



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA

Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Ingegneria Industriale



*Il contributo offerto dalle celle di tipo  
Na-Beta per massive installazioni di accumulo elettrochimico sulla rete  
elettrica di trasmissione*

Mauro Andriollo, Roberto Benato, Sebastian Dambone Sessa

Dipartimento di Ingegneria Industriale (DII)

Università di Padova

**Padova, mercoledì 30 aprile 2014**



**1800**

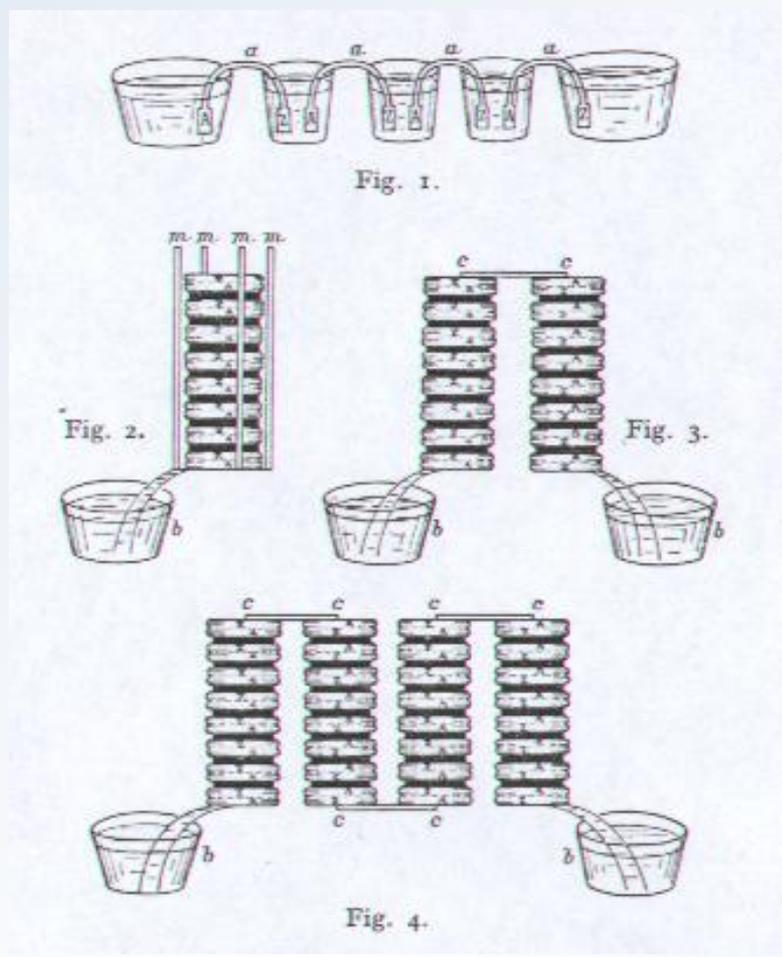
**Alessandro Volta**

**Memoria (in francese) a Sir. Joseph Banks della Royal Society  
intitolata “On the electricity excited by the mere contact of conducting  
substances of different kinds”**

## Organo elettrico naturale



# Organo elettrico artificiale





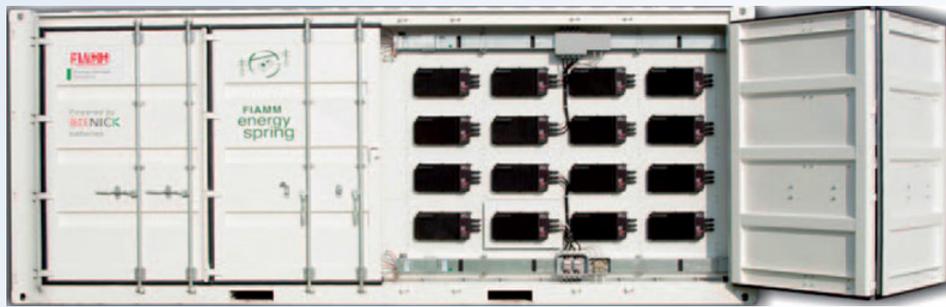
**La dedizione di Volta per l'elettrotecnica era tale che**

**Amperometro di precisione  $\equiv$  LINGUA**

**PILA ....QUIDEM TOTA NOSTRA EST**



OGGI....l'organo elettrico artificiale di Alessandro Volta .....installazioni di accumulo  
stazionario



Altro primato italico?



## PECULIARITÀ DELLE CELLE Na-BETA

*La parte anodica è costituita da Sodio (Na)*

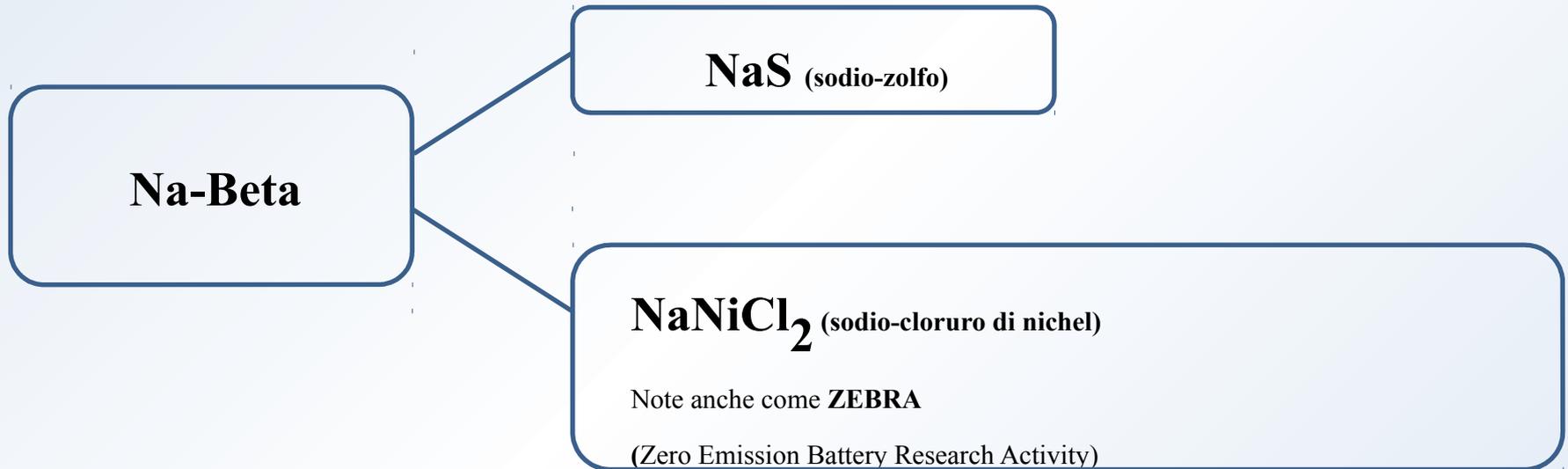
*Viene utilizzato un elettrolita sotto forma ceramica, la beta-allumina ( $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) la cui conducibilità ionica (agli ioni sodio) aumenta con la temperatura.*

*Come ordine di grandezza, a 350°C essa vale circa  $0,4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .*

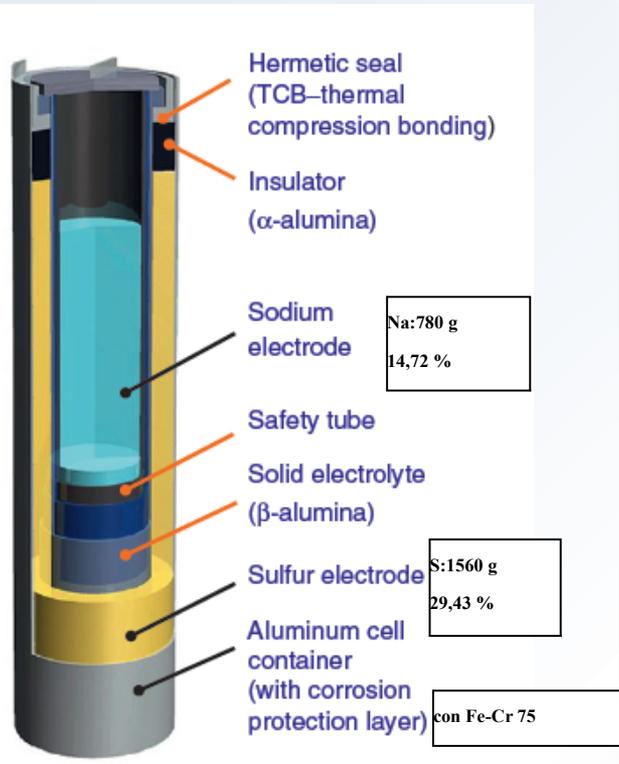
*Ottenere un'elevata conducibilità ionica implica la necessità di tenere la cella ad alta temperatura (tra 280°C e 350°C).*



## TIPOLOGIE DI CELLE Na-BETA



## TECNOLOGIA NaS: STRUTTURA DI UNA CELLA



- ✓ *la cella è di forma cilindrica;*
- ✓ *l'elettrodo negativo (o anodo) è costituito da sodio allo stato Fuso;*
- ✓ *La  $\beta$ -allumina ceramica assume la forma a "bicchiere";*
- ✓ *l'elettrodo positivo (o catodo) è costituito da zolfo sotto forma di feltro di grafite.*

*La cella è a chiusura ermetica così da isolare gli elettrodi dall'atmosfera esterna. L'involucro della cella è in alluminio rivestito internamente da una lega Fe-Cr 75*



## TECNOLOGIA NaS: REAZIONI CHIMICHE

### REAZIONE ANODICA

durante la fase di scarica il sodio metallico del comparto anodico si ossida liberando elettroni



### REAZIONE CATODICA

all'elettrodo positivo (catodo) lo zolfo invece si riduce



### REAZIONE COMPLESSIVA

gli ioni sodio formati migrano attraverso l'elettrolita verso il comparto catodico ed in tal modo avviene la reazione reversibile di formazione di polisolfuro





## TECNOLOGIA NaS: CARATTERISTICHE ELETTRICHE DELLA CELLA

OCV [V] a piena carica e media di scarica	2,08
Tensione di fine scarica dichiarata dal costruttore [V]	1,82
Capacità [Ah]	632 ad esempio 79 A per 8 h
Tipico regime di scarica	C/8
Rendimento [%]	89
Diametro [mm]	91
Lunghezza [mm]	515
Peso [kg]	5,3
Volume [m <sup>3</sup> ]	0,0033
Cicli di congelamento/scongelo (freeze-thaw)	Superiori a 20
Energia specifica volumetrica [kWh/m <sup>3</sup> ] o [Wh/l]	392
Energia specifica ponderale [Wh/kg]	248

✓ *Energia specifica ponderale e volumetrica estremamente alte;*

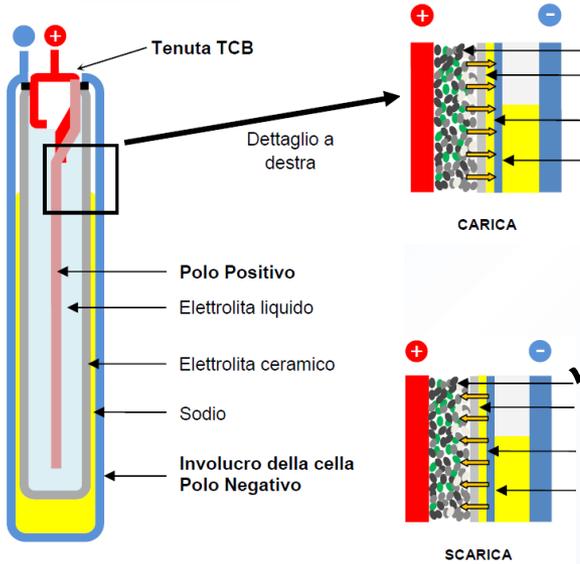
✓ *Assenza di autoscarica (no carica di mantenimento);*

✓ *Assenza di effetto memoria (no reconditioning);*

## TECNOLOGIA $\text{NaNiCl}_2$ : STRUTTURA DI UNA CELLA



- ✓ *la cella è di forma parallelepipeda;*
- ✓ *l'elettrodo positivo (o anodo) è costituito da granuli di sale e di polvere di nichel e ferro (con tracce additive di alluminio);*
- ✓ *la  $\beta$ -allumina ceramica assume preferibilmente la forma a quadrifoglio o quadrilobato (o tetralobato), perché aumenta, rispetto a quella circolare, la superficie di contatto;*



✓ *l'elettrodo negativo (o anodo) è rappresentato dall'involucro della cella, ed è formato da un contenitore saldato in modo continuo e ottenuto da un nastro d'acciaio rivestito di nichel.*

✓ **PRESENZA SECONDO ELETTROLITA LIQUIDO O CATOLITA (tetracloroalluminato di sodio  $\text{NaAlCl}_4$ )**



## TECNOLOGIA $\text{NaNiCl}_2$ : REAZIONI CHIMICHE

### REAZIONE ANODICA

durante la fase di scarica il sodio metallico del comparto anodico si ossida liberando elettroni



### REAZIONE CATODICA

all'elettrodo positivo (catodo) il cloruro di nickel invece si riduce



### REAZIONE COMPLESSIVA

gli ioni sodio formati migrano attraverso l'elettrolita verso il comparto catodico ed in tal modo avviene la reazione reversibile di formazione di policloruro





## TECNOLOGIA $\text{NaNiCl}_2$ : CARATTERISTICHE ELETTRICHE DELLA CELLA

OCV [V] a piena carica / media di scarica	2,59 / 2,50
Tensione di fine scarica dichiarata dal costruttore [V]	da 1,90 a 2,25 V <sub>pc</sub> in accordo con il regime di scarica
Capacità [Ah]	38
Tipico regime di scarica	da 3 a 5 ore (correnti da C/3 a C/5 A)
Rendimento [%]	90
Sezione quadrata lato [mm]	36
Lunghezza [mm]	236
Peso [kg]	0,680
Volume [m <sup>3</sup> ]	3x10 <sup>-4</sup>
Cicli di raffreddamento/riscaldamento (freeze-thaw)	Nessun limite
Energia specifica volumetrica [kWh/m <sup>3</sup> ] o [Wh/l]	280
Energia specifica ponderale [Wh/kg]	140

✓ *OCV più alta della cella NaS;*

✓ *Energia specifica ponderale e volumetrica alte;*

✓ *Assenza di autoscarica (no carica di mantenimento);*

✓ *Assenza di effetto memoria (no reconditioning);*

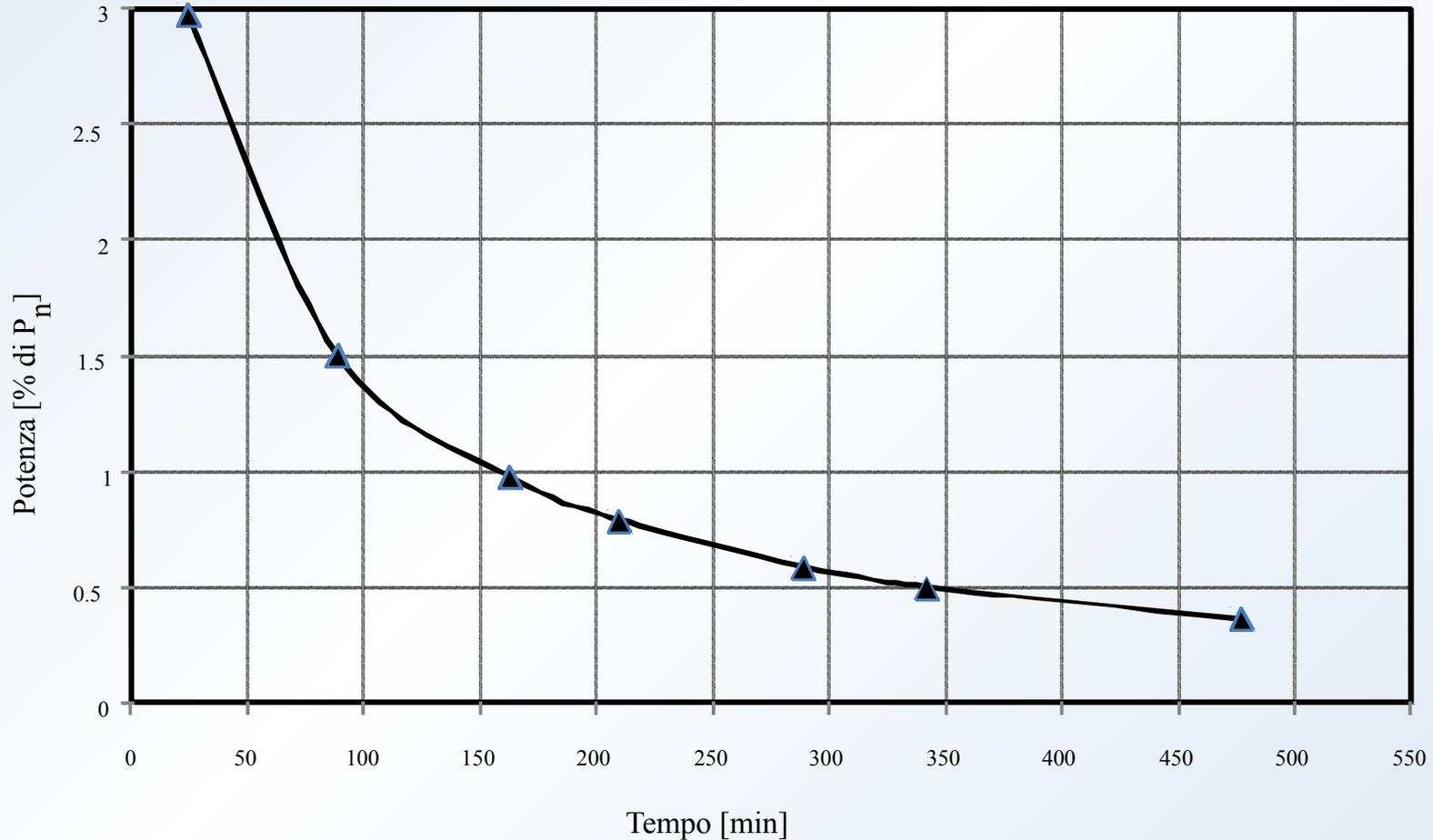
✓ *PRESENZA CATOLITA tetracloroalluminato di sodio*



## PULSE FACTOR $\text{NaNiCl}_2$

Il pulse factor espresso in p.u. rappresenta il rapporto tra la potenza che può essere ricavata dalla batteria in scarica e la potenza nominale.

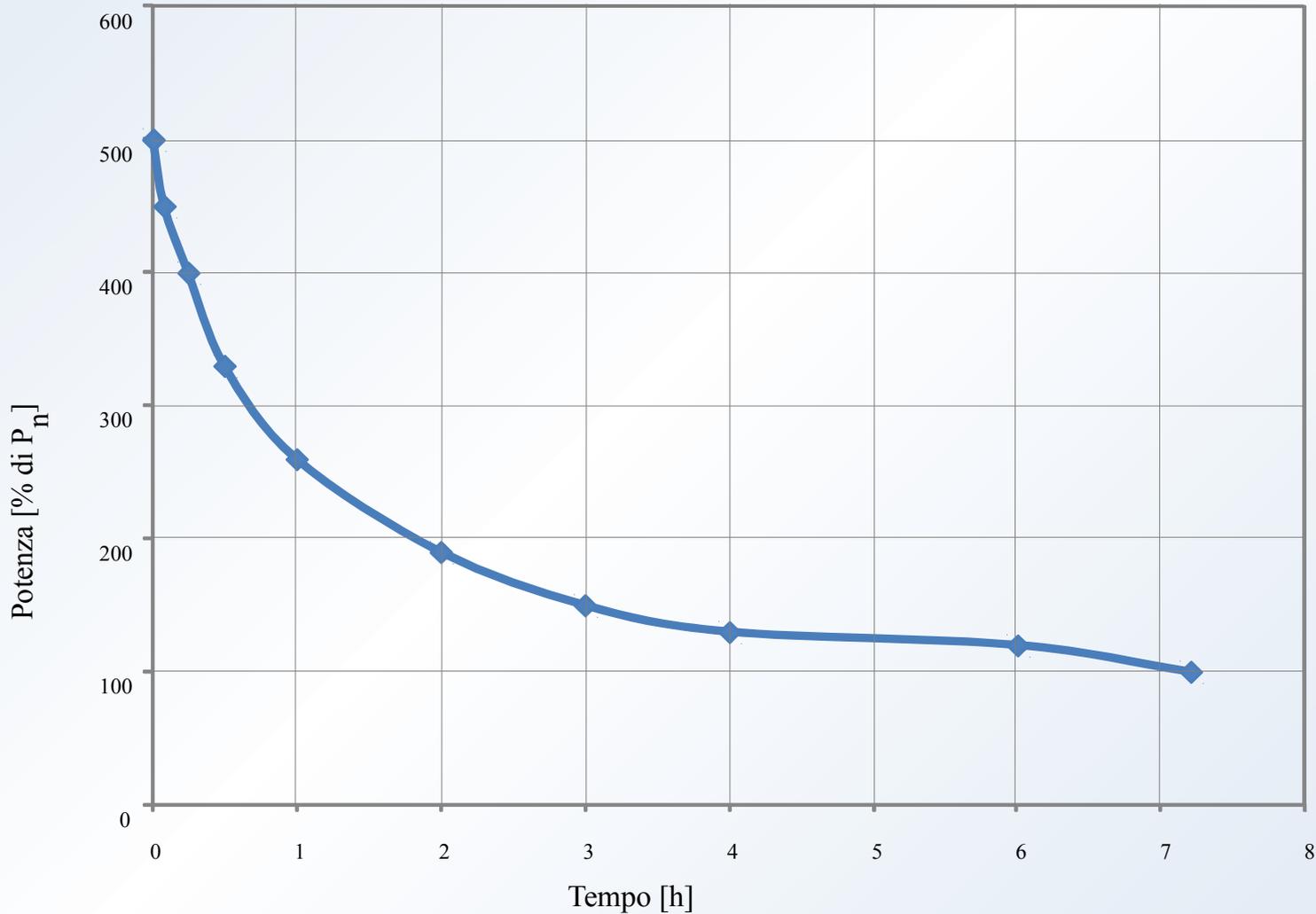
*tempo convenzionale di scarica: 3 h*





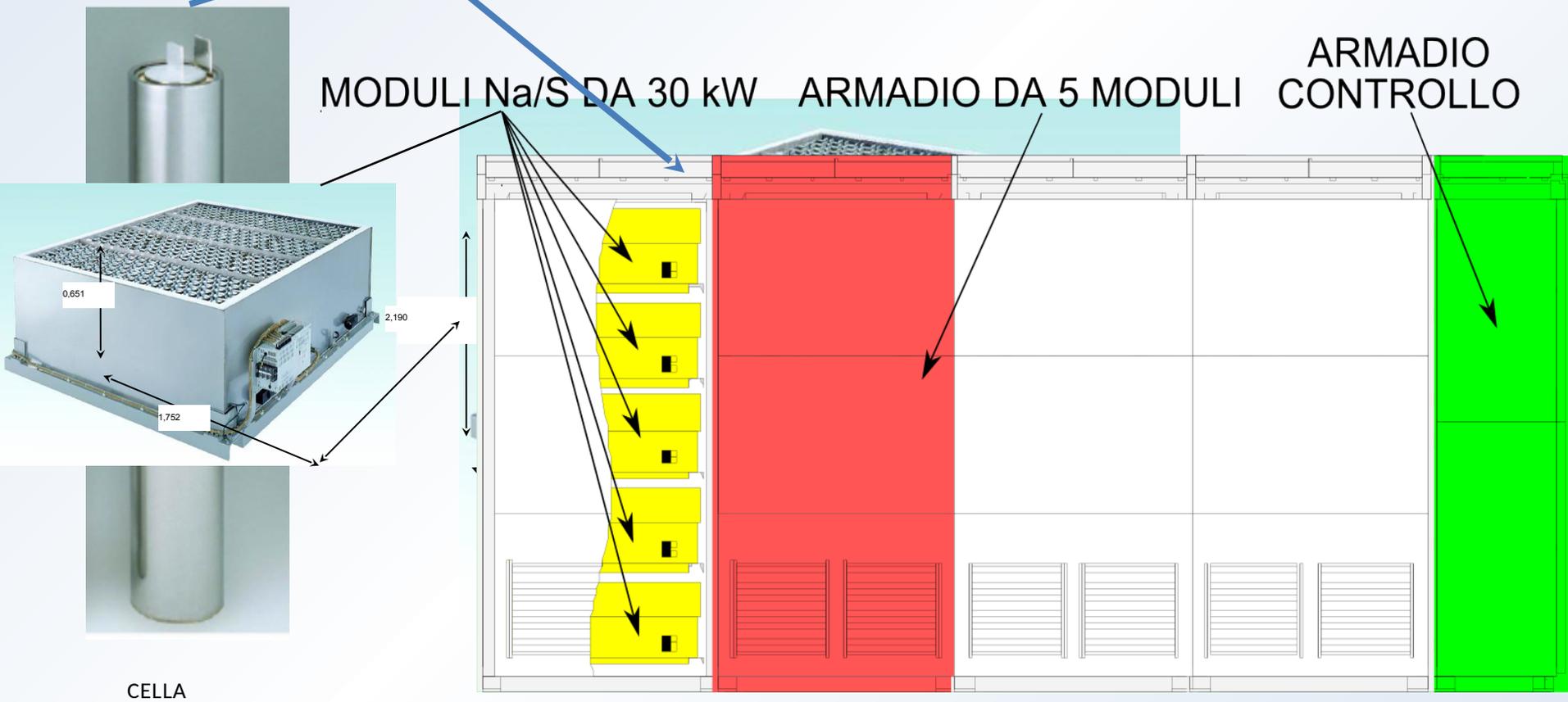
## PULSE FACTOR NaS:

*tempo convenzionale di scarica: 7,2 h*



# NaS

## Passaggio dalla cella al modulo all'unità da 1,2 MW



CELLA

UNITÀ

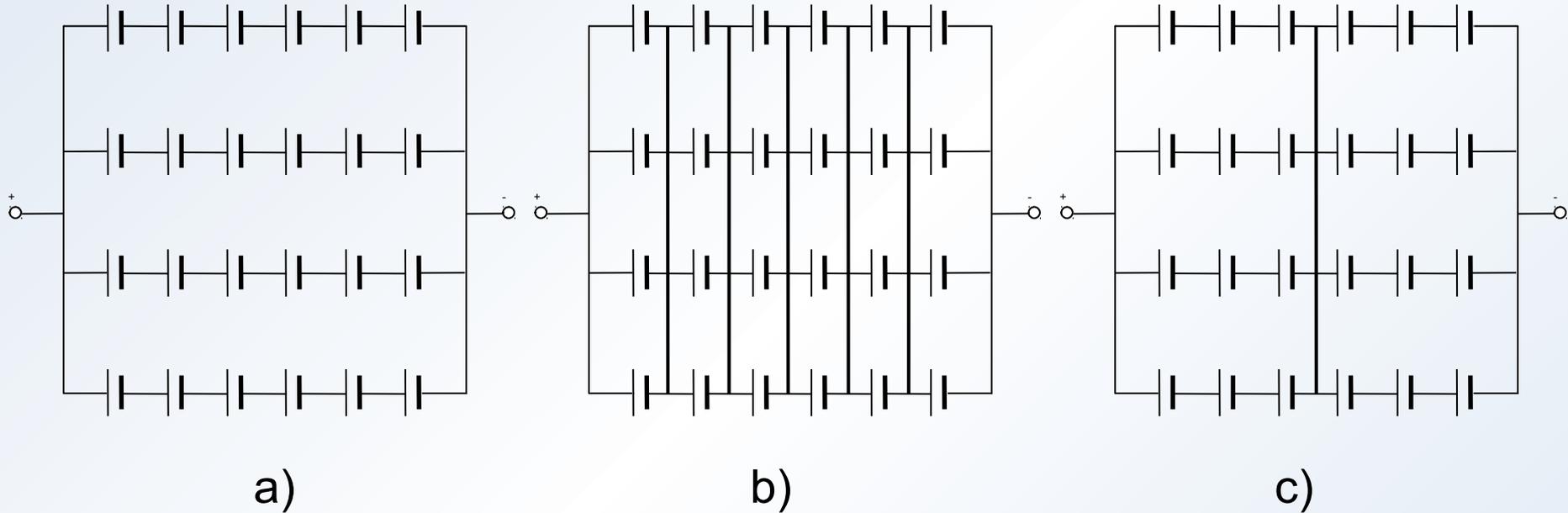


## Modulo NaS

Potenza in scarica normale	31,6 kW
Tensione cc nominale e composizione delle celle	$\cong 32$ V 4s×(14p×4s)
Potenza di ricarica nominale	28,5 kW
Energia elettrica immagazzinata	227 kWh
Temperatura della batteria all'avvio	300°C
Dimensioni [m]	1,858 L × 1,592 P × 0,655 A
Peso	$\cong 3\ 000$ kg
Numero cicli di congelamento-scongelamento	10 cicli (con temperatura inferiore a 150°C) 30 cicli (con temperatura da 150 °C a 250°C)

## Modulo NaS

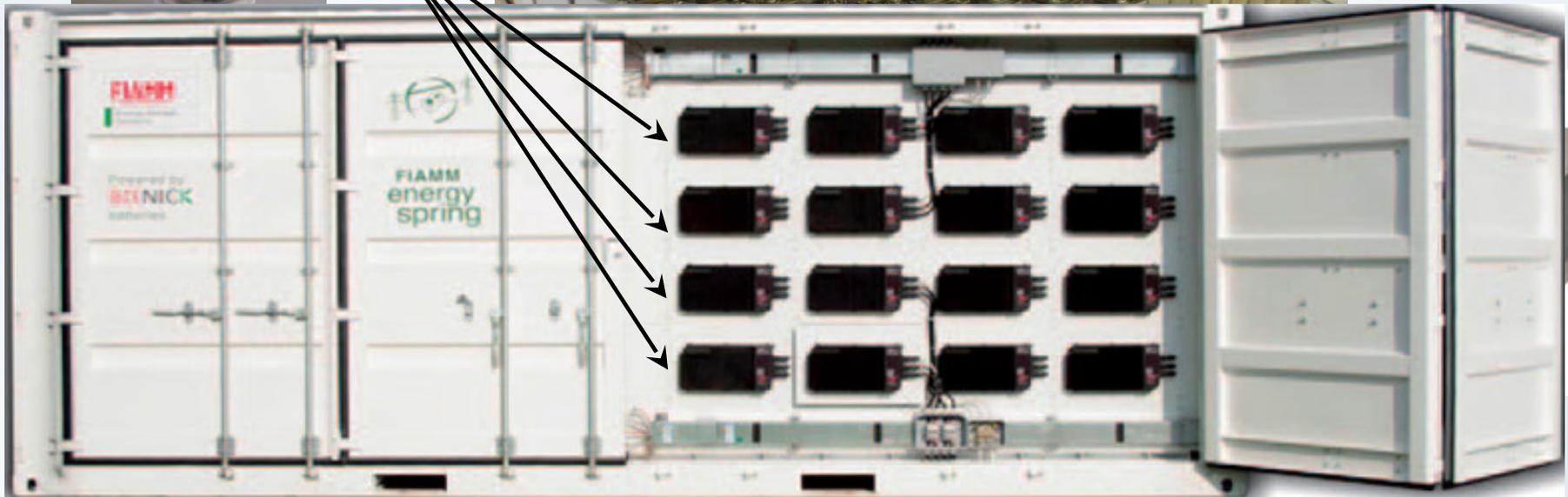
### Collegamenti serie e parallelo delle celle



Opzioni di base per il collegamento delle celle nel modulo: a) Serie di lunghe stringhe;  
b) connessione di parallelo totale; c) soluzione serie-parallelo (soluzione per NaS)



Passaggio dalla cella al modulo all'unità da 0,5 MW



UNITÀ



## Modulo NaNiCl<sub>2</sub>

Potenza in scarica normale	7,8 kW (tempo di scarica 3 h)
Tensione cc nominale et composizione delle celle	620 V <a href="#">1 stringa di 240 celle in serie</a>
Potenza di ricarica nominale	6 kW
Energia elettrica immagazzinata	23,5 kWh
Temperatura della batteria all'avvio	240 °C
Dimensioni	862 (1016 con Battery Management System - BMS) L × 556 P × 389 A (mm)
Vita calendariale / cicli di vita in funzione del DoD	15 anni / 4500 cicli DOD 80%
Peso	≈ 256 kg
Numero cicli di congelamento-scongelo	nessuna limitazione
Protezioni elettriche previste	Integrati in BMS: contattori N.A., fusibile, controllo isolamento elettrico, sovraccarica, sovraccarica, corrente max, range di tensione

## Unità NaNiCl<sub>2</sub>

Potenza nominale [MW]	0,5
Tensione Nominale [Vdc]:	620
Tempo di scarica standard [h]	3
Capacità Nominale [Ah]:	2 432
Energia immagazzinata [MWh]	1,5
Tensione Minima di sistema [V <sub>dc</sub> ]	450
Tensione Massima di sistema [V <sub>dc</sub> ]	700
Design del circuito	64 moduli batteria collegati in parallelo
Efficienza [%]	93
Ventilazione:	ventilazione forzata nella zona BMS
Peso complessivo con moduli e tutto il necessario montato [t]	25
Tara [t]	4,4
Capacità [m <sup>3</sup> ]	34,08
Energia specifica volumetrica [kWh/m <sup>3</sup> ]	44
Energia specifica ponderale [Wh/kg]	60



## Modulo $\text{NaNiCl}_2$

### Collegamento serie di 224 celle! Perché?

Il motivo va ricercato all'interno della cella e nella presenza del catolita tetracloroalluminato di sodio che nel caso di rottura della  $\beta''$ -allumina forma sale e alluminio che cortocircuita la cella:



**Ripercussioni su availability e sicurezza (analisi del rischio)**

Il modulo è **FAULT TOLERANT** e può rimanere in esercizio fintantoché il 10-15 % delle celle costituenti lo stesso sono guaste



1° livello

2° livello

3° livello

Componente	Funzione
<b>Livello cella</b>	
Safety tube	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Controlla la reazione tra il sodio e lo zolfo nel caso di rottura della <math>\beta^{\circ}</math>-allumina</li> <li>➤ Evita la rottura dell'involucro di cella;</li> <li>➤ Limita la corrente di corto circuito (interrompendo il flusso di sodio)</li> </ul>
Tubo protettivo in acciaio inossidabile	Limita la deformazione della cella nel caso di guasto
Rivestimento interno all'involucro realizzato in lega alluminio Fe-Cr	Annulla la possibilità di corrosione dovuta alla formazione, durante la scarica, dei polisolfuri di sodio
Ulteriori strati d'isolamento termico e resistenti al fuoco nell'involucro della cella	Evitano che un eventuale incendio in una cella si propaghi alle celle adiacenti
<b>Livello modulo</b>	
Fusibili (ogni 4 celle)	Interrompono la corrente di corto circuito
Connessioni tra celle	Limitano le sovratensioni in una data cella
Riempimento del modulo con sabbia	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Assorbe il materiale attivo in caso di sversamento;</li> <li>➤ Evita la propagazione del fuoco originato da una cella;</li> </ul>
Involucro termico che realizza il vuoto in doppio strato di acciaio inossidabile con spessore 0,8+1 mm (in tutto la doppia parete occupa 3 + 6 cm)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Evita lo sversamento di materiale nell'ambiente;</li> <li>➤ Evita il contatto delle celle con l'ossigeno e inibisce quindi la combustione;</li> </ul>
Monitoraggio e controllo	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Controlla carica-scarica;</li> <li>➤ Rileva il guasto e dà un allarme;</li> <li>➤ Mette fuori servizio l'apparecchiatura se guasta;</li> </ul>
Compartimento del modulo mediante pannello con caratteristiche d'isolante elettrico	Evita che un eventuale corto circuito dovuto a sversamento di materiale fuso si estenda a tutto il modulo
Moduli resistenti al fuoco all'interno del modulo nella parte superiore e inferiore	Evitano la propagazione del fuoco tra modulo e modulo per un dato tempo
<b>Livello unità</b>	
Pareti in acciaio galvanizzato con spessore $\geq$ 2,3 mm dell'armadio contenente i moduli	Buona protezione dalle fulminazioni dirette nonché dalla penetrazione di proiettili derivanti da errata pratica venatoria o da vandalismi.



## NaS: SICUREZZA INTERNA AL MODULO

2° livello

- *Sabbia tra le celle;*
- *Compartimentazione;*
- *doppio strato di acciaio inossidabile  
ciascuno di 1 mm di spessore;*
- *Fusibili ogni 4 celle;*

## NaS: SICUREZZA INTERNA ALL'UNITÀ

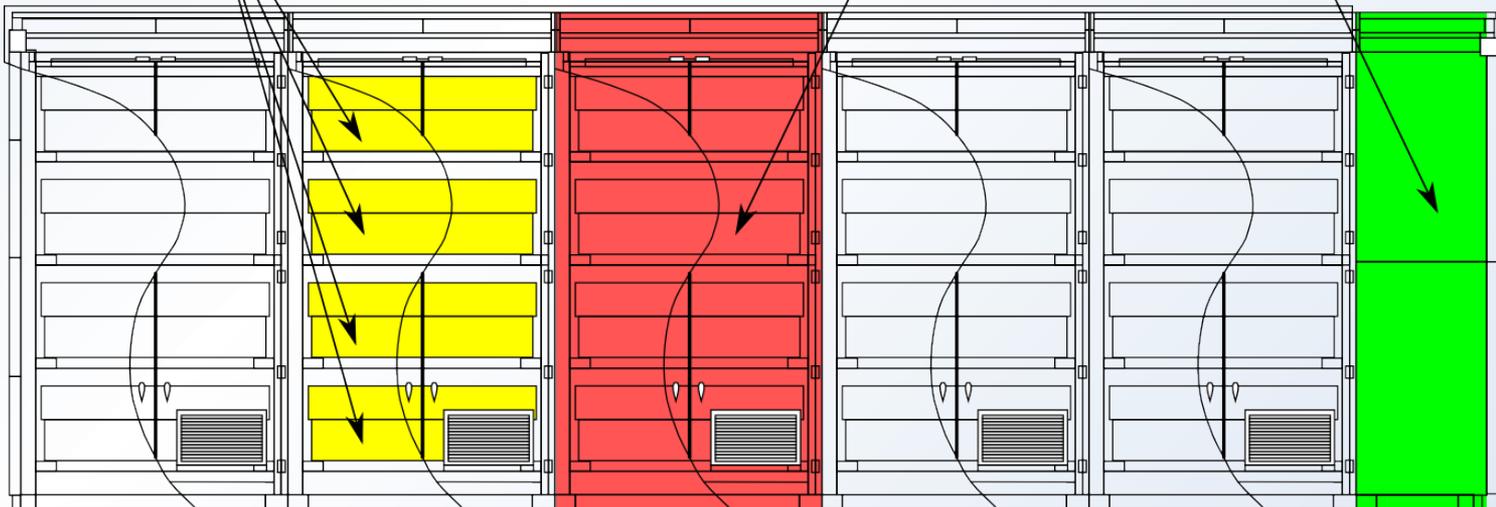
3° livello

- Più spazio d'aria tra modulo e modulo;
- Pannelli resistenti al fuoco all'interno del modulo;
- Gli armadi sono di acciaio galvanizzato con spessore 2,3 mm (se fossero 4 mm sarebbero GABBIA DI FARADAY);

MODULI Na/S DA 30 kW

ARMADIO DA 4 MODULI

ARMADIO CONTROLLO





## $\text{NaNiCl}_2$ : SICUREZZA INTRINSECA

*L'impossibilità fisica dell'incendio endogeno all'interno della cella si basa sulla sicurezza intrinseca delle reazioni chimiche dovute alla presenza del secondo elettrolita fuso o catolita.*

*Esso assorbe il sodio proveniente dalla rottura della  $\beta$ -allumina formando sale e alluminio (con il conseguente corto circuito della cella)*





## ANALISI DI RISCHIO

SEVERITÀ (MAGNITUDO)	
Definizione	Valore
Catastrofico	5
Pericoloso	4
Importante	3
Meno grave	2
Trascurabile	1

PROBABILITÀ		
Definizione	Valore	Intervallo di probabilità
Frequente	5	$10^{-1} < P \leq 1$
Occasionale	4	$10^{-2} < P \leq 10^{-1}$
Remota	3	$10^{-3} < P \leq 10^{-2}$
Improbabile	2	$10^{-4} < P \leq 10^{-3}$
Estremamente improbabile	1	$10^{-9} \leq P \leq 10^{-4}$

$$\text{IPR} = \text{Severità} \times \text{Probabilità}$$

$$1 \leq \text{IPR} \leq 25$$



## ANALISI DI RISCHIO

**Gli eventi presi in considerazione sono i seguenti:**

- **Terremoto e vibrazioni;**
- **Inondazione;**
- **Utilizzo inappropriato (Mishandling);**
- **Attività ceraunica (fulminazione diretta e indiretta);**
- **Incendio causa endogena ed esogena;**
- **Sabotaggio e attività venatoria;**
- **Impatti esterni (veicolo terrestre, velivolo pesante e leggero).**



## NaS: ANALISI DI RISCHIO

	Installazione all'aperto		
	Severità	Probabilità	IPR
Terremoto	1	4	4
Inondazione	1	4	4
Fulminazione diretta	2	2	4
Fulminazione indiretta	1	1	1
Incendio causa endogena	2	1	2
Incendio causa esogena	2	2	4
Sabotaggio	3	3	9
Attività venatoria	2	2	4
Impatto con veicolo terrestre	2	2	4
Caduta velivolo leggero	4	1	4
Caduta velivolo pesante	5	1	5

***Tutti gli indici di priorità del rischio sono bassi ( $IPR \leq 9$ )***



## NaNiCl<sub>2</sub>: ANALISI DI RISCHIO

#	EVENTI	Installazione all'aperto		
		Severità	Probabilità	IPR
1	Terremoto	1	4	4
2	Inondazione	1	4	4
3	Mishandling	1	2	2
4	Fulminazione diretta	2	2	4
	Fulminazione indiretta	1	1	1
5	Incendio causa endogena	1	1	1
	Incendio causa esogena	1	2	2
6	Sabotaggio	2	3	6
	Attività venatoria	2	2	4
7	Impatto con veicolo terrestre	2	2	4
	Caduta velivolo leggero	4	1	4
	Caduta velivolo pesante	5	1	5

***Tutti gli indici di priorità del rischio sono molto bassi (IPR ≤ 6)***



## SEVESO III

*Il riferimento normativo più importante inerente all'applicazione di accumulo elettrochimico mediante celle secondarie Na-NiCl<sub>2</sub> risulta essere il Decreto Legislativo 17 agosto 1999, n. 334 (attuazione della direttiva 96/82/CE relativa al controllo dei pericoli di incidenti rilevanti connessi con determinate sostanze pericolose) coordinato con le modifiche introdotte dal Decreto Legislativo 21 settembre 2005, n. 238 (GU n. 271 del 21/11/2005- Suppl. Ordinario n. 289). Tale decreto prende anche il nome di Seveso III.*

**PER NON RIENTRARE NELL'ART. 8 IL NUMERO  
DI UNITÀ PUÒ ARRIVARE FINO A:**

**NaNiCl<sub>2</sub> FINO A 190 UNITÀ, PARI A CIRCA 95 MW e 285 MWh).**

**NaS FINO A 10 UNITÀ, PARI A CIRCA 12 MW e**

**86,4 MWh)**



## CONCLUSIONI

***NECESSARIO UN APPROCCIO MULTIDISCIPLINARE: Le ricerche hanno toccato molte branche dell'ingegneria: la chimica, l'elettrotecnica, il comportamento al fuoco, l'analisi del rischio etc.***

***La famiglia Na-beta è COMPATIBILE per massive installazioni di accumulo elettrochimico sulla rete di AT.***

## RICERCHE IN CORSO

***NECESSARIO UN MODELLO AFFIDABILE DELLA CELLA, DEL MODULO e DELL'UNITÀ VALIDATO DA DATI SPERIMENTALI;***

***NECESSARIO UN MODELLO AFFIDABILE CHE UNISCA IL MODELLO DI CUI AL PUNTO PRECEDENTE CON IL POWER CONVERSION SYSTEM (PCS);***

***CALCOLO DELL'AVAILABILITY DELL'INSTALLAZIONE CHE ABBISOGNEREBBE DEI FAILURE RATES DI MODULI CHE NON HANNO RETURN ON EXPERIENCE E QUINDI DI DIFFICILE REPERIBILITÀ;***