

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria dell'Energia

Relazione per la prova finale
***«Long Duration Energy Storage: batterie a flusso
redox e accumulo termico, applicazioni e confronti»***

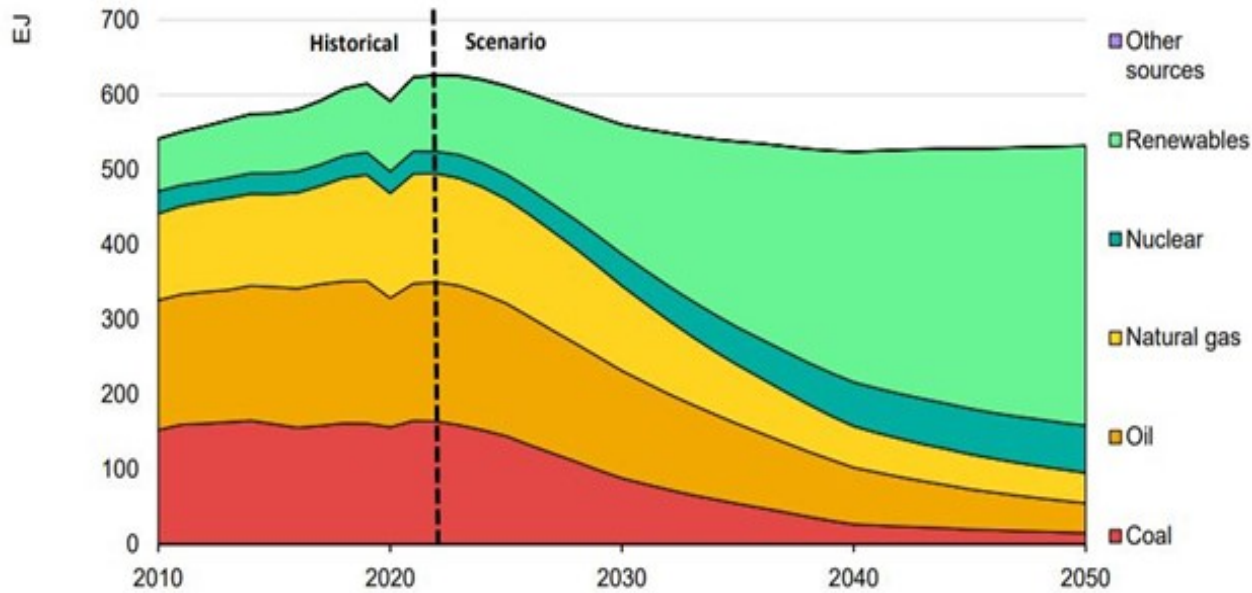
Tutor universitario: Prof. Massimo Guarnieri

Laureando: Alberto Magagna

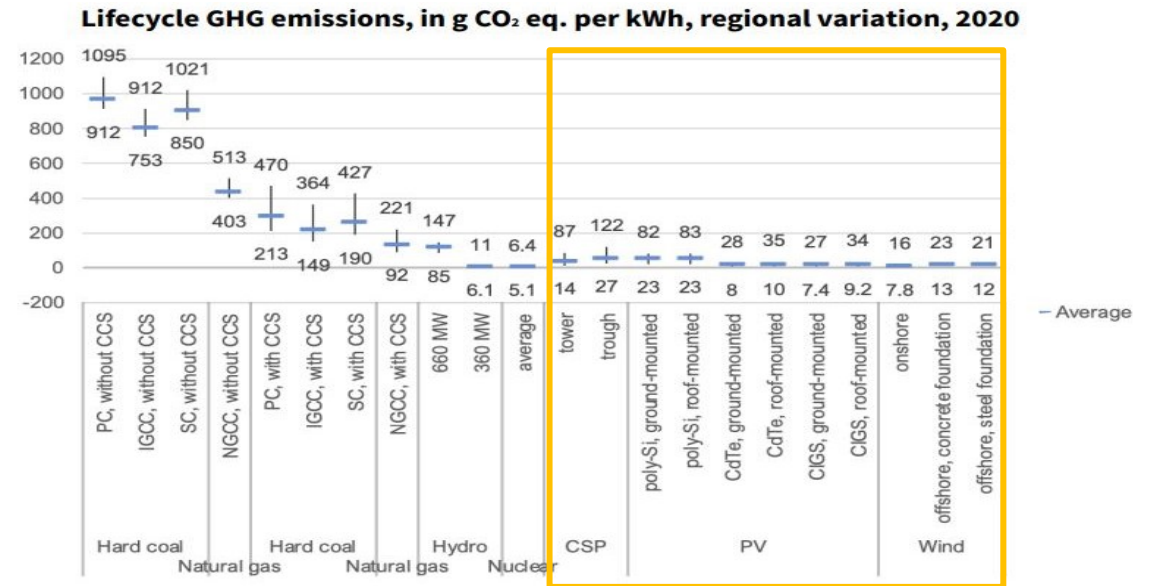
Padova, 26/09/2023

Necessità di diminuire le emissioni di CO₂ dal settore della generazione

Fornitura globale di energia primaria totale nello scenario Net Zero Emissions



Intervalli delle emissioni di gas a effetto serra nel ciclo di vita di alcune tecnologie



Incrementare l'uso di rinnovabili con fonti energetiche gratuite ed inesauribili

Problemi:

- Diminuzione fonti fossili
- Diminuzione domanda energetica

Soluzioni:

- Elettrificazione
- Efficientamento
- Fonti a basse emissioni CO₂

Problema:

- Solare ed eolico sono **INESAURIBILI**, ma **VARIABILI**

Soluzioni:

- Smart Grids
- Sistemi di accumulo

Accumulo tradizionale – Ioni di litio (Li-ions)

Durata scarica a potenza nominale: 4 ore
 Utilizzato in molti settori (mobilità, telefonia)
 Ottimo per accumulo domestico giornaliero
 Non adatto all'accumulo stagionale
 Potenza ed energia accoppiate
 Problemi approvvigionamento litio

Long Duration Energy Storage (LDES)

Durata scarica a potenza nominale: >4 ore
 Adatto all'accumulo stagionale
 Potenza ed energia disaccoppiate
 Molte tecnologie non vincolate geograficamente
 Molte tecnologie utilizzano materiali abbondanti in natura

Categorie LDES:

Meccaniche

Chimiche

Elettrochimiche

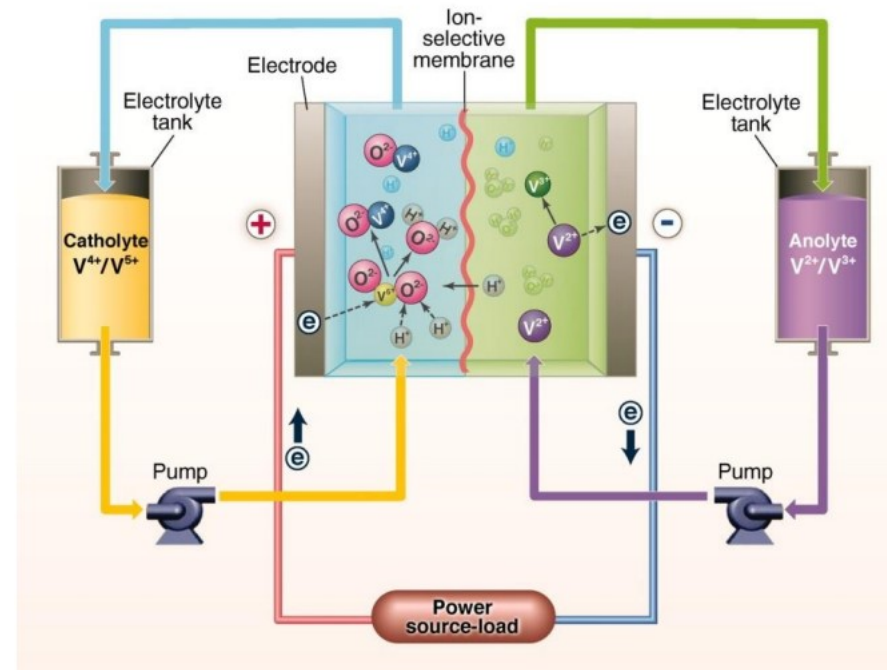
Termiche

Pumped Hydro Storage (PHS)
 Compressed Air Energy Storage (CAES)
 Gravity-based Energy Storage

Power-to-hydrogen-to-power
 Power-to-syngas-to-power

Elementi fondamentali batteria a flusso

- Due **Serbatoi** per gli elettroliti
- **Sistema di circolazione**
- **Stack** dove avviene la reazione di ossidoriduzione, composto da più celle collegate elettricamente in serie e alimentate idraulicamente in parallelo
- Due **elettrodi porosi** a base di carbonio
- **Membrana**, che si interpone tra gli elettrodi e tiene separati gli elettroliti positivi e negativi



Tipi di batterie a flusso più comuni:

Ibride

- Ferro – Titanio
- Ferro – Cromo
- Polisolfuro – Bromo
- All-Vanadium
- Zinco – Cerio
- Zinco – Bromo

Elettrolita: Solfato di Vanadile
Elettrolita di supporto: Acido Solforico

Reazione chimica:

Elettrodo negativo: $V^{2+} \leftrightarrow V^{3+} + e^{-}$
Elettrodo positivo: $VO_2^{+} + 2H^{+} + e^{-} \leftrightarrow VO^{2+} + H_2O$

Tensione cella dipende dalla densità di corrente j_c secondo la seguente:

$$V_c = OCV - \eta_a - \eta_c - \eta_o = OCV - ASR * j_c$$

OCV che ASR variano con lo stato di carica della batteria (SOC = State Of Charge)

Test su singola cella, su piccola scala, per determinare materiali attivi della cella la cui combinazione minimizza l'ASR.

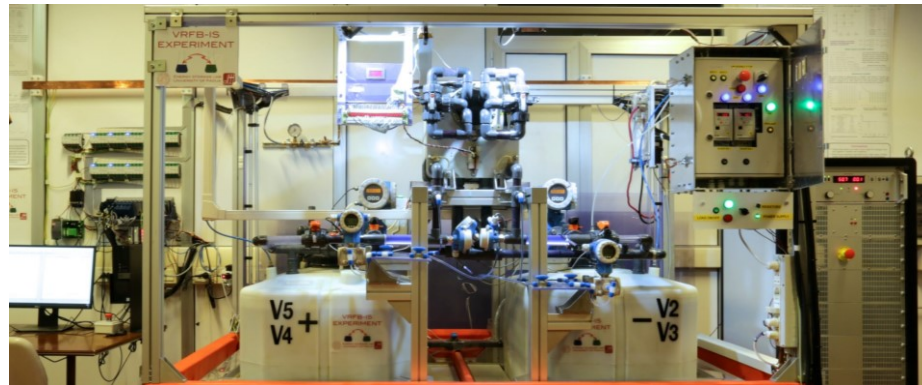
L'area attiva della cella si calcola con la seguente:

$$A_c = \frac{P}{j_c E_c N_c}$$

È ora tracciabile la curva di polarizzazione $V_c - j_c$.

Al collegamento del carico si verifica **SOVRACORRENTE** causata da GRADIENTI DI CONCENTRAZIONE e può durare da 45s fino a 180s, ma varia con la portata Q e lo SOC.

Due modalità di funzionamento:	FAST	5-20s dopo avvio corrente	regolazione frequenza
	STEADY STATE	45-180s dopo avvio a gradienti stabili	peak leveling



Caratteristiche essenziali IS-VRFB

Industrial-Scale Vanadium Redox Flow Battery

$N_c = 40$ celle

$A_c = 30\text{cm} \times 20\text{cm}$

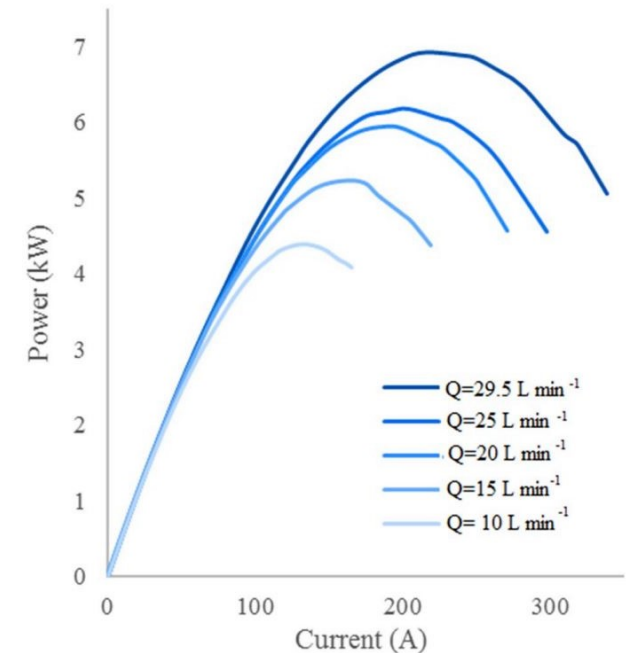
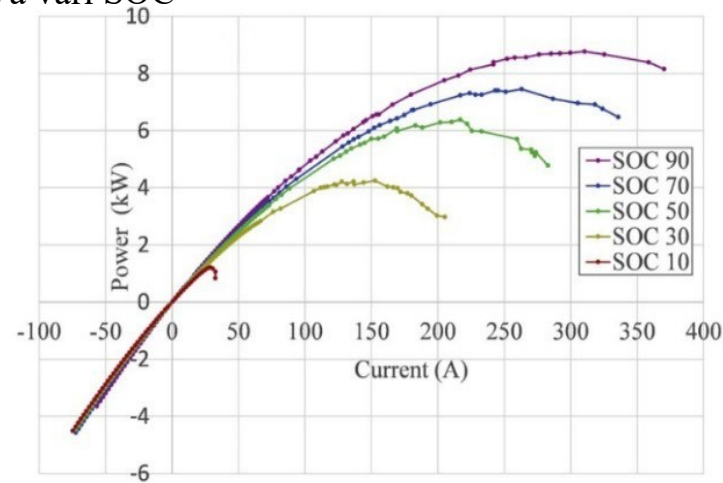
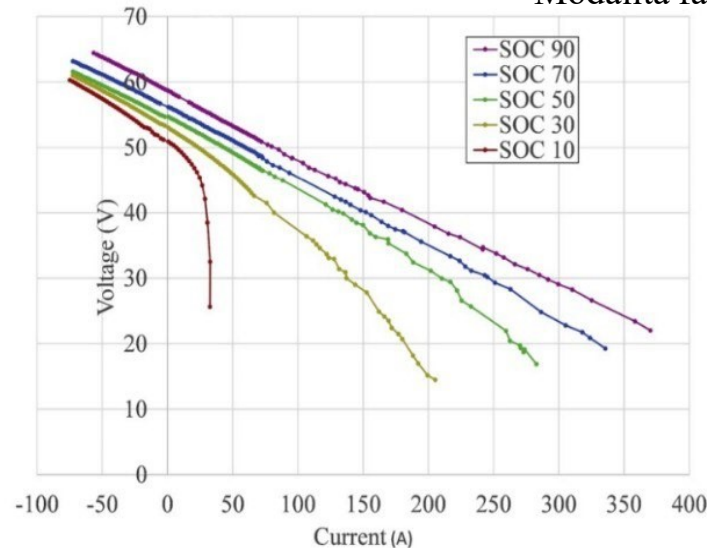
Membrana: Nafion 212

Elettrodi porosi grafite di 6,5mm

Serbatoi di 550L ciascuno

Piastre bipolari piatte in grafite sinterizzata

Modalità fast a vari SOC



www.dii.unipd.it

SOC= 70%

Picco di potenza STEADY STATE

a $Q=29,5$ L/min, 6,9kW

a $Q=10$ L/min, 4,38kW

A $Q=29,5$ L/min
corrente limite 10%
Corrente massima 90%
Massima potenza

FAST
35A (58 mA/cm²)
370A (617mA/cm²)
8,9kW a 300A

STEADY STATE
20A (33 mA/cm²)
350A (583 mA/cm²)
8kW a 255A

Alte potenze, alte correnti, scarso effetto gradienti concentrazione su performance cella, regolazione della potenza al variare dello SOC

Riscaldamento e raffreddamento
(esclusa generazione)

50% consumi mondiali energia
45% emissioni mondiali CO₂

Edifici responsabili 30% domanda mondiale di calore (73 EJ)
di cui 50% proveniente da fonti fossili

Industria responsabile 40% domanda mondiale di calore (104 EJ)
di cui 70% proveniente da fonti fossili

Soluzioni:

Elektrificazione

Efficientamento energetico

Combustibili poco inquinanti

Pompe di calore

Cappotto termico edifici

Abbandono caldaie a gasolio

Thermal Energy Storage (TES)

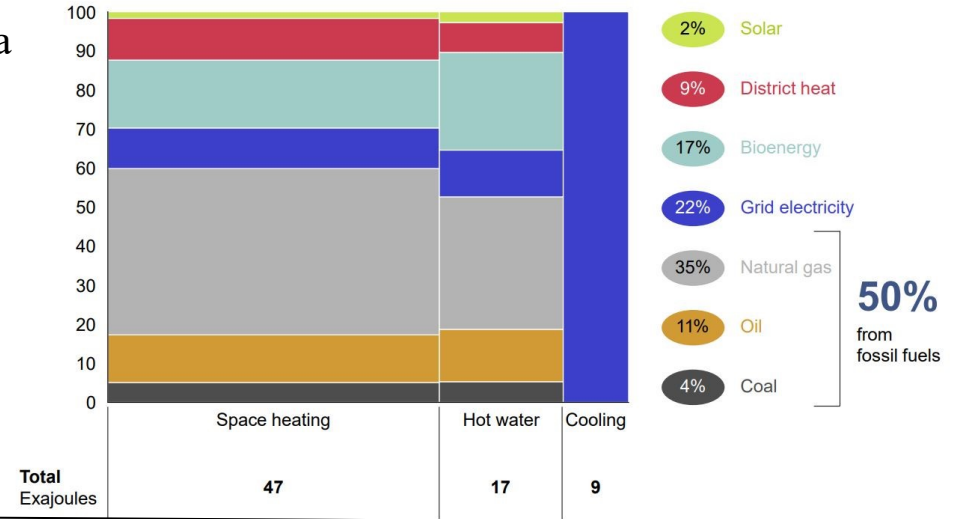
Teleriscaldamento centralizzato

Generazione elettricità

Produzione acqua calda

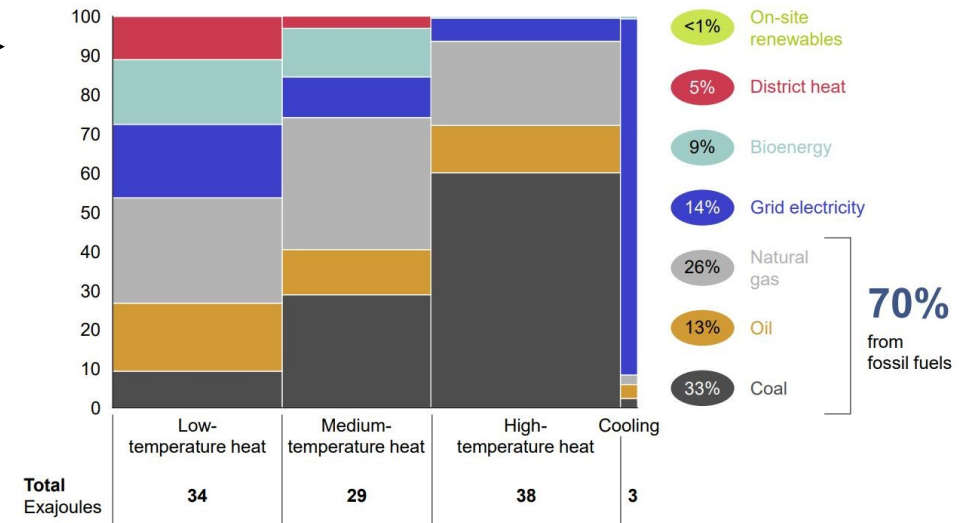
Global buildings' final energy consumption by use case (all heat-related)
2019, percent

Share of total
Percent



Global industrial final energy consumption by heat temperature
2019, percent

Share of total
Percent



ACCUMULO CALORE SENSIBILE

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Materiale liquido - sistemi attivi, creano gradienti di temperatura

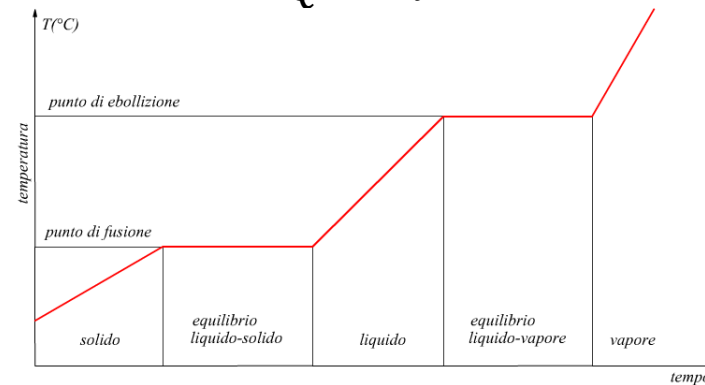
Esempi: Acqua
Olio
Sale fuso

Materiale solido - sistemi passivi, no pressione di vapore, necessitano liquido termovettore

Esempi: Rocce
Calcestruzzo
Sabbia
Mattoni

ACCUMULO CALORE LATENTE

$$Q = m \cdot L$$



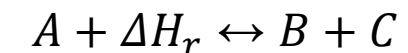
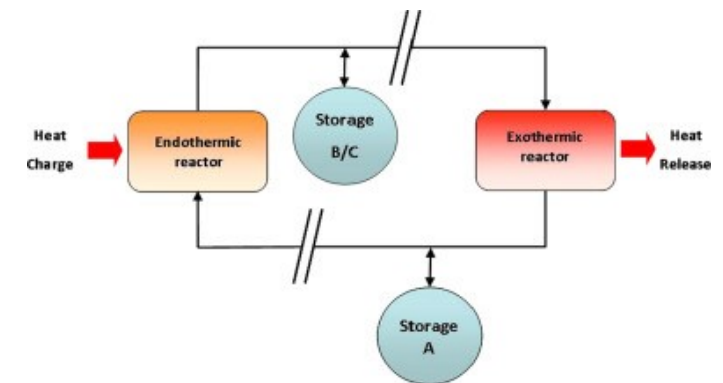
Materiali organici – fusione senza separazione di fase, no corrosività, basso costo.

Materiali inorganici – ottima densità calore latente, fusione incongruente

Materiali eutettici – prodotti da sintesi dei precedenti, temperature fusione costante

ACCUMULO TERMOCHIMICO

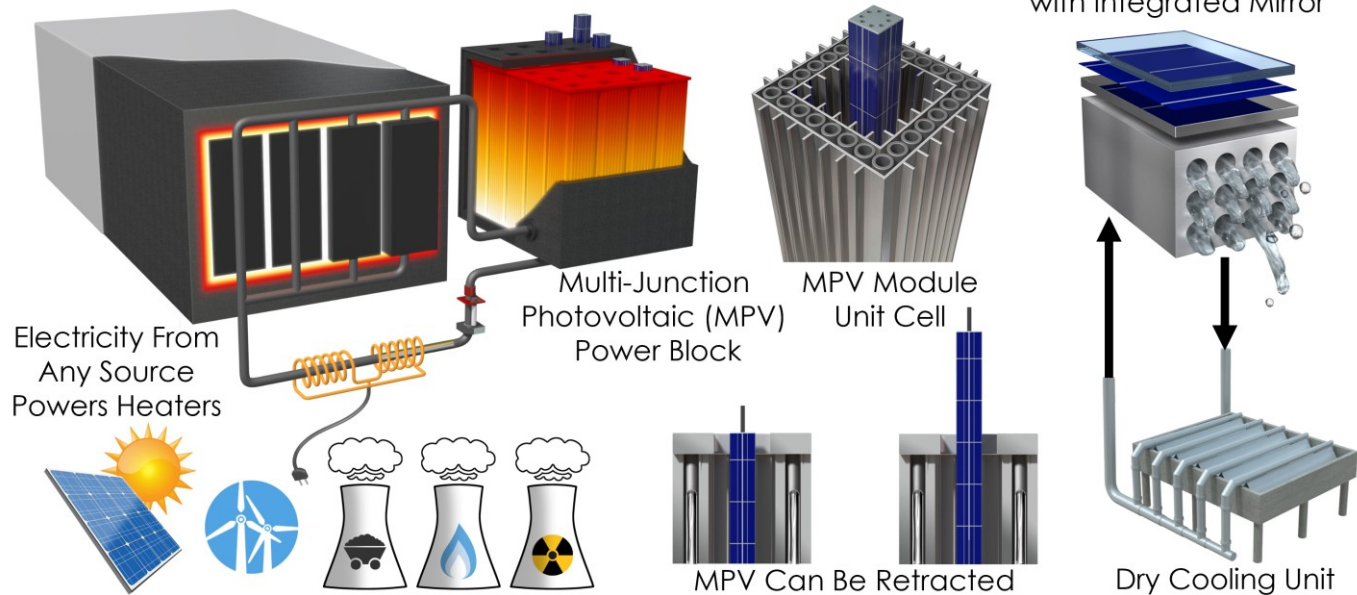
$$Q = n_A \cdot \Delta H_r$$



Esempi: Decomposizione carbonati
Produzione idrogeno con idruri metallici
Sintesi ammoniacca
Riformulazione metano

Thermal Energy Grid Storage with Multi-junction Photovoltaics (TEGS-MPV) del Massachusetts Institute of Technology

Electricity → Heat → Electricity



Perché utilizzare il fotovoltaico e non una turbina?

1. Turbine efficienti con input calore esterno non esistono in commercio, bisognerebbe svilupparle.
2. Sistema MPV ha costo inferiore rispetto a una turbina.
3. MPV consente attivazione e disattivazione moduli in risposta alla domanda energetica

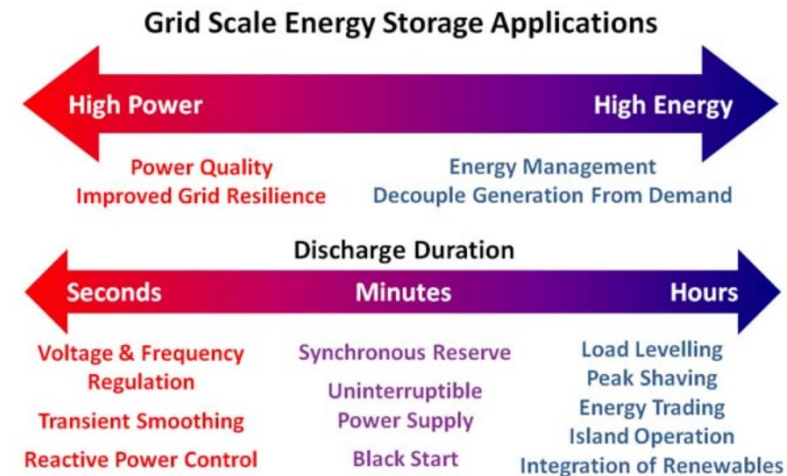
Fase di progetto
Testato in laboratorio: pompaggio metalli fusi
materiali fusi
celle MPV

Prototipo
Conoscere potenzialità
tecnologia

Punto di forza è il costo:
< 10\$/kWh
Competitivo come i TES sensibili
tradizionali, ma con risposta rapida.

Principali funzioni di rete

- Accumulo stagionale
- Regolazione frequenza
- Generazione di emergenza di backup
- Uninterruptible Power Supply
- Peak shaving
- Load leveling



	Batterie a flusso al vanadio	TES calore sensibile	Ioni di litio
Massima potenza impianto	200MW	~200MW	150MW
Potenza specifica	50-150W/kg	10-30W/kg	500-2000W/kg
Energia specifica	10-50Wh/kg	250-275Wh/kg	80-150Wh/kg
Tempo di risposta	<5ms	minuti	<5ms
Autoscarica	0,15%	0,05-1%	0,1-0,3%
Durata	Fino a 10h	Fino a 200h	4h
Vita	15'000-20'000 cicli / 20 anni	20 anni	4500 scariche complete / 5-15 anni

Funzioni di rete eseguibili dalle tre tecnologie

Batterie a flusso al vanadio

Accumulo stagionale
Regolazione di tensione e frequenza
Load leveling
Peak shaving

TES a calore sensibile

Accumulo stagionale
Load leveling
Fornitura energia su larga scala

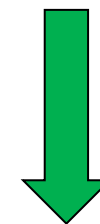
Batteria ioni di litio

Qualità della rete
Generazione di emergenza
Peak shaving
Load leveling

Limiti batterie agli ioni di litio

Impossibilità accumulo stagionale a causa LCOE elevato
Rapida degradazione capacità con cicli di scarica
Thermal runaway
Difficoltà approvvigionamento e smaltimento litio

Soluzione più semplice e spesso
migliore per gran parte delle
funzioni di rete



Prospettive per il futuro

LDES

Energia e potenza disaccoppiate
Tempi scarica lunghi
Margini miglioramento
Può garantire operazioni breve durata

Li-ions

Ottima per servizi giornalieri
Durata di scarica limitata (4h)
Tecnologia più matura
Non garantisce operazioni lunga durata

Investire su LDES come è stato fatto
per le batterie al litio, integrandole a
quest'ultime. Più alternative per il
processo di decarbonizzazione.