere una stima più accurata possibile. Questi modelli non lineari sono stati impiegati per implementare l'algoritmo di Filtro di Kalman esteso, testando questo metodo che si è rivelato in entrambi i casi robusto e affidabile, in grado di filtrare significativamente rumori di misura e processo, e permette inoltre la stima di altri parametri come la temperatura dell'elettrolita se inseriti nella rappresentazione in spazio di stato.