

**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA**

Sede Amministrativa: Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Ingegneria Industriale

CORSO DI DOTTORATO DI RICERCA IN: INGEGNERIA INDUSTRIALE

CURRICOLO: INGEGNERIA DELL'ENERGIA ELETTRICA

CICLO: XXIX°

**ANALISI DELL'ACCUMULO ELETTROCHIMICO AD ALTA TEMPERATURA PER
L'INTEGRAZIONE DELLE FONTI RINNOVABILI NELLA RETE DI TRASMISSIONE NAZIONALE**

Tesi redatta con il contributo finanziario della Cassa di Risparmio di Padova e Rovigo (CaRiPaRo)

Coordinatore: Ch.mo Prof. Paolo Colombo

Supervisore: Ch.mo Prof. Roberto Benato

Dottorando: Sebastian Dambone Sessa

INDICE

COMPENDIO	1
INTRODUZIONE	3
CAPITOLO 1 Principali sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia elettrica	7
1.1 Definizioni fondamentali: le celle elettrochimiche	7
1.2 Capacità, energia e potenza di una cella.....	9
1.3 Tensione di scarica, stato di carica, profondità di scarica e vita di una cella.....	10
1.4 Auto-scarica ed effetto memoria di una cella.....	12
1.5 Riciclaggio delle batterie a fine vita.....	13
1.5.1 Batterie piombo-acido.....	14
1.5.2 Batterie nichel-metallo idruro	15
1.5.3 Batterie ioni di litio	15
1.5.4 Batterie sodio-cloruro di nichel	15
1.5.5 Batterie sodio zolfo.....	16
CAPITOLO 2 La tecnologia Na-beta per l'accumulo elettrochimico stazionario su larga scala: contributo offerto per la gestione delle fonti rinnovabili, caratteristiche tecniche e analisi di rischio	17
2.1 Il supporto offerto dall'accumulo elettrochimico alla rete di trasmissione nella gestione delle fonti di energia rinnovabile.....	17
2.2 La tecnologia sodio-zolfo (NaS): caratteristiche tecniche.....	24
2.2.1 Descrizione della forma costruttiva della cella e sue caratteristiche elettriche	26
2.2.2 Ingresso di umidità all'interno della cella	29
2.2.3 Caratteristiche costruttive ed elettriche del modulo.....	30
2.2.4 L'unità di accumulo.....	33
2.2.5 Test effettuati da NGK sui moduli.....	36
2.2.6 Descrizione di alcune installazioni di accumulo stazionario Na-S particolarmente significative.....	36
2.3 Tecnologia sodio-cloruro di nichel (NaNiCl ₂): caratteristiche tecniche	38
2.3.1 Descrizione della forma costruttiva della cella e sue caratteristiche elettriche	41
2.3.2 Caratteristiche costruttive ed elettriche del modulo.....	42
2.3.3 L'unità di accumulo.....	46

2.3.4 Test effettuati da FIAMM Sonick sui moduli.....	48
2.3.5 Installazioni particolarmente significative oltre a quelle descritte nel § 2.1.....	57
2.4 Analisi del rischio mediante FMECA della tecnologia Na-beta	59
2.4.1 Analisi del rischio mediante FMECA della tecnologia sodio-cloruro di nichel.....	61
2.4.2 Analisi del rischio mediante FMECA della tecnologia sodio-zolfo	67
2.4.3 Normative di riferimento per la tecnologia Na-beta	70
CAPITOLO 3 Sviluppo di un modello elettrico della tecnologia sodio-cloruro di nichel.....	73
3.1 Introduzione.....	73
3.2 Analisi dell'approccio di modellizzazione	73
3.3 Misure e procedure per ricavare il modello elettrico in regime stazionario di una cella	76
3.3.1 Misure e modellizzazione in scarica	76
3.3.2 Misure e modellizzazione in carica.....	86
3.3.3 Validazione dei modelli in regime stazionario	92
3.4 Modellizzazione del comportamento transitorio della tecnologia NaNiCl_2	103
3.4.1 Introduzione	103
3.4.2 Evidenze sperimentali e loro giustificazione teorica	106
3.4.3 Risultati per cicli sinusoidali e confronto con misure sperimentali: generalizzazione del modello stazionario per funzionamenti in regime transitorio	109
3.4.4 Risultati del modello per regimi transitori con diverse ciclicità e confronto con misure sperimentali	116
CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI.....	121
APPENDICE A: Architettura di conversione di potenza.....	125
BIBLIOGRAFIA	135

COMPENDIO

In questa tesi verrà approfondita la compatibilità della tecnologia che sfrutta il sodio come parte anodica con l'installazione massiva sulla rete elettrica di trasmissione sia dal punto di vista della sicurezza di esercizio, attraverso accurate analisi di rischio, sia mediante modellizzazione matematica della tecnologia. In particolare, ci si è posti l'obiettivo di modellizzare la tipologia di batterie sodio-cloruro di nichel. Grazie alla collaborazione con i principali produttori delle due tecnologie Na-beta, ovvero l'azienda FIAMM di Montecchio Maggiore, (VI), per le batterie sodio-cloruro di nichel (NaNiCl_2) e l'azienda giapponese NGK per le batterie sodio-zolfo (NaS), e con Terna, che ha avviato un massiccio programma di installazione di tali tecnologie sulla rete di trasmissione nazionale, è stato possibile attraverso le summenzionate analisi di rischio confrontare tali tecnologie. In particolare si sono considerati diversi scenari di incidente rilevante in caso di installazioni su larga scala, valutando sulla base delle caratteristiche tecniche di ciascuna tecnologia a quali effetti tali eventi potrebbero dar luogo sia da un punto di vista di impatto ambientale sia di sicurezza per le persone. Per quanto entrambe presentino elevati standard di affidabilità, la batteria prodotta da FIAMM si presenta come la più sicura ed eco-compatibile. Detta tecnologia, nota fin dagli anni '80, è infatti sempre stata usata nell'ambito della veicolistica elettrica. Ciò è dovuto all'elevata sicurezza e affidabilità dimostrate anche in caso di situazioni estreme, in cui le batterie non hanno mai dato origine a esplosioni, incendi o sversamenti di sostanze nocive nell'ambiente. Inoltre una peculiarità importante è che la riciclabilità dei materiali che compongono le celle, a fine vita, è semplice ed economicamente vantaggiosa rispetto ad altre come ad esempio quella a ioni di litio, comportando così un impatto ambientale nullo a fronte di prestazioni estremamente elevate. Tali caratteristiche rispondono appieno ai requisiti stringenti che un'installazione su larga scala sulla rete nazionale di trasmissione richiederebbe ai fini di un esercizio completamente sicuro. Ciononostante si riscontra in letteratura una mancanza di modelli versatili ed affidabili che consentano di simulare il comportamento di questa tecnologia in applicazioni sulla rete elettrica. Vista l'estrema non linearità che caratterizza queste batterie, disporre di un modello preciso ed affidabile rappresenta un requisito imprescindibile ai fini di prevederne il comportamento. Con questa tesi di dottorato si è cercato di riempire questa lacuna collaborando con il principale produttore di batterie sodio-cloruro di nichel, ovvero l'azienda FIAMM di Montecchio Maggiore, (VI), che ha messo a disposizione misure e dati sperimentali, e con Terna, grazie alla quale è stato possibile condurre un'estesa campagna di misure nei laboratori ENEA di Roma su di un modulo da 7,8 kW. Va inoltre menzionato come l'altra tecnologia della famiglia Na-beta, quella sodio-zolfo, sia estremamente simile da un punto di vista elettrochimico e costruttivo a quella sodio-cloruro di nichel, pertanto la modellizzazione realizzata può essere facilmente adattata anche alle batterie NaS. Il modello realizzato è di tipo elettrico ovvero, dall'analisi di misure sperimentali, si sono ricavati dei parametri circuitali tali da rappresentare il comportamento della batteria in ogni condizione di funzionamento, sia in regime permanente che transitorio. I modelli circuitali tradizionali di batterie che si trovano in letteratura si basano sull'identificazione, attraverso misure sperimentali, di diversi resistori e condensatori variabili equivalenti, che unitamente ad un generatore di tensione equivalente compongono un circuito elettrico che simula il comportamento della batteria. L'approccio di modellizzazione sviluppato in questa tesi identifica invece un unico parametro resistivo variabile in funzione di quattro parametri di batteria contemporaneamente, che semplifica notevolmente le misure sperimentali necessarie ad inferire il modello. Si è dapprima modellizzata una singola cella per poi passare alla rappresentazione di un modulo completo, costituito da 240 celle in serie.

Per valutare la precisione dell'approccio di modellizzazione utilizzato i risultati del modello sono stati confrontati con misure sperimentali eseguite su di un modulo FIAMM, dimostrando un'ottima concordanza.

È stata inoltre stata studiata un'architettura di conversione da utilizzare per interfacciare il sistema di accumulo con la rete, che dovrà in futuro essere modellizzata e connessa al modello di batteria.

INTRODUZIONE

Il lavoro di ricerca descritto nelle pagine a seguire si colloca in un panorama di forte mutamento, a livello mondiale, delle dinamiche inerenti all'utilizzo, la trasmissione e la gestione dell'energia elettrica. Il proposito di ridurre le emissioni in atmosfera di sostanze inquinanti da parte delle principali potenze economiche è alla base di questo cambiamento. In particolar modo, a destare maggiore preoccupazione sono le emissioni di anidride carbonica, ritenute dai più correlate ai sempre più evidenti cambiamenti climatici a cui stiamo assistendo. In concomitanza a ciò, e con maggior forza a seguito dell'incidente alla centrale termonucleare di Fukushima a marzo 2011, molti governi stanno ipotizzando degli scenari in cui molti impianti termonucleari possano essere dismessi e sostituiti da impianti basati su fonti di energia rinnovabile.

Sulla spinta di questa tendenza, si è assistito, in particolar modo in Europa, ad un massiccio incremento di installazioni eoliche e fotovoltaiche, favorite dall'attivazione di sistemi di incentivazione per gli utenti intenzionati ad investire in tali tecnologie.

Per avere un'idea della repentinità del fenomeno in Italia, basti pensare che dal 2011 al 2014, anno di inizio della ricerca oggetto di questa tesi di dottorato, sono stati installati più di 17 GW di potenza fotovoltaica.

Dal punto di vista della gestione della rete elettrica nazionale, un così rapido aumento dell'immissione in rete di energia da fonte rinnovabile comporta l'insorgere di criticità che, se non contrastate, possono compromettere la stabilità del sistema elettrico.

Il primo elemento di criticità da considerare è la non programmabilità delle fonti fotovoltaiche ed eoliche, la cui produzione energetica dipende dalle condizioni meteorologiche nei siti di installazione. Questa peculiarità comporta di conseguenza una gestione più complicata del sistema di dispacciamento, ovvero la gestione coordinata delle immissioni e dei prelievi di energia elettrica sulla rete di trasmissione nazionale per garantire il bilanciamento del sistema elettrico. Il principio di fondo su cui si basa il dispacciamento è infatti che è necessario fornire, istante per istante, la quantità di energia richiesta dall'insieme dei consumatori finali e gestirne la trasmissione in modo che l'offerta e la domanda siano sempre in equilibrio, garantendo così la continuità della fornitura in condizioni di sicurezza. È quindi evidente come non poter prevedere in maniera esatta i momenti in cui sia possibile avere a disposizione energia da fonte rinnovabile complichino notevolmente la gestione di questo meccanismo.

Un secondo elemento di criticità è la congestione delle linee che l'immissione di energia fotovoltaica ed eolica inevitabilmente comporta. Ciò è dovuto al fatto che in passato in Italia la maggior parte dell'energia elettrica veniva trasmessa da nord, ove gran parte degli impianti tradizionali di produzione erano installati, a sud. Questa tendenza si è in questi anni progressivamente invertita, poiché la gran parte degli impianti eolici e fotovoltaici sono installati nel sud Italia, andando a sovraccaricare linee che erano state progettate per trasmettere potenze inferiori, congestionandole.

Infine, un terzo fondamentale attore nella sinergia tra fonti rinnovabili e sistema elettrico è l'energia regolante della rete. Ogni qualvolta l'energia immessa in rete è prodotta da impianti termoelettrici o idroelettrici, gli alternatori di tali impianti sono in parallelo elettrico tra loro grazie al controllo della loro velocità di rotazione. Tale controllo mantiene la frequenza della tensione immessa in rete ad un valore nominale che in Europa è pari a $50 \text{ Hz} \pm 100 \text{ mHz}$. Oltre tale valore il sistema entra in condizioni di emergenza, ovvero se la frequenza non viene ripristinata entro breve, si rischia il collasso della rete ed il conseguente black-out.

Ogni qualvolta la domanda di energia da parte dell'utenza aumenta, la velocità di rotazione degli alternatori tende a diminuire, facendo diminuire di conseguenza la frequenza. Viceversa in caso di diminuzione del carico elettrico. Un complesso sistema di regolazione ripristina le

velocità di rotazione degli alternatori al fine di mantenere la frequenza di rete all'interno dei valori nominali di soglia. L'energia regolante della rete, espressa in [W/Hz], rappresenta la variazione di frequenza a seguito di una variazione del carico elettrico. Anche senza una trattazione formale di quest'ambito, è intuitivo comprendere che l'inerzia meccanica degli alternatori concorre in modo determinante al mantenimento della velocità di rotazione, opponendosi alle variazioni di velocità, e concorre quindi al mantenimento del valore nominale di frequenza. Aumentando la quota di impianti eolici o fotovoltaici che immettono energia in rete senza l'ausilio di masse rotanti a velocità controllata, o, in altre parole, che non possiedono un'inerzia meccanica, si riduce di conseguenza l'energia regolante complessiva della rete. Ciò riduce la prontezza di reazione del sistema elettrico di fronte alle variazioni di frequenza, esponendolo al rischio di instabilità.

Di fronte a tali importanti fattori critici, per un esercizio sicuro della rete elettrica di trasmissione le soluzioni tecniche efficaci sono fondamentalmente due:

➤ **Rinforzare la rete elettrica:**

- incrementare le interconnessioni con gli stati confinanti potenzierebbe la regolazione della frequenza, aumentando l'energia regolante complessiva delle reti interconnesse a vantaggio della stabilità della rete nazionale;
- installare linee elettriche innovative con elevate portate di corrente risolverebbe molti problemi di congestione.

➤ **Installare dispositivi di accumulo dell'energia elettrica nella rete di trasmissione:**

- rappresenta una rivoluzione nel sistema di gestione dell'energia elettrica, di norma considerata un bene non immagazzinabile;
- consente di superare il vincolo della non programmabilità delle fonti rinnovabili, immagazzinando l'energia per utilizzarla poi quando serve;
- riduce le congestioni, poiché l'energia prodotta da fonte rinnovabile anziché essere immessa in rete potrebbe essere accumulata;
- dà supporto al sistema di regolazione della frequenza, fornendo la potenza necessaria a ristabilire il regime di frequenza nominale;
- consente di supportare il sistema elettrico durante l'iter di progettazione e installazione di nuove linee elettriche, molto più lungo e complesso (anche 10 anni) rispetto all'installazione di un sistema di accumulo.

A differenza dell'installazione di nuovi elettrodotti, siano essi aerei o in cavo, l'utilizzo di sistemi di accumulo rappresenta una rivoluzione nel sistema di gestione dell'energia elettrica, da sempre considerata come un bene non immagazzinabile. Grazie alle risorse investite in ricerca e sviluppo di nuove tecnologie, questo paradigma potrebbe infatti cambiare, rendendo plausibile l'utilizzo su larga scala (*large scale storage*) di sistemi di stoccaggio dell'energia elettrica. L'Italia è uno dei paesi che più al mondo sta sperimentando l'utilizzo di sistemi di accumulo sulla rete elettrica, testando le prestazioni delle diverse tecnologie. In particolare dal 2014 Terna ha avviato un programma di sperimentazione che prevede l'installazione di 74,8

MW di accumulo elettrochimico sulla rete di alta tensione sfruttando in particolar modo le tecnologie al sodio, anche dette Na-beta, e agli ioni di litio.

CAPITOLO 1 Principali sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia elettrica

1.1 Definizioni fondamentali: le celle elettrochimiche

Merita menzione la prima definizione di sistema di accumulo elettrochimico, che si può ritrovare nella Memoria *"On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds"* [1] scritta in francese da Alessandro Volta, il suo inventore, a Sir. Joseph Banks della Royal Society il 26 giugno del 1800.

Egli, ispirato da ciò che vide sezionando una torpedine, che definì un "organo elettrico naturale", battezzò come "organo elettrico artificiale" la sua invenzione. Essa, come mostrano i disegni in fig. 1.1-1, consisteva in una colonna di più elementi simili sovrapposti, costituiti da dischi di zinco o argento sovrapposti ad uno di rame o stagno, uniti attraverso uno strato intermedio di feltro o cartone imbevuto in acqua e acido solforico.

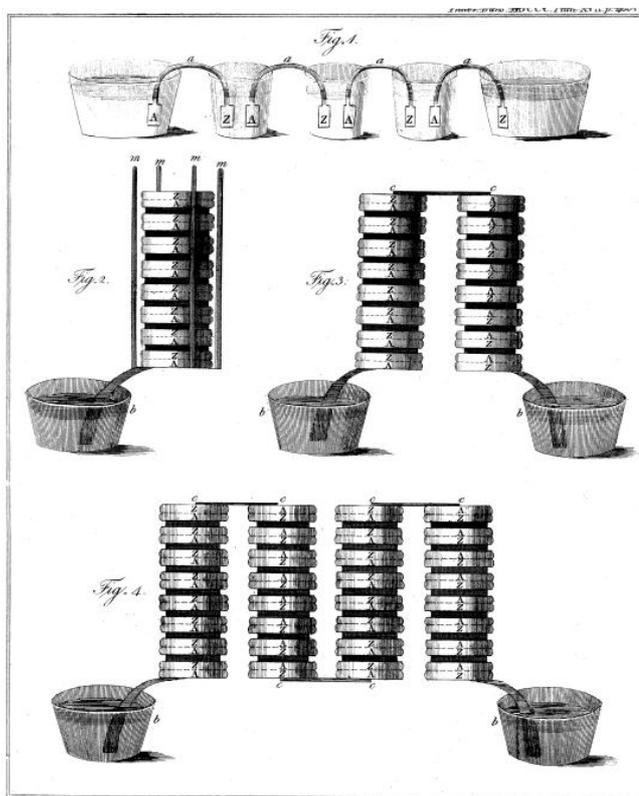


Fig. 1.1-1 Disegni originali di A. Volta e riproduzione della sua invenzione

La struttura dell'invenzione, caratterizzata da elementi impilati tra loro, gli valse in seguito il nome di pila, usato ancora oggi.

Volta avrebbe testato la sua invenzione osservando il passaggio di quello che definì "fluido elettrico" inducendo la contrazione dei muscoli in una rana morta, alla quale erano stati applicati due elettrodi collegati agli estremi della pila.

Oggi le pile moderne si possono classificare in due categorie principali, quelle primarie e quelle secondarie. Le prime sono caratterizzate dal fatto che una volta scaricate la carica elettrica al loro interno non può più essere ripristinata, mentre quelle secondarie possono essere ricaricate [2,3].

Un sistema di accumulo elettrochimico è sempre formato da una o un insieme di più unità fondamentali, dette celle, connesse elettricamente tra loro. Ciascuna cella è composta sempre da almeno quattro elementi:

- **ANODO:** rappresenta l'elettrodo negativo, ovvero la parte della cella da cui gli elettroni vengono emessi nel circuito esterno. Affinché ciò avvenga l'anodo, che solitamente è un metallo o una lega, deve subire un processo di ossidazione, che scarica la batteria determinando la formazione di ioni metallici, conseguente all'emissione elettronica nel circuito esterno;

- **CATODO:** rappresenta l'elettrodo positivo, ovvero la parte della cella che riceve elettroni dal circuito esterno. Affinché ciò avvenga il catodo, che può essere un ossido di metallo, un solfato o ossigeno, subisce un processo di riduzione. Essendo composto da ioni positivi esso accetta gli elettroni provenienti dall'esterno, determinando il caricamento della batteria;

- **ELETTROLITA:** rappresenta la parte della cella in cui gli ioni possono muoversi, spostandosi tra anodo e catodo per dar luogo alle reazioni di ossidazione e riduzione nei processi scarica e carica. L'elettrolita è tipicamente un solvente che contiene elementi chimici disciolti che provvedono a dare una conduttività ionica. Non deve essere un conduttore di elettroni per evitare l'autoscarica della cella;

- **SEPARATORE:** isola elettricamente l'elettrodo positivo da quello negativo.

Secondo la natura elettrochimica delle sostanze reagenti, si possono distinguere i principali tipi di accumulatori:

➤ **Ad elettrolita acido**

- *batterie al piombo:* elettrodo negativo di piombo (Pb) e positivo di ossido di piombo (PbO₂);

➤ **Ad elettrolita alcalino**

- *batterie al nichel-cadmio:* elettrodo negativo di cadmio (Cd) e positivo di ossidrossido di nichel NiO(OH);

- *batterie al nichel-metallo idruro o Ni-MH:* elettrodo negativo in lega intermetallica e catodo in nichel;

- *agli ioni di litio:* elettrodo negativo di carbonio (C) e positivo di LiCoO₂ o LiNiO₂ o LiMn₂O₄;

- *batterie al nichel idrogeno (NiH₂):* solo per applicazioni spaziali.

➤ **Ad elettrolita ceramico**

Questa particolare famiglia di accumulatori, detta anche al sodio o Na-beta, è caratterizzata dalla presenza di un elettrolita ceramico detto beta-allumina (β"-Al₂O₃). Si distinguono in:

- *batterie sodio-cloruro di nichel (NaNiCl₂), anche dette Zebra:* elettrodo negativo di sodio (Na) e positivo di cloruro di nichel (NiCl₂);

- *batterie sodio-zolfo (NaS):* elettrodo negativo di sodio (Na) e positivo di zolfo (S)

1.2 Capacità, energia e potenza di una cella

La capacità definisce gli Ah che possono essere erogati da una cella alla propria temperatura nominale di funzionamento fino a che la cella raggiunge la tensione di interdizione o di soglia, detta anche di cut-off, in genere pari a circa i 2/3 della tensione di piena carica [2,3].

In genere si preferisce definire "capacità nominale" di una cella quella relativa ad un periodo di scarica prefissato, in quanto in questo modo le capacità di batterie di dimensioni differenti sono rese comparabili. Le batterie possono essere classificate in base alla loro capacità in Ah in svariate maniere. Il modo più usuale è quello di riferire la capacità al tempo di scarica nominale della batteria. Ad esempio, la capacità nominale degli accumulatori al piombo viene indicata con C_{10} , poiché il tempo nominale di scarica di questa tecnologia è pari a 10 ore.

La capacità in Ah di una batteria secondo un regime di scarica qualsiasi può determinarsi tramite gli integrali:

$$C_{Wh} = \int_0^t E(t) \cdot I(t) dt \text{ [Wh]}; \quad C_{Ah} = \int_0^t I(t) dt \text{ [Ah]}$$

Se la batteria è scaricata con una corrente costante la capacità risulta:

$$C_{Ah} = I \Delta t \text{ [Ah]}$$

I rapporti di carica e scarica vengono espressi come una frazione della capacità. Anche se dimensionalmente non corretto, la corrente di scarica viene così indicata:

$$I = mC_r$$

dove m indica multipli o frazioni di C (che deve venir espressa in A nell'equazione). Per esempio, ricaricare una batteria di 100 Ah con una corrente di 10 A viene espresso con $C/10$. Scaricare la stessa a $C/2$ significa assorbire 50 A. Si parla di capacità specifica quando si indica la capacità dell'accumulatore per unità di massa (ad esempio Ah/kg) o per unità di volume (ad esempio Ah/dm³). L'energia specifica indica l'energia che può essere erogata dall'accumulatore per unità di massa Wh/kg o per unità di volume Wh/dm³. La potenza erogabile dall'accumulatore è data dalla tensione media di scarica moltiplicata per la corrente ed è espressa in W. Corrispondentemente, la potenza specifica per unità di massa è espressa in W/kg e la potenza specifica per unità di volume in W/dm³. Vale la pena sottolineare come la capacità di cella non sia tanto correlata all'elettrochimica interna ad essa, quanto piuttosto alle sue dimensioni.

La tab. 1.2-1 riporta le energie specifiche e le densità di energia delle principali celle elettrochimiche mentre in fig. 1.2-1 tale classificazione viene resa in forma grafica.

Tabella 1.2-1 Energie specifiche e le densità di energia delle principali celle elettrochimiche

<i>Tipologia</i>	<i>Energia specifica (Wh/kg)</i>	<i>Densità di energia (Wh/l)</i>
<i>Pb</i>	30	100
<i>Ni-Cd</i>	15÷50	50÷100
<i>NiMH</i>	50÷70	140÷180
<i>Na-S</i>	248	392
<i>Na-NiCl₂</i>	140	280
<i>Li-ion</i>	90÷225	150÷250

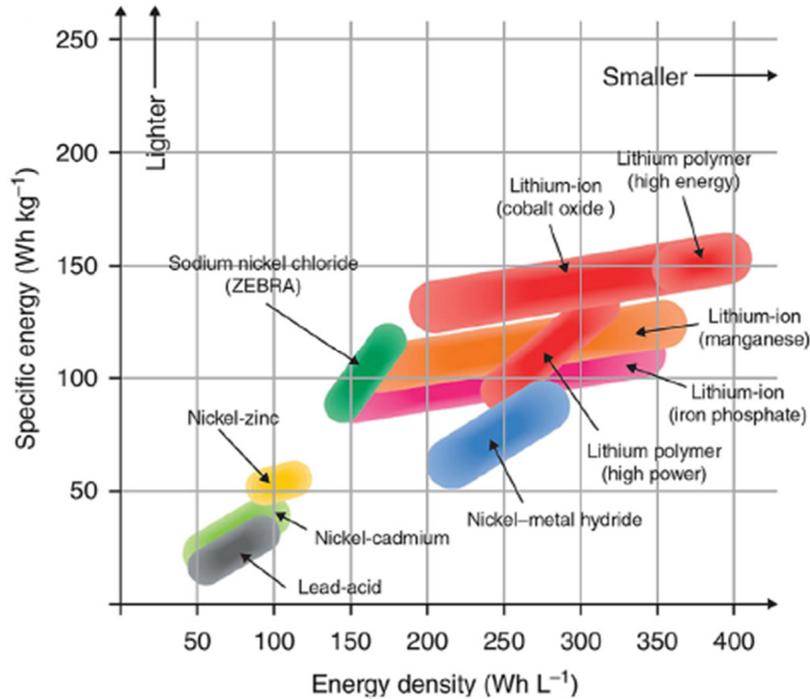


Figura 1.2-1 Energie specifiche e le densità di energia delle principali celle elettrochimiche

1.3 Tensione di scarica, stato di carica, profondità di scarica e vita di una cella

La tensione di scarica di una cella dipende dall'elettrochimica interna ad essa, a prescindere dalle sue dimensioni. Essa varia in base allo stato di carica della cella, per cui è possibile definire una tensione di inizio scarica, ed una tensione di fine scarica. Viene solitamente fornita dal costruttore della batteria ma può anche essere definita dall'acquirente. Qualsiasi confronto tra batterie non può prescindere dal considerare la tensione di fine scarica. La fig. 1.3-1 illustra le tensioni di scarica delle principali tecnologie di accumulo elettrochimico [2,3].

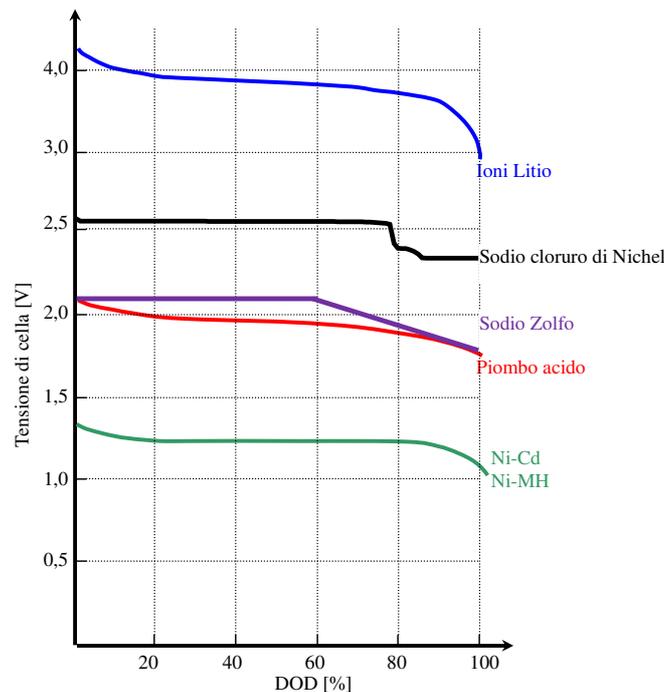


Figura 1.3-1 Tensioni di scarica delle principali tecnologie di accumulo elettrochimico

Un importante parametro da conoscere nell'ambito delle celle elettrochimiche è lo stato di carica, noto con l'acronimo inglese di SoC, State of Charge. Esso viene calcolato, istante per istante, dall'espressione:

$$SOC = \frac{Ah \text{ rimanenti nella batteria}}{Ah \text{ nominali}}$$

e rappresenta la quantità di carica rimanente nella cella.

Analogamente, per la scarica viene definita la profondità di scarica, nota con l'acronimo inglese DoD, Depth of Discharge, che rappresenta la quantità di carica erogata dalla batteria. Esso si calcola, istante per istante, mediante l'espressione:

$$DOD = \frac{Ah \text{ erogati dalla batteria}}{Ah \text{ nominali}} = \frac{Ah \text{ nominali} - Ah \text{ rimanenti}}{Ah \text{ nominali}} = 1 - SOC$$

Il DoD è un parametro importante nella gestione di una batteria poiché concorre a determinarne, assieme alla temperatura, la durata di vita. Più la batteria lavora su elevati livelli di DoD, e minore sarà la sua durata. La vita di una cella secondaria si misura sul numero di cicli di carica e scarica che essa riesce a sostenere prima che la sua capacità sia diminuita dell'80% rispetto a quella di inizio vita. In fig. 1.3-2 sono rappresentati i cicli di vita in funzione del DoD resi dai costruttori delle principali celle elettrochimiche.

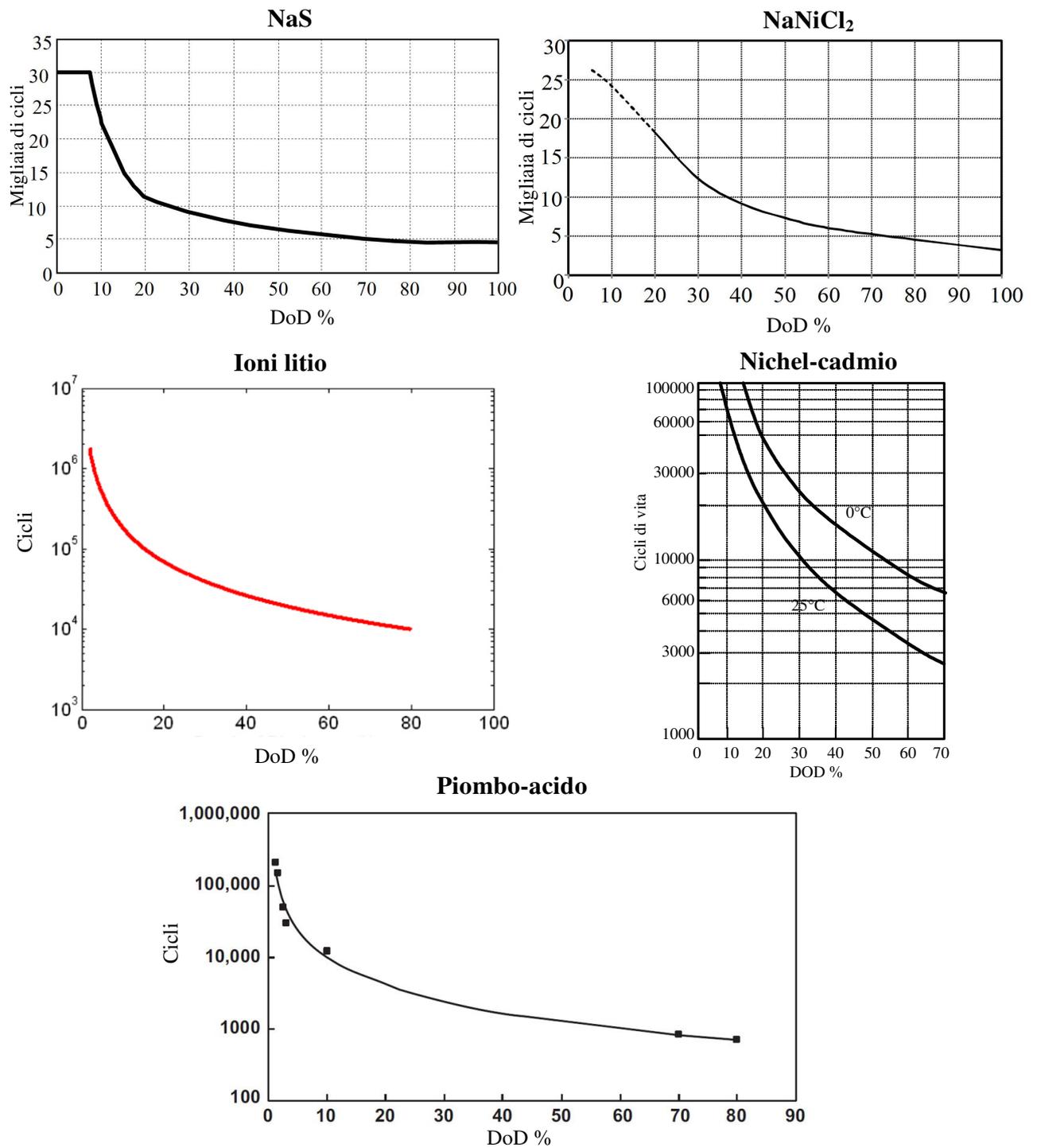


Figure 1.3-2 Cicli di vita in funzione del DoD resi dai costruttori delle le principali celle elettrochimiche.

1.4 Auto-scarica ed effetto memoria di una cella

Alcune celle secondarie lasciate a sé stesse subiscono l'effetto della così detta auto-scarica, ovvero perdono gradualmente la loro carica anche se non sono elettricamente connessi ad un circuito esterno. L'auto-scarica può essere dovuta a diversi fenomeni: effetti locali di corrosione al contatto fra elettrodi ed elettrolita (corrosione intergranulare etc.), presenza di impurità negli elettrodi o nell'elettrolita, difetti di isolamento fra elettrodi di polarità opposta. La tab. 1.4-1 riporta i tassi di auto-scarica medi delle principali celle elettrochimiche

Tabella 1.4-1 Tassi di auto-scarica medi delle principali celle elettrochimiche

Tipo di cella	Tasso di auto-scarica
Piombo-acido	Dal 4% al 6% al mese
Nichel-cadmio	Dal 15% al 20% al mese
Nichel-metallo idruro	30% al mese
Ioni di Litio	Dal 2% al 3% al mese
Sodio-zolfo	0%
Sodio-cloruro di nichel	0%

Per ovviare a questo inconveniente, una possibile soluzione per le celle soggette ad auto-scarica è quella di fornire una opportuna corrente, detta di mantenimento, durante i periodi di inattività. Oppure è possibile, attraverso un opportuno dispositivo di carica automatizzato, mantenere la tensione di cella sempre al di sopra di un certo valore di soglia.

Un altro fenomeno critico che si verifica in alcune tecnologie è il così detto effetto memoria, definito in questo modo perché la batteria "ha memoria" della più frequente profondità di scarica raggiunta e, con il passare del tempo, riduce le sue prestazioni nel momento in cui si supera il DoD l'abituale. Tale effetto è sempre stato tipico solo delle batterie nichel cadmio e nichel-metallo idruro, sebbene studi recenti attestino come anche la tecnologia ioni litio risulti affetta da questo problema. In fig. 1.4-1 viene esemplificato mediante un grafico in cosa consiste questo fenomeno. Se in una batteria si usa ad esempio sempre fino al 25 % del DoD (si veda il punto M in fig. 1.4-1), quando si andrà oltre si avrà una forte riduzione di tensione e una conseguente riduzione della carica disponibile.

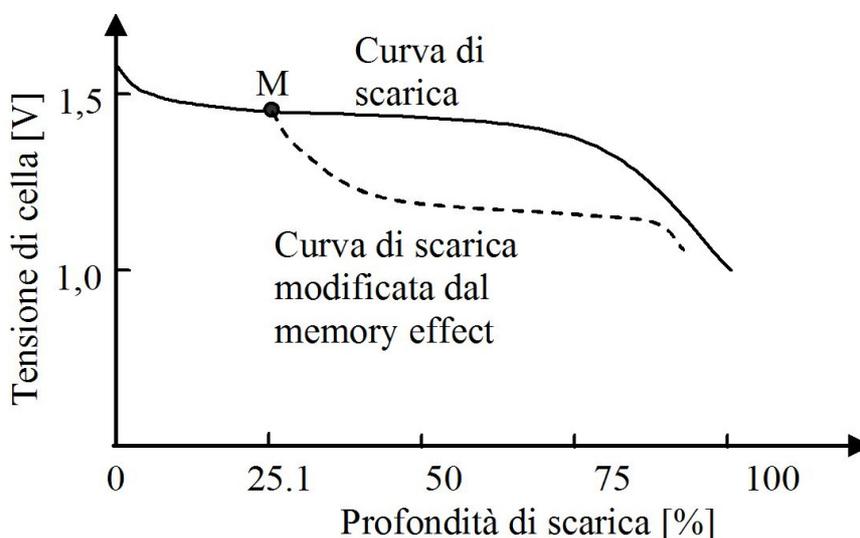


Figura 1.4-1 Effetto memoria nelle batterie

1.5 Riciclaggio delle batterie a fine vita

Una volta che un sistema di accumulo elettrochimico è giunto a fine vita, particolare attenzione va posta per il suo smaltimento. Le sostanze che compongono le principali celle elettrochimiche oggi in uso, brevemente descritte nei paragrafi precedenti, contengono infatti molte sostanze che oltre ad essere molto tossiche per l'ambiente, sono anche molto reattive ed

instabili. Esse possono reagire con l'ossigeno dando origine ad incendi o sviluppo di fumi tossici o corrosivi. Tipicamente le aziende che forniscono la tecnologia elettrochimica si fanno carico anche del suo smaltimento a fine vita, la cui complessità incide inevitabilmente sul costo finale delle celle.

La sempre maggiore attenzione a livello internazionale nei confronti delle conseguenze ambientali delle attività industriali ha fatto sì che molti sforzi siano stati profusi per individuare dei processi di riciclaggio che potessero contenere l'impatto ambientale dello smaltimento di tutte le principali batterie esistenti. Si cerca inoltre di compensare parte dei costi per lo smaltimento con la vendita dei materiali recuperati. Va comunque detto che, poiché ciascuna tecnologia si basa su materiali differenti, differente è la complessità di smaltimento delle celle, così come diverso è l'impatto ambientale di ciascuna tecnologia.

1.5.1 Batterie piombo-acido

In molti stati, l'utilizzo delle batterie piombo-acido è vietato, se non viene garantito lo smaltimento attraverso il riciclaggio dei materiali. Grazie alla relativa semplicità di questa tecnologia, tutti i produttori presentano celle di fatto molto simili, pertanto il processo di smantellamento delle celle e di separazione dei materiali è stato facile da automatizzare e standardizzare. Il piombo così riciclato è di buona qualità, e può essere facilmente riutilizzato in altre batterie, così come l'acido solforico, ridotto in solfati (oppure neutralizzato) e la carcassa esterna in polipropilene (v. fig. 1.5.1-1) [4].

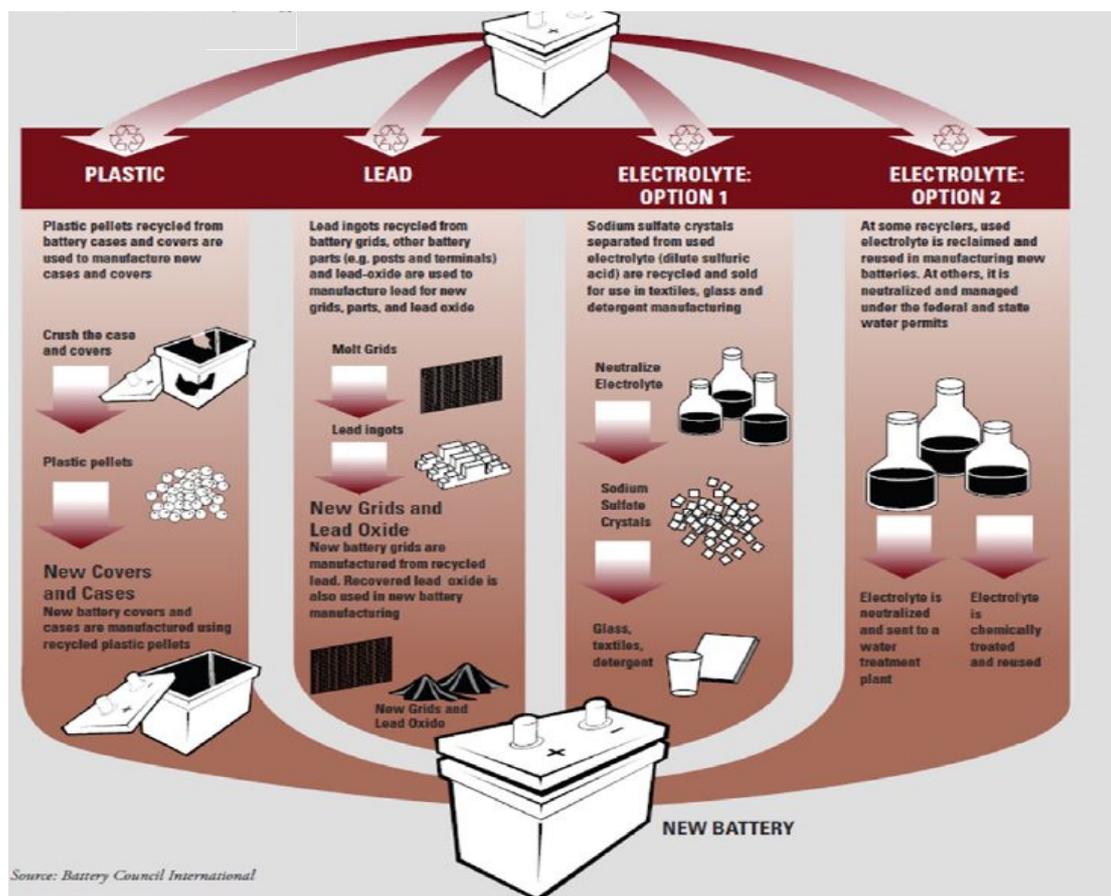


Fig. 1.5.1-1 Ciclo di riciclaggio delle batterie piombo-acido [4]

1.5.2 Batterie nichel-metallo idruro

Anche per questa tecnologia i processi di recupero dei materiali delle celle a fine vita stanno prendendo sempre più piede grazie alla struttura e composizione delle batterie. Esse infatti sono molto simili anche per produttori diversi, favorendo la standardizzazione dei processi di recupero e abbattendo di conseguenza i costi. I materiali recuperati non hanno però un grande valore economico. Il nichel e il ferro vengono recuperati utilizzando fornaci ad arco elettrico, che forniscono leghe di ferro-nichel utilizzate per la produzione di acciaio inossidabile. Con questo sistema (il cui schema di processo è molto simile a quello in fig. 1.5.4-1) si perdono però le terre rare contenute negli idruri metallici, che vengono utilizzati per la produzione di cemento al posto della ghiaia. La recente e sempre più alta richiesta di terre rare, utilizzate in alcuni di motori, veicoli e turbine eoliche, sta così spingendo diverse compagnie ad investire nello sviluppo di nuovi processi che garantiscano il recupero dalle terre rare dalle batterie.

1.5.3 Batterie ioni di litio

Il recupero dei componenti delle celle a ioni di litio è molto più complesso rispetto a quelle piombo-acido o a nichel-idruri metallici. Ciò è dovuto al maggiore varietà di sostanze all'interno della cella. I componenti attivi si trovano sotto forma di polveri che rivestono un foglio metallico. Separare tra loro questi elementi risulta possibile ma è molto complesso. Inoltre queste batterie hanno composizioni e strutture che differiscono notevolmente da un produttore all'altro, rendendo impossibile un processo di standardizzazione dei processi di recupero. In ambito internazionale si stanno proponendo nuovi modelli e protocolli per il recupero dei materiali per questo tipo di celle, ciascuno con i propri vantaggi e svantaggi, ma si è ancora lontani dal definire un sistema standardizzato e che abbia costi contenuti.

1.5.4 Batterie sodio-cloruro di nichel

Sebbene l'elemento anodico di queste batterie sia il sodio, infiammabile a contatto con l'aria, il sodio metallico contenuto in queste celle, dopo una sovra-scarica completa, è molto poco reattivo. Da queste batterie è poi possibile ricavare sali di nichel, che hanno un alto valore di mercato e che, rivenduti, concorrono a recuperare gran parte dei costi sostenuti per lo smaltimento. Il complesso delle altre sostanze che concorrono a formare questa cella fa sì che sia possibile utilizzare infrastrutture esistenti per la produzione di acciaio inossidabile da materiali di scarto (v. fig. 1.5.4-1) [5], con un'efficienza di processo pari al 50%, già altamente standardizzate e utilizzate.

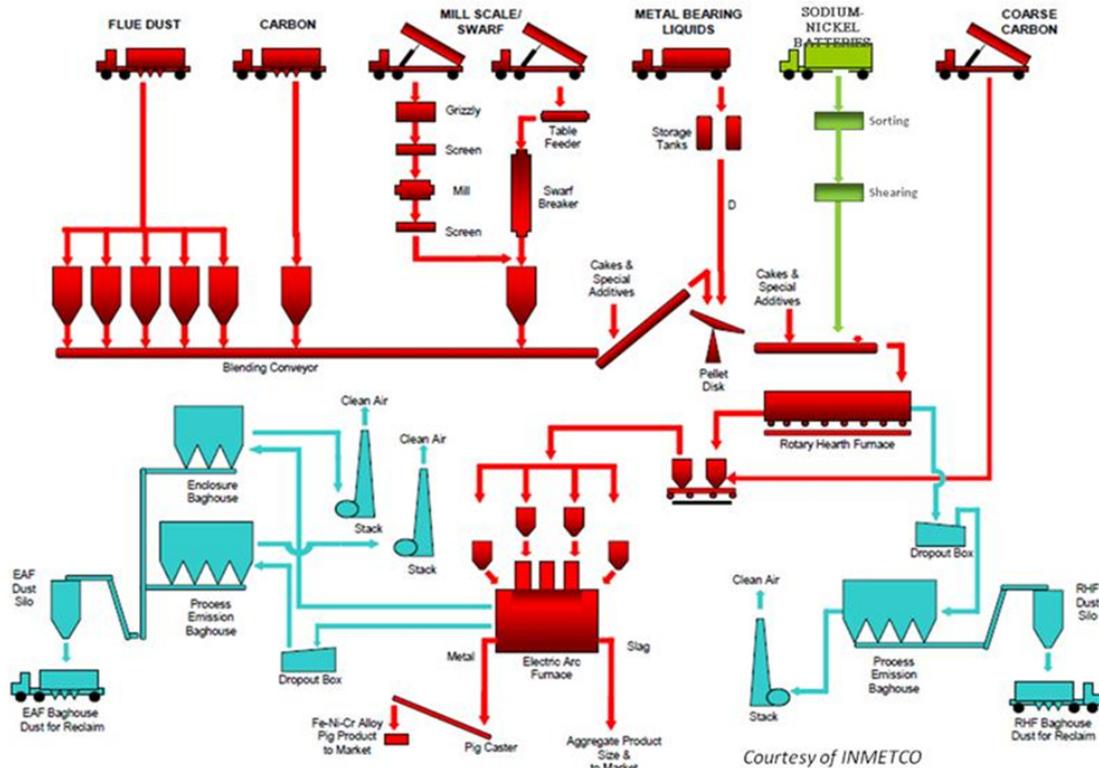


Figura 1.5.4-1 Ciclo di riciclaggio per batterie NaNiCl_2 [5]

1.5.5 Batterie sodio zolfo

Sono stati fatti molti progressi per il recupero di queste celle a fine vita, sebbene i materiali che si possono recuperare, prevalentemente zolfo, sodio e ceramica, non abbiano un grande valore di mercato, rendendo difficile recuperare i costi del processo. Inoltre nella cella sono presenti elementi molto reattivi, ovvero il sodio e i sulfidi di sodio, corrosivi, ovvero i polisolfidi di sodio, e la possibile presenza di composti del cromo, molto tossico. Ciò rende necessaria un'infrastruttura più complessa, costosa e soggetta a molte più restrizioni rispetto alla tecnologia sodio-cloruro di nichel.

CAPITOLO 2 La tecnologia Na-beta per l'accumulo elettrochimico stazionario su larga scala: contributo offerto per la gestione delle fonti rinnovabili, caratteristiche tecniche e analisi di rischio

2.1 Il supporto offerto dall'accumulo elettrochimico alla rete di trasmissione nella gestione delle fonti di energia rinnovabile

Quando dei dispositivi di accumulo elettrochimico dell'energia sono installati su una rete elettrica e non su veicoli in movimento si parla generalmente di accumulo stazionario dell'energia. In particolare si parla di accumulo su larga scala (large scale storage) quando i dispositivi vengono installati sulla rete non in modo distribuito ma concentrato, installando potenze di accumulo cospicue sulla rete elettrica di trasmissione.

Finora il concetto di large scale storage è stato impiegato con successo nell'ambito del pompaggio idroelettrico, sfruttando la produzione di energia da fonte rinnovabile per pompare acqua da un serbatoio ad un altro collocato ad una quota più alta, sfruttando il salto per produrre energia nei momenti di necessità. Tuttavia questo sistema, seppur efficiente e importante per un sistema elettrico, risente di vincoli importanti, in primis quello che ovviamente non tutti i luoghi sono adatti alla sua installazione, richiedendo dislivelli notevoli e opere civili importanti. La necessità di affiancare ai sistemi di pompaggio tecnologie alternative, più versatili e con tempi di installazione più rapide, vede nell'accumulo elettrochimico una possibilità concreta.

Esistono due modalità fondamentali di applicazione per l'accumulo elettrochimico stazionario:

➤ APPLICAZIONI IN ENERGIA (ENERGY INTENSIVE)

Richiedono la possibilità di caricare o scaricare per tempi molto lunghi le batterie installate. L'utilità maggiore di questa applicazione è quella di poter sfruttare al massimo il periodo durante il quale impianti fotovoltaici o eolici stanno producendo energia, immagazzinandola senza immetterla in rete. L'immagine 2.1-1 mostra ad esempio il ciclo standard di un modulo di accumulo sodio-zolfo da 30 kW, tecnologia tipicamente usata per applicazioni in energia, in cui si vede come la batteria sia in grado di avere un regime di scarica di 10 ore in cui per tre ore consecutive viene erogato il 100% della potenza nominale e per 7 ore il 60% della potenza nominale. Nel ciclo di carica si può notare come per 8 ore la batteria possa assorbire la potenza nominale di 30 kW.

Si evince pertanto come il principale obiettivo di questa modalità accumulo è quello di ridurre le congestioni, offrendo anche la possibilità di effettuare quello che viene definito "time shift", ovvero la possibilità di immagazzinare energia in condizioni di basso carico, e di erogarla poi in condizioni di carico elevato. In tal modo è possibile posticipare investimenti sulla rete elettrica per nuovi gruppi di generazione. Un altro importante supporto alla rete delle applicazioni in energia è la regolazione di tensione. È infatti possibile gestire la potenza fornita dal sistema di accumulo in funzione del valore di tensione desiderato su una sbarra AT. Sulla base dell'errore tra la tensione misurata e quella voluta, in accordo con una curva tensione-potenza reattiva (V-Q) predeterminata e totalmente configurabile, il sistema di accumulo, tramite il sistema di conversione di potenza che lo interfaccia alla rete, può fornire la potenza reattiva necessaria a ristabilire il valore di tensione desiderato.

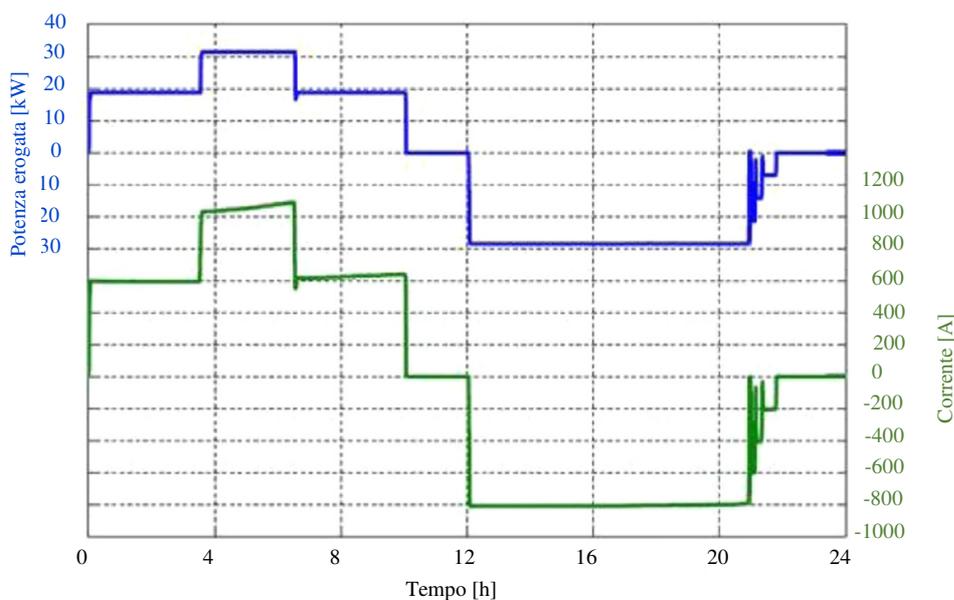


Figura 2.1-1 Ciclo standard di un modulo sodio-zolfo da 30 kW per applicazioni in energia

➤ **APPLICAZIONI IN POTENZA (POWER INTENSIVE)**

Richiede la possibilità di immettere in tempi rapidi potenza in rete, ad esempio in caso sia necessario livellare i picchi di richiesta di carico (peak shaving). In questo modo è possibile ridurre la quota parte di potenza di riserva richiesta alle centrali tradizionali per il livellamento dei picchi dovuti alla variabilità del carico elettrico o alla intermittenza degli impianti ad energia rinnovabile, con l'ulteriore vantaggio che tale potenza è fornita con emissioni nulle in atmosfera.

A tal proposito la fig. 2.1-2 mostra un impianto installato in North Carolina, di proprietà della Duke Energy, costituito da un impianto fotovoltaico da 1,2 MW e un sistema di accumulo con batterie sodio-cloruro di nichel, tipicamente utilizzate per applicazioni in potenza.

In fig. 2.1-3 viene graficata la potenza attiva fornita dalla rete con e senza la presenza delle batterie, e si vede chiaramente come esse, grazie ad un controllo basato su un algoritmo di spianamento dei picchi che si basa sulla misura del profilo di carico, eliminino le rapide fluttuazioni dalla curva di potenza attiva trasmessa dalla rete.

Un'altra possibilità estremamente interessante che le applicazioni in potenza dei sistemi di accumulo elettrochimico possono fornire è quella di poter supportare il sistema di regolazione primaria della frequenza. Quest'ultimo servizio di rete, di fondamentale importanza, è regolamentato dal codice di rete italiano e richiede che l'unità di accumulo sia in grado di modulare la potenza attiva fornita ΔP in modo proporzionale alla variazione della frequenza di rete ΔF nell'intorno del valore nominale di 50 Hz.

Tale variazione è causata da uno sbilanciamento tra l'energia richiesta dalle utenze elettriche e quella fornita dalla rete, che comporta, sui singoli generatori ad essa collegati, uno squilibrio tra la coppia motrice e la resistente.

In seguito a ciò, i rotori dei generatori accelerano oppure rallentano, facendo aumentare o diminuire la frequenza. Per regolare la frequenza di rete occorre quindi stabilire e mantenere l'equilibrio tra la potenza complessiva immessa dai generatori e la potenza complessiva assorbita dai carichi.

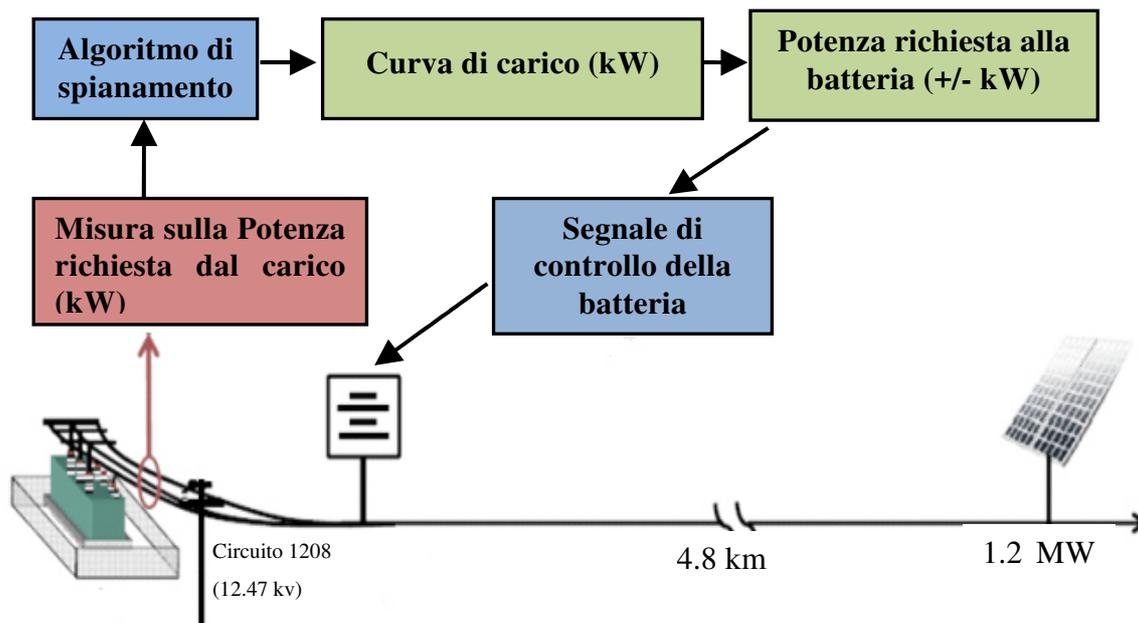


Figura 2.1-2 Applicazione in energia di batterie sodio-cloruro di nichel per lo spianamento dei picchi di carico

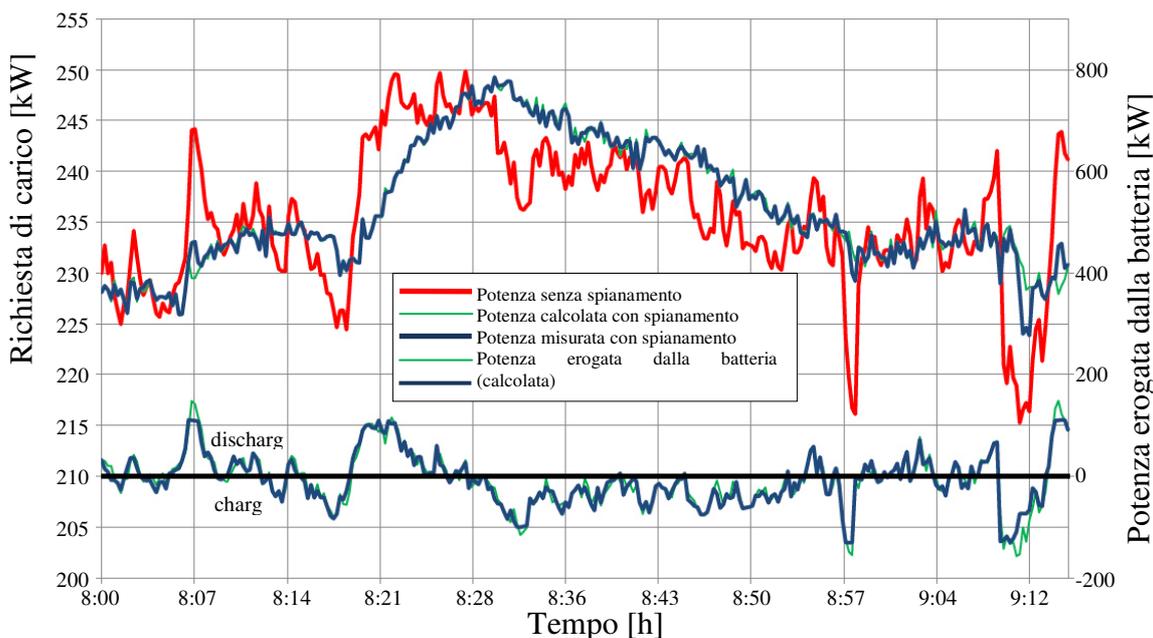


Figura 2.1-3 Misure di potenza attiva erogata dall'impianto di fig. 2.1-2

Nel caso di gruppi tradizionali di generazione, ad esempio quelli idroelettrici o termoelettrici, ogni gruppo di potenza nominale P_n è per questo dotato di un regolatore, che per scarti di frequenza superiori a ± 10 mHz è in grado di modificare in maniera automatica la potenza erogata in funzione della variazione di frequenza dell'alternatore, secondo l'equazione

$$\Delta P = -\frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\Delta F}{f_n} \cdot P_n \quad (2.1-1)$$

dove

$$\sigma = \frac{f_0 - f_1}{f^*}$$

definito come grado di statismo del regolatore, è il rapporto tra la differenza della frequenza del gruppo a vuoto con quella a pieno carico diviso per la frequenza di rete f_n . Si comprende quindi che minore è lo statismo di un gruppo e maggiore è la sua capacità di mantenere bassi gli scarti di frequenza a seguito di variazioni della potenza richiesta. Definendo come energia regolante il rapporto

$$\lambda = \frac{\Delta P_a}{\Delta F} \text{ [W/Hz]}$$

tra lo squilibrio iniziale di potenza (valore negativo in caso di deficit di generazione) e la variazione di frequenza a regime si intuisce come più basso è lo statismo di un gruppo e maggiore è la sua energia regolante. In caso di una perturbazione della potenza richiesta, tutti i generatori rotanti connessi alla rete parteciperanno in modo automatico attraverso i propri regolatori a contenere la variazione di frequenza attuando quella che viene definita regolazione primaria di frequenza.

Ciascun regolatore quindi, avvertita ad esempio una diminuzione di frequenza, reagisce aumentando gradualmente la potenza generata dal rispettivo motore primo.

Una volta che il bilancio tra la potenza richiesta e quella fornita dalla rete è stato riequilibrato, cessa l'azione automatica dei regolatori: la regolazione primaria può considerarsi esaurita in tempi dell'ordine dei 25 secondi. Un nuovo regime di frequenza viene così determinato sulla rete, pertanto un'ulteriore regolazione, detta regolazione secondaria, ha lo scopo di riportare la frequenza di rete al suo valore nominale.

Considerando che i gruppi di generazione tradizionali devono il loro funzionamento alla presenza di masse rotanti, e che la variazione di velocità angolare Ω del rotore a seguito di una coppia resistente P_r , che si oppone alla coppia motrice P_m è data da

$$\frac{d\Omega}{dt} = \frac{P_m - P_r}{J\Omega}$$

dove J rappresenta il momento d'inerzia del rotore, è evidente come l'inerzia delle masse rotanti sia determinante per garantire al sistema elettrico elevate energie regolanti.

L'introduzione massiccia nella rete trasmissione di fonti di energia rinnovabile, non dotate di masse rotanti (non deve trarre in inganno il fatto che i generatori eolici ruotino, poiché la frequenza associata alla loro rotazione è totalmente diversa dalla frequenza di rete), riduce quindi in modo considerevole l'energia regolante complessiva delle rete, poiché per quanto detto poc'anzi tali fonti di energia non possono concorrere alla regolazione della frequenza, introducendo una criticità decisamente rilevante per la gestione affidabile del sistema elettrico.

L'utilizzo di installazioni di accumulo per applicazioni in potenza potrebbe essere una delle chiavi di volta per poter far sì che la presenza massiva di fonti di energia rinnovabile non comprometta la stabilità del sistema elettrico. Esse possono infatti supportare la rete nella regolazione primaria di frequenza regolando la potenza fornita dalle batterie sulla base delle variazioni della potenza, secondo la (2.1-1), consentendo di avere uno statismo completamente configurabile in base alle necessità. La fig. 2.1-4 mostra un tipico diagramma $\Delta F - \Delta P$ per la regolazione primaria di frequenza, in cui vengono evidenziate la soglia di intervento, ovvero

l'intervallo di insensibilità del regolatore, che dipende da inevitabili limiti costruttivi, e la banda morta, che definisce un intervallo di frequenza impostato volontariamente e centrato attorno al valore nominale della frequenza di rete, entro il quale il regolatore non interviene.

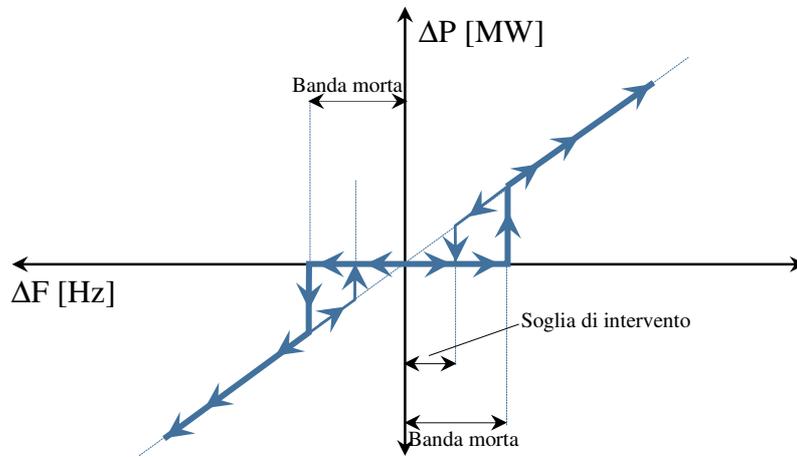


Figura 2.1-4 diagramma ΔF - ΔP per la regolazione primaria della frequenza

La scelta del tipo di tecnologia da utilizzare per le applicazioni in energia o in potenza dipende da molteplici fattori, sebbene quelli determinanti siano quelli brevemente introdotti nel § 1, ovvero l'energia specifica, la densità di energia, la durata di vita, le possibilità di smaltimento e naturalmente il costo.

È intuitivo comprendere come in questo contesto la possibilità di modellizzare in maniera precisa una tecnologia di accumulo sia di fondamentale importanza, per poter simulare la risposta del sistema nelle condizioni di utilizzo desiderate.

Da un'analisi delle caratteristiche fondamentali delle principali celle elettrochimiche, le tecnologie che spiccano, apparendo come le più promettenti, sono quelle NaS, Zebra e a Ioni di litio.

L'Italia è uno dei paesi che più al mondo sta investendo nell'ambito dell'accumulo elettrochimico su larga scala [6-9], come testimonia la fig. 2.1-5.

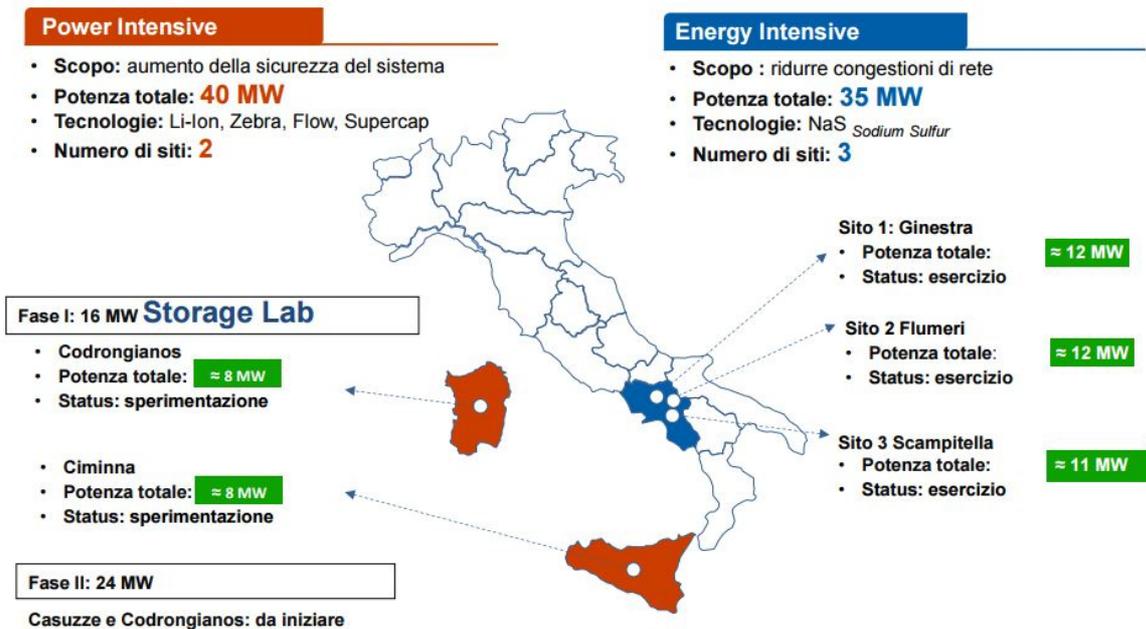


Figura 2.1-5 Progetti di Terna per l'accumulo elettrochimico su larga scala in Italia (Cortese concessione di Terna)

Terna ha avviato un programma di sperimentazione che prevede l'installazione di 34.8 MW di batterie da usare in modalità Energy Intensive nel Beneventano, nei siti di Flumeri, Scampitella e Ginestra, utilizzando la tecnologia sodio zolfo (v. fig.2.1-6,7).

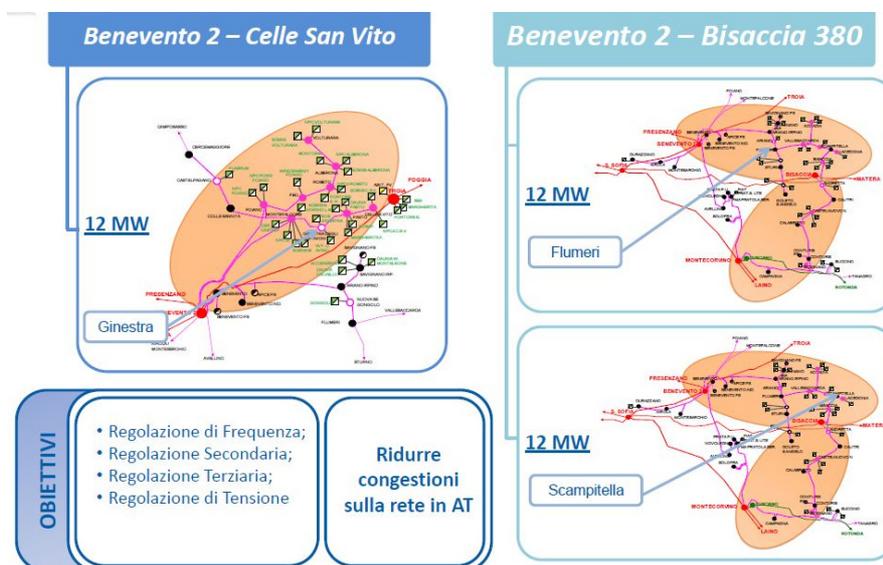


Figura 2.1-6 Installazioni italiane Energy Intensive con tecnologia NaS (Cortese concessione di Terna)



Figura 2.1-7 Foto dell'installazione NaS nel sito di Ginestra (Cortese concessione di Terna)

Per quanto riguarda l'accumulo in modalità Power Intensive, Terna ha sviluppato un progetto da 40 MW di potenza installata che sfrutta prevalentemente le tecnologie sodio-cloruro di nichel e agli ioni di litio. I siti di installazione sono in Sardegna e Sicilia, (v. fig. 2.1-8,9);

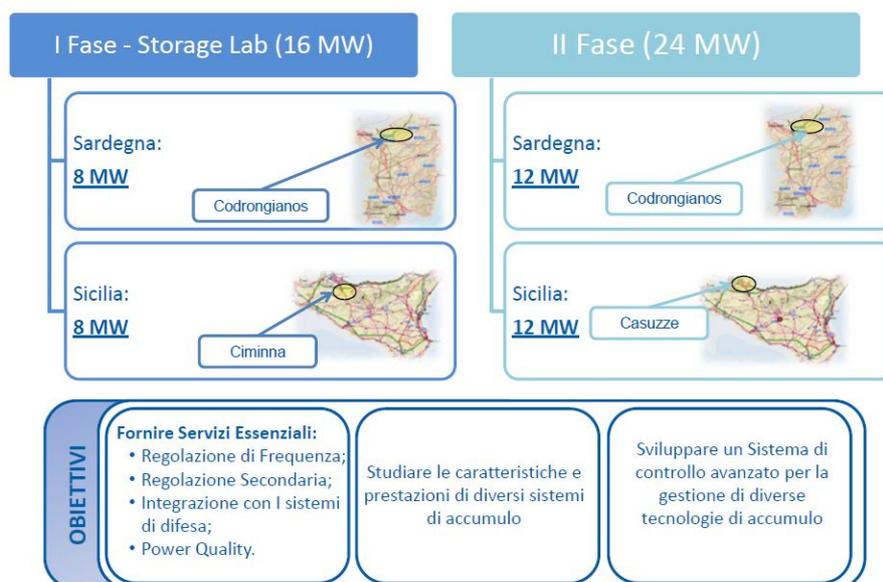


Figura 2.1-8 Progetti Power Intensive di Terna (Cortese concessione di Terna)



Figura 2.1-9 Foto dell'installazione NaNiCl_2 nel sito di Codrongianos (Cortese concessione di Terna)

In questa tesi si è deciso di analizzare in particolare la tecnologia Na-beta, e data la composizione molto simile delle due tipologie di celle di questa famiglia, la modellizzazione studiata per una tipologia può essere molto facilmente estesa all'altra.

Infatti entrambe le celle sono ad elettrolita ceramico, la cui conducibilità ionica (agli ioni sodio) aumenta con la temperatura. Come ordine di grandezza, essa vale circa $0,25 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 300°C e $0,4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 350°C . È per questo motivo che queste batterie funzionano ad una temperatura compresa tra 260°C e 350°C e sono dette anche batterie ad alta temperatura. Questa ragione rende una tecnologia il cui funzionamento prescinde dalla temperatura del luogo di installazione.

A tal proposito, questo tipo di batterie sono dotate di un dispositivo di controllo elettronico, detto BMS, *Battery Management System*, che oltre a garantire un funzionamento sicuro garantisce il mantenimento della temperatura di esercizio. Questo non comporta perdite di energia rilevanti poiché le reazioni chimiche all'interno delle celle, essendo esotermiche, mantengono la temperatura di cella all'interno del range nominale durante il funzionamento. Pertanto il BMS entra in azione, attivando delle scaldiglie, sono nelle fasi iniziali di funzionamento della batteria.

Nel prosieguo, oltre ad una dettagliata analisi delle caratteristiche costruttive ed elettrochimiche delle batterie Na-beta, resa possibile grazie alla collaborazione con i principali produttori delle due tecnologie, ovvero FIAMM per le batterie NaNiCl₂ e NGK per le batterie NaS, e con il principale utilizzatore italiano, Terna, verrà descritto un efficace approccio di modellizzazione matematica per detta tecnologia.

2.2 La tecnologia sodio-zolfo (NaS): caratteristiche tecniche

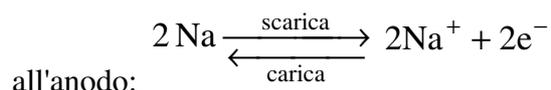
Questa tecnologia possiede delle caratteristiche estremamente interessanti nell'applicazione di specie:

- un alto potenziale elettrochimico di riduzione (-2,71 V, confrontato con -0,76 V dello zinco);
- facilità di approvvigionamento e basso costo dei reagenti

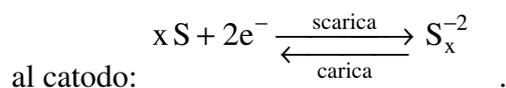
In sintesi, la batteria Na-S è caratterizzata da:

- Polo negativo (anodo) formato da sodio allo stato liquido (fuso);
- Polo positivo (catodo) formato da zolfo allo stato liquido (fuso);
- Elettrolita (β"-allumina) che consente il passaggio degli ioni Na⁺ e funge anche da separatore tra anodo e catodo poiché presenta elevata resistività elettronica.

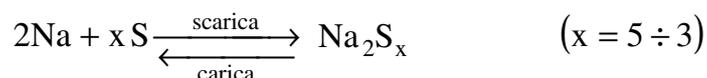
Essendo lo zolfo fuso una specie a legami covalenti, non è conduttore di elettricità e per tale motivo, per essere impiegato come materiale catodico, viene utilizzato generalmente sotto forma di impregnante di un feltro di grafite. Le reazioni chimiche che avvengono nella cella sono quelle di seguito descritte. Durante la fase di scarica il sodio metallico del comparto anodico si ossida liberando elettroni [10]:



All'elettrodo positivo (catodo) lo zolfo invece si riduce secondo la reazione:

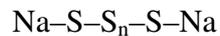


Gli ioni sodio formati migrano attraverso l'elettrolita (β"-allumina) verso il comparto catodico nel quale appunto lo zolfo si sta riducendo ed in tal modo avviene la reazione di formazione di polisolfuro secondo la reazione complessiva di cella:



Questa è la reazione globale di cella che come detto è reversibile e che, quindi, porta alla formazione di pentasolfuro di sodio la cui formula chimica è Na₂S₅.

Questo polisolfuro alla temperatura di esercizio del sistema è liquido, ma non è miscibile con lo zolfo liquido. Viene cioè a formarsi una miscela liquida costituita da due fasi tra loro non miscibili. Perciò, man mano che lo zolfo libero viene consumato dalla reazione di scarica si va verso la formazione di una fase liquida singola formata dal polisolfuro a maggior contenuto in zolfo (Na_2S_5) (v. fig. 2.2-1 tratta da [11]). I polisolfuri sono costituiti da una catena, non lineare, di atomi di zolfo alle cui estremità sono legati gli atomi di sodio:



(Per $n = 0$ si ha il disolfuro; $n = 1$ si ha il trisolfuro; per $n = 2$ si ha il tetrasolfuro; per $n = 3$ si ha il pentasolfuro).

La tensione di questa batteria è costante a 2,076 V durante il 60-75% di scarica quando sono presenti le due fasi di zolfo e pentasolfuro di sodio liquidi. Successivamente la tensione diminuisce in modo lineare verso la formazione di una fase singola di Na_2S_x arrivando a circa 1,9 V quando il polisolfuro è nella forma Na_2S_4 e successivamente a 1,78 V quando il polisolfuro è nella forma Na_2S_3 . La scarica completa al 100% della cella non è realizzabile sia perché i polisolfuri aumentano la loro caratteristica di corrosività al diminuire degli atomi di zolfo sia perché in tali condizioni si avrebbe la presenza del disolfuro (Na_2S_2) che, essendo solido alla temperatura di esercizio della cella, farebbe aumentare notevolmente la resistenza interna rendendo la batteria difficilmente o comunque poco ricaricabile. Inoltre ciò può provocare il danneggiamento dell'elettrolita. È da tenere presente che la reazione sodio-zolfo è caratterizzata da un'elevata entalpia negativa ($\Delta H \approx -420$ kJ/mole) e quindi è fortemente esotermica. Questo è utile per il mantenimento della temperatura di cella, ma, una fessurazione od una rottura dell'elettrolita potrebbe portare all'incendio o all'esplosione della cella dato che potrebbe essere raggiunta la temperatura di ebollizione dello zolfo (445 °C). Le reazioni chimiche diventano endotermiche nella fase di carica. Ciò giustifica il regime di funzionamento intermittente dei riscaldatori a resistenza previsti all'interno del modulo. Infatti, il modulo deve esser dotato di un sistema interno di riscaldamento asservito al controllo della temperatura utilizzato sia in fase iniziale per il raggiungimento della temperatura di esercizio, sia per eventuali compensazioni nei periodi durante i quali la batteria è inattiva. Da quanto sopra riportato si evince che dal punto di vista elettrochimico le batterie NaS non sono molto complesse anche se, dal punto di vista realizzativo, sono necessarie tecnologie molto sofisticate (e.g. per l'elettrolita ceramico e per le tenute sigillanti delle celle, come pure in fase di assemblaggio delle celle nel formare il modulo).

Infatti anche se in condizioni di normale esercizio non sussistono i problemi di emissioni potenzialmente pericolose e/o nocive che affliggono altre tipologie di accumulatori, nondimeno, a seguito di eventi anomali dovuti a cause endogene o esogene vi potrebbe essere la fuoriuscita delle sostanze contenute all'interno delle celle che entrerebbero così in contatto con l'aria.

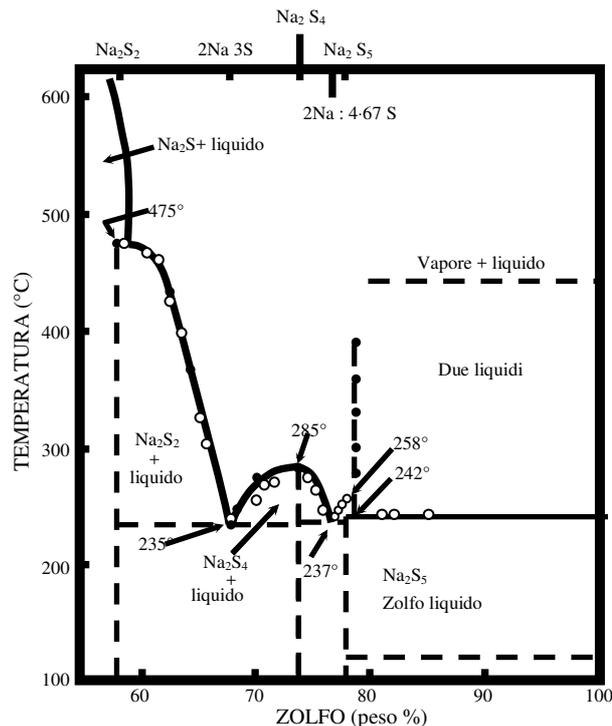


Figura 2.2-1 Diagramma di fase dei polisolfuri di sodio (Na_2S_x)

2.2.1 Descrizione della forma costruttiva della cella e sue caratteristiche elettriche

Dal punto di vista costruttivo, la cella è di forma cilindrica con il sodio fuso (elettrodo negativo o anodo) ospitato nella camera centrale e lo zolfo (l'elettrodo positivo o catodo) sotto forma di feltro di grafite localizzato nel tubo avente come superficie interna la β "-allumina e come esterna l'involucro di alluminio della cella. La β "-allumina ceramica assume la forma a "bicchiere" (o anche tubo chiuso ad un'estremità). 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 [12,13]. L'involucro è perfettamente stagno e previene quindi dall'ingresso di umidità. Questo implica anche che non vi sono emissioni in atmosfera. Il compound previsto per l'involucro è giustificato dal fatto che i prodotti della reazione chimica sono polisolfuri di sodio molto corrosivi (come spiegato in Sez. A). La fig. 2.2.1-1 a) riporta due dati (in grassetto) estremamente significativi ai fini del calcolo del quantitativo complessivo di sodio e di zolfo fusi presenti nell'installazione ai fini dell'assoggettabilità dell'installazione al 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.

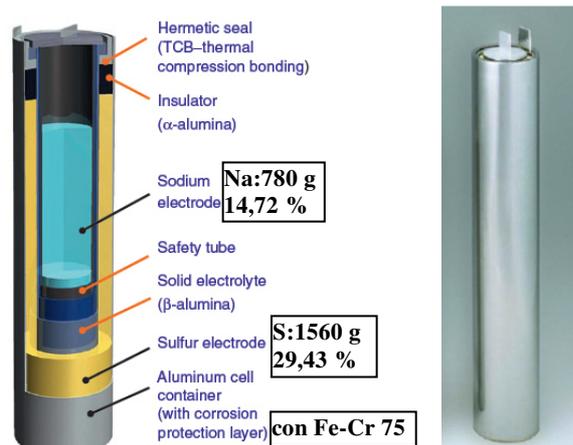


Fig. 2.2.1-1 a) Visione stereoscopica di una cella T5 b) visione reale della cella T5

Altri tipi di cella (con relativi dati dimensionali) in produzione presso la società NGK vengono mostrati nella fig. 2.2.1-2. La tab. 2.2.1-1 mostra i principali dati elettrici relativi alla cella T5. Una parte importante è rappresentata dalle tenute. La tenuta è realizzata mediante un disco costituito da un anello di α -allumina (Al_2O_3) unito a un vetro borosilicato. I terminali dell'elettrodo di alluminio sono uniti alla α -allumina mediante una tenuta a compressione termica (TCB ovvero thermal compression bonding). Per quanto riguarda il vetro da saldatura, i suoi requisiti possono essere così riassunti [14]:

- elevata resistenza di adesione;
- resistenza all'azione chimica del sodio e dello zolfo;
- nessuna interazione con la β -allumina;
- coefficiente di espansione termica prossimo a quello di β ed α -allumine;
- ermeticità;
- bassa temperatura di processo ($800 \div 1050^\circ C$);

I vetri in alluminio borosilicati presentano migliore compatibilità chimica.

Tabella 2.2.1-1 Caratteristiche della cella T5 (raccolti da [15-17])

Tensione a circuito aperto (OCV) a piena carica e tensione media di scarica [V]	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^3]	0,0033
Cicli di congelamento/scongelamento (freeze-thaw)	Superiori a 20
Energia specifica volumetrica [kWh/m^3] o [Wh/l]	392
Energia specifica ponderale [Wh/kg]	248



Figura 2.2.1-2 Altri tipi di cella con le relative dimensioni (h e \varnothing) [12]

La tensione della cella è determinata dalla termodinamica e non dipende dalle dimensioni della cella stessa. La fig. 2.2.1-3 mostra la tensione della cella in funzione del DoD [11]. La variazione di tensione da piena carica a scarica è importante per definire il range di tensione lato dc in uscita dalle batterie o in entrata al sistema di conversione PCS. La OCV è costante (come ci si aspetta da un generatore di tensione ideale) a 2,076 V fino al 60 % del DoD finché è presente una miscela bi-fase di zolfo e pentasolfuro di sodio Na_2S_5 .

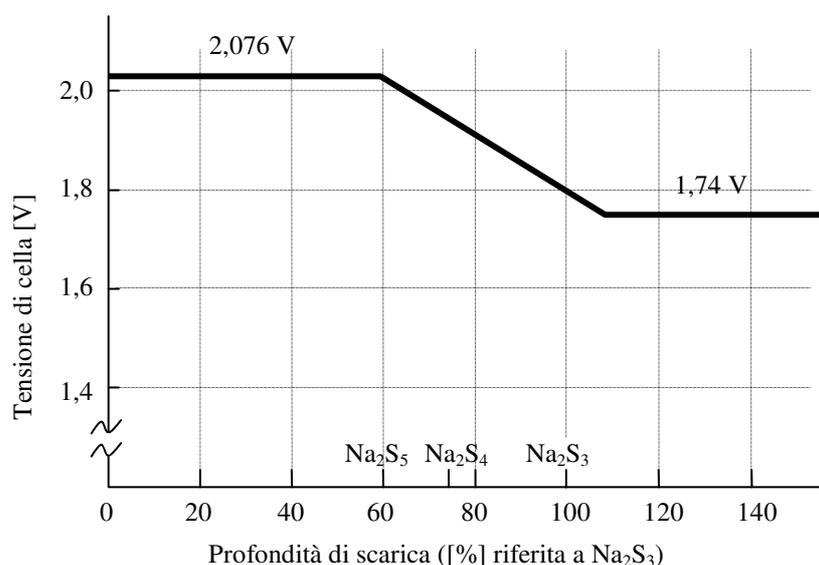


Figura 2.2.1-3 Tensione di cella in funzione dello stato di scarica e indicazione della formazione dei polisolfuri di sodio [11]

Successivamente la tensione decresce linearmente con il DoD. Solitamente la tensione di fine scarica è assunta pari a 1,78-1,9 V. DoD più profondi potrebbero portare la OCV a tensioni più basse ma si accompagnerebbero (come spiegato nella Sez. A) alla formazione di solfuri molto più corrosivi e solidi. L'integrità chimica, termica e strutturale della singola cella gioca un ruolo chiave per un esercizio sicuro di tutta l'installazione. In condizioni normali la sicurezza dell'esercizio risiede tutta nel minimizzare l'eventualità di grandi gradienti termici. In [11], Tilley postula tre principi generali per ottemperare all'asseverazione precedente:

- 1) *Minimizzare la quantità di sodio immediatamente disponibile alla reazione chimica dopo la rottura della β'' -allumina;*
- 2) *Separare il maggior quantitativo possibile di reagenti e strozzare il flusso di sodio fuso nel luogo della reazione;*
- 3) *Proteggere dall'aggressione della corrosione dei polisolfuri ad alta temperatura l'involucro esterno.*

Per ottemperare ai punti 1 e 2 e quindi per garantire la sicurezza internamente alla cella, la cella Na-S utilizza il cosiddetto "safety tube" all'interno della β'' -allumina (v. fig. 2.2.1-4). In questo modo si controllano le quantità di sodio e zolfo che si possono potenzialmente combinare nel caso di rottura dell'elettrolita ceramico. L'assenza del safety tube e la reazione diretta del sodio con lo zolfo comporterebbe il raggiungimento di temperature superiori a 2 000°C accompagnate ad alte pressioni interne. Inoltre dato che lo spazio anulare tra tubo di alluminio e elettrolita ceramico decresce per il più alto coefficiente di espansione termica del primo elemento rispetto al secondo, si ha la progressiva riduzione del flusso di reagente (fino a strozzarlo) che può giungere al catodo.

NGK asserisce che le ispezioni dopo test di rottura della β'' -allumina hanno evidenziato che l'involucro esterno non ha permesso la fuoriuscita dei reagenti.

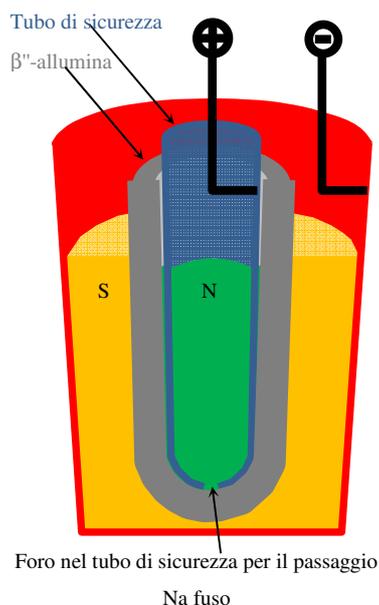


Figura 2.2.1-4 Primo livello di sicurezza interno alla cella: il tubo di sicurezza in alluminio [6]

2.2.2 Ingresso di umidità all'interno della cella

L'ingresso di umidità nella cella produrrebbe effetti estremamente nocivi a motivo dell'alta reattività del sodio con l'acqua. Tale evenienza è totalmente scongiurata dall'involucro di alluminio che contiene la cella e che risulta essere perfettamente stagno. Nella cella utilizzata da Terna Storage sono state migliorate sia le caratteristiche di isolamento termico sia il comportamento al fuoco. La cella di nuova concezione risulta avvolta da due ulteriori strati di protezione: il più interno di protezione dal calore e quello più esterno con caratteristiche anti-incendio così che venga, di fatto, evitata, nel caso di innescò di una cella, la propagazione dell'incendio alle celle adiacenti (si veda la fig. 2.2.2-1 che evidenzia le modifiche dalla cella standard a quella di nuova concezione).

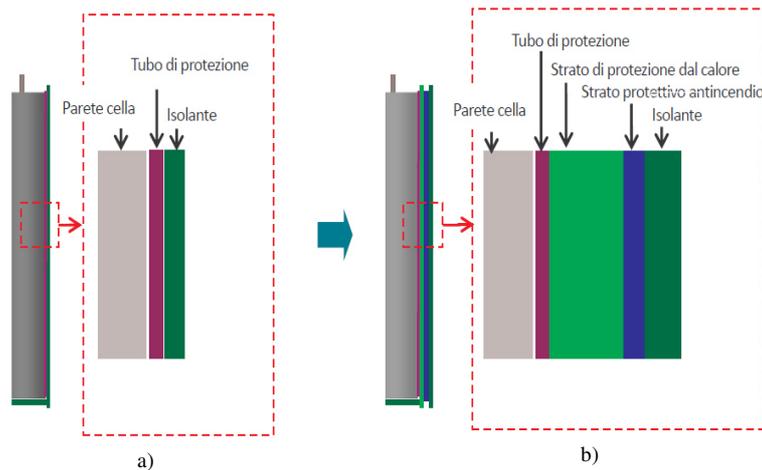


Figura 2.2.2-1 Modifiche apportate agli strati costituenti la cella; a) cella standard; b) cella con accrescite caratteristiche di non propagazione d'incendio

Inoltre, la tenuta ai polisolfuri di sodio che sono molto corrosivi è garantita dal rivestimento con lega Fe-Cr 75. L'assemblaggio della batteria avviene all'interno di un "contenitore a guanto" riempito con argon puro, in modo tale che l'ossigeno e l'umidità siano sotto 1 ppm.

2.2.3 Caratteristiche costruttive ed elettriche del modulo

Il classico modulo da 50 kW del costruttore NGK che vanta moltissime installazioni nel mondo è mostrato in fig. 2.2.3-1. Esso è costituito da un alto numero di celle connesse in serie e parallelo (solitamente di tipo T5). Come noto, le connessioni in serie servono per aumentare la tensione di modulo mentre quelle in parallelo per aumentare la capacità del modulo. Le connessioni sono realizzate mediante saldature a TIG. NGK propone diversi moduli in funzione dell'applicazione. Il modulo solitamente proposto per applicazioni stazionarie di accumulo finalizzate al livellamento dei picchi (o peak shaving) è il PS-E50. Esso è composto da 384 celle secondarie connesse in serie ed in parallelo. La dimensione di un modulo è ragguardevole (v. fig. 2.2.3-1) ed il suo peso circa 3,5 t. Infatti in esso è contenuta anche della sabbia secca che ha le seguenti funzioni:

- offre una capacità termica molto elevata;
- assorbe il materiale attivo in caso di sversamento;
- evita la propagazione di un possibile incendio originato da una cella.

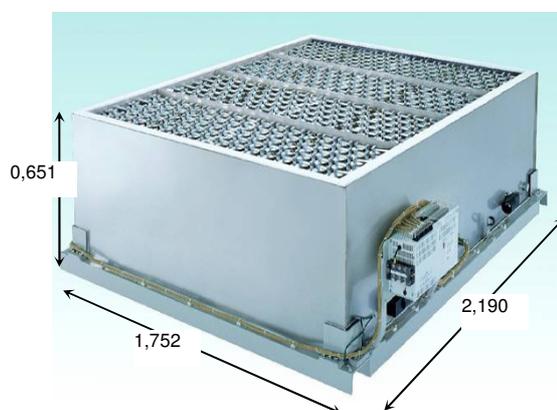


Fig. 2.2.3-1 a) Fotografia del modulo senza copertura in cui sono ben visibili le celle (dimensioni in m) [3]

Nell'applicazione italiana, NGK ha proposto moduli di taglia 30 kW diversi da quelli ormai consolidati da 50 kW, orientandosi verso una soluzione che offre maggiori margini di sicurezza. Il modulo da 30 kW ha orientativamente le stesse dimensioni di quello da 50 kW (ma con un numero di celle molto minore, consentendo di aumentare lo spazio intercella e la quantità di sabbia in esso contenuta. Il numero di celle T5 all'interno del modulo da 30 kW proposto nella nuova configurazione è 224 celle. Il modulo è costituito da 4 blocchi ognuno con 14 paralleli di 4 celle in serie. I quattro blocchi sono poi in serie tra loro. Complessivamente le celle in serie sono 16 così che la tensione nominale di modulo è di circa 32 V (in realtà 33,216 V). La ridondanza è garantita dalle connessioni che sono state effettuate all'interno del modulo. Si è scelta l'opzione serie-parallelo con paralleli ogni 4 celle. Essa rappresenta un compromesso tra l'opzione serie di lunghe stringhe (fig. 2.2.3-2 a) e quella del parallelo totale (fig. 2.2.3-2 b) e può evitare l'uso di dispositivi di guasto cella.

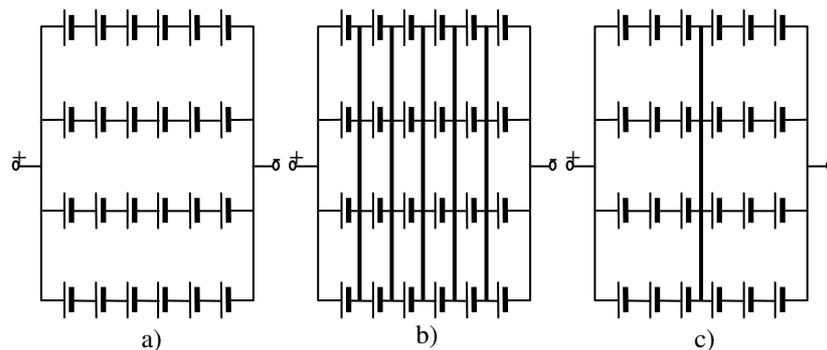


Figura 2.2.3-2 Opzioni di base per il collegamento delle celle nel modulo: a) Serie di lunghe stringhe; b) connessione di parallelo totale; c) soluzione serie-parallelo [2]

Un guasto in una cella di una stringa implica la ricarica delle celle funzionanti nella stessa stringa da parte delle altre stringhe in parallelo. Alla fine della carica, la stringa con cella guasta diventa altamente resistiva (circuitto aperto) così da prevenire che vi fluisca ulteriore corrente. Lo svantaggio è che il guasto di una cella sottrae l'intera stringa di cui fa parte alla generazione di energia elettrica. Si può facilmente verificare che nel modulo proposto il numero di celle è ridondante in quanto basterebbero 12 file in parallelo per garantire la potenza nominale, lasciando quindi un discreto margine anche in caso di guasto di più celle. La potenza dei riscaldatori è di 6,2 kW (a 400 V) per ogni modulo da 30 kW. L'involucro del modulo risulta isolato in vuoto e composto da un doppio strato di acciaio inossidabile ciascuno dei quali avente spessore $0,8 \div 1$ mm. Lo spazio tra le celle cilindriche e tra le celle e le pareti d'acciaio inossidabile è, come già detto, riempito di sabbia secca. Sono presenti dei pannelli resistenti al fuoco all'interno dei moduli stessi nella parte superiore e inferiore (v. fig. 2.2.3-3) tali da evitare l'eventuale propagazione di principi di incendio all'interno dell'unità.

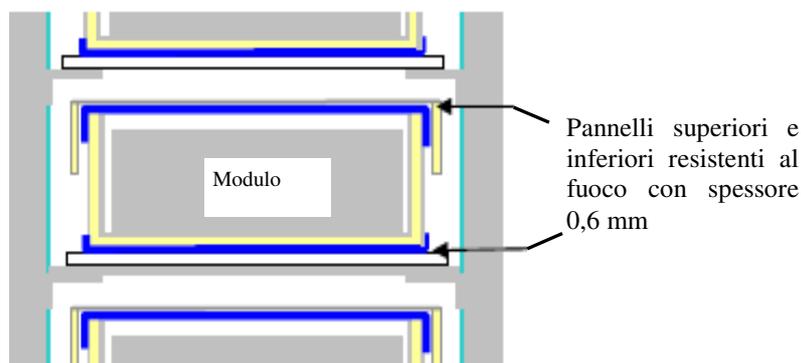


Figura 2.2.3-3 Inserimento di pannelli resistenti al fuoco all'interno dei moduli stessi

Ciascun modulo, già in fase di costruzione, viene equipaggiato con fusibili ogni 4 celle (invece che 8 come nel modulo originale da 50 kW) per l'interruzione delle sovracorrenti di corto circuito e riscaldatori a resistenza (più un opportuno isolamento termico) per mantenere le celle nel range della temperatura di funzionamento. Il rendimento del modulo è direttamente dipendente dalla distribuzione di temperatura all'interno del modulo stesso e dallo scambio di calore con l'esterno. Il sistema di controllo termico dovrebbe essere in grado di non dare origine a gradienti termici con differenze superiori a 20°C-25°C in senso verticale e orizzontale, anche se, viste le dimensioni del modulo, tale vincolo sembra difficilmente raggiungibile. Il modulo non ha bisogno di carica di mantenimento (trickle charge) visto che non risente dell'autoscarica. Durante il normale funzionamento la superficie dell'involucro del modulo è di circa 20° superiore alla temperatura ambiente.

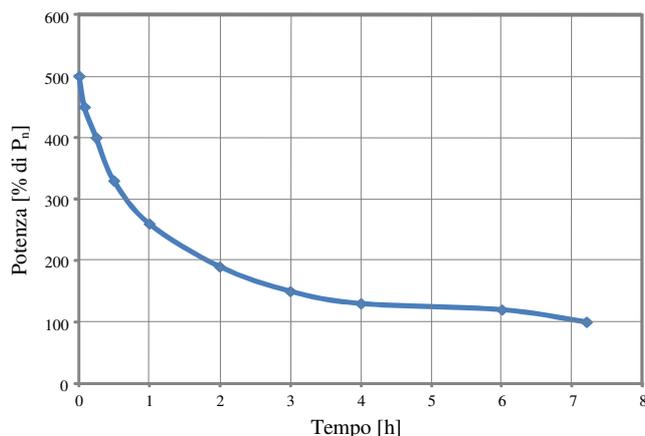


Figura 2.2.2-4 Pulse factor: rapporto tra la potenza erogabile (p.u. %) da una cella o da un modulo e potenza al funzionamento nominale (scarica in 7,2 h) e i tempi di scarica [6]

Tabella 2.2.3-1 Caratteristiche elettriche del modulo scelto

Potenza in scarica normale	31,6 kW
Tensione cc nominale e composizione delle celle	≈ 32 V 4s×(14p×4s)
Potenza di ricarica nominale	28,5 kW
Energia elettrica immagazzinata (di fatto la potenza nominale erogata per 7,2 h)	227 kWh
Temperatura della batteria all'avvio	300°C
Dimensioni [m]	1,858 L × 1,592 P × 0,655 A
Peso	≈ 3 000 kg
Numero cicli di congelamento-scongelo	10 cicli (con temperatura inferiore a 150°C) 30 cicli (con temperatura da 150 °C a 250°C)

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. Come noto la capacità nominale di una cella secondaria viene definita relativamente ad un tempo convenzionale di scarica. Nel caso delle batterie NaS della NGK tale tempo è 7,2 h. Se l'utilizzo reale dovesse essere per un tempo diverso da quello assunto nominalmente, il costruttore deve fornire una curva (o una tabella) che consenta di correlare la potenza in uscita dalla batteria al tempo di utilizzo. Per la sua natura non lineare (tipica di tutte le celle primarie e secondarie) questa curva deve essere misurata e fornita dal costruttore. La fig. 2.2.3-4 mostra la curva disponibile in letteratura per le celle Na-S [17]. Un altro parametro estremamente importante per una cella secondaria è la correlazione tra DoD e cicli di vita. La fig. 2.2.3-5 mostra la dipendenza inversa (come per ogni cella secondaria) tra DoD (in ascissa) e i cicli di vita (in ordinata). I cicli di vita previsti con DoD=100 % sono 4 500, in linea con i dati che si trovano in letteratura.

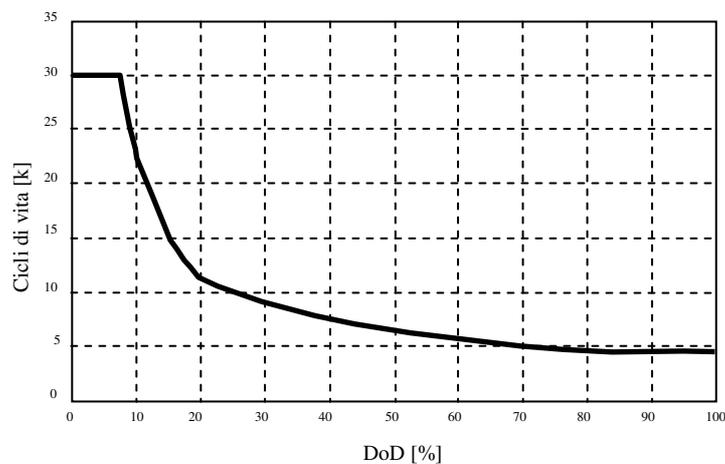


Figura 2.2.3-5 Correlazione fra il DoD e i cicli di vita dichiarata dal costruttore

2.2.4 L'unità di accumulo

Un'unità prevede l'utilizzo di moduli connessi in serie ed in parallelo per conseguire le specifiche dell'installazione. L'unità che è stata considerata è da 1,2 MW costituita da 40 moduli da 30 kW. La sua struttura è un telaio autoportante con pannelli di contenimento della batteria. Il telaio è di acciaio laminato con rivestimento zincato a caldo. Lo spessore di tale telaio è almeno di 2,3 mm sia lateralmente sia nella copertura. Le dimensioni in m sono 9,410 L × 4,800 P × 4,820 H. Nella configurazione originaria, l'unità standard era costituita da cinque moduli da 50 kW per ogni armadio (250 kW per armadio), in quella nuova invece si prevedono cinque moduli da 30 kW (150 kW per armadio) con accresciute distanze tra i moduli medesimi, come mostrato nelle fig. 2.2.4-1,2, che illustrano la soluzione adottata da Terna. Un impianto da 12 MW, costituito da 2 progetti pilota ciascuno di taglia 6 MW, che occupa una superficie di circa 7 000 m², e prevede principalmente l'installazione outdoor di apparecchiature in media (20 kV) e bassa tensione (400 V), in particolare:

- 10 assemblati batterie di taglia 1,2 MW ciascuno;
- 10 PCS di taglia 1,2 MVA oppure 5 PCS di taglia 2,4 MVA;
- 2 shelter per quadri MT;
- 2 shelter per quadri BT;
- 2 shelter per Gruppi Elettrogeni di emergenza;
- 1 shelter per il Sistema di Controllo (SCI).

La connessione dell'impianto alla RTN avviene mediante uno stadio di trasformazione MT/AT (20/150 kV). Il livello AT ha tensione nominale 150 kV visto che i SdA si trovano tutti nel Sud Italia.

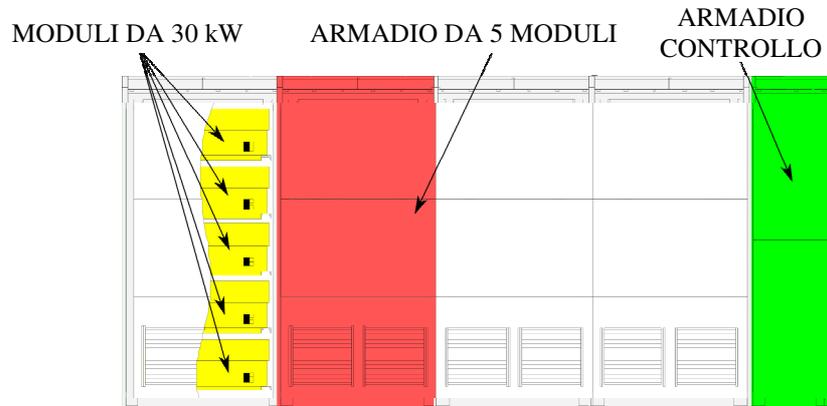


Figura 2.2.4-1 Vista frontale dell'unità da 1,2 MW (gli altri 4 armadi contenenti i moduli sono schiena a schiena con quelli visibili)

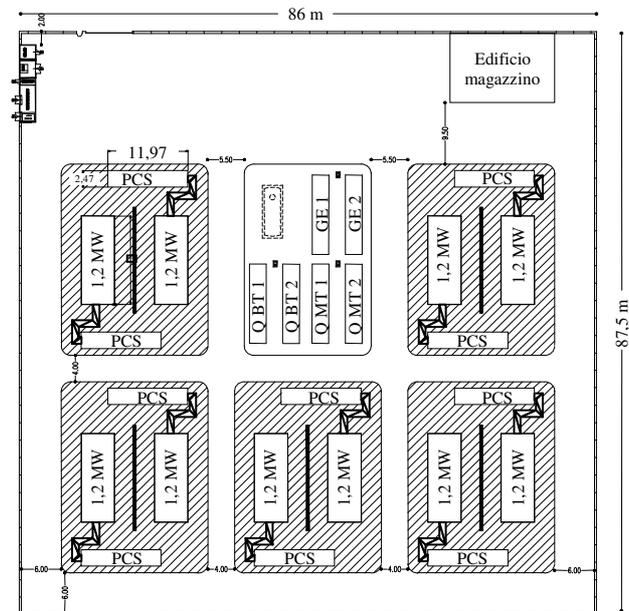


Figura 2.2.4-2 Pianta delle 10 unità di accumulo da 1,2 MW ciascuna per un totale di 12 MW

Al fine di riassumere quanto esposto finora, la tab. 2.2.4-1 riporta i componenti summenzionati e la loro funzione in ambito sicurezza.

Tabella 2.2.4-1 Livelli di sicurezza di un'unità Na-S

<i>Componente</i>	<i>Funzione</i>
Livello cella	
Safety tube	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Controlla la reazione tra il sodio e lo zolfo nel caso di rottura della β"-allumina ➤ Evita la rottura dell'involucro di cella; ➤ Limita la corrente di corto circuito (interrompendo il flusso di sodio)
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
Livello modulo	
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"> ➤ Assorbe il materiale attivo in caso di sversamento; ➤ Evita la propagazione del fuoco originato da una cella;
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"> ➤ Evita lo sversamento di materiale nell'ambiente; ➤ Evita il contatto delle celle con l'ossigeno e inibisce quindi la combustione;
Monitoraggio e controllo	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Controlla carica-scarica; ➤ Rileva il guasto e dà un allarme; ➤ Mette fuori servizio l'apparecchiatura se guasta;
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
Livello unità	
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
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.

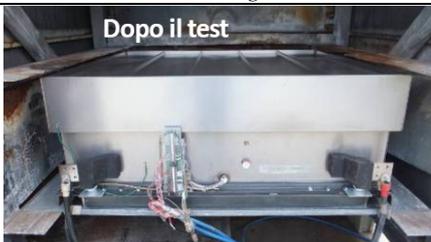


Figura 2.2.4-3 Rendering di due progetti pilota di Terna tipo "energy intensive" con potenza complessiva pari a 12 MW

2.2.5 Test effettuati da NGK sui moduli

Molti test sono stati eseguiti sul modulo che vanta maggiori installazioni mondiali ovvero il modulo E50 [18]. Come noto, per Terna Storage il costruttore ha modificato tale modulo nella direzione della sicurezza lasciando quasi del tutto inalterata la dimensione e il materiale del modulo stesso (ma diminuendo le celle al suo interno, aumentando, di fatto, la sabbia tra esse e inserendo dei pannelli resistenti al fuoco all'interno del modulo). È quindi inferibile che tutti i risultati dei test effettuati sul vecchio modulo avrebbero dato esiti uguali o migliori sul nuovo modulo. Questo è stato confermato da alcuni test effettuati dal costruttore sul nuovo modulo come riportato in tab. 2.2.5-1. In particolare per verificare l'efficacia degli strati inseriti all'interno della cella è stato effettuato un altro test dove si è potuto constatare che le celle adiacenti a quella incendiata non sono state danneggiate e che quindi non vi è stata propagazione all'interno del modulo. Per verificare l'efficacia dei pannelli resistenti al fuoco inseriti all'interno del modulo è stato effettuato un test dove si è potuto constatare che non vi è stata propagazione del fuoco all'esterno di esso.

Tabella 2.2.5-1 Altri test di sicurezza effettuati da NGK sul nuovo modulo

<i>Test</i>	<i>Scopo</i>	<i>Immagini</i>	<i>Risultati</i>
<i>Corto circuito esterno</i>	<i>Confermare la sicurezza nel caso di un corto circuito esterno</i>	 Dopo il test	<i>Corrente: 6,4 kA × 1 s Fusibili interni attivati in 1s Nessun danno alle celle all'interno del modulo</i>
<i>Incendio esogeno</i>	<i>Confermare la sicurezza nel caso di incendio esogeno</i>	 Durante test	<i>Esposizione al fuoco per 35 min con temperatura esterna di 890°C (max temp. interna = 360°C) Nessun danno alle celle all'interno del modulo</i>
<i>Inondazione</i>	<i>Confermare la sicurezza nel caso d'inondazione</i>	 Durante test	<i>Immersione in acqua per 3 giorni Nessun danno alle celle all'interno del modulo</i>
<i>Caduta</i>	<i>Confermare la sicurezza nel caso di caduta</i>	 3.1m  Dopo test	<i>La parte dell'involucro che ha subito la collisione è stato deformato; Nessuna cella si è fratturata all'interno del modulo</i>

2.2.6 Descrizione di alcune installazioni di accumulo stazionario Na-S particolarmente significative

Le batterie al sodio-zolfo hanno trovato applicazione in installazioni stazionarie per esigenze sia di continuità di servizio (UPS), sia di livellamento carichi con un'esperienza di esercizio ormai ventennale.

La potenza complessivamente installata di batterie sodio-zolfo ammonta a 365 MW. Meritano una menzione particolare i seguenti impianti:

- l'installazione più grande al mondo a Rokkasho con 34 MW di potenza installata di accumulo (v. fig. 2.2.6-1 a)). Il sistema è connesso con un parco eolico di 51 MW. Gli armadi sono installati all'esterno mentre i PCS sono compartimentali [19];
- l'installazione di 9,6 MW presso lo stabilimento per sistemi per l'industria automobilistica Hitachi (v. fig. 2.2.6-1 b)) [20];
- l'installazione da 2 MW a Tsukuba;
- Installazione da 6 MW / 48 MWh alla sottostazione TEPCO di Ohito;
- Installazione da 1,2 MW/7,2 MWh all'impianto di trattamento acque di Kasai e tipico layout per la taglia da 1 MW;
- Installazione da 1 MW del deposito autobus di Long Island;
- Installazione Wakkanai Megasolar Project di un sistema integrato fotovoltaico-Na-S (5 MW fotovoltaico-1,5 MW, 10,8 MWh Na-S) realizzato congiuntamente da New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) e Hokkaido Electric Power Co (HEPCO);
- Sistema integrato fotovoltaico Na-S (4 MW fotovoltaico, 4 MW, 30,3 MWh NaS) nell'isola di Miyako realizzato da Okinawa Electricity Power (OEPC);

Tutte le installazioni sono all'aperto eventualmente con il sistema PCS compartimentato

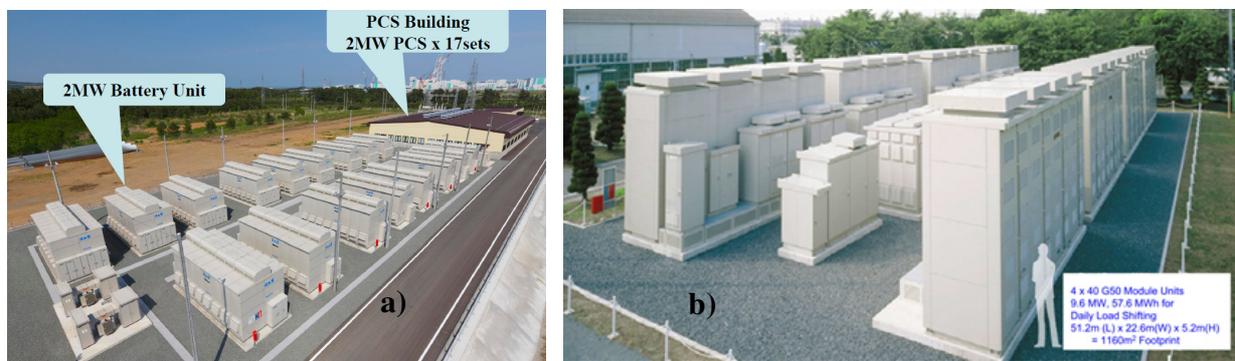
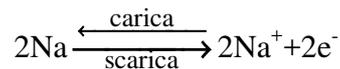


Figura 2.2.6-1 a) Rokkasho–sistema integrato eolico-Na-S (51 MW eolico, 34 MW Na-S); b) Sistema di accumulo da 9,6 MW presso lo stabilimento per sistemi per l'industria automobilistica della Hitachi (Giappone)

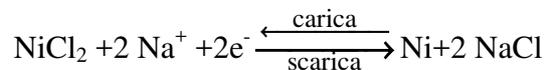
2.3 Tecnologia sodio-cloruro di nichel (NaNiCl₂): caratteristiche tecniche

La tecnologia NaNiCl₂ è stata sviluppata in Sud Africa nel 1978. L'acronimo ZEBRA deriva, infatti, dalla dicitura **Z**ero **E**missions **B**attery **R**esearch **A**ctivity il cui compito precipuo era quello di trovare una tecnologia d'accumulo per veicoli elettrici a emissioni zero.

In parallelo, in Inghilterra la BETA research and Development LTD in joint venture con la AEG continuarono lo sviluppo di questa tecnologia. Dopo l'unione con la Chrysler questa joint venture cessò e la tecnologia fu acquistata e industrializzata nel 1999 dalla MES-DEA ubicata a Stabio in Svizzera. Nel 2011 il gruppo FIAMM ha acquistato la proprietà al 100 % con la costituzione della nuova società FIAMM Sonick. Visto che la conducibilità ionica (agli ioni sodio) della beta-allumina aumenta significativamente a partire da 200°C con la temperatura, la temperatura d'esercizio delle celle di questa famiglia deve essere intorno a 250°C÷350°C. Esattamente come nel caso della tecnologia NaS l'elettrolita, per la sua struttura cristallina, consente solo agli ioni positivi di sodio di passarvi attraverso e non agli elettroni così che si configura anche come un ottimo isolante elettrico e può quindi essere utilizzato (oltre come elettrolita) anche come separatore tra anodo e catodo. Si noti che a temperature superiori alla massima l'elettrolita ceramico diventerebbe fragile con un maggiore degrado della vita utile della cella. Così come per la cella sodio-zolfo, anche per questo tipo di cella il rendimento amperometrico è unitario visto che non vi sono reazioni secondarie e che l'elettrolita ceramico (β"-allumina) ha un'elevata resistività elettrica: non vi è, quindi, autoscarica. Le reazioni chimiche che avvengono nella cella secondaria sono ovviamente reversibili e sono all'anodo:



mentre al catodo:



così che complessivamente si abbia la reazione totale:



a cui è associata una tensione a circuito aperto (OCV) uguale a 2,58 V (alla temperatura di 300°C). La reazione (2.3-1) ha un'energia specifica teorica pari a 788 Wh/kg. La differenza sostanziale, fattore chiave ai fini della sicurezza intrinseca, con la cella sodio-zolfo, è la presenza del catolita sotto forma liquida costituito dal tetracloroalluminato di sodio (in formula chimica NaAlCl₄). Il punto di fusione di tale sale è 158°C e determina la minima temperatura di funzionamento della cella anche se, come già detto, la temperatura di funzionamento varia tra 250°C e 350°C, intervallo nel quale l'elettrolita ceramico contribuisce in modo minimo alla resistenza di cella.

Il tetracloruroalluminato di sodio fuso si dissocia in ioni Na⁺ e AlCl₄⁻, consentendo così la conduzione degli ioni sodio tra la superficie interna della β"-allumina e la zona di reazione nel catodo poroso di NiCl₂. Durante il normale esercizio il catolita non partecipa direttamente alla reazione principale di carica-scarica ma gioca un ruolo chiave in caso si verificasse il failure mode più probabile, ovvero la rottura della β"-allumina. Mentre nel caso delle celle sodio-zolfo questo failure mode mette in contatto diretto il sodio e lo zolfo (anche se in misura ridotta per la presenza del safety tube), nel caso delle Na-NiCl₂ sono le reazioni chimiche stesse che avvengono nell'elettrolita liquido a inibire qualsiasi reazione fortemente esotermica che potrebbe costituire una potenziale fonte di pericolo. Infatti, l'elettrolita assorbe il sodio

proveniente dalla rottura della β'' -allumina formando sale e alluminio (con il conseguente corto circuito della cella) secondo la reazione chimica:



L'energia liberata dalla reazione (2.3-2) è solamente i 2/3 dell'energia associata alla normale carica-scarica espressa dalla (2.3-1). Tale reazione è quindi moderatamente esotermica e genera prodotti solidi, non pericolosi, non corrosivi e non reattivi con basse pressioni di vapore. Il fatto che l'alluminio sia solido crea una barriera fisica che previene da ulteriori reazioni. Sia l'acciaio del contenitore sia le tenute Thermal Compression Bond (TCB) non sono soggette ad alte pressioni generate internamente alla cella dal calore della reazione. La sovratemperatura che si genera (prove di reazione fuori dalla cella hanno provocato lenti aumenti di temperatura di circa 100° C) è molto al di sotto dei punti di ebollizione delle sostanze presenti. Nel caso di micro fratture della β'' -allumina il sale e l'alluminio prodotto chiudono tali fratture.

Nel caso la frattura sia più ampia l'alluminio che si forma nella reazione (2.3-2) cortocircuita il percorso della corrente tra polo positivo e quello negativo e la cella assume una resistenza trascurabile. Questa caratteristica consente a lunghe serie di celle di continuare l'esercizio visto che si perde solo la tensione di una cella ma non viene aperta la stringa (come invece avviene nelle sodio-zolfo). La batteria Na-NiCl₂ si configura, quindi come, "fault tolerant": è stato determinato [7,9,21] che il modulo può rimanere in esercizio fintantoché il 5÷10 % delle celle costituenti lo stesso sono guaste. Questo gioca un ruolo chiave nelle applicazioni stazionarie visto che il failure rate delle celle incide in minima parte sull'availability del modulo. Anche il comportamento alla sovraccarica e sovrascarica è ottimale e garantito dalla chimica della cella. La capacità alla sovraccarica è determinata dalla quantità di cloruro di sodio disponibile al catodo. Con cella già carica che continua ad essere caricata, l'elettrolita liquido tetracloroalluminato di sodio garantisce una riserva di sodio secondo la seguente reazione chimica:



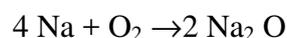
La tensione aumenta fino a 3,05 V.

Per la sovrascarica la reazione chimica è data da:



Per quanto inerisce al rilascio di sodio nell'ambiente, nel caso di un impatto tale da fessurare l'involucro della cella, siffatto impatto fessurerebbe anche la β'' -allumina così che l'elettrolita liquido reagirebbe con il sodio liquido generando cloruro di sodio (sale) e alluminio (reazione (2.3-2) ed evitando quindi qualsiasi contatto del sodio con l'aria dell'ambiente circostante.

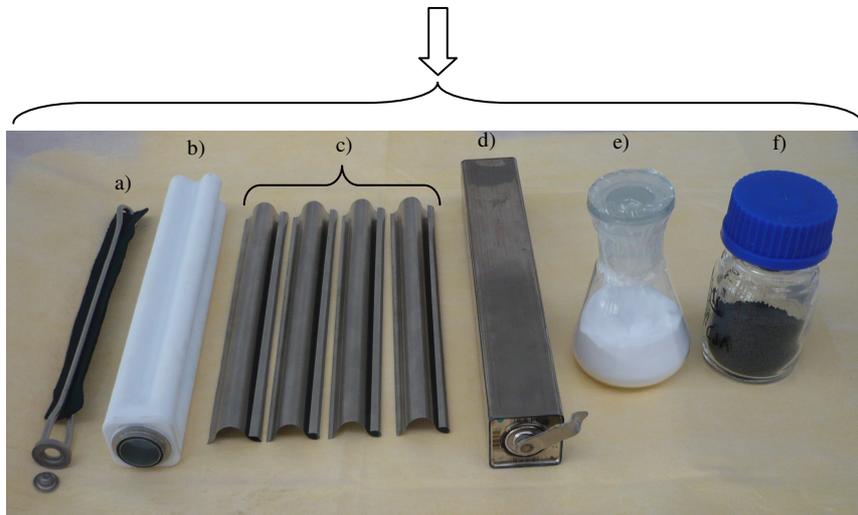
Un gran numero di test eseguiti da entità indipendenti hanno confermato l'assenza di rilascio di sodio. Il verificarsi della reazione (2.3-2) in caso di fessurazione impedisce al sodio di reagire con l'ossigeno secondo la reazione:



avente un'energia specifica teorica pari a 3 883 Wh/kg.

La fig. 2.3-1 mostra gli elementi costitutivi la cella: si noti che il materiale di riempimento è costituito da una miscela di sali e) cloruro di alluminio e sodio e f) cloruro di sodio e di nichel in forma granulare.

Fin dall'alba di questa tecnologia i costruttori si accorsero che era possibile partire da una cella completamente scarica, in cui è assente il sodio metallico. Il materiale anodico ovvero il sodio viene generato durante la prima carica.



a) Collettore di corrente in nichel
 b) Elettrolita ceramico β "-allumina
 c) Profili capillari in acciaio dolce nichelato con funzione di canali per il sodio fuso
 d) Cella con involucro in acciaio nichelato
 e) Tetracloruro di sodio in alluminio dolce
 f) Granuli di cloruro di sodio e metalli

Figura 2.3-1 Elementi base da cui si parte per la fabbricazione della cella Na-NiCl₂ [1, 4]

Infine si ricorda che, a differenza delle celle Na-S, la batteria Na-NiCl₂ non presenta problemi di raffreddamento-riscaldamento (freeze-thaw) viste le piccolissime differenze nei coefficienti di espansione termica tra il separatore ceramico e gli altri componenti della batteria.

2.3.1 Descrizione della forma costruttiva della cella e sue caratteristiche elettriche

Dal punto di vista costruttivo, la cella è di forma parallelepipedica (v. fig. 2.3.1-1). Il polo positivo è connesso con un collettore di corrente rappresentato da un conduttore a forma di forcina fatto di nichel. Il materiale catodico sotto forma di granuli di sale e di polvere di nichel e ferro (con tracce additive di alluminio) viene versato dentro l'elettrolita ceramico. Essa può assumere, in generale, diverse forme come mostrato in figura 2.3.1-1. La forma a quadrifoglio o quadrilobato (o tetralobato) è preferibile perché aumenta, rispetto a quella circolare, la superficie di contatto. L'elettrolita ceramico è contornato da profili di acciaio dolce con spessore pari a 0,1 mm sagomati nello stesso modo dei lobi dell'elettrolita ma che lascia un'intercapedine attorno ad esso.

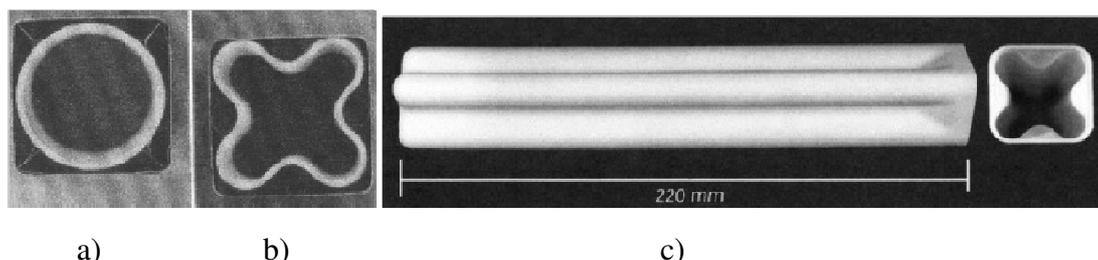


Figura 2.3.1-1 Possibili forme dell'elettrolita ceramico: a) bicchiere; b) a quadrifoglio; c) vista longitudinale dell'elettrolita ceramico a quadrifoglio

L'involucro della cella (che rappresenta il polo negativo) è formato da un contenitore saldato in modo continuo e ottenuto da un nastro d'acciaio rivestito di nichel. La cella è a chiusura perfettamente ermetica così da isolare gli elettrodi dall'atmosfera esterna. L'involucro è perfettamente stagno e previene quindi dall'ingresso di umidità. Questo implica anche che non vi sono emissioni in atmosfera. La tenuta è realizzata mediante un collare costituito da α -allumina (Al_2O_3) unito al tubo ceramico mediante saldatura a vetro borosilicato. La sigillatura dei terminali esterni è ottenuta attraverso TCB di due anelli in nichel sul collare di α -allumina. La tab. 2.3.1-1 mostra i principali dati elettrici relativi alla cella. Passando alle caratteristiche elettriche, come ben noto, la tensione della cella è determinata dalla termodinamica e non dipende dalle dimensioni della cella stessa. La fig. 2.3.1-2 mostra la tensione della cella in funzione del SoC [7]. La OCV è costante a 2,58 V (si confronti questo valore rispetto alla OCV di 2,076 V della cella Na-S) dal 98 % fino al 30 % del SoC.

Tabella 2.3.1-1 Caratteristiche 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 Vpc 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 ³]	3x10 ⁻⁴
Cicli di raffreddamento/riscaldamento (freeze-thaw)	Nessun limite
Energia specifica volumetrica [kWh/m ³] o [Wh/l]	280
Energia specifica ponderale [Wh/kg]	140

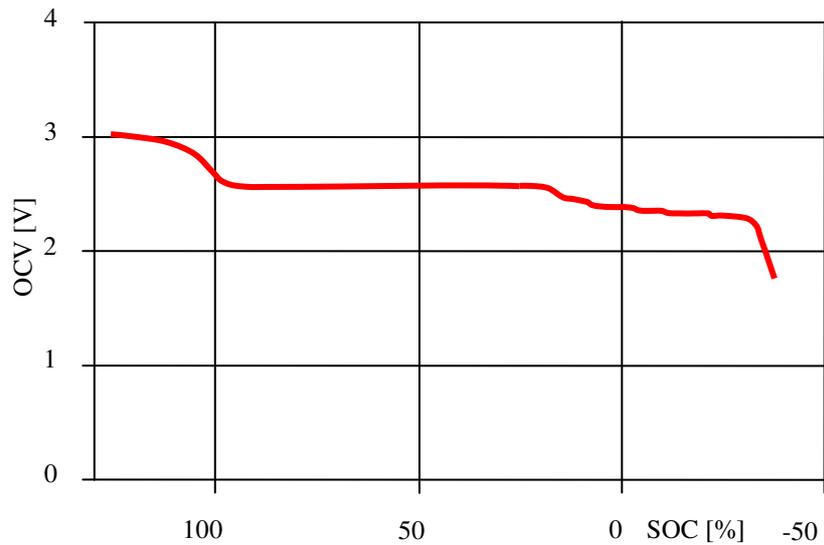


Figura 2.3.1-2 Tensione a circuito aperto in funzione del SoC [4]

Quando lo stato di carica è maggiore del 105 % la tensione sale fino a 3,05 V a causa delle reazioni (2.3-3) di sovraccarica. Sotto il 30 % di SoC la tensione cala a 2,35 V a causa della reazione (2.3-4).

2.3.2 Caratteristiche costruttive ed elettriche del modulo

Come già detto, il modulo (v. fig. 2.3.2-1) è un insieme di celle connesse in serie e/o in parallelo per raggiungere potenze ed energie di progetto.

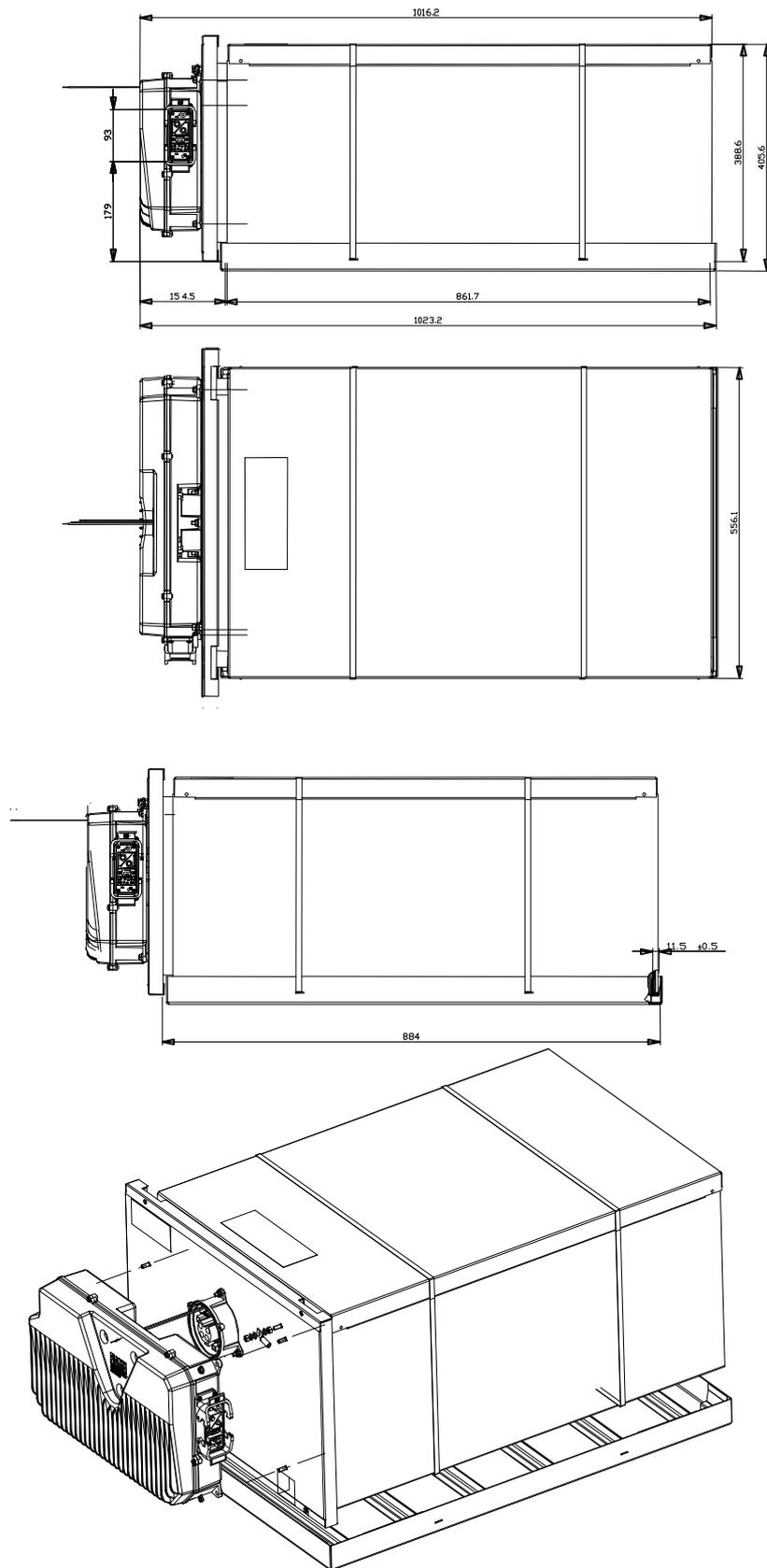


Fig. 2.3.2-1 Viste del modulo

Il modulo proposto da FIAMM Sonick (v. fig. 2.3.2-1) risulta essere molto leggero (256 kg) anche se ospita 240 celle in serie al suo interno. L'assenza della sabbia necessaria nel modulo

Na-S per la non propagazione dell'incendio lo rende quindi più facilmente maneggevole con risvolti molto positivi per la fase d'installazione. La tab. 2.3.2-1 riporta le caratteristiche elettriche del modulo scelto per l'accumulo stazionario. Le batterie FIAMM Sonick sono costituite da un contenitore metallico interno in cui sono posizionate le celle, da un contenitore metallico esterno e da uno strato di materiale isolante termico interposto tra i due che può essere portato sottovuoto.

Queste batterie sono perfettamente sigillate; non è pertanto possibile il contatto tra le sostanze contenute nelle celle e l'aria, a meno di una perdita di sigillatura, per cause meccaniche o elettriche, del modulo e delle celle interne.

Tabella 2.3.2-1 Caratteristiche elettriche del modulo scelto

Potenza in scarica normale	7,8 kW (tempo di scarica 3 h)
Tensione cc nominale et composizione delle celle	620 V 1 stringa di 240 celle in serie
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, sovrascarica, corrente max, range di tensione

Nel caso delle batterie Na-NiCl₂ della FIAMM Sonick il tempo convenzionale di scarica è 3 h. Se l'utilizzo reale è per un tempo diverso da quello assunto nominalmente, la curva di pulse factor consente di ricavare la potenza erogabile dalla cella in p.u. rispetto al tempo effettivo di scarica (v. § 2.2.3). La fig. 2.3.2-2 mostra la curva per le celle Na-NiCl₂.

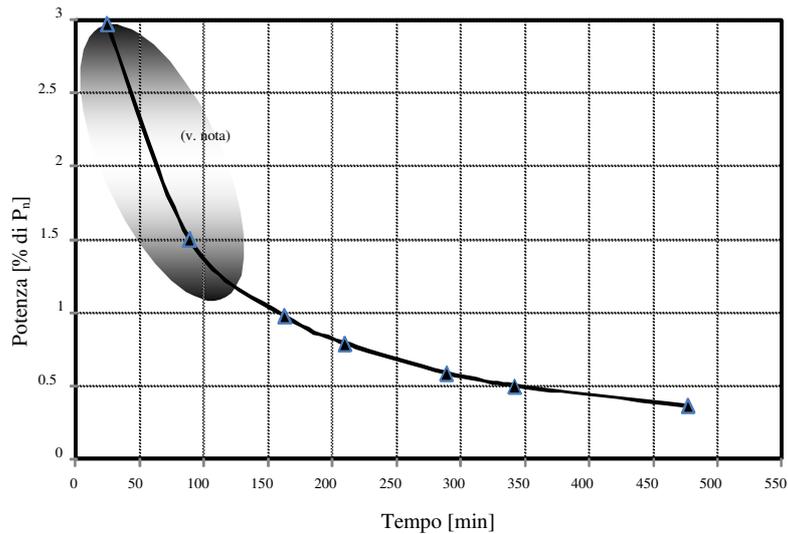


Figura 2.3.2-2 Pulse factor: rapporto tra la potenza erogabile (pu %) da una cella o da un modulo e potenza al funzionamento nominale (scarica in 3 h) e i tempi di scarica (Nota: la potenza potrebbe essere ridotta in caso di cariche/scariche continue con alti C)

A differenza delle celle Na-S dove la cella guasta diventa un circuito aperto, nel caso delle celle Na-NiCl₂ la cella guasta risulta cortocircuitata. Ciò consente di realizzare lunghe stringhe di celle in serie evitando configurazioni di parallelo totale e l'uso di dispositivi che cortocircuitino la cella guasta. Un altro parametro estremamente importante per una cella secondaria è la correlazione tra DoD e cicli di vita. La fig. 2.3.2-3 mostra la dipendenza inversa tra DoD (in ascissa) e i cicli di vita (in ordinata). I cicli di vita previsti con DoD=80 % sono 4 500, in linea con i dati che si trovano in letteratura [21-26].

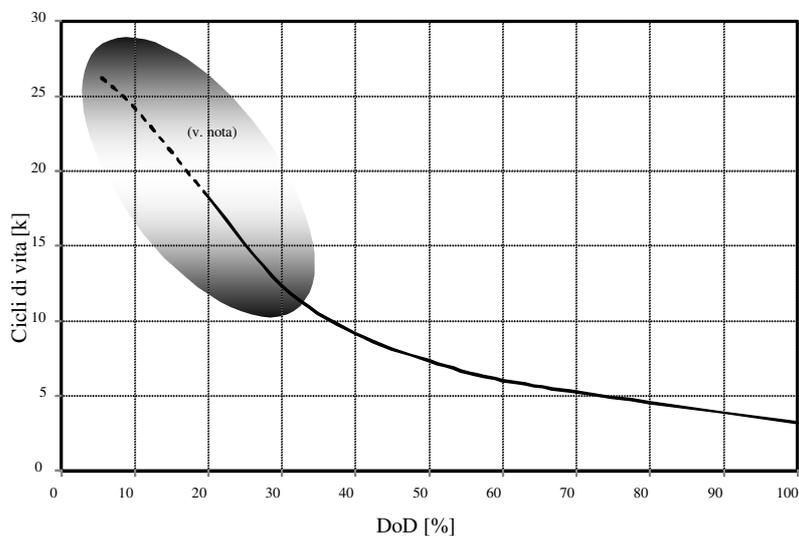


Figura 2.3.2-3 Correlazione fra il DoD e i cicli di vita (Nota: il numero effettivo di cicli potrebbe essere limitato dalla vita calendariale che dipende dal numero di cicli al giorno)

La cella non ha bisogno di carica di mantenimento (trickle charge) visto che non risente dell'autoscarica.

2.3.3 L'unità di accumulo

Generalmente un'unità prevede l'utilizzo di moduli connessi in serie ed in parallelo per conseguire le specifiche dell'installazione. L'unità FIAMM Sonick da 0,5 MW è costituita da 64 moduli da 7,8 kW tutti in parallelo elettrico. La sua struttura è a elementi tralicciati che sostengono piani di carico realizzati in lamiera irrigidita. Tutta la struttura è inserita in un container di acciaio ad alta resistenza. Le estremità di base e della sommità dei montanti dello scaffale sono connesse alle strutture del container stesso. Le dimensioni del container in m sono 6,058 L × 2,438 P × 2,896 H. La tara ammonta a 4,4 t con una capacità di 34,08 m³. Lo spessore delle pareti laterali è di 2 + 2 mm mentre il tetto di copertura ha spessore 2,2 mm. Non vi è bisogno alcuno di pannelli resistenti al fuoco tra i moduli vista la bassissima probabilità dell'incendio endogeno. La fig. 2.3.3-1,2 mostrano la soluzione proposta. Si tratta di una scaffalatura di tipo rack formata da due fronti di carico, con otto moduli per ogni fronte e quattro livelli di carico per ciascun modulo. Complessivamente sono quindi stivati 32 moduli per ogni fronte di carico. Gli elementi verticali della scaffalatura rack hanno un'altezza di 2,45 m e sono collegati a due a due da elementi di tralicciatura. Le proprietà elettriche dell'unità sono riassunte in tab. 2.3.3-1.

Tabella 2.3.3-1 Caratteristiche elettriche di un'unità da 0,5 MW

Potenza nominale [MW]	0,5
Tensione Nominale [V_{dc}]:	620
Tempo di scarica standard [h]	3
Capacità Nominale [Ah]:	2 432
Energia immagazzinata [MWh]	1,5
Tensione Minima di sistema [V_{dc}]	450
Tensione Massima di sistema [V_{dc}]	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 [m³]	34,08
Energia specifica volumetrica [kWh/m³]	44
Energia specifica ponderale [Wh/kg]	60

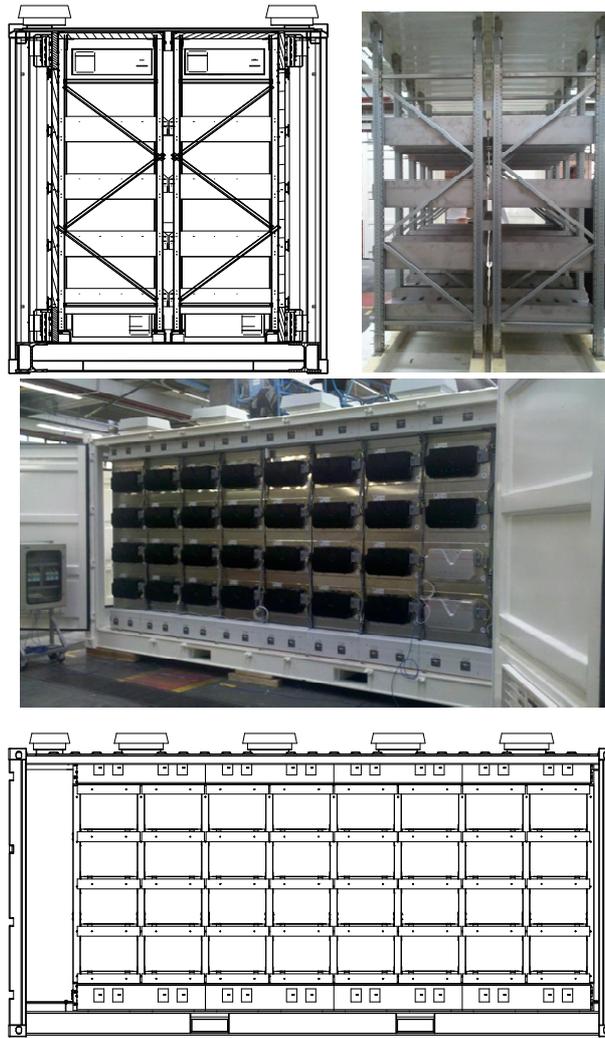


Figura 2.3.3-1 Varie viste dell'unità da 0,5 MW (gli altri 32 moduli sono posizionati schiena a schiena con quelli visibili)

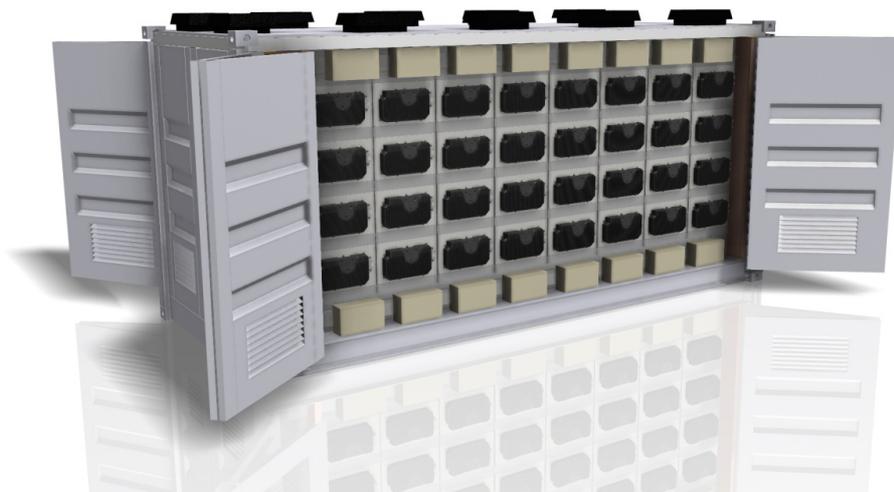


Figura 2.3.3-2 Ricostruzione tridimensionale dell'unità da 0,5 MW

Sulla struttura è stata eseguita una qualificazione sismica delle strutture rack. Le strutture devono dimostrare di poter resistere ad un evento sismico senza subire danneggiamenti tali da interrompere la funzionalità del sistema durante e dopo l'evento stesso. Le verifiche hanno

dimostrato la capacità delle strutture rack di superare senza subire danneggiamento le sollecitazioni previste dalla classe di protezione sismica AF5 definite dalle norme IEC 61166. Inoltre confrontati gli spettri di progetto ricavati da NTC 2008 e da IEC 61166 (AF5), visto che le indicazioni relative a NTC 2008 non sono complete, si sono assunti i valori più gravosi tra quelli possibili per i dati non specificati. A partire da tali assunzioni è stato dimostrato come lo spettro di progetto NTC 2008 assuma valori inferiori rispetto allo spettro IEC 61166 per i periodi di eccitazione della struttura considerata. Tenuto conto di tutto ciò si può concludere che la struttura, garantendo i livelli di resistenza in regime elastico prescritti per il livello di protezione sismica AF5 - IEC61166, assicura anche che siano soddisfatti i livelli di sicurezza prescritti in relazione alle norme NTC 2008.

2.3.4 Test effettuati da FIAMM Sonick sui moduli

FIAMM Sonick ha sottoposto la propria tecnologia a test molto severi per validarne la sicurezza sia in caso di esercizio normale sia in caso dei più disparati eventi incidentali [27,28].

Di seguito vengono quindi descritti i test effettuati sia sulle celle sia sui vari modelli di moduli sia sull'unità (assemblato di moduli).

Si noti che, data l'applicazione prevalente di siffatta tecnologia all'ambito automobilistico, le caratteristiche di tenuta agli urti, l'assenza di innesco d'incendio endogeno e la tenuta a quello esogeno sono caratteristiche precipue e ineludibili (corroborate dai vari test di cui si darà un resoconto). Nelle applicazioni stazionarie, le caratteristiche suddette danno ampie garanzie nell'analisi del rischio che le magnitudo per i vari scenari incidentali (inondazioni, incendio esogeno e endogeno, urti e cadute dei moduli) siano estremamente contenute.

Nel prosieguo verranno dati alcuni dettagli su alcuni test effettuati.

2.3.4.1 Shock test di cella e di modulo

In questo test (fig. 2.3.4.1-1,2,3) viene verificato se la cella può sopportare una situazione d'urto senza esplodere o causare un principio d'incendio. Il test è stato condotto a Montecchio Maggiore nel laboratorio R&D il giorno 17/02/2012.

La cella aveva il 20% di SOC (*State of Charge*). È stata soggetta a 6 shock (forma a emisinusoidale, accelerazione di picco pari a 50 g e durata del picco pari a 6 ms) distribuiti lungo l'asse verticale e quello orizzontale.

A conclusione del test la cella è stata caricata e poi scaricata a 16 A fino alla tensione di 2,12 V (capacità di scarica pari a 32,8 Ah) alla temperatura d'esercizio (temperatura misurata pari a 273 °C). Non sono stati rilevati esplosione alcuna, perdita di materiale alcuno e principio d'incendio alcuno.

Per quanto riguarda il modulo, è stato effettuato un test (figure 2.3.4.1-1,2,3) sul modulo 48TL200 utilizzato nelle applicazioni industriali.

Il test è stato condotto in conformità con la Norma IEC 61373 [29]. Tutti gli shock positivi e negativi devono essere applicati in ciascuna delle tre direzioni perpendicolari per un totale di 18 shock.

Il modulo in prova deve essere esaminato 6 ore dopo il test.

Il modulo ha sostenuto la prova senza mostrare segno alcuno di ignizione, esplosione o perdita di materiale o gas.

Inoltre non si sono avuti danni e celle rotte.



Figura 2.3.4.1-1 Simulacro di prova per il test shock sulla cella

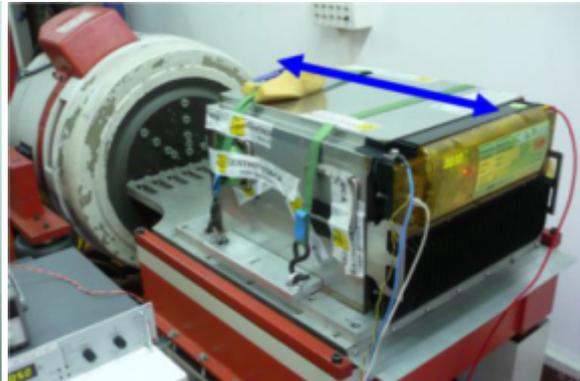
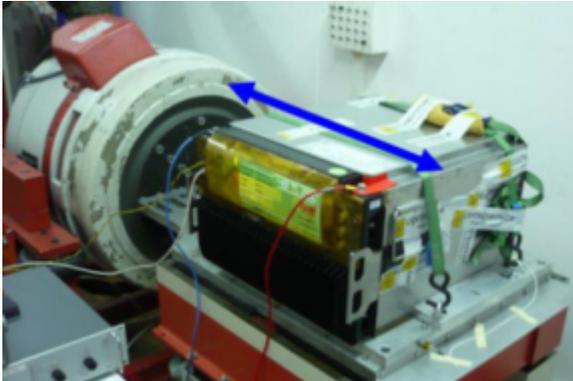


Figura 2.3.4.1-2 Simulacro di prova per il test di shock sul modulo: a sinistra lungo l'asse longitudinale a destra lungo quello trasversale



Figura 2.3.4.1-3 Simulacro di prova per il test di shock sul modulo lungo l'asse verticale

2.3.4.2 Test di immersione del modulo in acqua

Il modulo con SoC pari al 100% con temperatura di 265 °C (temperatura superficie esterna del coperchio pari a 35 °C) è stato immerso in una bacinella riempita con 900 ℓ di acqua salata al 5% (fig. 2.3.4.2-1). La velocità d'immersione era pari a 0,05 m/s e il battente d'acqua sopra al modulo era, a fine immersione, pari a 18 cm. Durante l'immersione si è notata la produzione di bolle: il coperchio si è portato a 20 °C mentre la temperatura dell'acqua si è attestata a 17,5 °C.

Dopo 3 ore d'immersione si è provveduto a rimuovere il modulo dalla bacinella: non si è constatato alcun danno al modulo, anche se vi è stata perdita della sua funzionalità (fig. 2.3.4.2-2).

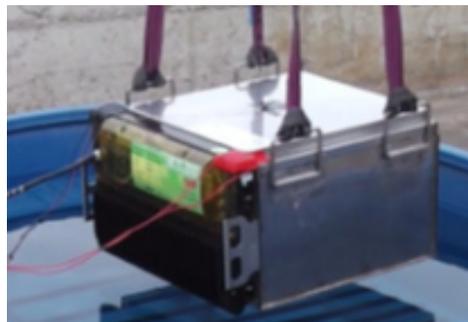
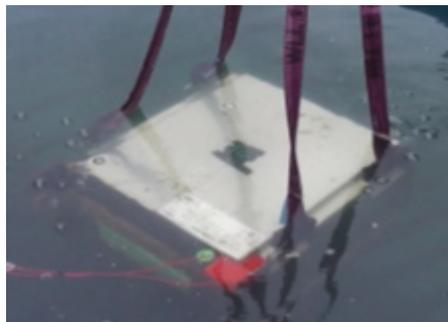


Figura 2.3.4.2-1 Simulacro di prova per il test d'immersione in acqua salata

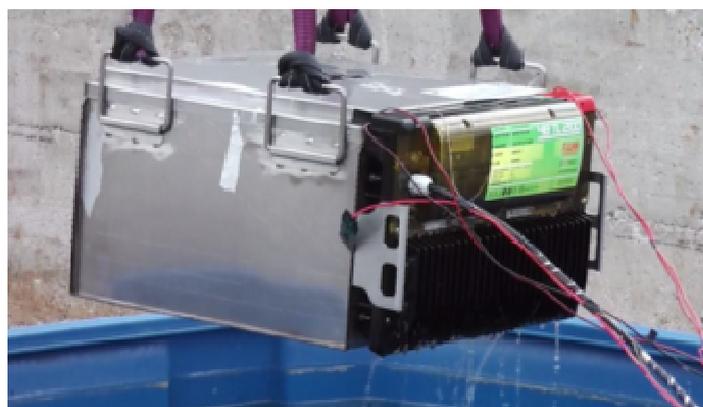


Figura 2.3.4.2-2 Risultati dopo 3 ore d'immersione in acqua salata

2.3.4.3 Esposizione al fuoco del modulo

Questo test è stato condotto il 20 agosto del 1992 dalla MIRA (*The Motor Industry Research Association*). Il modulo (con SoC 100% e a temperatura d'esercizio nominale) è stato tenuto sollevato 40 cm al di sopra una bacinella riempita con combustibile ignito (fig. 2.3.4.3-1). Il tempo d'esposizione al fuoco è stato di 30 min. Il modulo ha resistito 30 min al fuoco senza incendiarsi (quindi è almeno REI 30), senza rilasciare all'esterno il materiale interno alle celle e senza subire una reazione esotermica spontanea. Sebbene il test non sia recente e non sia stato effettuato sui moduli attuali si ritiene che sia significativo anche per questi ultimi che hanno accresciute caratteristiche di sicurezza nei confronti dell'incendio esogeno.

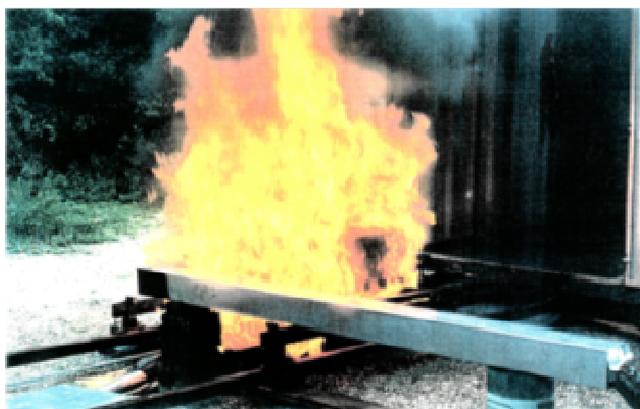


Figura 2.3.4.3 -1 Simulacro di prova per la verifica di resistenza al fuoco (a sinistra il modulo durante il test; a destra il modulo dopo il test)

2.3.4.4 Test di caduta da altezza ragguardevole

Anche il test di caduta è stato condotto da MIRA in data 28 aprile 1992. Esso è stato effettuato lasciando cadere il modulo (con SoC uguale al 100%) da un'altezza di 9,8 m su una barriera alta 1 m installata su un basamento rigido (fig. 2.3.4.4-1 a)). Il test è quindi estremamente severo. La caduta del modulo è stata realizzata facendo collidere la barriera proprio al centro del modulo stesso. La sezione della barriera è penetrata nell'involucro del modulo fino ad una profondità di 50 cm. L'involucro esterno è stato fortemente deformato ma non si è aperto. Non si è manifestato sversamento alcuno del materiale contenuto nelle celle. Immediatamente dopo l'impatto si è osservato scaturire dall'area dell'impatto un filo di fumo bianco (fig. 2.3.4.4-1 b)). Il tasso di emissione di fumo si è ridotto gradualmente in 2-3 ore.

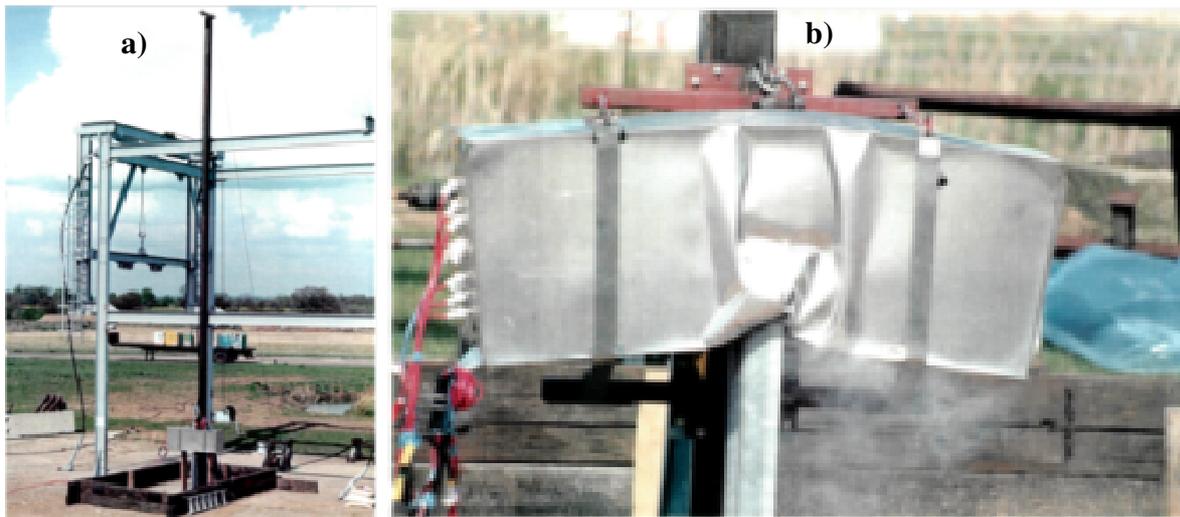


Figura 2.3.4.4-1 a) Simulacro di prova per il test di caduta; b) situazione post test

2.3.4.5 Corto circuito interno al modulo indotto mediante perforazione degli involucri

Il test è stato eseguito su una batteria ST523-620V al 100% SoC dotata di BMS e posizionata all'interno di un'unità-container utilizzata in applicazioni che prevedono un massimo di 64 batterie in parallelo (fig. 2.3.4.5-1). La batteria è stata opportunamente monitorata e modificata inserendo 2 celle, con l'involucro forato, in 2 posizioni a massima differenza di potenziale con la cella adiacente, D18 con foro verso E18 (d.d.p.= 91 V), B10 con foro verso C10 (d.d.p = 49 V) (le celle sono identificate con una sigla alfanumerica secondo la griglia riportata in fig. 2.3.4.5-2). Applicando, a batteria calda con il 100% SoC, una tensione inversa sulle due celle in sequenza è stata indotta la rottura della β "-allumina con conseguente fuoriuscita di tetracloroalluminato di sodio (NaAlCl_4) dai fori presenti sulle due celle. Si ricorda che il catolita summenzionato è un liquido conduttivo.



Figura 2.3.4.5-1 Test di corto circuito interno al modulo: a) modulo interno all'unità container b) Unità container



Figura 2.3.4.5-2 Schema delle celle interne al modulo ST523-620V con indicazione delle due celle sulle quali sono stati realizzati i fori

La batteria equipaggiata con termocoppie di tipo K è stata monitorata utilizzando un *Datalogger Agilent*, registrando le temperature raggiunte durante il test sia esternamente, sui lati e sul coperchio, sia internamente oltre alla tensione di bus. Il test è stato eseguito all'aperto in un'area industriale FIAMM ad Almisano e sono state predisposte 22 differenti posizioni per il campionamento delle emissioni di HCl causate dal corto circuito indotto internamente al modulo (fig. 2.3.4.5-3). I guasti sono stati indotti nelle celle in sequenza con un intervallo di circa 25 minuti. Pochi minuti dopo la rottura della prima cella il BMS ha rilevato un *Internal Isolation Error* e di conseguenza ha aperto i contatti principali isolando il pacco batteria dal circuito esterno. Il corto circuito interno si è poi sviluppato in un *thermal runaway* con emissioni di fumo durante la fase più acuta. Durante la prova è stata misurata una temperatura massima sul cassone esterno di circa 100°C mentre all'interno della batteria si sono registrate temperature prossime ai 1.000 °C.

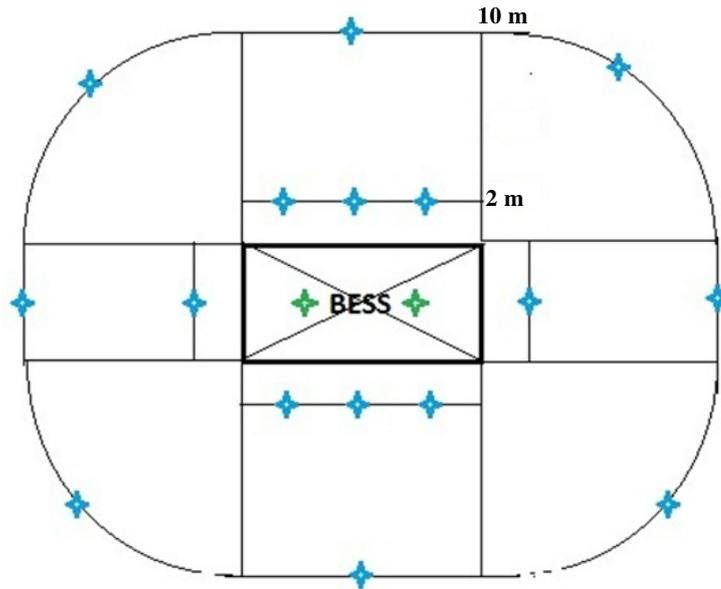


Figura 2.3.4.5-3 Disposizione rilevatori di fumi posti all'interno e all'esterno dell'unità-container

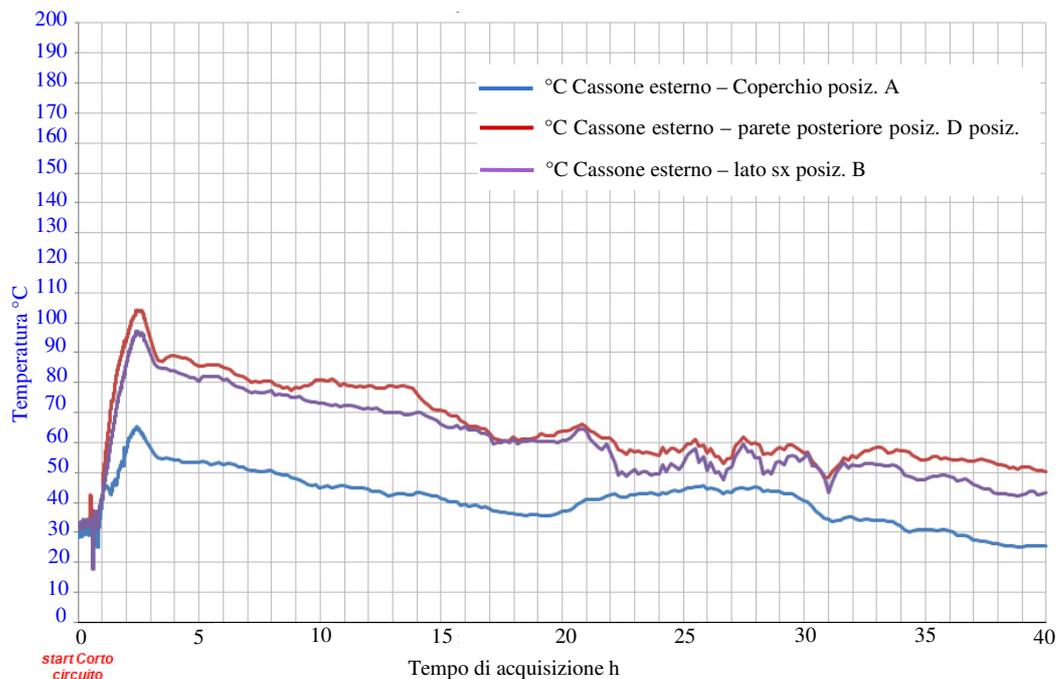


Figura 2.3.4.5-4 Evoluzione della temperatura della batteria ST523 BESS dopo l'innesco di corto circuito mediante percolazione di melt tra le celle D18 e B10 sul cassone esterno del modulo

La temperatura massima osservata esternamente è stata di circa 100 °C (v. fig. 2.3.4.5-4).

Le emissioni nella loro fase più acuta sono durate circa 30 min.

La batteria al termine del test è stata trasportata nei laboratori FIAMM e, su di essa, è stata eseguita un'analisi post test. Il box esterno si presenta in ottime condizioni, senza fori e senza segni di fuoriuscita di materiali. Le tracce di ruggine presenti sono dovute all'ossidazione generata dai fumi prodotti. Il BMS, facilmente disassemblato dal box, non evidenzia fuoriuscite di materiali dai passa cavi. Una delle rivettature poste agli angoli della batteria che fissano il coperchio al box esterno è saltata dallo spigolo posteriore sinistro, posizione dalla quale le emissioni sono state maggiori. Rimosso il coperchio esterno della batteria i tre stati di materiale isolante che separano il coperchio interno della batteria da quello esterno non

presentano tracce evidenti di materiali fuoriusciti dalle celle. Il coperchio interno sottostante il materiale isolante si presenta fortemente danneggiato con alcuni fori in particolare nella parte posteriore sinistra. Il pacco celle si presenta fortemente danneggiato ed il danno è esteso a tutto il modulo. I due strati di materiale isolante interposto tra box interno e box esterno non appaiono danneggiati e solo lo strato più interno presenta tracce di materiale.

L'analisi post test della batteria conferma la severità del test effettuato. La fuoriuscita indotta del catolita tetracloroalluminato di sodio contemporaneamente da 2 celle in 2 posizioni ha generato il massimo danno al pacco celle, mentre la struttura di contenimento del pacco celle costituita da un doppio cassone in acciaio con l'interposizione di materiale isolante termico ha permesso di contenere l'evento, evitare la fuoriuscita di materiale e preservare l'ambiente esterno dalle alte temperature sviluppatesi internamente.

Va notato che una siffatta situazione è altamente improbabile ma rappresenta una situazione limite utile per dimostrare la sicurezza della tecnologia. Il test ha evidenziato come il sistema di sicurezza esterno, il BMS, sarebbe opportunamente intervenuto allertando la presenza di un *Internal Isolation Error* e scollegando la batteria. Il sistema di rilevamento fumi all'interno del container è intervenuto tempestivamente. Il box esterno della batteria, nonostante il massivo corto circuito verificatosi all'interno del pacco celle, non ha presentato alcun danno ed è riuscito a contenere gli effetti della temperatura al suo interno. Il 100% delle celle alla fine del test aveva tensione di 0.0 V. Il 70% delle celle alla fine del test presentava fuoriuscita di materiale.

Sono state inoltre eseguite le analisi del campionamento della concentrazione di HCl nelle posizioni di cui in figura 11.

È stato riscontrato che le concentrazioni (ppm o mg/m^3) di HCl a 2 e 10 m sono al di sotto dell'*Acute Exposure Guideline Levels 1* (AEG1-1) e molto al di sotto dell'AEG1-3.

2.3.4.6 Test sismici e vibrazionali presso ismes-cesi

Nel mese di luglio 2013 sono stati eseguiti presso ISMES – CESI a Seriate i test sismici e vibrazionali.

Visto che i livelli di riferimento sono diversi e risulta difficile fare un'analisi univoca (anche per la difficoltà di comparare le diverse scale), si è scelto come approccio metodologico quello determinato dalla specifica DY790 in cui si propone di eseguire un'analisi agli elementi finiti (FEM) supportata da verifiche sperimentali.

Le prove sperimentali eseguite sono state in successione una scansione in frequenza (fig. 2.3.4.6-1) per determinare le frequenze proprie del sistema, la prova al sisma e una nuova scansione di verifica. Dopo la prova sismica è stata ripetuta una scansione in frequenza che non ha rilevato variazioni significative delle frequenze proprie.

Successivamente a queste prove sono state scaricate tutte le batterie ed è stata eseguita una prova di trasporto su gomma con spettro definito dalla norma STM della durata di 1 h (fig. 2.3.4.6-2,3). In seguito alla prova di trasporto sono stati riscontrati dei danneggiamenti ai trasformatori 24 VAC del quadro di sezionamento e alla centralina antincendio. Tutti questi problemi sono risolvibili con accorgimenti da prendere in fase di esecuzione o di trasporto.



Figura 2.3.4.6-1 Simulacro di prova: unità caricata con 16 batterie di cui 2 batterie ST523 e 14 batterie "dummy" di peso equivalente alle ST523



Figura 2.3.4.6-2 Test di trasporto su gomma con unità container chiusa



Figura 2.3.4.6-3 Particolare del sistema di ancoraggio alla pedana mobile nel test di trasporto su gomma

Le prove hanno dimostrato che l'unità ha delle caratteristiche di smorzamento elevate (minimo 9% - massimo 15%): ciò rappresenta un indice positivo per la tenuta della struttura al sisma e al trasporto. Sono in fase di ultimazione le simulazioni agli elementi finiti (FEM) di conferma.

2.3.4.7 Conclusioni sui test descritti

Tutti i test (riassunti in tab. 2.3.4.7-1) dimostrano che il modulo nelle condizioni previste non dà avvio a incendio alcuno e non sversa i materiali interni alle celle anche cadendo da circa 10 m su una barriera fissa.

Tabella 2.3.4.7-1 Test effettuati sulle batterie sodio-cloruro di nichel

	Tipo di test	Modulo	Cella
EVENTI INERENTI A SITUAZIONI DI FUNZIONAMENTO	TEST di VIBRAZIONE della cella	/	Nessun danneggiamento
	TEST di VIBRAZIONE del modulo	Nessun danneggiamento	Nessun danneggiamento
	SHOCK TEST sulla CELLA	/	Nessun danneggiamento
	SHOCK TEST sul MODULO	Nessun danneggiamento	Nessun danneggiamento
	TEST di CADUTA da 9,8 m	Nessun danneggiamento	Nessun danneggiamento
	CORTO CIRCUITO FORZATO INTERNO AL MODULO INSERITO NELL'UNITÀ CON PROTEZIONI DISATTIVATE	Nessuno sversamento Generazione di HCl a 2 e 10 m molto al di sotto dell'Acute Exposure Guideline Levels 3 (AEG-3)	Indotte rotture su due celle mediante foro sulla parte sottostante dell'involucro
EVENTI INERENTI A DISASTRI NATURALI	IMMERSIONE in ACQUA SALATA	Nessun danneggiamento	Nessun danneggiamento
	ESPOSIZIONE a INCENDIO ESOGENO per 30 min (PETROL FIRE TEST)	Nessun danneggiamento	Nessun danneggiamento
	TEST SISMICI E VIBRAZIONALI	Nessun danneggiamento	Nessun danneggiamento

2.3.5 Installazioni particolarmente significative oltre a quelle descritte nel § 2.1

Come ampiamente accennato, l'applicazione principale delle celle Na-NiCl₂ è stata storicamente nell'ambito della propulsione di veicoli ibridi ed elettrici ma non mancano le installazioni stazionarie per esigenze sia di continuità di servizio in impianti industriali e di telecomunicazione sia per "energy storage" nelle reti elettriche. Si citano in modo particolare le seguenti [30,31]:

- FIAMM ENERGY STORAGE ISLAND, Almisano (Vicenza), 230 kWh storage in servizio dall'aprile 2010 in combinazione con un impianto di generazione fotovoltaica da 181 kWp (v. fig. 2.3.5-1,2);
- DUKE Energy Rankin Substation (North Carolina) per funzionalità di "PV power smoothing" in combinazione con un impianto di generazione fotovoltaica da 1 MWp (v. Fig. 2.3.5-3). Questa installazione è risultata vincitrice del premio "2013 Grid Integration of Renewables Project of the Year";
- INES- CEA in Francia (v. fig. 2.3.5-4);
- EDF- Colomber in Francia (v. fig. 2.3.5-5).

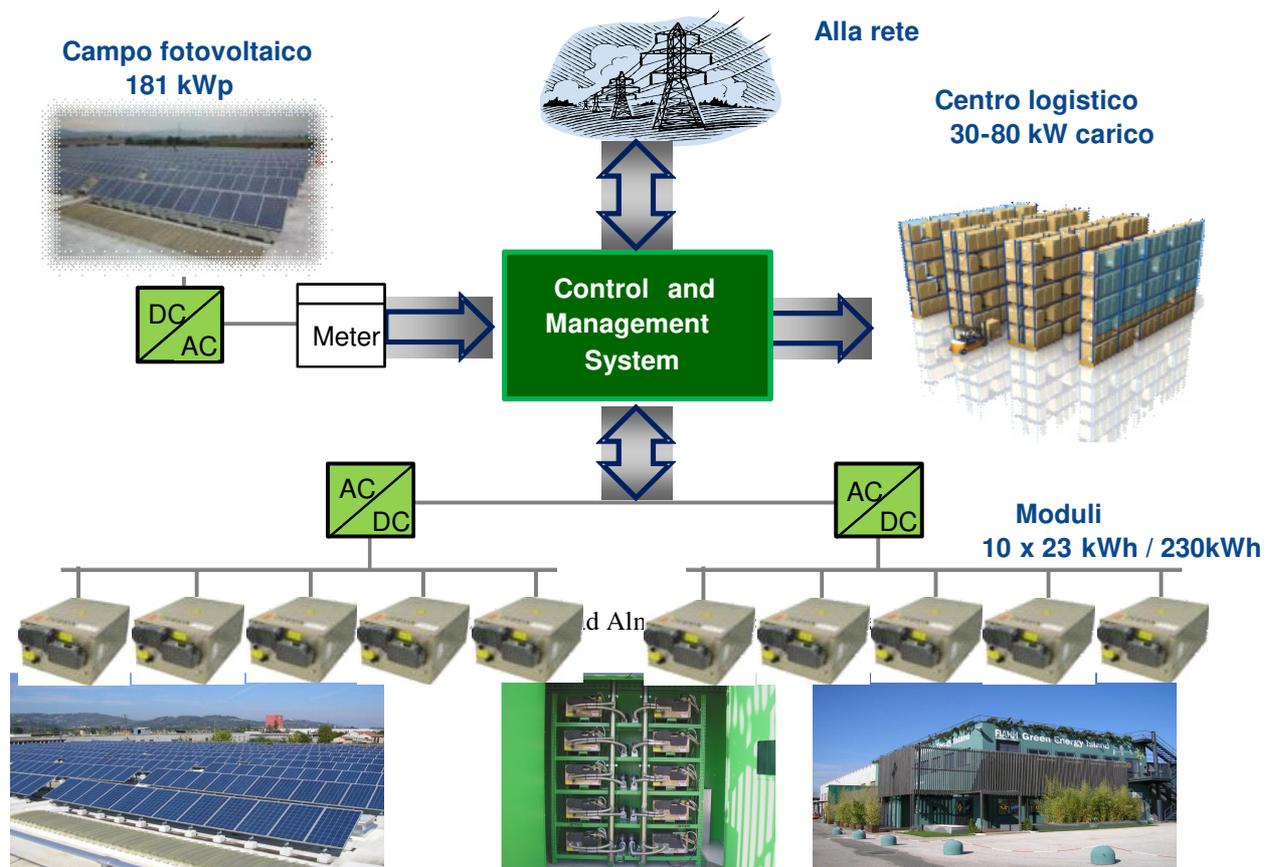


Figura 2.3.5-2 Installazione ad Almisano: campo fotovoltaico, moduli di accumulo e vista impianto



Figura 2.3.5-3 Installazione DUKE Energy Rankin Substation in North Carolina



Figura 2.3.5-4 Installazione INES-CEA in Francia



Figura 2.3.5-5 Installazione EDF-Colomber in Francia

2.4 Analisi del rischio mediante FMECA della tecnologia Na-beta

Le considerazioni che seguono hanno lo scopo di investigare sulla sicurezza e affidabilità della tecnologia Na-beta in applicazioni di tipo stazionario sulla rete elettrica di alta tensione. Prima di descrivere l'analisi di rischio della tecnologia Na-beta, occorre premettere alcune precisazioni terminologiche e lessicali visto che i termini che verranno usati fanno parte di un lessico non scientifico e quindi si potrebbero ingenerare confusioni.

Le definizioni che seguono sono prese dalla guida ICH Q9 "Quality risk management" [32]:

HARM (danno) Damage to health, including the damage that can occur from loss of product quality or availability (Danno all'integrità includendo quello proveniente dalla perdita della qualità del prodotto o della sua disponibilità)

HAZARD (pericolo) Potential source of harm (Sorgente potenziale di danno)

SEVERITY (severità o gravità o magnitudo) Measure of the possible consequences of a hazard (Misura delle possibili conseguenze di un pericolo)

PROBABILITY (probabilità) Extent to which the harm is likely to occur (Probabilità che si verifichi il danno)

RISK (rischio) Combination of the probability of occurrence of harm and the severity of that harm (Combinazione della probabilità di accadimento di un danno e della severità del danno medesimo)

DETECTABILITY (rilevabilità) Extent to which the harm is evident (Possibilità di rilevare il danno)

RISK ANALYSIS (analisi di rischio) Use of available information to identify hazards and to estimate the risk (Utilizzo di informazioni disponibili per identificare i pericoli e per stimare il rischio)

Dalla letteratura, le tecniche più utilizzate per l'analisi del rischio sono [33]:

- Process/System Checklists (Liste di controllo di processo/sistema)
- Safety Review (Revisione di sicurezza)
- Preliminary Hazard Analysis (Analisi preliminare di rischio)
- "What If" Analysis (Analisi "What If")
- Cause-Consequence Analysis (Analisi cause-conseguenze)
- **FMEA e FMECA (Failure Modes and Effects Analysis, Failure Modes and Effects and Criticality Analysis):** (Analisi dei modi di guasto, effetti e criticità)
- HAZOP (Hazard and Operability study): (Analisi di pericolo e funzionalità)
- FTA (Fault Tree Analysis): (Albero dei guasti)
- ETA (Event Tree Analysis): (Albero degli eventi)
- Dow and Mond Hazard Indices: (Indici di rischio Dow and Mond)
- HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Points): (Analisi del pericolo e punti critici di controllo)

Senza addentrarsi in ognuno dei sopraccitati, si descrivono solo i più usati.

Ad esempio l'HAZOP è un metodo induttivo che consente di identificare potenziali deviazioni nel progetto di realizzazione di un sistema, rispetto agli intenti iniziali ("design intent"), di

esaminarne le possibili cause valutandone le conseguenze. Il metodo utilizza le cosiddette *guide words* (esempi gratia NO, MORE, OTHER THAN etc).

Il metodo FTA è un buon metodo per valutare i fattori che più influiscono su un parametro. I risultati mostrano una rappresentazione visiva dei "fallimenti" e una stima quantitativa delle probabilità del fallimento di ogni modalità.

Il FMEA e FMECA sono sovente applicati ad attrezzature e macchinari, e possono essere utilizzati anche per analizzare un processo di fabbricazione e per individuare passaggi ad alto rischio o parametri critici.

La differenza tra FMEA e FMECA consiste nel fatto che con la tecnica originaria, la FMEA, si può condurre un'analisi solo qualitativa di difetti o malfunzionamenti (risk estimation). La FMECA completa quindi il processo del FMEA incorporando un'indagine intorno al grado di severità e alla probabilità e rilevabilità di ogni evento, con una valutazione della criticità di ogni difetto o malfunzionamento (risk evaluation).

Si ritiene pertanto opportuno procedere con un'analisi quantitativa che consente di descrivere i processi e quindi gli eventi che possono portare al malfunzionamento dell'apparecchiatura.

Infine si analizzano gli eventi che possono configurare l'eventuale incidente rilevante in accordo con 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. Il risultato è la definizione dell'indice di priorità del rischio per ognuno dei sopraccitati eventi.

Ad ogni tipo di pericolo viene attribuito un valore per la gravità o severità o magnitudo, uno per la probabilità di accadimento e uno per la rilevabilità.

In tab. 2.4-1 vengono riportati i valori da 1 a 5 inerenti alla severità, in tab. 2.4-2 la stessa operazione viene effettuata per la probabilità e in tab. 2.4-3 per la rilevabilità.

Tabella 2.4-1 Valori assunti per la severità

Definizione	Significato	Valore
Catastrofico	Possibile incidente con distruzione dell'apparecchiatura	5
Pericoloso	Incidente serio o danno importante all'apparecchiatura	4
Importante	Incidente o sinistro serio	3
Meno grave	Possibile incidente di minore gravità	2
Trascurabile	Disturbo con conseguenze minime	1

Tabella 2.4-2 Valori assunti per la probabilità

Definizione	Significato	Valore
Frequente	Possibile ripetizione	5
Occasionale	Poche possibilità che si verifichi nuovamente	4
Remoto	Improbabile che si verifichi ma possibile	3
Improbabile	Molto improbabile che si verifichi	2
Estremamente improbabile	Quasi inconcepibile che l'evento possa verificarsi	1

Tabella 2.4-3 Valori assunti per la rilevabilità

Definizione	Significato	Valore
Impossibile	Non rilevabile	5
Difficile	Rilevamento in occasione di interventi manutentivi programmati	4
Medio	Rilevamento come conseguenza di altre rilevazioni periodiche	3
Buono	Rilevamento certo anche se non in tempo reale	2
Ottimo	Rilevamento diretto e continuo	1

L'indice di priorità del rischio (con acronimo IPR) è ovviamente dato da:

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

ed è compreso nel seguente intervallo:

$$1 \leq \text{IPR} \leq 125$$

In generale, a seconda del valore dell'indice di priorità del rischio, si possono identificare le seguenti fasce:

- Non accettabile: l'evento deve essere assolutamente evitato con $64 \leq \text{IPR} \leq 125$;
- Revisione evento che comporta azioni di revisione o di prevenzione o di mitigazione aggiuntive con $25 \leq \text{IPR} \leq 60$;
- Accettabile: evento che produce un rischio accettabile con $1 \leq \text{IPR} \leq 24$.

2.4.1 Analisi del rischio mediante FMECA della tecnologia sodio-cloruro di nichel

Nel prosieguo viene descritta una parte delle analisi del rischio quantitative eseguite sulla tecnologia sodio-cloruro di nichel, basate sul metodo FMECA. In particolare viene presentata l'analisi di rischio di un'unità installazione completa, ovvero più di unità di accumulo, contenenti ognuna 64 moduli (32 moduli contrapposti ad altri 32, schiena a schiena), pensate collocate all'aperto ad una certa distanza tra loro.

Le tab. 2.4-1 e 2.4-2 riportano le scelte dei punteggi sulla severità dell'accadimento e sulla probabilità che esso provochi un danno.

L'impostazione matriciale del metodo adottato consente di avere immediata evidenza visiva delle situazioni più a rischio. È fondamentale precisare che giustificazioni analitiche a supporto dei valori assunti per probabilità e magnitudo non possono intrinsecamente essere prodotte per l'assenza di statistiche di esercizio su installazioni simili (manca in altre parole la Operating Experience-OE che viene considerata la condizione fondante per definire le probabilità). Gli eventi presi in considerazione sono i seguenti:

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

i quali, per un'installazione Na-beta completa, vista la presenza di un BMS per ogni modulo, comportano un indice di rilevabilità pari a 1.

2.4.1.1 Eventi presi in considerazione

Terremoto e vibrazioni

Le singole celle, i moduli e le unità sono progettati e costruiti in modo tale da resistere a sollecitazioni meccaniche notevoli, senza subire danni di alcun tipo.

La qualificazione sismica i cui risultati sono riassunti nel § 2.3.4.6 dimostrano la capacità delle strutture rack di superare senza subire danneggiamento le sollecitazioni previste dalla classe di protezione sismica AF5 definite dalle norme IEC 61166. Conseguentemente, la magnitudo è trascurabile (valore 1 in tab. 2.4-1).

Quanto detto per il terremoto vale a maggior ragione per le eventuali vibrazioni. Va comunque precisato che il sistema non può generare vibrazioni significative in quanto è caratterizzato da tensione e corrente continua, con cicli di carica e scarica molto lenti. Non sono ipotizzabili altre fonti esterne di vibrazioni, ad eccezione di quelle sismiche.

Per la probabilità, è necessario conoscere il numero di eventi sismici per anno nella zona considerata.

Non conoscendo l'ubicazione del sito, si può, in generale, considerare una probabilità "occasionale" (valore 4 in tab. 2.4-2).

Inondazione

L'area di realizzazione dell'impianto deve essere scelta tra quelle non esondabili, considerando tempi di ritorno adeguatamente lunghi. Potrebbe anche essere dimensionato e realizzato adeguatamente un sistema di drenaggio, convogliamento e smaltimento delle acque meteoriche.

È opportuno che il piano su cui poggiano i container vada opportunamente rialzato rispetto al piano di campagna, in modo da evitare la formazione di un battente d'acqua significativo anche in condizioni di malfunzionamento del sistema di evacuazione delle acque meteoriche.

Va comunque ricordato che sia le celle sia i moduli sono perfettamente stagni (i moduli sono IP 55).

Pertanto, l'acqua esterna, prima di venire a contatto con i metalli fusi contenuti nella cella, con particolare riferimento al sodio (molto reattivo con l'acqua), dovrebbe superare ben 3 barriere (la parete del container-unità, lo schermo del modulo costituito da doppia piastra d'acciaio, l'involucro di cella).

La magnitudo è quindi trascurabile (valore 1 in tab. 2.4-1).

La probabilità di accadimento dipende dall'ubicazione del sito una volta che sia noto il numero previsto di eventi di esondazione nella vita utile dell'installazione. In generale si può attribuire una probabilità "occasionale" (valore 4 in tab. 2.4-2).

Va precisato inoltre che l'evento, peraltro con probabilità irrilevante, di impatto aereo pesante, trattato nel seguito non deve essere considerato contestuale allo scenario "inondazione".

Utilizzo inappropriato (Mishandling)

Per quanto precisato sopra (moduli a chiusura ermetica, celle stagne), i componenti del sistema risultano molto robusti e non si prestano a manipolazioni improprie. Essi sono quasi esenti da manutenzione, così che sul sistema si effettuano prevalentemente controlli a vista e strumentali, che difficilmente possono creare danni o malfunzionamenti.

L'unica operazione delicata e che pertanto richiede un'attenzione particolare è la posa o estrazione dei moduli negli o dagli alloggiamenti. Detta operazione viene svolta nella fase di prima installazione dell'impianto, in fase di smantellamento a fine vita tecnica, eccezionalmente in seguito ad un guasto elettrico importante, che comporti la sostituzione di

un modulo e nel caso di spostamento delle unità. In ogni caso, i moduli non sono molto pesanti e la prova di caduta ha evidenziato che anche per cadute da un'altezza irreali (prova di caduta da 9,8 m, cfr. § 2.3.4.4) mentre l'altezza dell'ultimo scaffale è 2 metri circa). La magnitudo è quindi trascurabile (valore 1 in tab. 2.4-1).

Ovviamente gli operatori devono rispettare rigorosamente le cautele previste dal disciplinare di antinfortunistica, con particolare riguardo all'adozione dei DPI sia contro la caduta sia contro l'elettrocuzione.

Per i controlli di routine, va predisposto un disciplinare da applicare scrupolosamente e un'adeguata procedura di formazione degli operatori.

La probabilità è quindi "improbabile" (valore 2 in tab. 2.4-2).

Comunque, tenuto conto che detto impianto viene installato ed esercito all'interno di stazioni elettriche di proprietà del medesimo gestore, dette operazioni di controllo non dovrebbero essere più pericolose di quelle normalmente effettuate su componenti ed attrezzature in alta e altissima tensione.

Attività ceraunica (fulminazione diretta nei riguardi dell'installazione)

Nel caso in cui un fulmine, con una certa intensità amperometrica, cadesse direttamente sulla struttura di un'unità, la possibile foratura del container potrebbe provocare un danno grave alle apparecchiature di misura e in subordine alle celle se il fulmine riuscisse a perforare anche il doppio schermo di protezione esterna del modulo.

Come noto l'armadio di acciaio può costituire un componente naturale del Lightning Protection System (LPS) ed evitare la perforazione, il punto caldo e l'accensione se il suo spessore è almeno di 4 mm (cfr. tab. 3 della norma CEI EN 62305-3 ovvero 81-10/3).

I 2,0 + 2,0 mm di spessore per le pareti laterali e i 2,2 mm per la copertura evitano quindi la perforazione dell'armadio in caso di fulminazione diretta sulle pareti laterali (non sulla copertura). Questo però non significa che il fulmine, anche in caso colpisca la copertura, causi danni alle celle visto che il modulo ha altri due involucri d'acciaio di spessore ciascuno di 1,2 mm.

La magnitudo quindi è "meno grave" (valore 2 in tab. 2.4-1).

Per la probabilità che un fulmine causi danno materiale ci si può riferire alla norma CEI EN 62305-2 (CEI 81-10/2) Protezione contro i fulmini; Parte 2: Valutazione del rischio.

La tab. 2.4.1-1 è presa dalla succitata norma e mostra che per struttura con copertura metallica la probabilità è 10^{-3} e quindi, coerentemente, si può scegliere "improbabile" (valore 2 in tab. 2.4-2).

Tabella 2.4.1-1 Probabilità che un fulmine causi danno materiale secondo CEI EN 62305-2

Caratteristiche della struttura	Classe dell'LPS	Probabilità
Struttura non protetta con LPS	–	1
Struttura protetta con LPS	IV	0,2
	III	0,1
	II	0,05
	I	0,02
Struttura con organi di captazione conformi ad un LPS di Classe I e con uno schermo metallico continuo o con organi di discesa costituiti dai ferri d'armatura del calcestruzzo		0,01
Struttura con copertura metallica od organi di captazione, eventualmente comprendenti componenti naturali, atti a garantire una completa protezione contro la fulminazione diretta di ogni installazione sulla copertura e con organi di discesa costituiti dai ferri d'armatura del calcestruzzo		0,001

Attività ceraonica (fulminazione indiretta nei riguardi dell'installazione)

Nel caso di fulminazione indiretta ovvero un fulmine che colpisce le corde di fase (o di guardia) della linea elettrica AT collegata con il nodo di accumulo, tale evento produrrà una sovratensione (esterna) che viaggiando verso il nodo di accumulo, incontra dapprima il trasformatore 150 kV/20 kV, poi quello 20 kV/0,4 kV e infine il sistema di conversione di potenza, PCS.

Come noto, idealmente un trasformatore ha coefficienti di riflessione $\rho = 1$ e di trasmissione $\tau=2$ (in realtà il comportamento ad impulso del trasformatore è assai più complesso, dovendosi considerare capacità parassite di vario genere e mutui accoppiamenti induttivi e capacitivi fra i due avvolgimenti; ciò comporta, fra l'altro, una non uniforme ripartizione della tensione impulsiva lungo gli avvolgimenti). Ciò significa che l'onda incidente viene riflessa. La sovratensione sull'avvolgimento primario vale 2 volte l'onda incidente. L'onda al secondario è estremamente attenuata e dipende dalle capacità tra i due avvolgimenti.

Quindi questo evento non dà nessun rischio di danno grave alle unità di accumulo e la sua magnitudo è trascurabile (valore 1 in tab. 2.4-1) e la probabilità è "estremamente improbabile" (valore 1 in tab. 2.4-2).

Incendio

Causa endogene

Come già detto, la presenza del catolita evita che il sodio, a seguito di una rottura della β -allumina, possa reagire direttamente con il materiale attivo catodico. Poiché la quantità di catolita di progetto risulta, in qualunque stato di carica, in eccesso rispetto al rapporto stechiometrico, la reazione tra catolita e sodio trasforma tutto il sodio presente in cloruro di sodio. Grazie a questo, nel caso che si verifichi una rottura di una cella, non è possibile la fuoriuscita di sodio, e quindi il rischio di innesco di un incendio endogeno dovuto a una potenziale reazione tra sodio metallico e umidità ambientale risulta nullo. La certezza di questa impossibilità è legata alle reazioni chimiche che, essendo leggi di natura, non possono fallire.

La sicurezza è quindi intrinseca.

Per questo motivo è da escludere sia la possibile propagazione alle celle circostanti e di conseguenza, anche l'incendio generalizzato del modulo. Anche la prova di corto circuito interno (cfr. § 2.5) ha dimostrato che non vi sono possibilità di incendio endogeno.

Ai fini dell'incidente rilevante, la magnitudo è quindi "trascurabile" (valore 1 in tab 2.4-1).

La probabilità di accadimento può essere posta pari a 10^{-6} (valore 1 in tab. 2.4-2)

Causa esogene

Sono assolutamente da escludere cause accidentali d'incendio esterne che possano propagare il fuoco ai moduli, per i seguenti motivi:

- non sono presenti materiali combustibili e/o infiammabili in prossimità degli armadi. Il container-unità sono costituiti da lamiera metallica robusta;
- tra la parete esterna del container e i moduli, c'è una distanza in aria che limita ulteriormente la trasmissione del calore dall'esterno;
- i moduli sono resistenti al fuoco REI 30'.

Già questi elementi sono sufficienti a prevenire incendi dei moduli.

Anche se le relative misure preventive venissero superate e venisse tentato l'innesco (in un'eventuale azione di sabotaggio) tramite l'utilizzo di liquidi infiammabili (idrocarburi o

alcooli) i vari schermi darebbero sufficienti garanzie per scongiurare l'incendio alle apparecchiature.

La magnitudo quindi è "meno grave" (valore 2 in tab. 2.4-1) e la probabilità è "improbabile" (valore 2 in tab. 2.4-2).

L'incendio di un comparto o dell'intero impianto, come spiegato più dettagliatamente sotto la voce "impatti esterni" è possibile soltanto in caso d'impatto da velivolo pesante, con probabilità molto bassa valutata in circa $10^{-9} \div 10^{-8}$.

Sabotaggio

Contro questo evento sono previste le seguenti misure protettive:

- recinzione esterna all'installazione con robusta rete metallica di opportuna altezza;
- eventuale videosorveglianza.

Nel caso di proiettili sparati dall'esterno, sia per erronea attività venatoria sia per azioni di sabotaggio, la blindatura container-modulo garantisce la non penetrazione per qualsiasi energia dei proiettili.

La magnitudo può essere "meno grave" (valore 2 in tab. 2.4-1) visto che, comunque, è difficile prevedere la tipologia di vandalismo.

La probabilità va posta "remota" (valore 3 in tab. 2.4-2) ma comunque possibile.

Impatti esterni (veicolo terrestre, velivolo pesante e leggero)

In queste valutazioni, si prendono in considerazione tre fattispecie fondamentali:

- 1) veicolo terrestre;
- 2) aereo leggero, ad elica, di peso attorno alla tonnellata e con velocità massima di circa 250 km/h;
- 3) aereo di tipo commerciale, per trasporto passeggeri o merci di peso pari a centinaia di tonnellate e velocità fino al migliaio di km/h. Nella fattispecie, che nel prosieguo verrà chiamata velivolo pesante, vengono inclusi anche gli aerei militari.

Fattispecie 1) (Veicolo terrestre)

L'urto di veicolo terrestre contro i container è un evento "improbabile" (valore 2 in tab. 2.4-2) visto che l'installazione è gestita da personale esperto e qualificato.

Per la magnitudo si assume valore "trascurabile" (valore 1 in tab. 2.4-1) visto che proprio questo evento è simile ad un incidente automobilistico dove la lunghissima consuetudine delle batterie Na-NiCl₂ in tale ambito e la prova d'impatto (cfr. § 2.3.4.1) escludono danni all'apparecchiatura.

Fattispecie 2) (Aereo leggero)

L'impatto d'aereo su un edificio o su un'installazione è un evento con bassissima probabilità, il cui valore dipende dall'ubicazione e orografia del sito, nonché dalla sua distanza dai corridoi aerei di volo e dagli aeroporti. Come ordine di grandezza la probabilità si attesta attorno a $10^{-9} \div 10^{-8}$, per anno e per km², in funzione delle caratteristiche suddette. Detti indici sono stati adattati da uno studio americano di Ronald D. Selvage: *Evaluation of Aircraft Crash Hazard at Los Alamos National Laboratory Facilities*, del luglio 1996, relativo alle installazioni militari e ai laboratori di Los Alamos, che fa riferimento a modelli matematici alquanto complessi.

Conseguentemente, per il velivolo leggero la probabilità stimata è circa 10^{-8} (valore 1 in tab. 2.4-2). L'entità del danno potrebbe essere medio-alta. Pertanto la magnitudo è "pericoloso" (valore 4 di tab. 2.4-1).

Fattispecie 3) (Aereo pesante)

La probabilità stimata è dell'ordine di 10^{-9} (valore 1 in tab. 2.4-2). Per quanto riguarda la severità, risultano valori molto elevati. Si può avere l'effetto domino, sui moduli (coinvolgimento dell'intero ammontare di unità, moduli e celle con relativa distruzione). Pertanto la magnitudo è "catastrofico" (valore 5 di tab. 2.4-1). L'incidente rimarrebbe contenuto all'interno dell'area dell'impianto. Lo scenario incidentale attiene ad una serie di violente reazioni chimiche dei prodotti rilasciati con conseguente incendio di vaste proporzioni. Va comunque tenuto in debito conto che la probabilità di questo accadimento è tale da rendere accettabile il relativo rischio (IPR=5 in tab. 2.4.1.2-1). Si ricorda inoltre che la caduta di un aereo pesante in aree residenziali o stabilimenti e/o in installazioni con presenza di persone, comporta energie molto elevate e spargimento di consistenti quantità di combustibile su vaste aree. Esso è un evento, di per sé, talmente rilevante che l'aggravante delle sostanze "pericolose", contenute nelle batterie, sarebbe modesta. Si ritiene pertanto che la presenza delle unità di accumulo non aggravi apprezzabilmente la magnitudo dell'evento.

2.4.1.2 Risultati dell'analisi di rischio per la tecnologia NaNiCl_2

La tab. 34 riporta tutti gli eventi ipotizzati con i propri IPR.

Tutti gli indici di priorità del rischio sono estremamente contenuti ($\text{IPR} \leq 6$) e quindi il rischio è Accettabile. In conclusione, la sicurezza intrinseca dovuta alla presenza del catolita (o secondo elettrolita liquido tetracloroalluminato di sodio) implica altissimi livelli di sicurezza nella cella, nel modulo prima e nell'unità poi così che tale tecnologia è perfettamente applicabile a massicce installazioni di accumulo elettrochimico stazionario.

Tabella 2.4.1.2-1 Analisi del rischio quantitativa FMECA inerente all'installazione

#	EVENTI	Installazione all'aperto		
		Severità	Probabilità	IPR
1	Terremoto	1	4	4
2	Inondazione ¹	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	2	4
7	Impatto con veicolo terrestre	2	2	4
	Caduta velivolo leggero	4	1	4
	Caduta velivolo pesante	5	1	5

¹ Relativamente all'inondazione, dal momento che non sono noti i siti su cui vengono collocati gli accumuli d'energia e che potenzialmente dette installazione potranno venir ubicate in qualsiasi zona italiana, nell'analisi del rischio, si è considerata come probabilità la più alta possibile. Ai fini della Seveso III, nella valutazione puntuale di alcuni siti gli indici potrebbero verosimilmente diminuire.

² Relativamente all'attività venatoria, dal momento che non sono noti i siti su cui vengono collocati gli accumuli d'energia e che potenzialmente dette installazione potranno venir ubicate in qualsiasi zona italiana, nell'analisi del rischio, si è considerata come probabilità la più alta possibile. Ai fini della Seveso III, nella valutazione puntuale di alcuni siti gli indici potrebbero verosimilmente diminuire in conseguenza delle possibili zone con divieto di caccia.

2.4.2 Analisi del rischio mediante FMECA della tecnologia sodio-zolfo

La società NGK ha dato un ampio resoconto [13] dei meccanismi che hanno dato luogo all'incendio nell'impianto di Tsukuba nella città di Joso (prefettura di Ibaraki) di proprietà della Mitsubishi Materials Co. e realizzato dalla Tokyo Electric Power Company Inc. (TEPCO) con batterie di produzione di serie. Tale incendio ha avuto inizio alle 7:20 del 21 settembre 2011 ed è stato dichiarato sotto controllo alle 15:55 dello stesso giorno. La definitiva estinzione, a seguito della rilevazione della temperatura dei residui della combustione, è stata tuttavia confermata solo il 5 ottobre, senza notizia di danno alle persone. Alla luce di questo importante incendio, grazie alla collaborazione tra l'università di Padova, NGK e Terna sono state condotte analisi approfondite del rischio relativo sia all'apparecchiatura (celle, moduli e unità) sia all'incidente rilevante. Di seguito viene presentata un'analisi basata sul metodo FMECA relativa ad un'installazione completa, costituita da più unità all'aperto.

Gli eventi presi in considerazione sono gli stessi utilizzati per la tecnologia NaNiCl_2 seguenti:

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

Terremoto e vibrazioni

Le singole celle, i moduli e le unità (costituite da più armadi) sono progettati e costruiti in modo tale da resistere a sollecitazioni meccaniche notevoli, senza subire danni di alcun tipo. Relativamente a queste caratteristiche, gioca un ruolo fondamentale lo strato di sabbia collocato tra le celle e tra celle e contenitore del modulo, che è in grado di esercitare un'azione di smorzamento, nei confronti di fenomeni di amplificazioni e/o risonanza.

Il costruttore dichiara valori di accelerazione pari a 0,5 g per il terremoto (2 g medi per urti e vibrazioni e 5 g per impatti non ripetibili). Essi sono nettamente superiori all'accelerazione corrispondente al grado sismico più elevato in Italia (a_{\max} su roccia pari a 0,35 g).

Il costruttore ha sottoposto i componenti e il sistema a prove accelerometriche adeguate, i cui risultati sono ritenuti rassicuranti.

I primi impianti sperimentali sono stati realizzati negli anni 1992 in Giappone, che è caratterizzato da un'attività sismica notoriamente molto intensa (mediamente superiore a quella del territorio italiano). Non risultano, nel corso dell'esercizio di quegli impianti, danni ai componenti, conseguenti ad azione sismiche, anche di intensità rilevante.

La geometria degli armadi (rapporti tra altezza e lati di base) non pongono problemi di possibile ribaltamento.

Per evitare eventuali microspostamenti orizzontali, gli stessi potranno essere vincolati meccanicamente a terra.

Quanto detto per il terremoto vale a maggior ragione per le eventuali vibrazioni.

Va comunque precisato che il sistema non può generare vibrazioni significative in quanto è caratterizzato da tensione e corrente continua, con cicli di carica e scarica molto lenti. Non sono ipotizzabili altre fonti esterne di vibrazioni, ad eccezione di quelle sismiche.

Conseguentemente:

$$a_{\text{ammessa}}=0,5 \text{ g} > a_{\text{max}}= 0,35 \text{ g}$$

per cui la magnitudo è trascurabile (valore 1 in tab. 2.4-1).

Per la probabilità, è necessario conoscere il numero di eventi sismici per anno nella zona considerata. Non conoscendo l'ubicazione del sito, si può, in generale, considerare una probabilità "occasionale" (valore 4 in tab. 2.4-2).

Inondazione

Sono valide le medesime considerazioni fatte nel § 2.4.1.1 per la tecnologia NaNiCl_2 . La magnitudo è quindi trascurabile (valore 1 in tab. 2.4-1) e probabilità "occasionale" (valore 4 in tab. 2.4-2).

Utilizzo inappropriato (Mishandling)

Sono valide le medesime considerazioni fatte nel § 2.4.1.1 per la tecnologia NaNiCl_2 . La magnitudo è quindi trascurabile (valore 1 in tab. 2.4-1) e la probabilità "improbabile" (valore 2 in tab. 2.4-2).

Attività ceramica (fulminazione diretta nei riguardi dell'installazione)

Sono valide le medesime considerazioni fatte nel § 2.4.1.1 per la tecnologia NaNiCl_2 . La magnitudo è quindi trascurabile (valore 1 in tab. 2.4-1) e la probabilità "estremamente improbabile" (valore 1 in tab. 2.4-2).

Incendio

Causa endogene

L'incendio potrebbe essere provocato dalla reazione esotermica a seguito del contatto accidentale di sodio e zolfo allo stato fuso. In condizioni normali di esercizio, questo evento potrebbe accadere in seguito alla rottura sia delle tenute e dell'involucro della cella sia del separatore ceramico, costituito da β -allumina. In quest'ultimo caso la presenza dello schermo di sicurezza (safety tube) in alluminio riduce il materiale reagente (sodio e zolfo) ad una quantità minima. In particolare la quantità reagente sarebbe quella contenuta all'interno dell'intercapedine tra l'elettrolita e lo schermo di sicurezza, caratterizzata da uno spessore alquanto ridotto che andrebbe ulteriormente a diminuire a causa della dilatazione termica dello schermo medesimo (come già spiegato precedentemente). Le prove effettuate dal costruttore escludono l'incendio in caso di rottura dell'elettrolita. Anche se si innescasse un incendio lo stesso andrebbe ad esaurirsi in breve tempo data l'esigua quantità d'aria e quindi di ossigeno contenute nel modulo sigillato.

Per questo motivo è da escludere la propagazione alle celle circostanti e di conseguenza, anche l'incendio generalizzato del modulo. Il costruttore utilizza pannelli resistenti al fuoco all'interno di ogni modulo nella parte superiore e inferiore degli stessi.

Ai fini dell'incidente rilevante, la magnitudo è quindi "meno grave" (valore 2 in tab. 2.4-1).

Su impianti in esercizio normale (quindi non sperimentali) è noto un solo incendio endogeno (v. § 2.4.2). Tale incendio si è verificato su moduli da 50 kW con caratteristiche di comportamento al fuoco peggiori dei moduli più recenti e con una meno efficace protezione dal corto circuito. Non è possibile quindi, data la mancanza di ritorno di esperienza su questo modulo, prevedere la probabilità di accadimento.

Il valore di failure rate dichiarato dal costruttore sulla cella è $15 \cdot 10^{-4}$ celle guaste/anno. Il costruttore, però, non distingue la tipologia di guasto e quindi questo significa che le celle guaste potrebbero essere quelle in cui si è fratturato l'elettrolita, che non innescano nessun tipo d'incendio.

Quindi anche questo valore non è utilizzabile al fine di stimare la probabilità dell'incendio endogeno.

L'aggiunta di strati resistenti al fuoco all'interno della cella (v. fig. 2.2.1 b)), l'accresciuta protezione elettrica all'interno del modulo con fusibili ogni 4 celle e un setto isolante elettrico posto a metà modulo, la presenza dei pannelli resistenti al fuoco all'interno di ogni modulo nella parte inferiore e superiore (v. fig. 2.2.2-1), la scarsità d'aria all'interno del modulo e la presenza della sabbia estinguente tra le celle implicano una probabilità di accadimento pari a 10^{-6} (valore 1 in tab. 2.4-2) così che si abbia un indice di priorità del rischio (IPR) pari a 2/25. In particolare, si evidenzia il ruolo giocato dai fusibili che, essendo nel nuovo modulo ogni 4 celle invece che ogni 8 (come nel vecchio modulo), interromperebbero quella che è stata la causa dell'unico incendio avvenuto in un impianto in esercizio.

Causa esogene

Sono assolutamente da escludere cause accidentali d'incendio esterne che possano propagare il fuoco ai moduli, per i seguenti motivi:

- non sono presenti materiali combustibili e/o infiammabili in prossimità degli armadi. Gli armadi sono costituiti da lamiera metallica robusta;
- tra la parete esterna dell'armadio e i moduli, c'è una distanza in aria che limita ulteriormente la trasmissione del calore dall'esterno;
- i moduli resistono al fuoco per 35 min (si veda il test di tab. 2.2.5-1);
- sono stati inseriti dei pannelli resistenti al fuoco all'interno di ogni modulo.

Già questi elementi sono sufficienti a prevenire incendi dei moduli.

Anche se le relative misure preventive venissero superate e venisse tentato l'innescare (in un'eventuale azione di sabotaggio) tramite l'utilizzo di liquidi infiammabili (idrocarburi o alcoli) i vari schermi darebbero sufficienti garanzie per scongiurare l'incendio alle apparecchiature.

La magnitudo quindi è "meno grave" (valore 2 in tab. 2.4-1) e la probabilità è "improbabile" (valore 2 in tab. 2.4-2).

L'incendio di un comparto o dell'intero impianto, come spiegato più dettagliatamente sotto la voce "impatti esterni" è possibile soltanto in caso d'impatto da velivolo pesante, con probabilità molto bassa valutata in circa $10^{-9} \div 10^{-8}$.

In caso d'incendio è assolutamente controindicato l'uso dell'acqua e di tutti i prodotti contenenti H_2O che possono reagire violentemente con il sodio e l'anidride carbonica. Sono invece indicate le polveri estinguenti e la sabbia secca.

Si potrà prendere in considerazione anche l'eventualità di installazione di impianto di spegnimento automatico che deve essere studiato *ad hoc*.

Sabotaggio

Contro questo evento sono previste le seguenti misure protettive:

- recinzione esterna all'installazione con robusta rete metallica di opportuna altezza;
- eventuale videosorveglianza.

Nel caso di proiettili sparati dall'esterno, sia per erronea attività venatoria sia per azioni di sabotaggio, la blindatura armadio-modulo garantisce la non penetrazione fino ad un certo limite di energia dei proiettili.

La magnitudo può essere "importante" (valore 3 in tab. 2.4-1) visto che è difficile prevedere la tipologia di vandalismo. La probabilità va posta "remota" (valore 3 in tab. 2.4-2) ma comunque possibile.

Impatti esterni (veicolo terrestre, velivolo pesante e leggero)

Sono valide le medesime considerazioni fatte nel § 2.4.1.1 per la tecnologia NaNiCl₂.

2.4.2.1 Risultati dell'analisi di rischio per la tecnologia NaS

La tab. 2.4.2.1-1 riporta tutti gli eventi ipotizzati con i propri IPR

Tabella 2.4.2.1-1 Analisi del rischio quantitativa FMECA inerente all'installazione ai fini della Seveso III

	Installazione all'aperto		
	Severità	Probabilità	IPR
Terremoto	1	4	4
Inondazione ³	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 ⁴	2	2	4
Impatto con veicolo terrestre	2	2	4
Caduta velivolo leggero	4	1	4
Caduta velivolo pesante	5	1	5

Tutti gli IPR sono risultati minori o uguali a 9, determinando un rischio accettabile per l'installazione.

2.4.3 Normative di riferimento per la tecnologia Na-beta

Il riferimento normativo più importante inerente all'applicazione di accumulo elettrochimico mediante celle secondarie Na-beta 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. Va inoltre menzionato che è stata pubblicata la direttiva 2012/18/UE del Parlamento Europeo e del Consiglio 4 luglio 2012, sul controllo del pericolo di incidenti rilevanti connessi con sostanze pericolose, anche nota come "Seveso Ter". La nuova direttiva è entrata in vigore il 13 agosto 2012 e dovrà essere recepita

³ Relativamente all'inondazione, dal momento che non sono noti i siti su cui vengono collocati gli accumuli d'energia e che potenzialmente dette installazione potranno venir ubicate in qualsiasi zona italiana, nell'analisi del rischio, si è considerata come probabilità la più alta possibile. Ai fini della Seveso III, nella valutazione puntuale di alcuni siti gli indici potrebbero verosimilmente diminuire.

⁴ Relativamente all'attività venatoria, dal momento che non sono noti i siti su cui vengono collocati gli accumuli d'energia e che potenzialmente dette installazione potranno venir ubicate in qualsiasi zona italiana, nell'analisi del rischio, si è considerata come probabilità la più alta possibile. Ai fini della Seveso III, nella valutazione puntuale di alcuni siti gli indici potrebbero verosimilmente diminuire in conseguenza delle possibili zone con divieto di caccia.

negli ordinamenti degli Stati membri entro il 31 maggio 2015 per poter essere applicata dal giorno successivo ovvero dal 1° giugno 2015 (in G.U.C.E. L del 24 luglio 2012, n. 197). Per valutare quali siano le incombenze e il campo di applicazione della Seveso III, è necessario far riferimento alle quantità di sostanze chimiche che si possono avere in qualsiasi momento della carica e scarica (quindi ad esempio per i sistemi Na-S non solo al sodio e allo zolfo, ma vanno considerati anche i polisolfuri di sodio)

In base quindi alla possibilità che si verifichino reazioni elettrochimiche ritenute potenzialmente pericolose, la norma richiede accorgimenti installativi e opere civili a protezione dell'impianto più o meno onerose. È quindi chiaro come installazioni che utilizzano tecnologie con sostanze e reazioni particolarmente rischiose richiedano iter autorizzativi più complessi.

Senza addentrarsi eccessivamente in quest'ambito, dalle analisi descritte sinora emerge come nella famiglia di batterie Na-beta la tecnologia sodio-cloruro di nichel è quella che senz'altro facilita maggiormente tali autorizzazioni installative. Vale la pena ribadire che ciò è dovuto al fatto che detta tecnologia è a sicurezza intrinseca, ovvero il rischio di reazioni pericolose per l'ambiente o le persone è scongiurato dall'elettrochimica stessa della cella e non da dispositivi esterni. Poiché l'accumulo elettrochimico su larga scala sulla rete elettrica di trasmissione è efficace e vantaggioso solo se comporta tempi di installazione molto più brevi rispetto a quelli di installazione di nuove linee aeree o in cavo per far fronte alle necessità di stabilità della rete, la scelta della tecnologia da utilizzare diventa un elemento chiave.

CAPITOLO 3 Sviluppo di un modello elettrico della tecnologia sodio-cloruro di nichel

3.1 Introduzione

Dalle analisi descritte nei capitoli precedenti emerge come tra le due tecnologie Na-beta, si distingue per una maggiore affidabilità, sicurezza e compatibilità ambientale quella basata sul sistema sodio-cloruro nichel. Tale caratteristica si adatta molto bene alle stringenti condizioni di sicurezza che l'accumulo stazionario su larga scala sulla rete elettrica di trasmissione richiede. Per tali ragioni, si è deciso di sviluppare un modello elettrico della tecnologia Sodio-cloruro di nichel, in collaborazione con il produttore FIAMM Sonick e con Terna. Va ricordato come la somiglianza tra le due tecnologie Na-beta consenta di estendere facilmente il modello anche alla tecnologia sodio-zolfo. Obiettivo del modello è quello di poter prevedere la tensione e la corrente fornite dalla batteria nel tempo per ogni condizione di funzionamento.

3.2 Analisi dell'approccio di modellizzazione

Dall'analisi della letteratura tecnica in merito alla modellizzazione di sistemi di accumulo, è possibile individuare due macro famiglie di modelli: quelli elettrochimici e quelli elettrici

I primi tipicamente si basano su complesse equazioni matematiche che considerano dei parametri empirici relativi alle diverse reazioni chimiche all'interno di una cella. Tali modelli, come quello sviluppato da Sudoh and Newman [34] o quelli descritti in [35-37] sono in grado di rappresentare le diverse specie ioniche nella batteria durante tutte le fasi di funzionamento, i tassi di reazione all'interno di una cella o la distribuzione della porosità. Non tengono conto di una possibile rappresentazione circuitale di una batteria e sebbene la maggior parte di siffatti modelli sia in grado di fornire la tensione ai capi della batteria in base allo stato di carica, richiedono per contro un'approfondita conoscenza dell'elettrochimica della tecnologia modellizzata e un'elevata complessità computazionale. Essi forniscono quindi informazioni sull'evoluzione di numerosi parametri elettrochimici che però poco interessano ai fini di poter prevedere il funzionamento, in termini di tensioni e correnti erogate, di un sistema di accumulo in applicazioni Energy o Power intensive. Questi approcci paiono quindi poco fruibili per gli scopi di questa tesi, risultano però interessanti nel caso si voglia studiare il processo di invecchiamento di una data tecnologia di accumulo.

La seconda tipologia di modellizzazione è quella elettrica. In questo caso, prescindendo dall'elettrochimica della batteria, il comportamento di quest'ultima viene descritto attraverso un circuito elettrico che rappresenta l'evoluzione di tensione e corrente ai suoi morsetti.

In letteratura, i modelli elettrici delle più comuni tecnologie di accumulo sono caratterizzati da serie e paralleli di diversi parametri elettrici equivalenti, tipicamente una resistenza con in serie due o più circuiti "R-C parallelo" (v. fig.3.2-1) variabili in funzione di alcuni parametri di batteria. È questo il caso delle memorie [38-42], che propongono circuiti elettrici equivalenti per batterie agli ioni di litio e sodio-cloruro di nichel in cui non viene però considerata la dipendenza della tensione di cella da tutte le principali variabili di influenza contemporaneamente i.e. DoD, corrente di carica/scarica, e temperatura. La modellizzazione proposta da O'Sullivan et al in [43] per una cella NaNiCl_2 risulta invece più precisa. Essa utilizza tre resistori e un condensatore per rappresentare il circuito equivalente di cella, e la

variazione dei parametri circuitali in funzione della temperatura viene considerata mediante l'utilizzo di un modello termico, che viene aggiunto a quello elettrico (v, fig. 3.2-2). Il problema maggiore di tutte queste rappresentazioni circuitali è, in primis, il numero di parametri equivalenti richiesti.

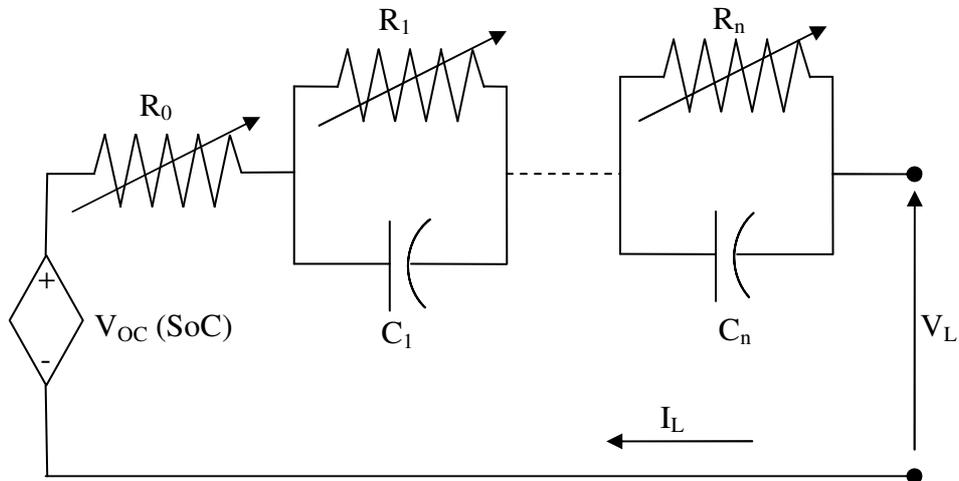


Figura 3.2-1 a) Tipico schema elettrico equivalente di un sistema di accumulo elettrochimico

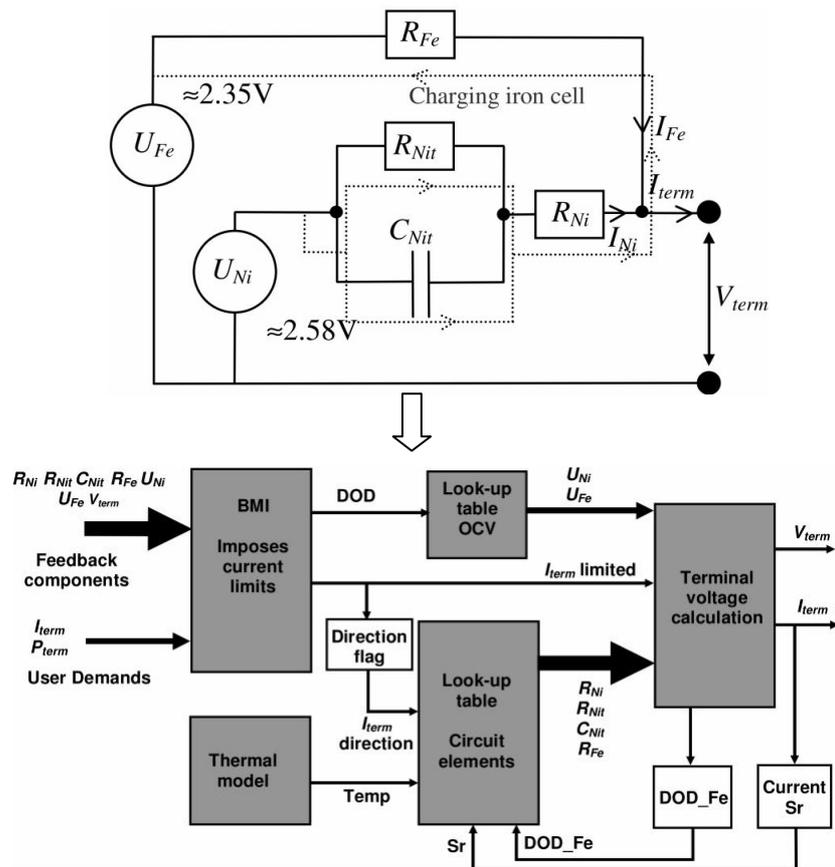


Figura 3.2-2 a) modello elettrico per una cella NaNiCl_2 (O' Sullivan et al); b) modello elettrico + modello termico (O' Sullivan et al)

Tali parametri possono essere ricavati da misure sperimentali eseguite su di una cella secondaria ma è chiaro che quanto più complesso è il circuito elettrico che si vuole utilizzare, quanto più onerose sono le misure necessarie per ricavare il valore dei componenti circuitali

equivalenti al variare dei principali parametri di batteria. In secondo luogo in questi modelli o non vengono mai considerate contemporaneamente tutte le variabili di influenza tipiche della batterie, o, per farlo, viene richiesto un modello termico aggiuntivo che aumenta ulteriormente la complessità del modello generale. Va inoltre menzionato che non si trova in letteratura un'analisi che confermi se i parametri calcolati per una cella o un modulo, possano essere utilizzati anche per altre celle o moduli della medesima tecnologia.

Infatti, il modello elettrico ricavato non solo deve simulare il comportamento della cella oggetto delle misure sperimentali, ma anche quello di qualunque cella dello stesso tipo. Occorre di conseguenza verificare che i parametri circuitali equivalenti del modello abbiano una variazione estremamente limitata da una cella all'altra per poter essere utilizzati, altrimenti per qualunque cella o batteria sodio-cloruro di nichel, sarebbe necessario eseguire una campagna di misure ad hoc per ricavarne un modello affidabile. È intuitivo che più sono i parametri del modello, e più è complesso analizzare la variazione di ciascun parametro.

Si comprende quindi il motivo per cui in letteratura la maggior parte dei modelli di batterie proposti vengono validati principalmente riproducendo in termini di corrente, DoD e temperatura le stesse misure da cui i modelli stessi sono stati ricavati, ma non si ritrovano esempi in cui un modello venga testato per qualunque tipo di funzionamento e per batterie diverse.

Alla luce di queste considerazioni si è deciso di seguire, in collaborazione con FIAMM, un approccio diverso rispetto a quelli comunemente adottati. Poiché il produttore era interessato a sviluppare un modello che riproducesse qualunque condizione continua di carica o di scarica di una cella o di un modulo, si è pensato dapprima ad un modello che non considerasse i fenomeni transitori del passaggio da una condizione di carica a una di scarica, ma che potesse riprodurre uno dei due, separatamente. Conseguentemente, sono state eseguite una serie di misure in regime stazionario, ovvero con cella in carica o in scarica, senza passare mai da un regime all'altro, per analizzare il comportamento della cella in dette condizioni stazionarie. Lo studio di tale regime di funzionamento corrisponde, di fatto, all'applicazione energy intensive sulla rete elettrica, che prevede lunghi tempi di carica o scarica delle batterie. Poiché, come già ampiamente descritto in precedenza, il regime nominale di carica/scarica della tecnologia NaNiCl_2 va dalle 3 alle 5 ore, essa è perfettamente compatibile con questo tipo di funzionamento.

Il vantaggio nell'ipotesi di non considerare fenomeni transitori, risiede nel fatto che si può pensare ad un modello completamente resistivo, semplificando notevolmente il circuito equivalente della batteria e di conseguenza le misure da effettuare per ricavarlo. È importante sottolineare che tutte le misure descritte nel prosieguo sono state eseguite su una cella non controllata, fatto salvo per il controllo di temperatura, necessario per evitare che la temperatura di cella potesse scendere sotto i 260 °C. In questo modo è possibile affermare che tutti gli esiti sperimentali descritti sono riconducibili al comportamento naturale della cella e non ad eventuali influenze del BMS.

3.3 Misure e procedure per ricavare il modello elettrico in regime stazionario di una cella

3.3.1 Misure e modellizzazione in scarica

Scaricando con una corrente costante I una cella commerciale FIAMM Sonick, le cui caratteristiche elettriche sono riportate in tab. 9, dal 100% allo 0% del SoC, per 11 correnti di scarica diverse, è stata misurata la tensione a circuito aperto, OCV , aspettando che si esaurissero eventuali fenomeni transitori, e a carico, V_L , ai morsetti della cella per ogni percento di diminuzione del SoC durante la scarica [44,45]. La tensione a carico è risultata sempre più bassa rispetto a quella a vuoto, pertanto, per ognuno degli 11 rate di scarica considerati, si è calcolata la caduta di tensione interna alla batteria che può essere pensata come una caduta interamente resistiva, su di una resistenza interna r_i pari a:

$$r_i = \frac{OCV - V_L}{I}$$

visto che le misure sono state condotte in regime stazionario.

I risultati delle misure eseguite per la OCV e la r_i sono riportati in fig. 3.3.1-1 e 3.3.1-2.

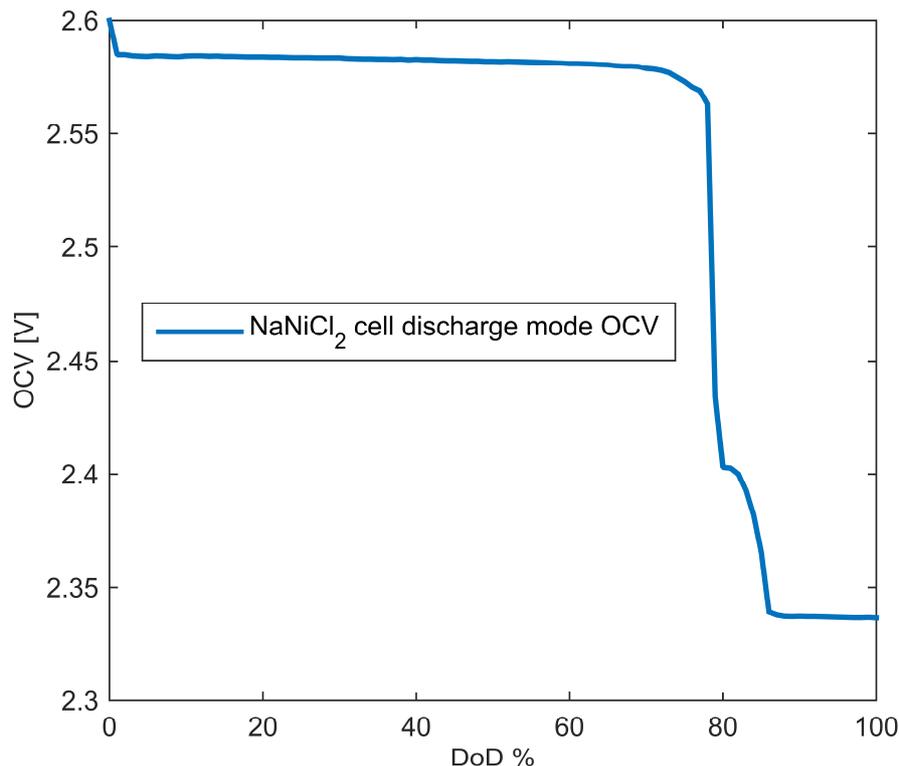


Figura 3.3.1-1 Tensione a circuito aperto in scarica di una cella in funzione del DoD

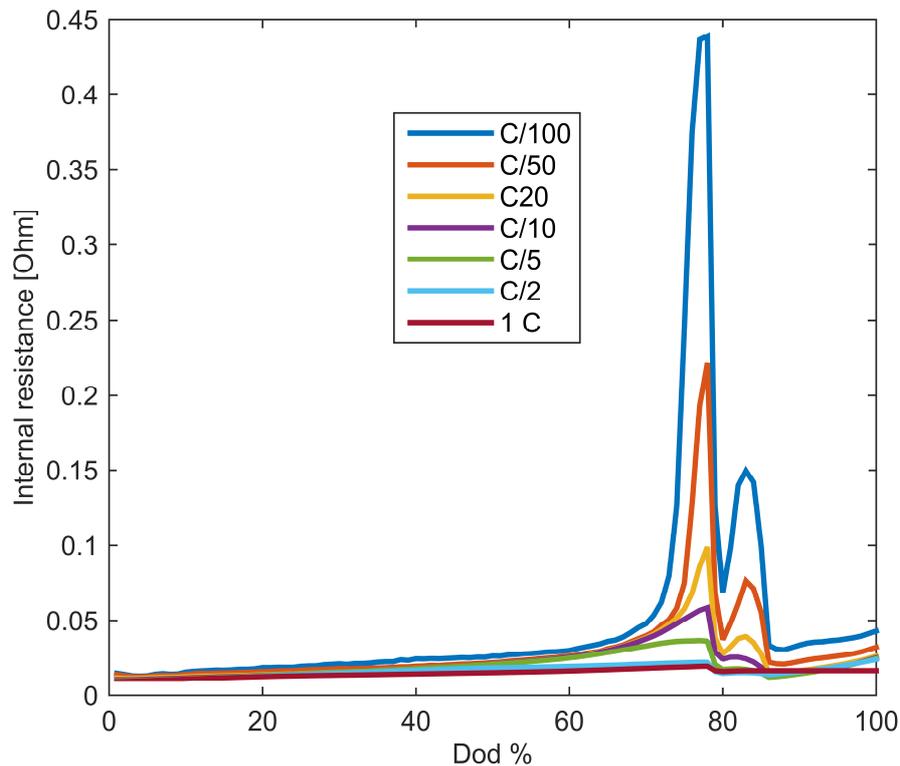


Figura 3.3.1-2 Resistenza interna di cella in scarica in funzione del DoD per diverse correnti di scarica

Per quanto riguarda la misura della OCV, essa è risultata, come noto, dipendente dallo stato di carica della batteria ma non dalle diverse correnti di scarica. Si è inoltre riscontrata una variazione della OCV con la temperatura di cella ϑ , che può essere calcolata mediante una formula empirica, fornita dal costruttore, ovvero:

$$OCV(\vartheta) = OCV^* - 216 \cdot 10^{-6} \cdot (\vartheta - 260) \quad (3.3.1-1)$$

dove OCV^* è la OCV alla temperatura nominale di 260 °C.

Per quanto concerne la resistenza interna, si è riscontrato invece un comportamento fortemente non lineare al variare della corrente di scarica e del DoD.

La temperatura di cella ϑ , è stata anch'essa misurata in funzione del DoD per diverse correnti di scarica, come mostrato in fig. 3.3.1-3.

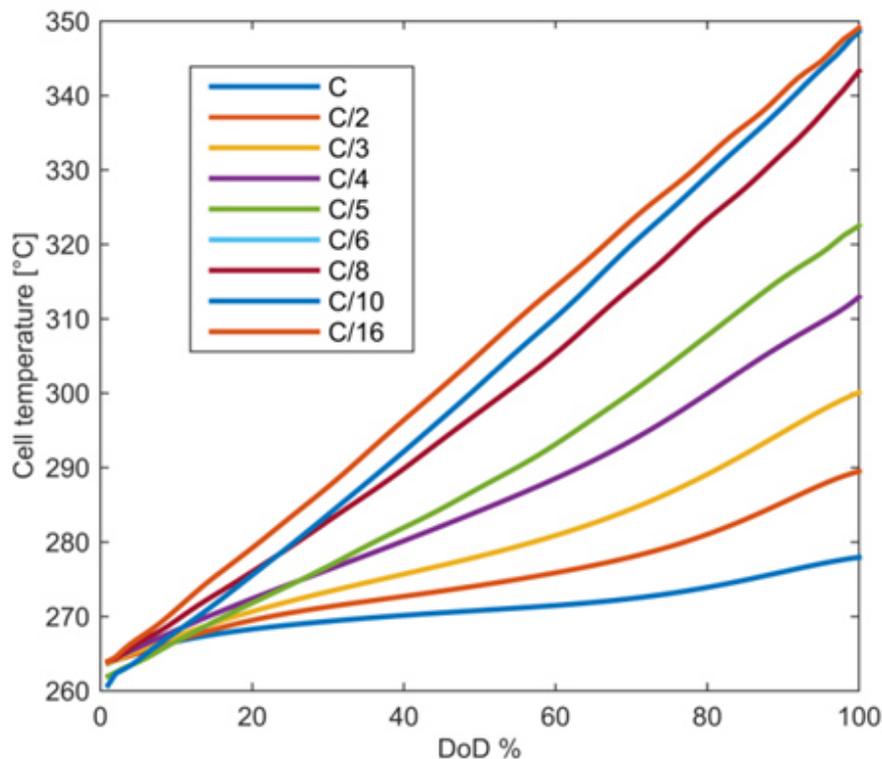
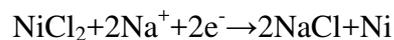


Figura 3.3.1-3 Temperatura interna di cella in scarica in funzione del DoD per diverse correnti di scarica

Poiché il modello elettrico che si vuole realizzare è interamente resistivo, è fondamentale comprendere appieno gli andamenti di fig. 3.3.1-2, approfondendo i fenomeni elettrochimici che avvengono all'interno della cella durante la scarica, considerando che le celle prodotte da FIAMM Sonick hanno una composizione più complessa rispetto a quella di base descritta in 2.3. Infatti, oltre al Na e al NiCl_2 , nella parte catodica della cella vengono aggiunti ulteriori additivi metallici che partecipano alle reazioni di scarica, il più importante dei quali è il cloruro di ferro (NiCl_2). Con riferimento allo schema di scarica di fig. 3.3.1-4 [44,45], si pensi quindi di collegare ai morsetti della cella un circuito elettrico esterno a cui è connesso un carico. Il sodio nella parte anodica (Na), rilascerà elettroni nel circuito esterno, così che all'anodo inizieranno a formarsi ioni di sodio (Na^+) che, attraversando l'elettrolita ceramico ($\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$), reagiranno con il cloruro di nichel che si riduce mediante la reazione



formando, al catodo, cloruro di sodio e nichel.

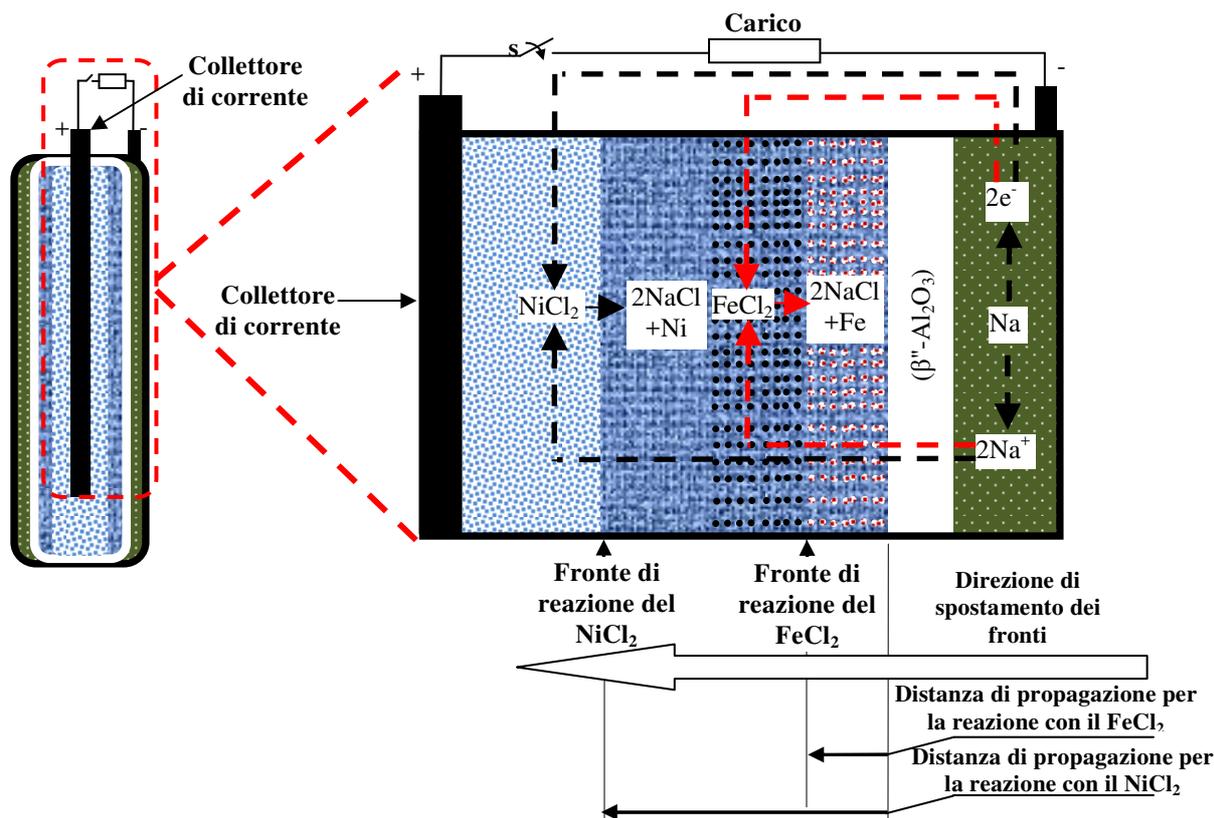
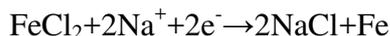


Figura 3.3.1-4 Schematizzazione della scarica di una cella NaNiCl_2 dopata con FeCl_2

Questa reazione avviene inizialmente adiacente alla beta-allumina ($\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$) per poi spostarsi, man mano che la scarica continua, verso il collettore di corrente della cella. In altre parole il punto all'interno della cella in cui avviene la reazione di riduzione del cloruro di nichel, detto fronte di reazione del NiCl_2 , si sposta durante la scarica dalla beta-allumina verso il collettore di corrente (v. fig. 3.3.1-4). In conseguenza a ciò la distanza di propagazione degli ioni sodio aumenta, incrementando così la resistenza ionica della cella. Tale resistenza interna aumenta marcatamente all'aumentare della profondità di scarica, diminuendo di conseguenza la tensione a carico ai morsetti della cella. Al fine di limitare la caduta di tensione interna, possono essere aggiunti al catodo degli additivi metallici che, al di sotto di una certa soglia di tensione, iniziano a reagire con gli ioni sodio (Na^+) al posto del nichel. Tale nuova reazione avviene dapprima adiacente alla beta-allumina, comportando un abbassamento della resistenza ionica della cella, per spostarsi poi progressivamente verso il collettore di corrente, determinando così un nuovo aumento della resistenza interna. È questo ad esempio il caso del FeCl_2 . Infatti, quando la tensione di cella scende sotto i 2,35 V, gli ioni sodio iniziano a reagire non più con NiCl_2 ma con il FeCl_2 , che si riduce secondo la reazione



il cui fronte inizierà adiacente alla beta-allumina. Nel grafico di fig. 3.3.1-2, i picchi che si notano in corrispondenza dell'80% del DoD rappresentano l'inizio della reazione di riduzione del FeCl_2 , con la conseguente diminuzione della resistenza interna. Quando anche la distanza di propagazione degli sodio (Na^+) associata alla reazione con FeCl_2 inizia a determinare un eccessivo aumento di resistenza interna al continuare della scarica, è possibile aggiungere un terzo additivo metallico che inizi a reagire con gli ioni sodio ad una tensione inferiore rispetto a quella del ferro, e così via.

Dagli esiti delle misure effettuate si può quindi pensare di rappresentare il funzionamento della batteria in scarica come un generatore di tensione variabile che rappresenti la tensione a vuoto della batteria in funzione del DoD e della temperatura, con una resistenza variabile in serie, come mostrato in fig. 3.3.1-5. Tale resistenza dipenderà dalla corrente di scarica nel tempo $i(t)$ e dal DoD istantaneo $DoD(t)$. In tal modo, sarebbe possibile rappresentare l'andamento della tensione a carico ai morsetti della batteria $V_L(DoD(t), i(t), \vartheta)$, in funzione di tre parametri contemporaneamente.

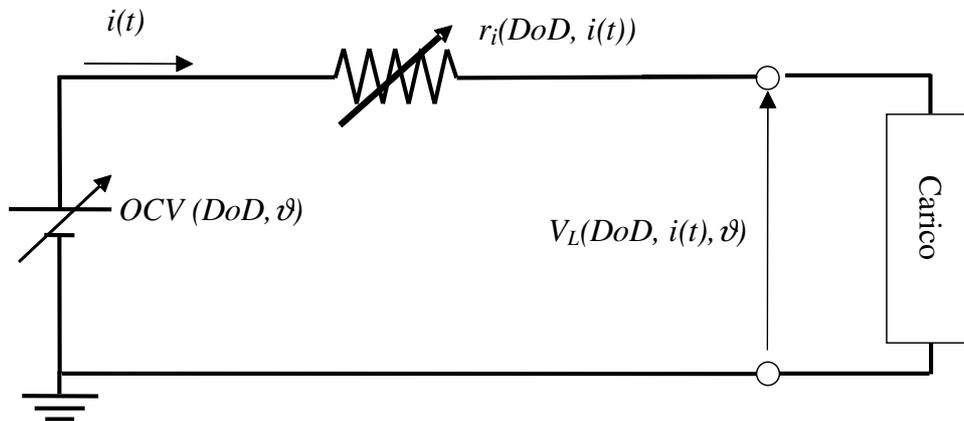


Figura 3.2-5 Schema elettrico equivalente di una cella NaNiCl₂ in regime stazionario

3.3.1.2 Modellizzazione del circuito elettrico equivalente in scarica

Ai fini di implementare un modello matematico che descriva il circuito elettrico equivalente di una cella, si è scelto di utilizzare il software Matlab Simulink. Visto che tale ambiente di programmazione è pensato per lavorare con le matrici, le misure descritte nel paragrafo precedente sono state rappresentate matricialmente. In particolare, è stata creata una matrice di resistenza r_i , le cui righe rappresentano i punti percentuali di DoD ($DoD\%$) a cui sono state eseguite le misure e le cui colonne indicano i rates di scarica c_r . Gli elementi della matrice sono ovviamente i valori di resistenza interna misurati r_m .

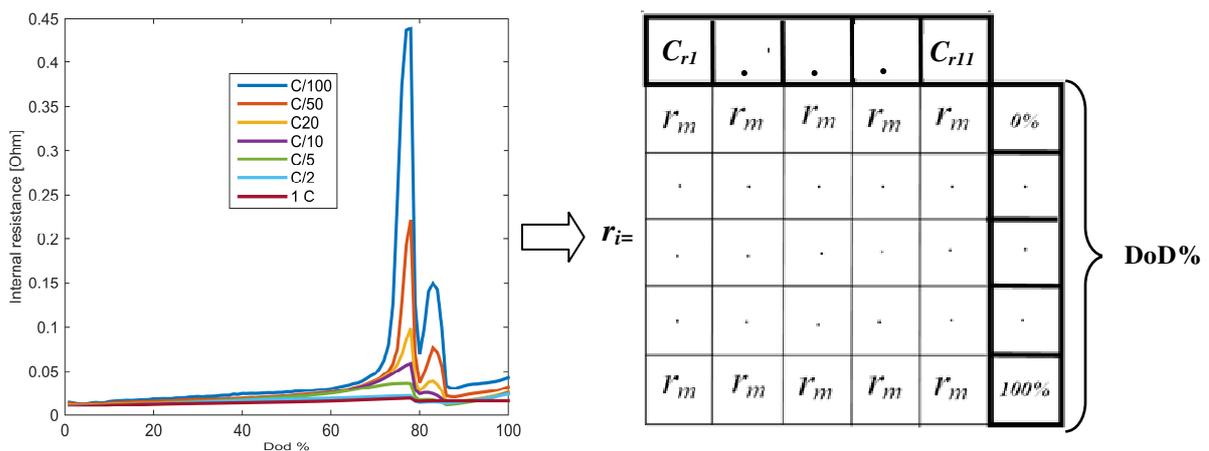


Figura 3.3.1.2-1 Rappresentazione matriciale della resistenza interna di cella in scarica

Allo stesso modo vengono rappresentate matricialmente la OCV, che dipendendo solo dal DoD che è di fatto un vettore, e la temperatura in scarica.

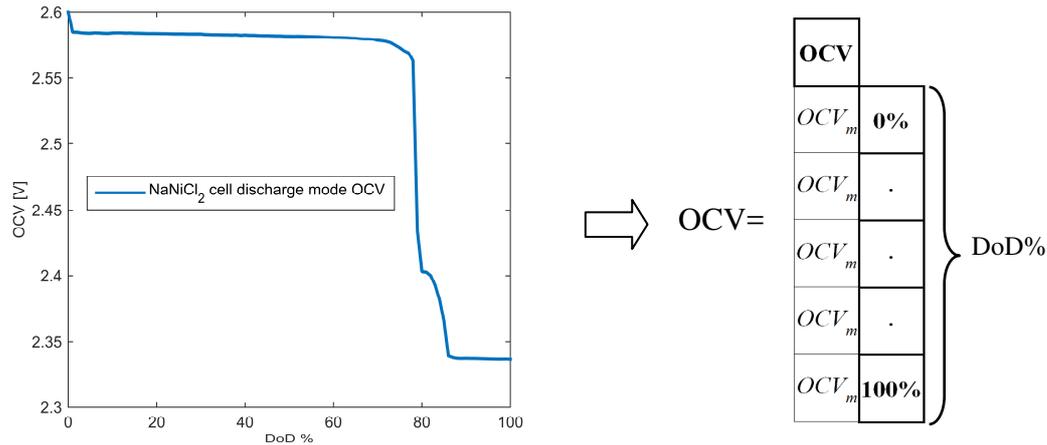


Figura 3.3.1.2-2 Rappresentazione matriciale della OCV in scarica

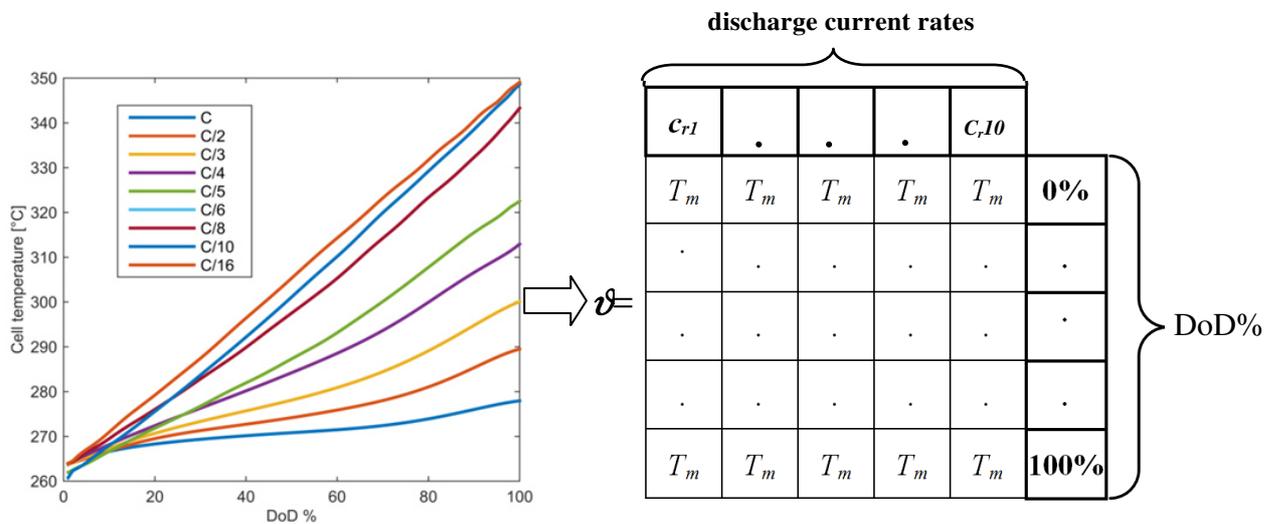


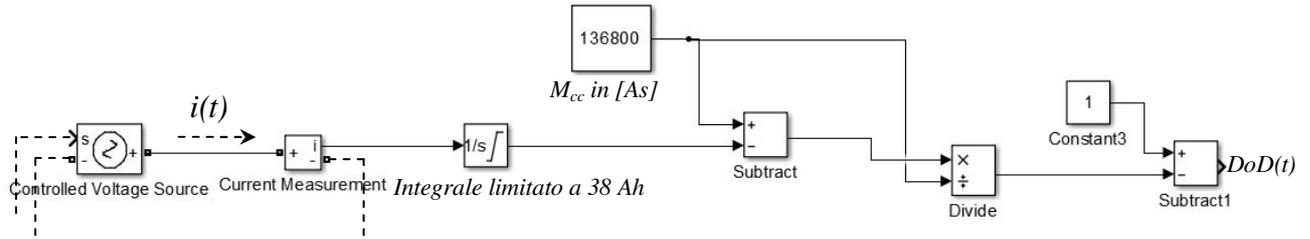
Figura 3.3.1.2-3 Rappresentazione matriciale della temperatura interna di cella in scarica

L'idea di base del modello è quella di rappresentare una cella mediante un generatore pilotato di tensione ai cui capi si misuri, in assenza di corrente, la OCV di cella e in fase di scarica la OCV di cella diminuita della caduta di tensione interna.

Ai fini di tener conto, istante per istante, dello stato di carica della cella, il DoD istantaneo $DoD(t)$ viene calcolato comparando la massima capacità di carica di una cella, indicata con M_{cc} e pari a 38 Ah, con l'integrale nel tempo, limitato a 38 Ah, della corrente fornita dal generatore pilotato di tensione. Nel modello, per praticità, verrà utilizzato il DoD normalizzato rispetto alla capacità massima della cella, mediante l'equazione

$$DoD(t) = 1 - \left(\frac{M_{cc} - \int_0^t i(t) dt}{M_{cc}} \right)$$

La fig. 3.3.1.2-4 rappresenta la catena di blocchi Simulink per calcolare la variazione di DoD nel tempo.



Per quanto riguarda le matrici di misura precedentemente descritte OCV , r_i e ϑ , esse sono state implementate all'interno di blocchi della libreria di Simulink chiamati "Matlab Function". In particolare i blocchi delle matrici di resistenza e temperatura saranno indicati nel prosieguo con *interpol1* e *interpol2* rispettivamente, mentre il blocco della tensione a circuito aperto in sar  indicato con *OCV*. All'interno dei blocchi *interpol1* e *interpol2*, sono state inoltre create delle funzioni di interpolazione che ricevono, come input, la corrente $i(t)$ di scarica istantanea fornita da un generatore pilotato di tensione. Dette funzioni, hanno lo scopo di interpolare polinomialmente la corrente di scarica con gli elementi delle matrici di temperatura e di resistenza, in modo da fornire in uscita delle matrici 1x1 che rappresentano la temperatura e la resistenza interna della batteria in funzione della corrente istantanea (v. fig. 3.3.1.2-5,6), i.e.

$$r_i i(t) \text{ e } \vartheta(i(t))$$

Queste due grandezze vengono quindi interpolate, per mezzo di due "Dynamic Lookup Tables" della libreria di Simulink, indicate nel prosieguo con *DLUT1* e *DLUT2*, con il DoD istantaneo $DoD(t)$, e con un vettore di 101 elementi che rappresenta gli intervalli di DOD dallo 0% al 100% a cui le misure sono state eseguite. *DLUT1* e *DLUT2* forniscono quindi in uscita la temperatura e la resistenza interna di cella in funzione di $DoD(t)$ e $i(t)$, i.e.

$$r_i(DoD(t), i(t)) \text{ e } \vartheta(DoD(t), i(t)).$$

La matrice *OCV* viene invece interpolata, per mezzo di una "Dynamic Lookup Table" indicata con *DLUT 3*, con il DoD istantaneo $DoD(t)$, fornendo in uscita la tensione a circuito aperto della batteria in funzione del DoD istantaneo. Inviando poi ad un blocco "Matlab Function", in cui   stata implementata l'equazione (3.3.1-1), l'uscita di *DLUT 1* e di *DLUT3* si ottiene la *OCV* in funzione di $DoD(t)$ e $\vartheta(t)$, i.e.

$$OCV(DoD(t), \vartheta(t))$$

Nelle fig. 3.1.2-5,6,7 sono indicate in blu le catene di blocchi necessarie ad ottenere $r_i(DoD(t), i(t))$, $\vartheta(DoD(t), i(t))$ e $OCV(DoD(t), \vartheta(t))$ rispettivamente.

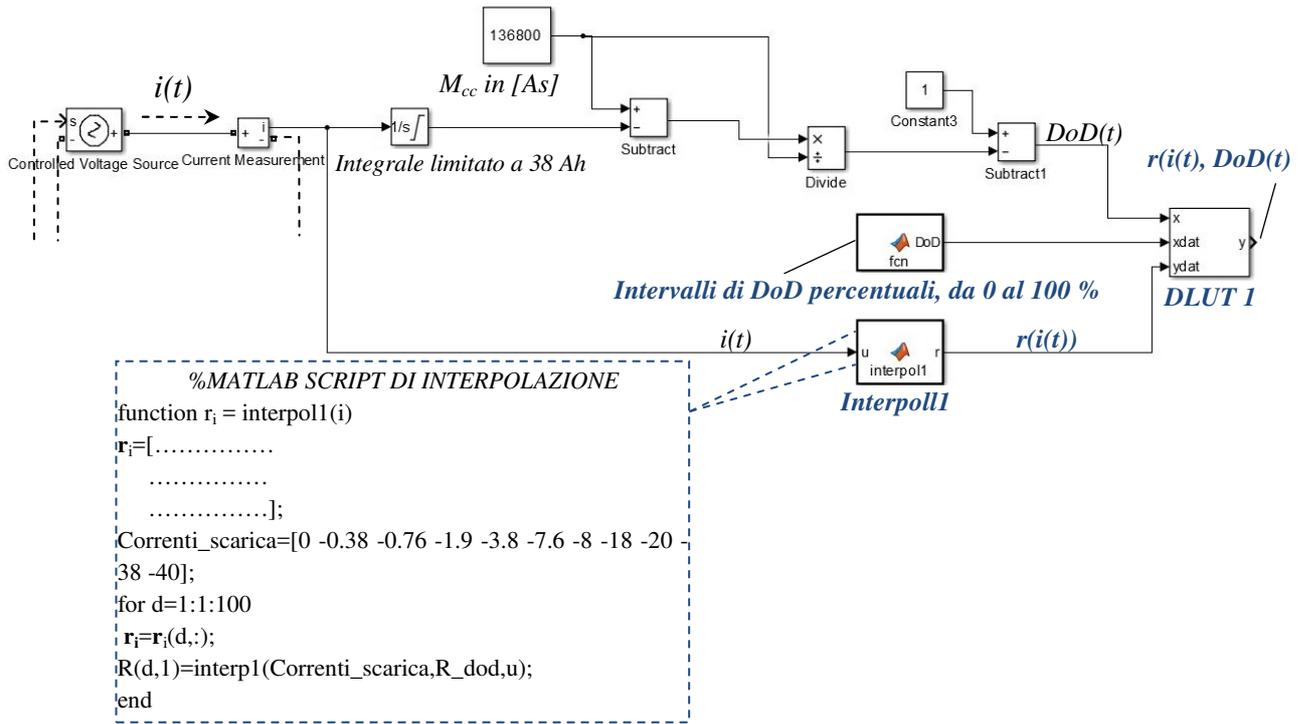


Figura 3.3.1.2-5 Blocchi di Simulink (evidenziati in blu) per ottenere $r(i(t), DoD(t))$

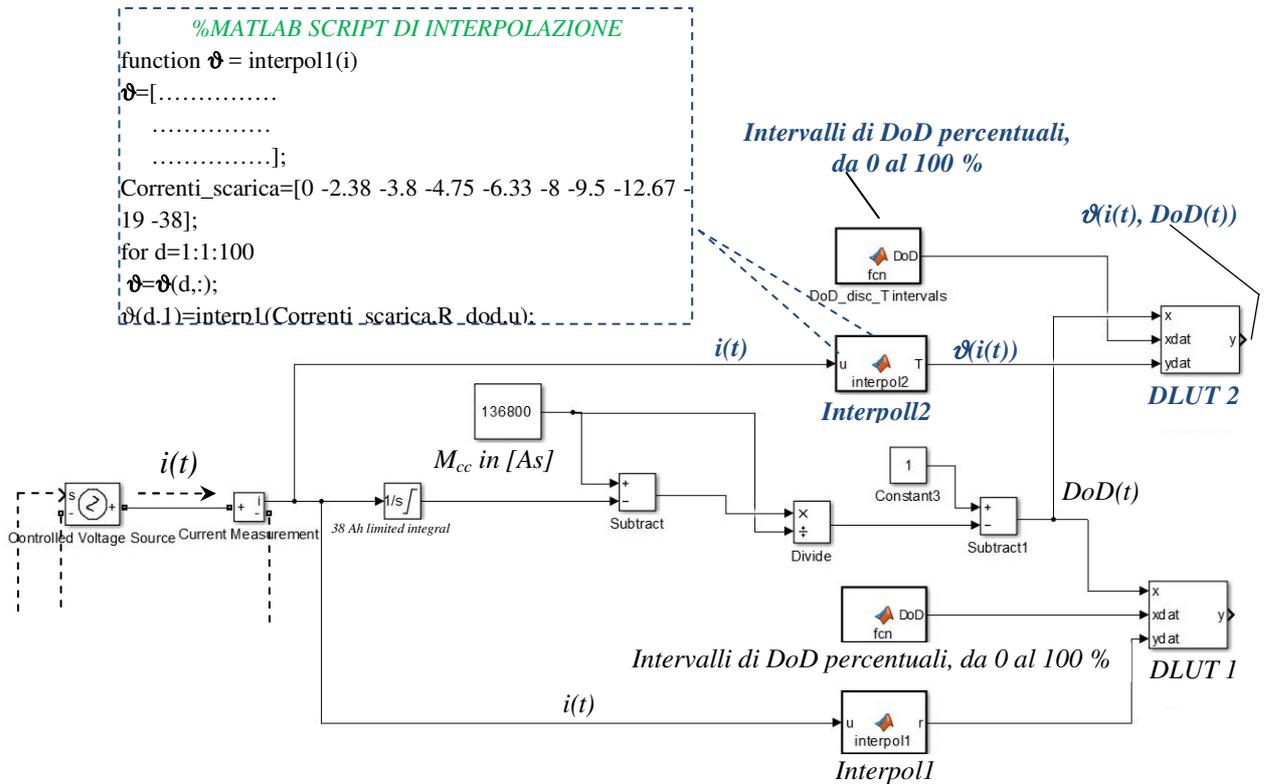


Figura 3.3.1.2-6 Blocchi di Simulink (evidenziati in blu) per ottenere $\vartheta(i(t), DoD(t))$

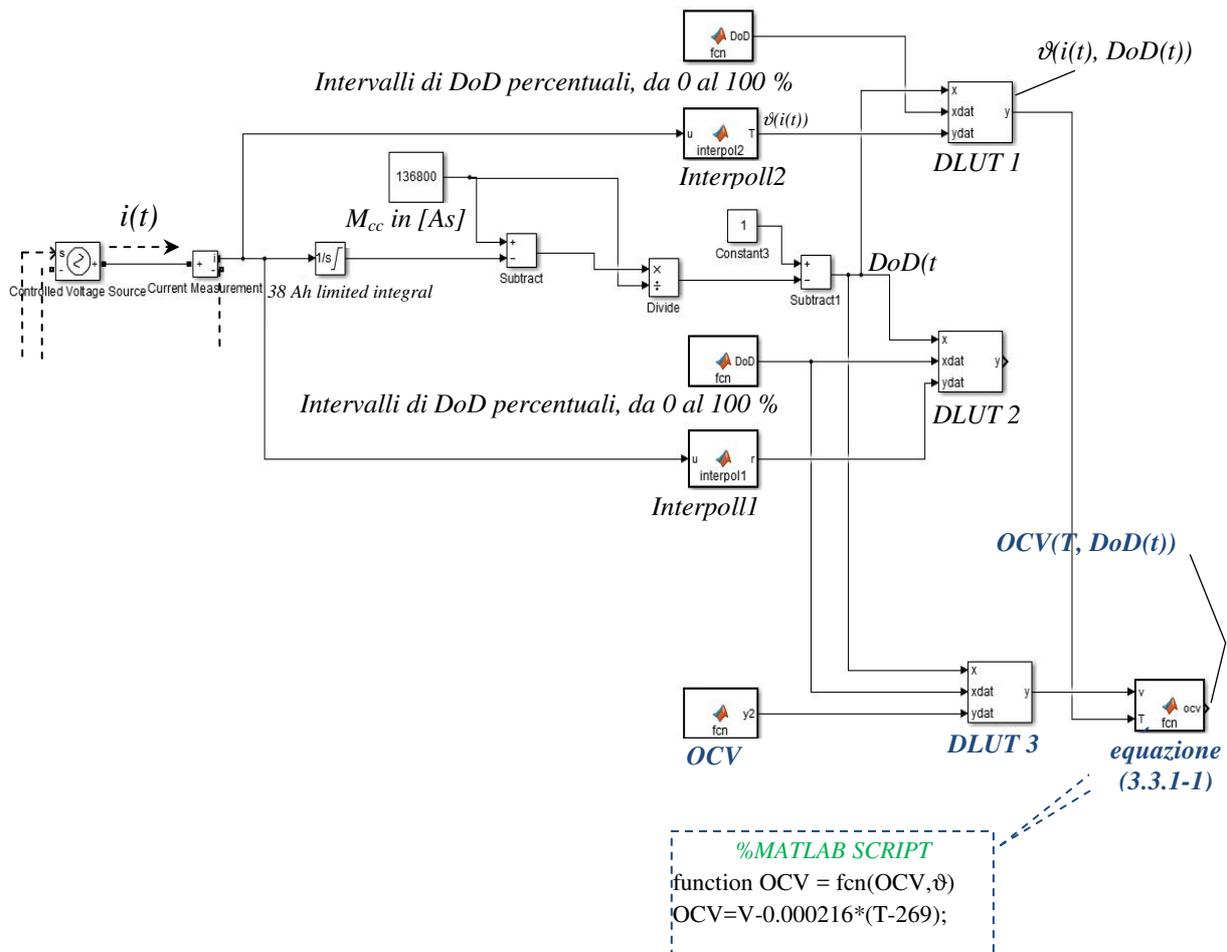


Figura 3.3.1.2-7 Blocchi di Simulink (evidenziati in blu) per ottenere $OCV(T, DoD(t))$

A questo punto la tensione a carico della cella può essere calcolata mediante l'equazione

$$V_s = OCV - (r(i(t), DoD(t)) \cdot i(t))^{**} \quad (3.3.1.2-1)$$

che viene implementata mediante una catena di blocchi di calcolo di Simulink la cui uscita V_s è connessa al pin di controllo del generatore pilotato di tensione. Un accorgimento importante, che consente al modello di rappresentare la situazione di completa scarica della batteria in termini di corrente erogata, è quella di usare in (3.3.1.2-1) anziché la corrente $i(t)$, la derivata $i(t)^{**}$ del suo integrale, ovvero

$$i(t)^{**} = \frac{d\left(\int_0^t i(t) dt\right)}{dt}$$

In tal modo, quando l'integrale di corrente limitato raggiunge il valore di 38 Ah, pari alla massima capacità di scarica M_{cc} , la sua derivata si azzerava, fornendo quindi una corrente nulla (v. parte evidenziata in blu in fig. 3.1.2-8).

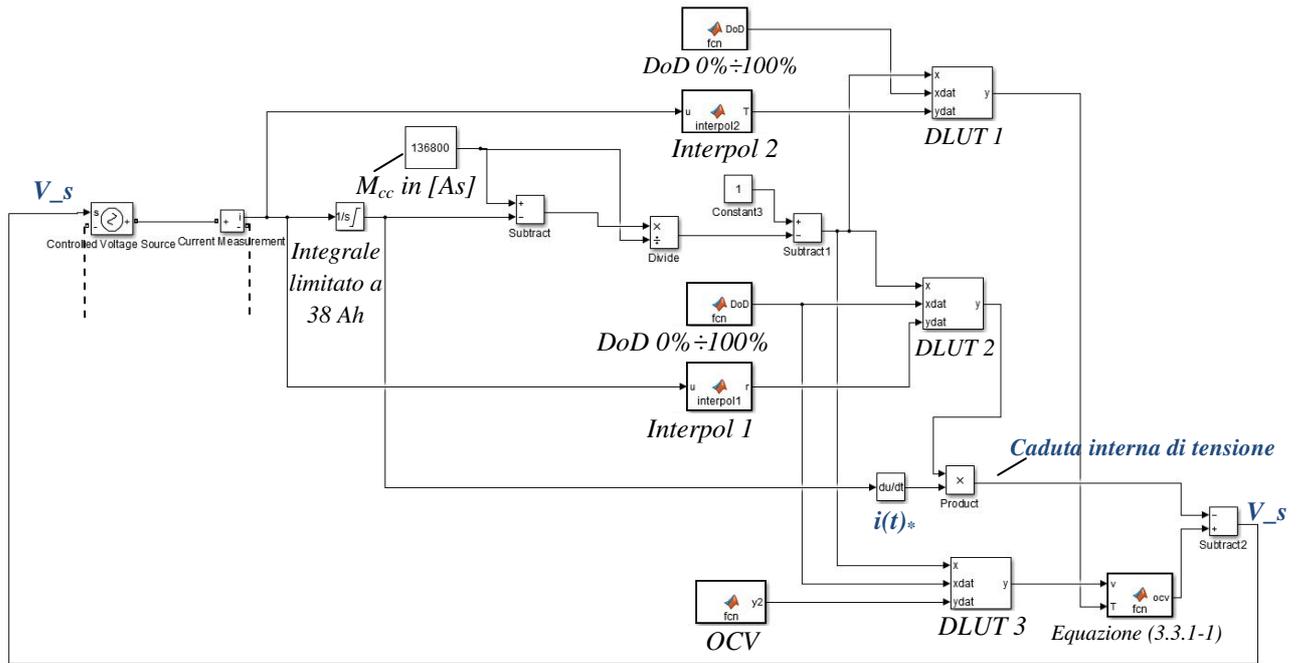


Figura 3.3.1.2-8 Modello Simulink completo della cella in scarica

La fig. 3.1.2-8 mostra il modello completo della cella in scarica. Al fine di simularne il funzionamento, è possibile connettere ai morsetti del generatore pilotato di tensione un carico costante, se si vuole osservare il comportamento della cella in evoluzione libera. Se si vuole analizzare invece una scarica a corrente costante è sufficiente connettere a valle del generatore di tensione un blocco di saturazione che limiti la corrente al valore di corrente di scarica desiderato, applicando al generatore un carico ad impedenza prossima allo zero. In tal modo, non è necessario implementare in Simulink un carico variabile che mantenga costante la corrente assorbita al variare della tensione di cella (v. fig. 3.3.1.2-9).

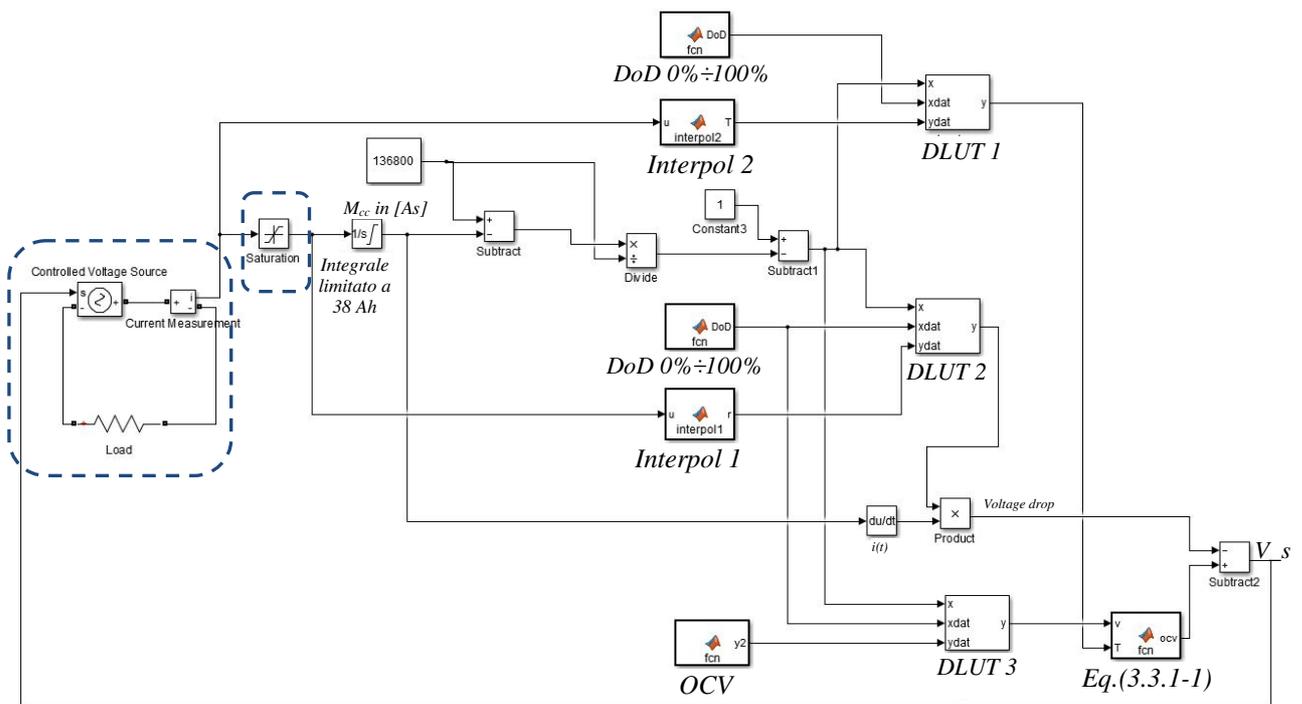


Figura 3.3.1.2-9 Applicazione del carico (evidenziato in blu) al modello di cella in scarica

3.3.2 Misure e modellizzazione in carica

Applicando ad una cella commerciale FIAMM Sonick, le cui caratteristiche elettriche sono riportate in tab. 9, una corrente di carica costante I dallo 0% allo 100% del SoC, per diverse correnti di carica, è stata misurata la tensione a circuito aperto, OCV_c , aspettando che si esaurissero eventuali fenomeni transitori, e a carico, V_{Lc} , ai morsetti della batteria per ogni percento di diminuzione del SoC durante la carica [44,45]. La tensione a carico è risultata sempre più alta rispetto a quella a vuoto, pertanto, per ognuno dei diversi rate di scarica considerati, si è calcolata la caduta di tensione interna alla batteria che può essere pensata come una caduta interamente resistiva, su di una resistenza interna r_{ic} pari a:

$$r_{ic} = \frac{OCV_c + V_L}{I}$$

visto che le misure sono state condotte in regime stazionario.

I risultati delle misure eseguite per la OCV_c e la r_{ic} sono riportati in fig. 3.3.2-1 e 3.3.2-2, dai quali si evince come la resistenza interna in carica r_{ic} non dipenda dal rate di carica, ma soltanto dallo stato di carica della batteria. Inoltre, si è potuto osservare come le variazioni della temperatura di cella non abbiano influenza sulla OCV_c , pertanto non si riportano le misure di temperatura eseguite.

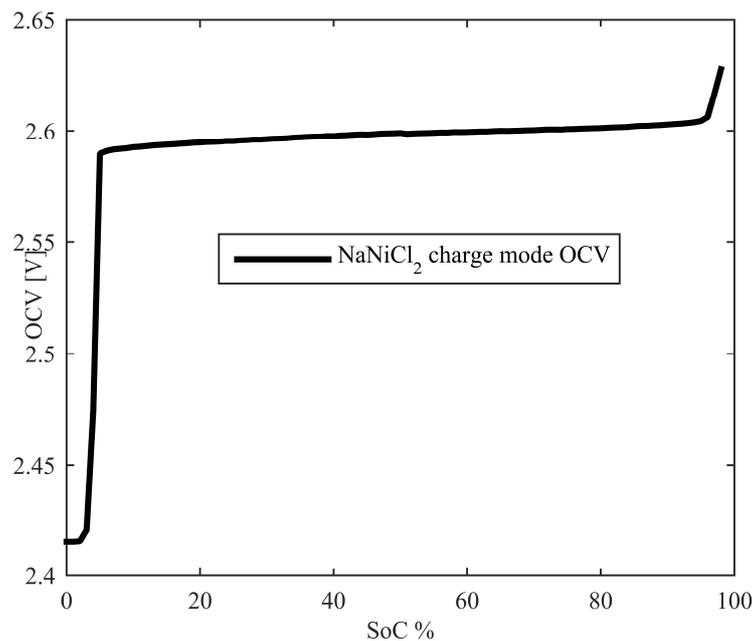


Figura 3.3.2-1 OCV in carica di una cella al variare del SoC

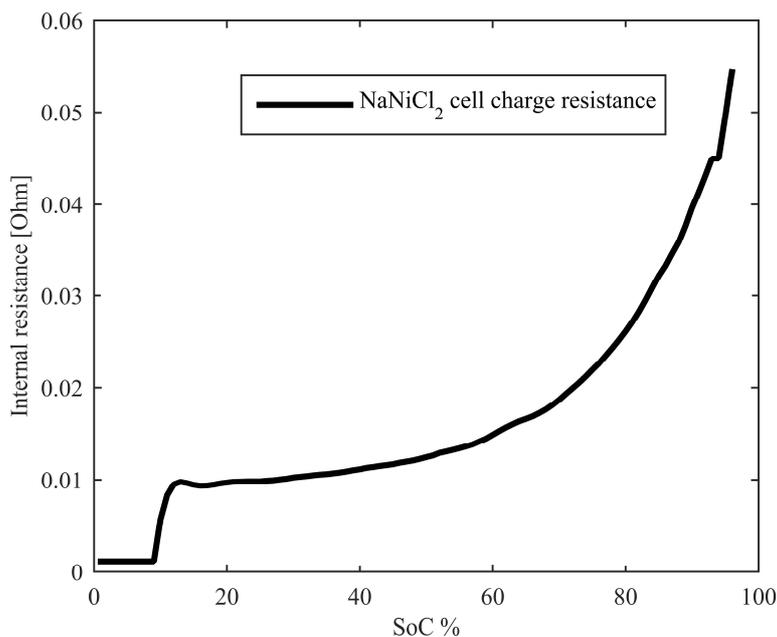


Figura 3.2-2 Resistenza interna in carica di una cella al variare del SoC

Ai fini di comprendere meglio gli andamenti di misura sopra riportati, si faccia riferimento allo schema di fig. 3.3.2-3 in cui viene rappresentato un generatore di tensione connesso ad una cella NaNiCl_2 mediante un circuito esterno.

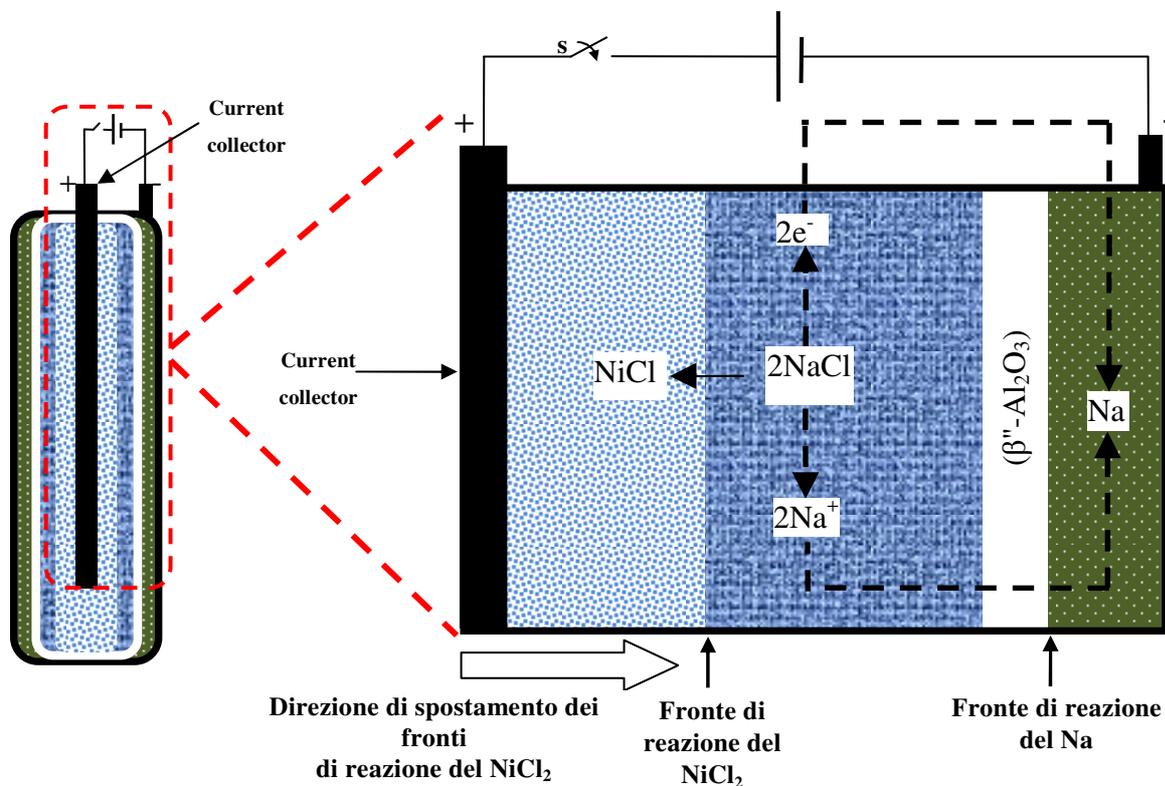
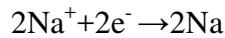


Figura 3.3.2-3 Schematizzazione della carica di una cella NaNiCl_2

Non appena l'interruttore s viene chiuso, il catodo rilascia elettroni nel circuito mediante la reazione



e conseguentemente si formano, nella parte catodica, ioni sodio (Na^+) che, attraversando l'elettrolita ceramico, si ricombinano nella parte anodica con gli elettroni rilasciati. In tal caso, l'avanzamento del fronte della reazione anodica



essendo associato ad un processo di ricombinazione più che ad una reazione chimica vera e propria, è molto più limitato rispetto allo spostamento del fronte di reazione in scarica descritto nel paragrafo 3.1, come sarà verificato sperimentalmente nel prosieguo. Ciò implica che il fronte di reazione in carica è pressoché adiacente alla beta-allumina, ed è indipendente dal flusso di elettroni, e quindi dal rate di carica della cella. Conseguentemente la variazione di resistenza interna in scarica, in funzione del SoC, è molto più limitata rispetto a quella in scarica.

3.3.2.1 Modellizzazione del circuito elettrico equivalente in carica

Poiché nella fase di carica sia la OCV_c sia la resistenza interna r_{ic} non dipendono dalla corrente di carica e dalla temperatura, la rappresentazione matriciale delle misure in carica si riduce, di fatto, alla rappresentazione di due vettori, i cui elementi sono i valori di resistenza e di tensione a circuito aperto misurati ad ogni percento di variazione del SoC dallo 0% al 100%, come mostrato nelle fig. 3.3.2.1-4,5.

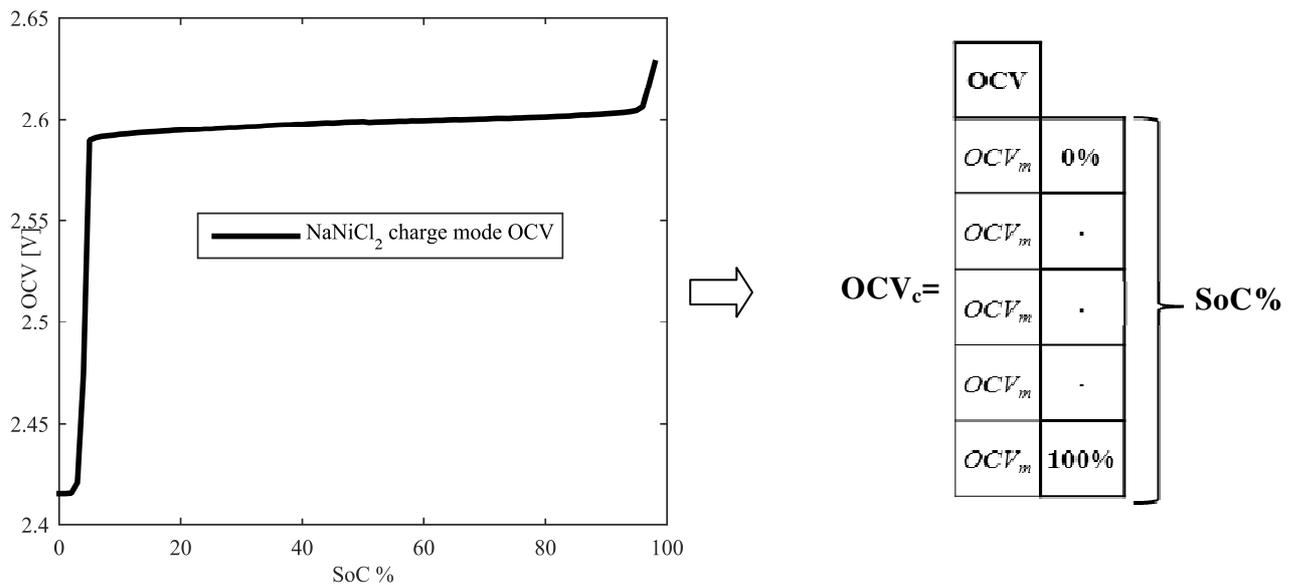


Figura 3.3.2.1-4 Rappresentazione matriciale della OCV in carica

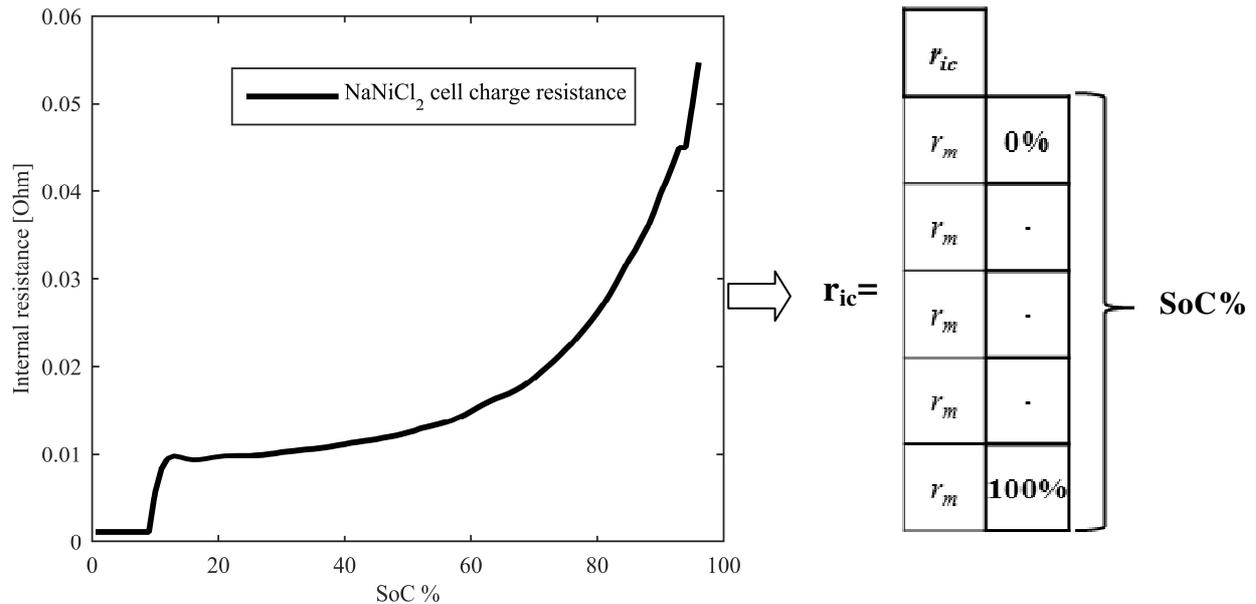


Figura 3.3.2.1-5 Rappresentazione matriciale della resistenza interna di cella in carica

Analogamente a quanto descritto per la modellizzazione in scarica, si può pensare di rappresentare la cella come un generatore pilotato di tensione. Per tenere conto dello stato di carica istantaneo della batteria può essere calcolato l'integrale nel tempo della corrente fornita dal generatore pilotato, confrontandolo con la massima capacità di cella M_{cc} pari a 38 Ah. Risulta più agevole, per rappresentare la fase di carica, fare riferimento anziché al DoD al SoC normalizzato rispetto alla massima capacità di cella, definito, ricordando che $SoC=(1-DoD)$, come segue:

$$SoC(t) = 1 - \left(\frac{\int_0^t i(t)dt - M_{cc}}{-M_{cc}} \right) \quad (3.3.2.1-1)$$

La fig. 3.3.2.1-6 mostra la catena di blocchi Simulink necessaria ad implementare la (3.2.2-1) la cui uscita rappresenta il SoC istantaneo $SoC(t)$. I vettori OCV_c e r_{ic} , implementati in due blocchi "Matlab Function", vengono connessi, assieme alla grandezza istantanea $SoC(t)$ e ad un vettore di 100 elementi che rappresenta gli intervalli di SoC dallo 0% al 100% a cui le misure sono state eseguite, a due "Dynamic Lookup tables", indicate nel prosieguo con $DLUT4$ (per la matrice OCV_c) e con $DLUT5$ (per la matrice r_{ic}). Le uscite di $DLUT4$ e $DLUT5$ rappresentano la resistenza interna e la tensione in carica della cella in funzione dello stato di carica istantaneo, i.e.

$$r_{ic}(SoC(t)) \text{ e } OCV_c(SoC(t)),$$

come mostrato nelle parti evidenziate in blu delle fig. 3.3.2.1-7,8.

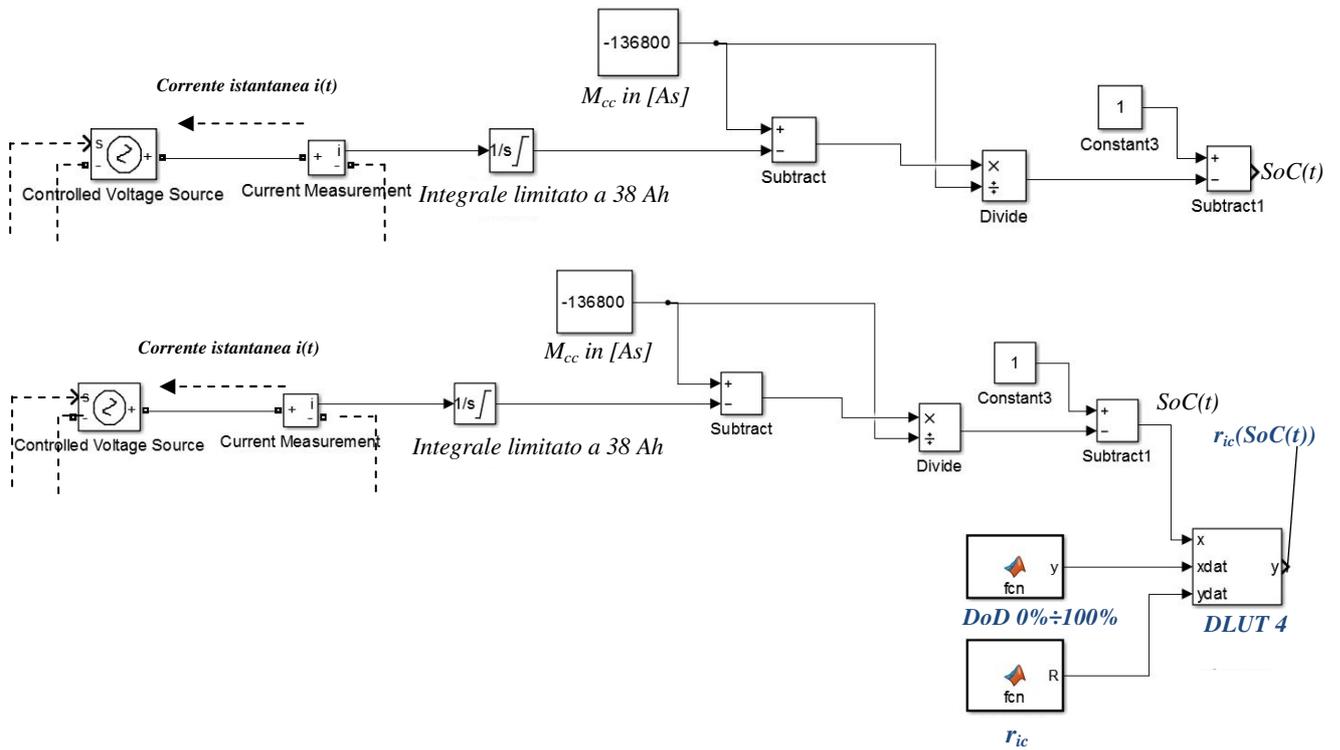


Figura 3.3.2.1-7 Blocchi di Simulink (evidenziati in blu) per ottenere $r_{ic}(SoC(t))$

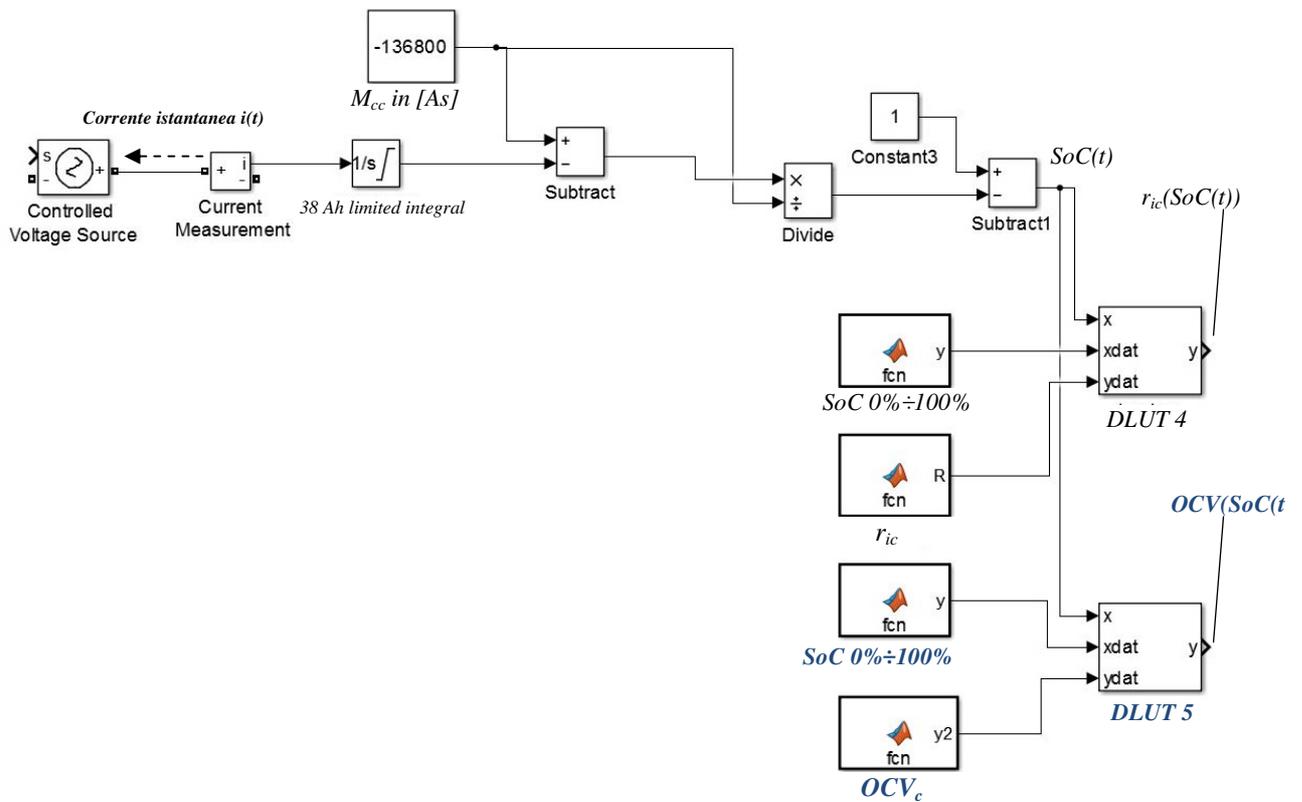


Figura 3.3.2.1-8 Blocchi di Simulink (evidenziati in blu) per ottenere $r_{ic}(SoC(t))$

È possibile a questo punto calcolare istantaneamente la tensione a carico della cella in carica V_c mediante l'equazione:

$$V_c = OCV_c + (r_{ic}(SoC(t) \cdot i(t)^{**})) \quad (3.3.2.1-2)$$

La grandezza V_c viene inviata al pin di controllo del generatore pilotato di tensione, ai cui morsetti sarà presente la tensione di cella in carica in funzione dello stato di carica istantaneo. Come nel modello elettrico nella fase di scarica, utilizzare la derivata dell'integrale della corrente di carica $i(t)^{**}$ consente di far sì che quando la batteria raggiunge la sua massima capacità di carica, automaticamente si azzeri la corrente circolante nel circuito, come mostrato dalle parti evidenziate in blu di fig. 3.3.2.1-9.

Per simulare quindi il funzionamento in carica della cella è sufficiente collegare al generatore pilotato di tensione un generatore mediante un circuito esterno. Per rappresentare una carica a corrente costante, è possibile connettere alla cella un generatore di tensione infinita, limitandone la corrente al valore desiderato mediante un blocco di saturazione di Simulink, come mostrato nelle parti evidenziate in blu di fig. 3.2.2-10.

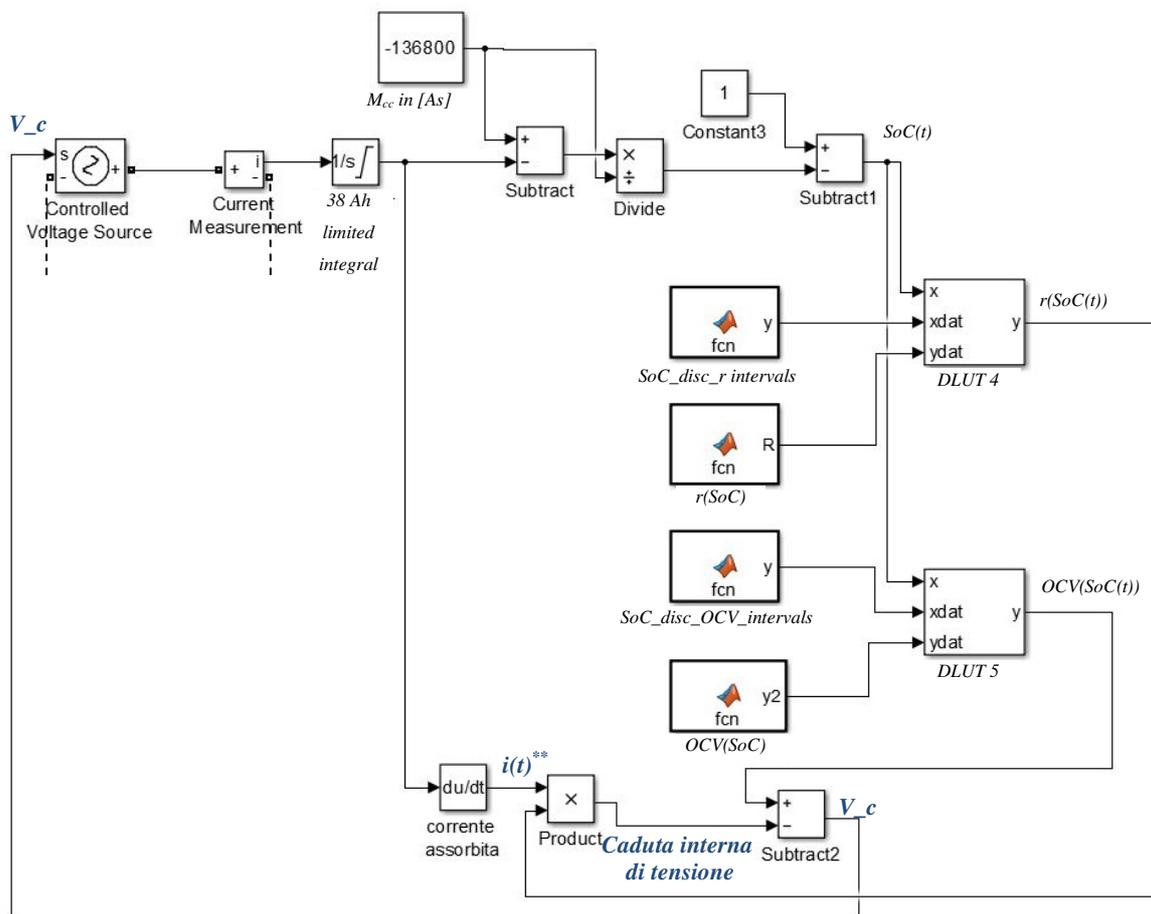


Figura 3.3.2.1-9 Schema Simulink del modello completo della cella in carica

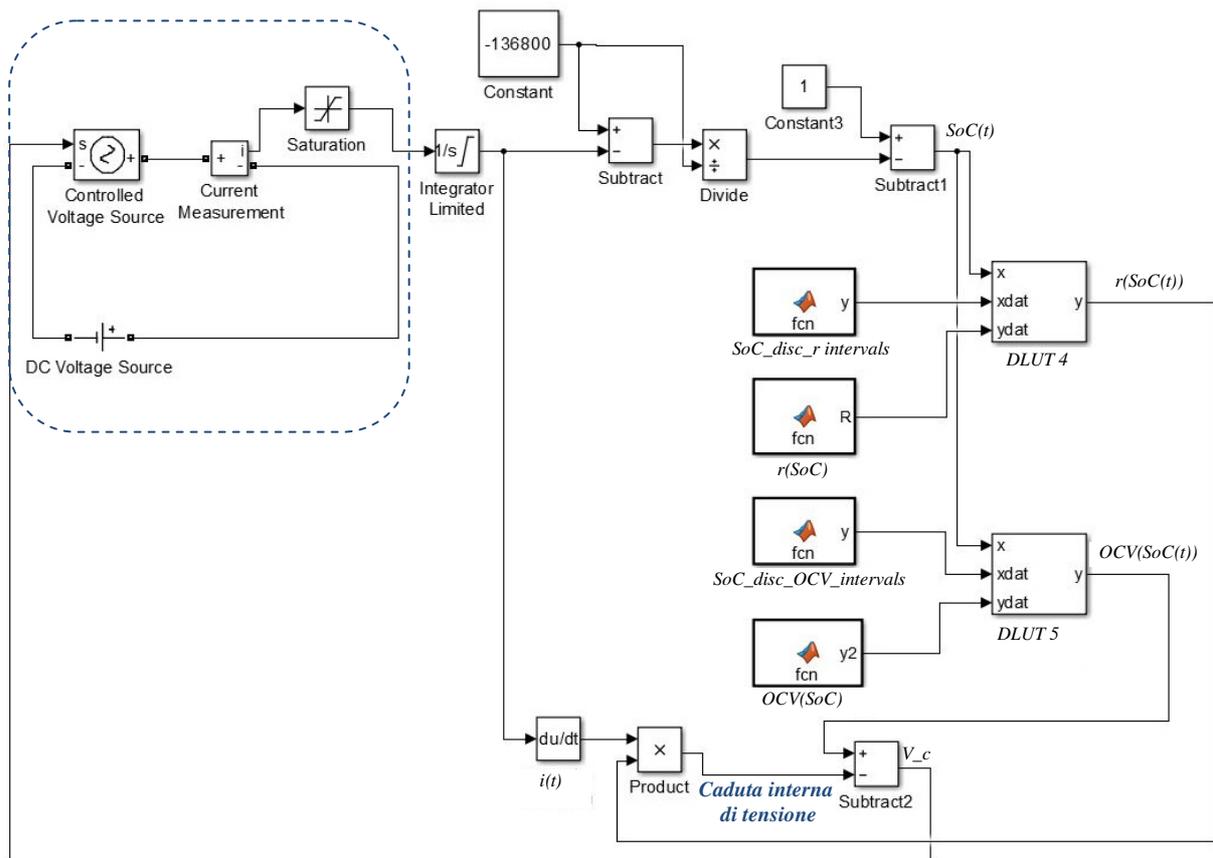


Figura 3.3.2.1-10 Schema Simulink dell'applicazione di un generatore ai morsetti della cella per simularne la carica

3.3.3 Validazione dei modelli in regime stazionario

Allo scopo di validare i modelli di cella in carica e in scarica sopra descritti, sono state prese come riferimento delle misure sperimentali eseguite sia su una cella che su un modulo FIAMM ST523, nei laboratori FIAMM di Montecchio Maggiore. Si vedrà come in questa fase sia stato dato un peso molto maggiore alla validazione del modello in scarica. Ciò è dipeso dal fatto che il costruttore ha richiesto espressamente di verificare in modo particolare questa modalità, caratterizzata da una non linearità molto più spinta rispetto a quella di carica della cella, come descritto nei paragrafi precedenti. Vale però la pena anticipare come nel prosieguo dell'attività di ricerca sia stato possibile verificare più approfonditamente anche i risultati in carica del modello.

3.3.3.1 Confronto tra i tempi e le tensioni di fine scarica di una cella

Nei confronti che seguono sono state simulate diverse scariche a corrente costante di una cella, alla temperatura iniziale di 260 °C, dallo 0% al 100% del DoD, e sono stati riportati i grafici di corrente, tensione e resistenza interna forniti dal modello lungo tutta la scarica, così come riprodotti dagli strumenti di visualizzazione di Simulink. La minima tensione a carico calcolata dal modello e il tempo impiegato per raggiungerla sono stati confrontati con quella misurati su di una cella reale nelle medesime condizioni. L'importanza di questi primi confronti risiede nel fatto che la tensione raggiunta a fine scarica e il tempo di scarica dipendono dalla caduta di tensione interna alla cella e dalla OCV. Pertanto la precisione del modello nel calcolare tempo e tensione finali è un primo fondamentale indice sulla precisione

nel calcolo della resistenza interna di cella e della tensione a circuito aperto istantanee in funzione della corrente di scarica, del DoD e della temperatura. È interessante osservare come nelle scariche a correnti inferiori a 2 A, si possa individuare chiaramente nel grafico di resistenza interna fornito dal modello il fenomeno descritto nel capitolo 3.1, in cui subentra la reazione catodica tra il cloruro di ferro e il sodio, subito dopo il primo picco della curva graficata in Simulink. In particolare, è possibile vedere che la tensione in questo punto è prossima a 2,35 V, che è la tensione di innesco della reazione catodica del ferro. È importante sottolineare che tale tensione di innesco è intesa a circuito aperto, poiché dipende dallo stato di carica della cella e non dalla corrente di scarica. Pertanto per correnti di scarica molto basse, che comportano una caduta di tensione interna limitata, la tensione a carico è di poco inferiore alla OCV ed è quindi possibile vedere come in corrispondenza del primo picco di resistenza la tensione sia nell'intorno dei 2,35 V. Pertanto, sebbene l'approccio di modellizzazione seguito sia prettamente elettrico e ignori completamente l'elettrochimica della cella, esso ne rispetta pienamente le dinamiche.

-Scarica completa di una cella alla corrente costante di 0,4 A

Tabella 3.3.1-1 Confronto tra I risultati del modello e misure su di una cella in scarica alla corrente di 0,4 A

TENSIONE E TEMPO DI SCARICA FINALI MISURATI	
Tempo di scarica [h]	100 h
Tensione minima [V]	2,32
TENSIONE E TEMPO DI SCARICA FINALI DATI DAL MODELLO	
Tempo di scarica [h]	99,93 h
Tensione minima [V]	2,32
Errore nel calcolo del tempo	0,069%
Errore nel calcolo della tensione	0%

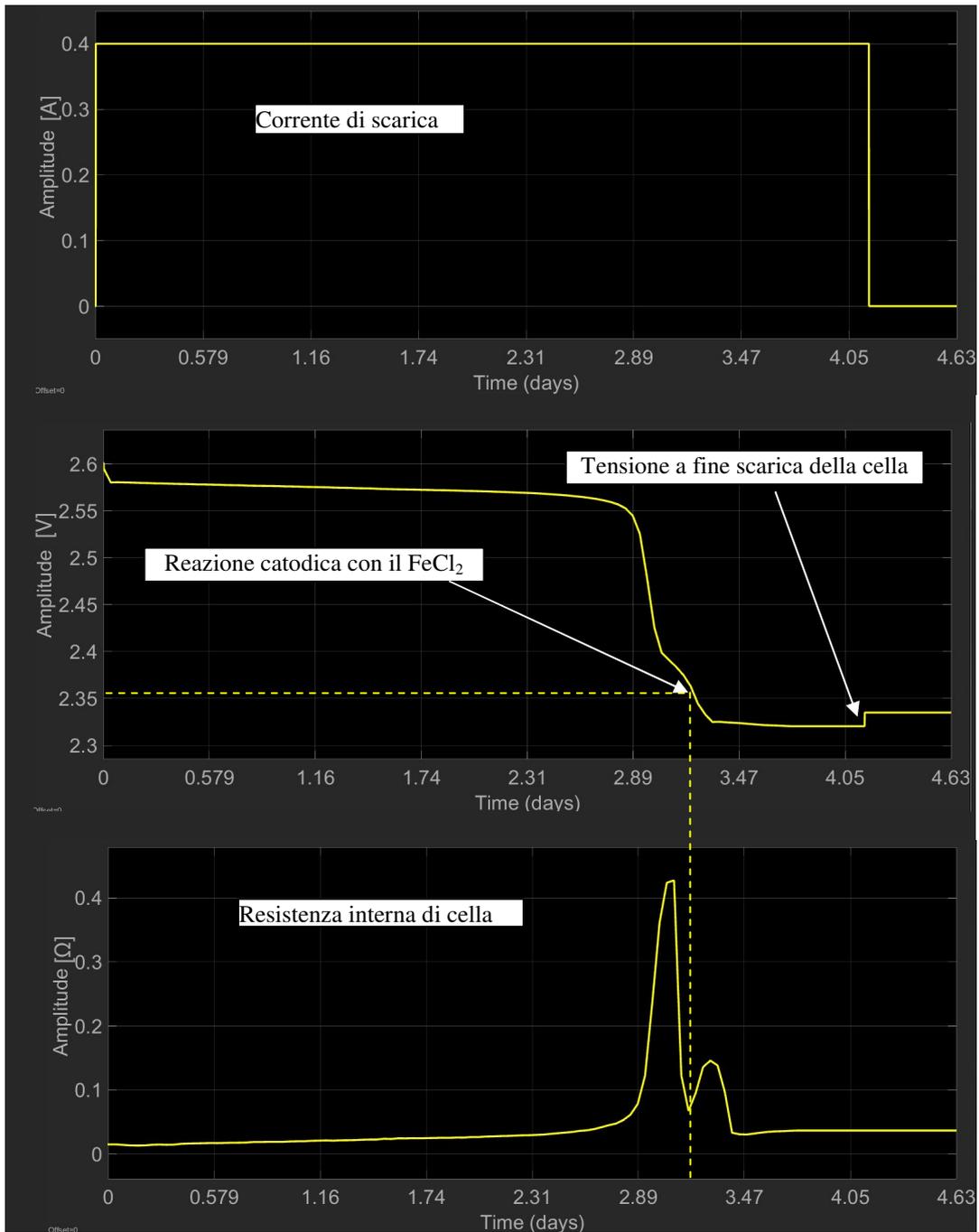


Figure 3.3.3-1 Corrente, tensione a carico ai morsetti della cella e resistenza interna per una scarica costante a 0,4 A

-Scarica completa di una cella alla corrente costante di 0,8 A

Tabella 3.3.3.1-2 Confronto tra i risultati del modello e misure su di una cella in scarica alla corrente di 0,8 A

TENSIONE E TEMPO DI SCARICA FINALI MISURATI	
Tempo di scarica [h]	50 h
Tensione minima [V]	2,31
TENSIONE E TEMPO DI SCARICA FINALI DATI DAL MODELLO	
Tempo di scarica [h]	50 h
Tensione minima [V]	2,31
Errore nel calcolo del tempo	0%
Errore nel calcolo della tensione	0%

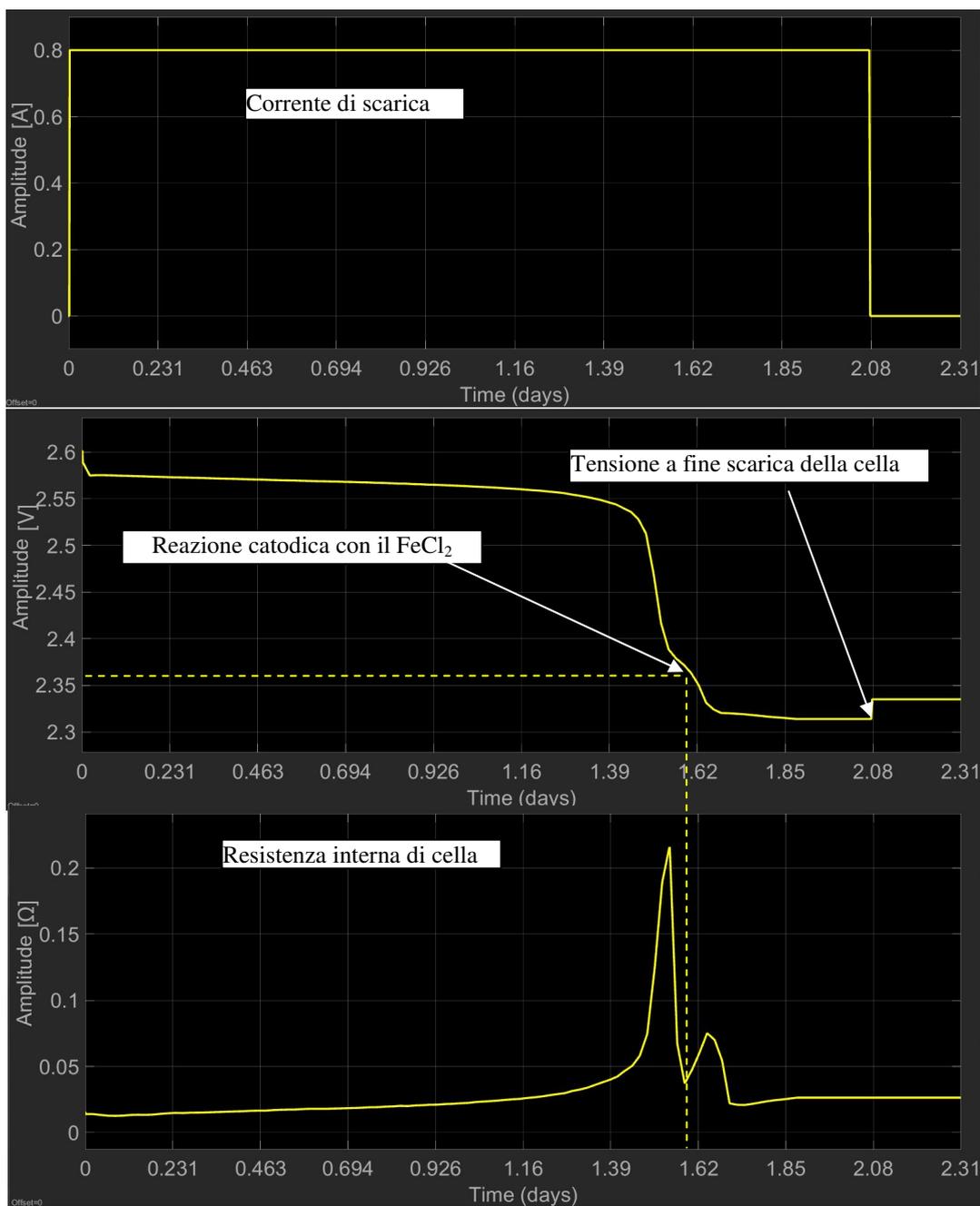


Figure 3.3.3.1-2 Corrente di scarica, tensione a carico ai morsetti della cella e resistenza interna per una scarica costante a 0,8 A

-Scarica completa di una cella alla corrente costante di 2 A

Tabella 3.3.3.1-3 Confronto tra I risultati del modello e misure su di una cella in scarica alla corrente di 2 A

TENSIONE E TEMPO DI SCARICA FINALI MISURATI	
Tempo di scarica [h]	20 h
Tensione minima [V]	2,28
TENSIONE E TEMPO DI SCARICA FINALI DATI DAL MODELLO	
Tempo di scarica [h]	19,98 h
Tensione minima [V]	2,29
Errore nel calcolo del tempo	0,09%
Errore nel calcolo della tensione	-0,43%

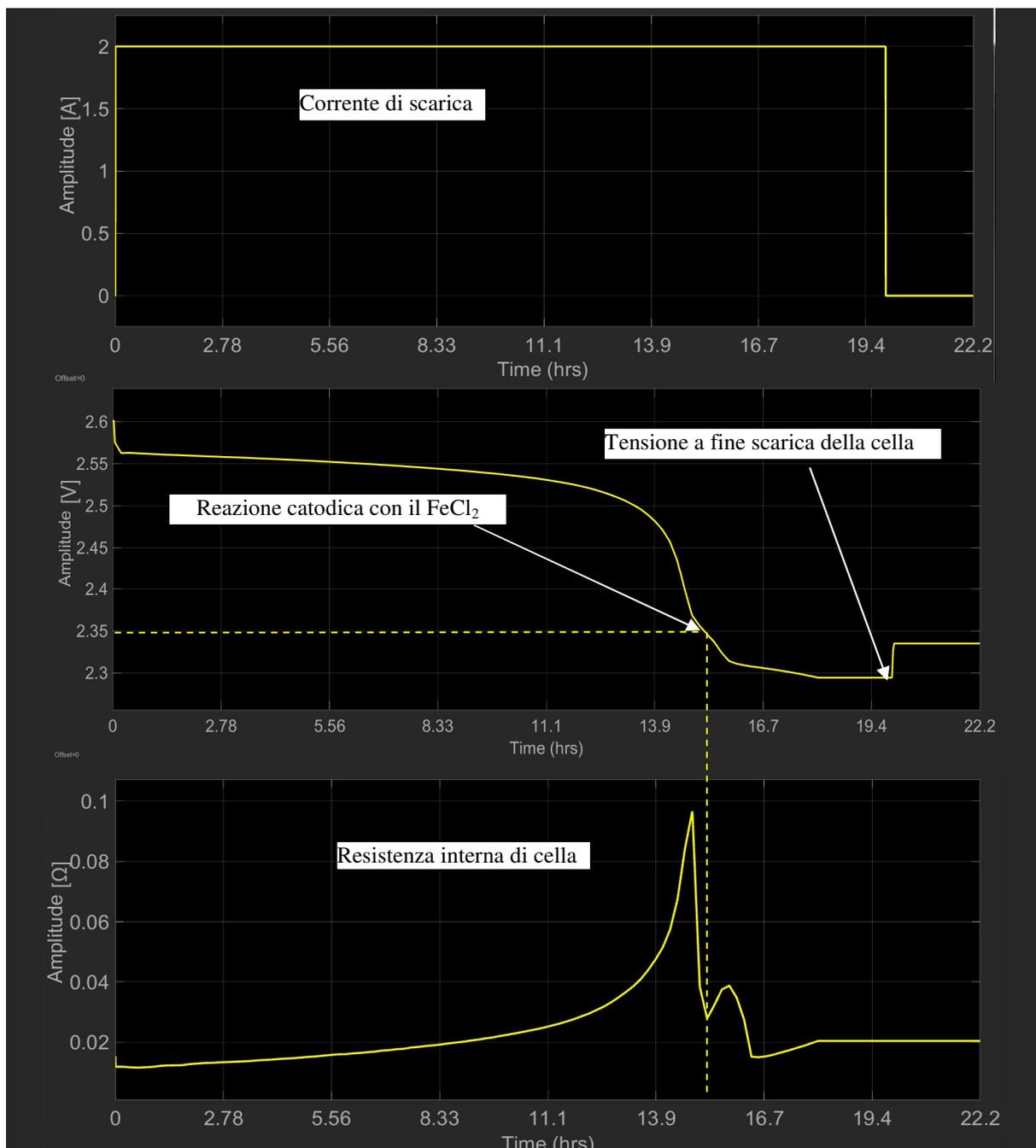


Figure 3.3.3.1-3 Corrente di scarica, tensione a carico ai morsetti della cella e resistenza interna per una scarica costante a 2 A

-Scarica completa di una cella alla corrente costante di 4 A

Tabella 3.3.3.1-4 Confronto tra I risultati del modello e misure su di una cella in scarica alla corrente di 4 A

TENSIONE E TEMPO DI SCARICA FINALI MISURATI	
Tempo di scarica [h]	10 h
Tensione minima [V]	2,23
TENSIONE E TEMPO DI SCARICA FINALI DATI DAL MODELLO	
Tempo di scarica [h]	10,02 h
Tensione minima [V]	2,25
Errore nel calcolo del tempo	0,19%
Errore nel calcolo della tensione	-0,89%

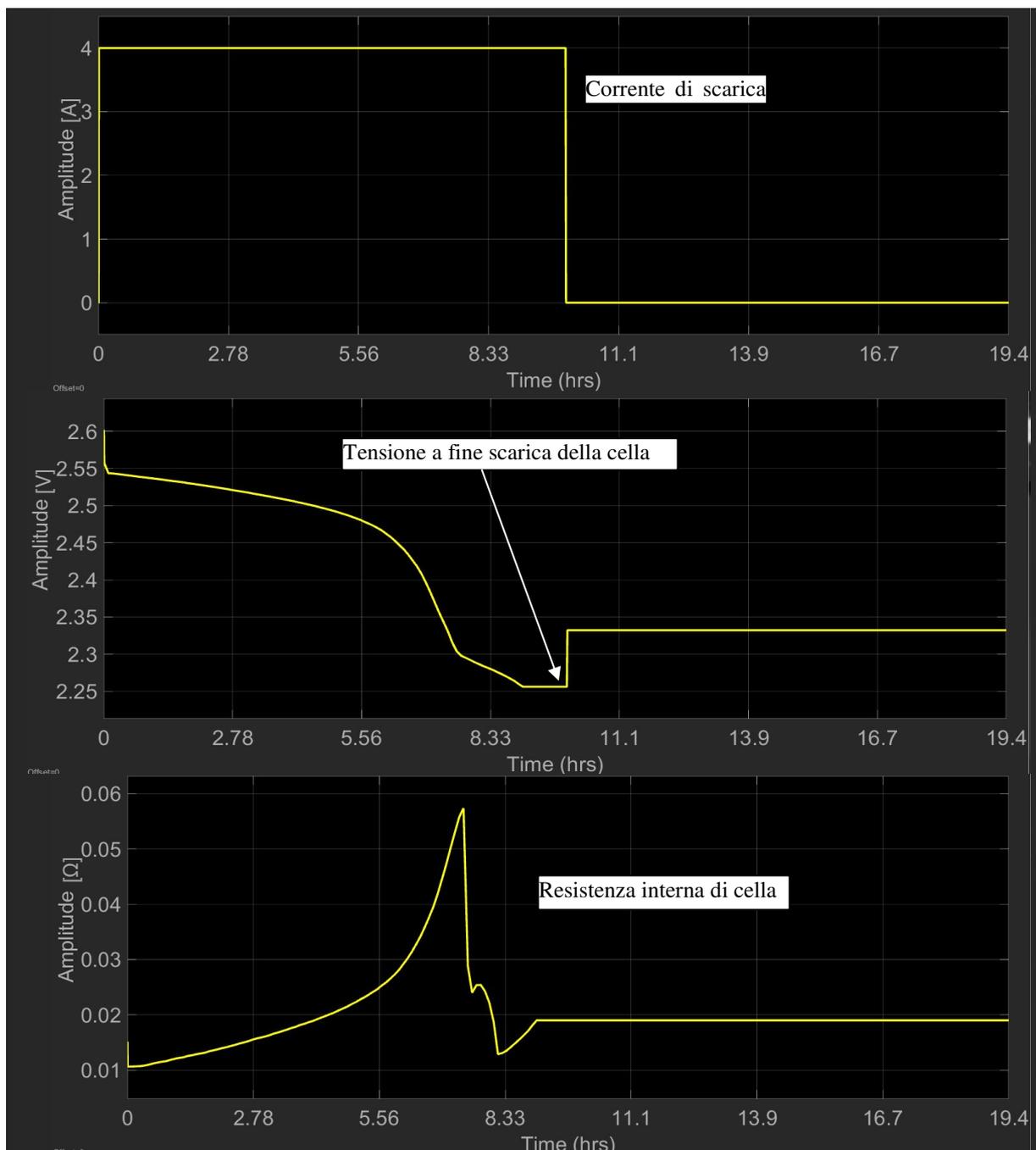


Figure 3.3.1-4 Corrente di scarica, tensione a carico ai morsetti della cella e resistenza interna per una scarica costante a 4 A

-Scarica completa di una cella alla corrente costante di 13 A

Tab. 3.3.3.1-5 Confronto tra I risultati del modello e misure su di una cella in scarica alla corrente di 13 A

TENSIONE E TEMPO DI SCARICA FINALI MISURATI	
Tempo di scarica [h]	3,07 h
Tensione minima [V]	2
TENSIONE E TEMPO DI SCARICA FINALI DATI DAL MODELLO	
Tempo di scarica [h]	3,08 h
Tensione minima [V]	2,004
Errore nel calcolo del tempo	-0.3%
Errore nel calcolo della tensione	0.2%

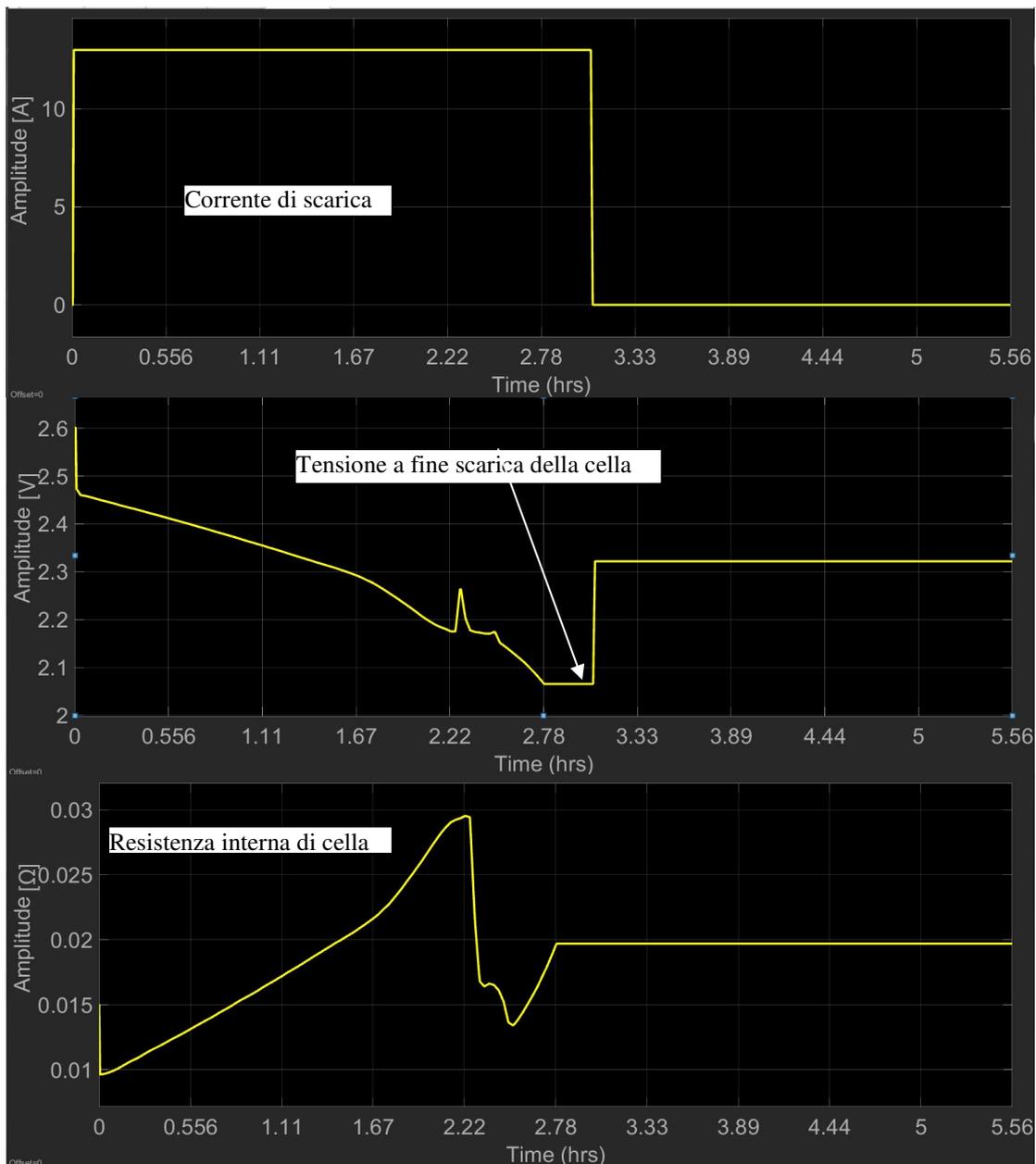


Figure 3.3.1-5 Corrente di scarica, tensione a carico ai morsetti della cella e resistenza interna per una scarica costante a 13 A

-Scarica completa di una cella alla corrente costante di 20 A

Tab. 3.3.3.1-6 Confronto tra i risultati del modello e misure su di una cella in scarica alla corrente di 20 A

TENSIONE E TEMPO DI SCARICA FINALI MISURATI	
Tempo di scarica [h]	2 h
Tensione minima [V]	1,89
TENSIONE E TEMPO DI SCARICA FINALI DATI DAL MODELLO	
Tempo di scarica [h]	2 h
Tensione minima [V]	1,98
Errore nel calcolo del tempo	1%
Errore nel calcolo della tensione	0,5%

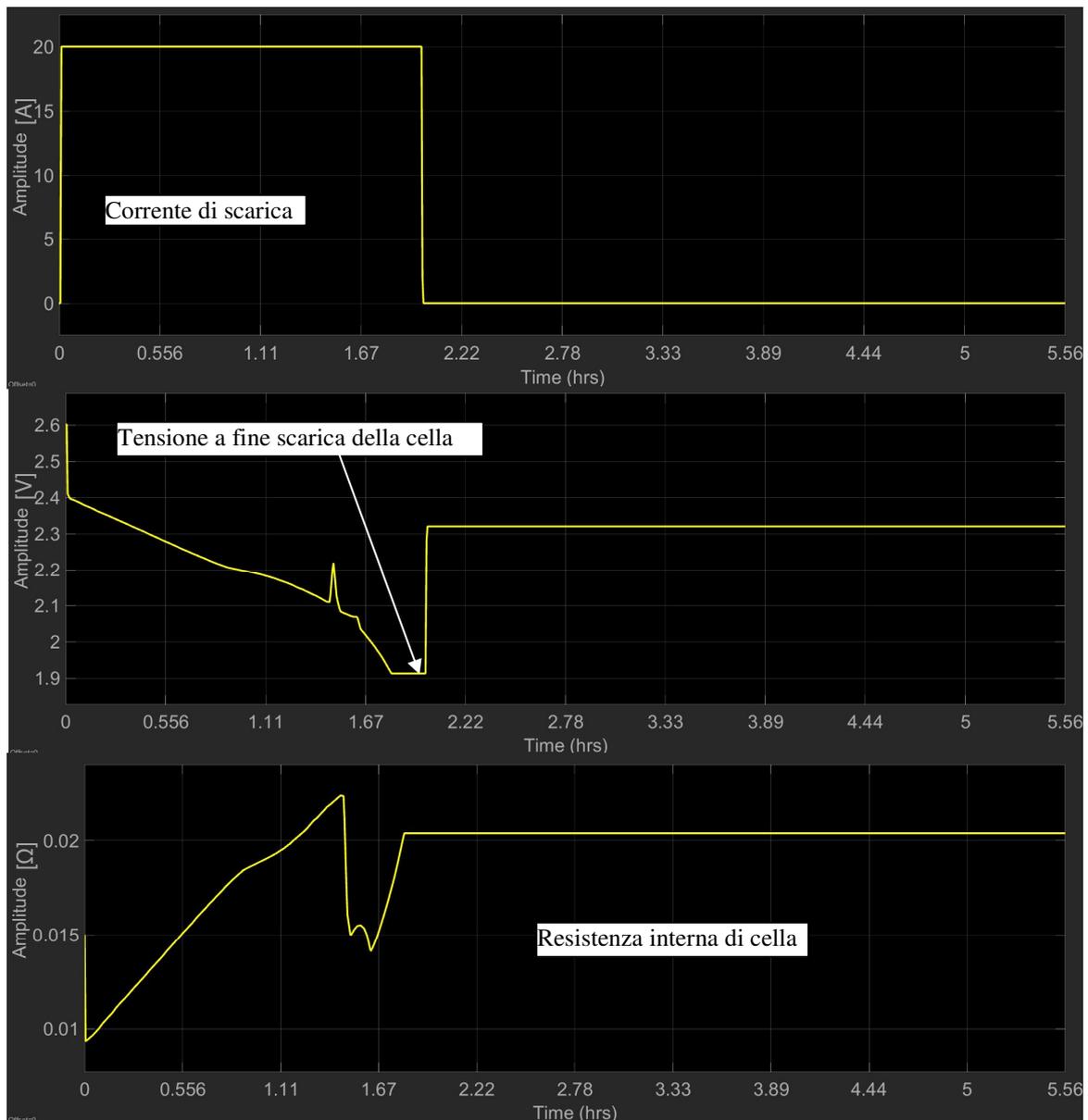


Figure 3.3.3.1-6 Corrente di scarica, tensione a carico ai morsetti della cella e resistenza interna per una scarica costante a 20 A

I grafici delle fig. 3.3.3.1-1÷6 e dalle tab. 3.3.1-1÷6 rappresentano una prima validazione del modello in scarica, che commette un errore medio ampiamente al di sotto dell'1%. L'esito positivo di questi primi confronti ha reso possibile pensare di confrontare il modello con misure sperimentali eseguite su di un modulo commerciale FIAMM ST 523 da 7,8 kW, le cui caratteristiche elettriche sono state descritte nel paragrafo 2.3.2.

3.3.3.2 Risultati del modello e confronto con misure sperimentali eseguite su un modulo FIAMM ST523

Ai fini di poter rappresentare correttamente un modulo ST 523, occorre in primis connettere in serie 240 celle, modellizzate come descritto in precedenza in carica o in scarica a seconda del funzionamento che si vuole studiare [44,45]. Occorre chiaramente tener conto che ogni

modulo commerciale è dotato di BMS, il quale modifica in modo significativo il comportamento naturale della batteria. In particolare, l'azione che più influenza il comportamento elettrico del modulo in termini di tensione e corrente, è il controllo sulla massima tensione raggiunta ai morsetti. Tale controllo viene espletato dal BMS durante la fase di carica, poiché in base alla (3.3.2.1-2) la tensione ai morsetti della batteria aumenta all'aumentare della corrente e della resistenza interna. Il limite di tensione impostato sul BMS del modulo oggetto delle analisi che seguiranno è pari a 2,67 V per cella. Poiché il BMS non può ovviamente agire sulla resistenza interna di batteria, l'unico modo per controllare la tensione è quello di limitare la corrente assorbita dal modulo, che non deve superare il valore I_{cmax} dato dall'equazione:

$$I_{cmax} = \frac{2,67 - OCV_c(SoC(t))}{r_{ic}(SoC(t))} \quad (3.3.3.2-1)$$

I_{cmax} non è quindi un valore costante di corrente, ma dipende dalle variazioni istantanee della resistenza interna e della tensione a circuito aperto in carica. Per implementare il controllo di tensione all'interno del modello in carica della cella, è stata utilizzata una "Matlab Function" di Simulink in cui è stata implementata la (3.3.3.2-1), la cui uscita viene connessa ad un blocco di saturazione dinamica, indicato con *DSB* in fig. 3.3.3.2-1, che taglia la corrente fornita dal generatore pilotato di tensione affinché non superi mai il valore di I_{cmax} .

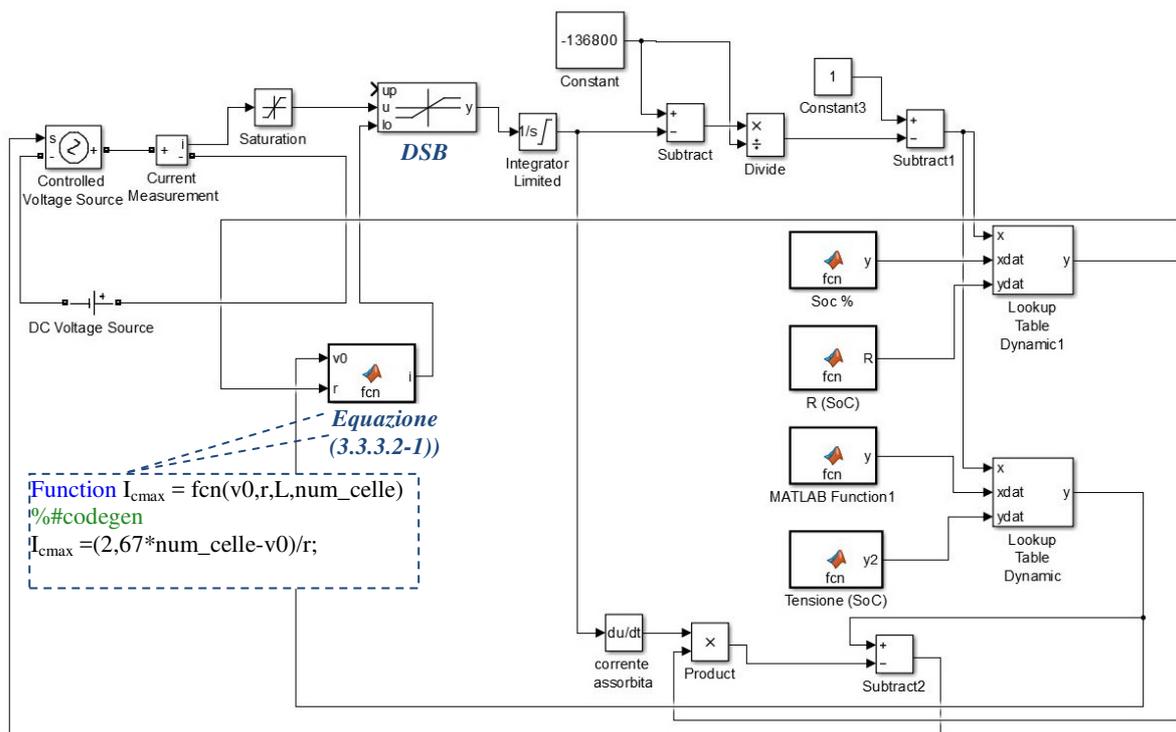


Figura 3.3.3.2-1 Blocchi Simulink (evidenziati in blu) per implementare il controllo di tensione

La fig. 3.3.3.2-2 mostra il confronto tra i risultati del modello e misure sperimentali eseguite su di un modulo completamente carico, scaricato fino al 100% del DoD con una corrente costante di 2,38 A.

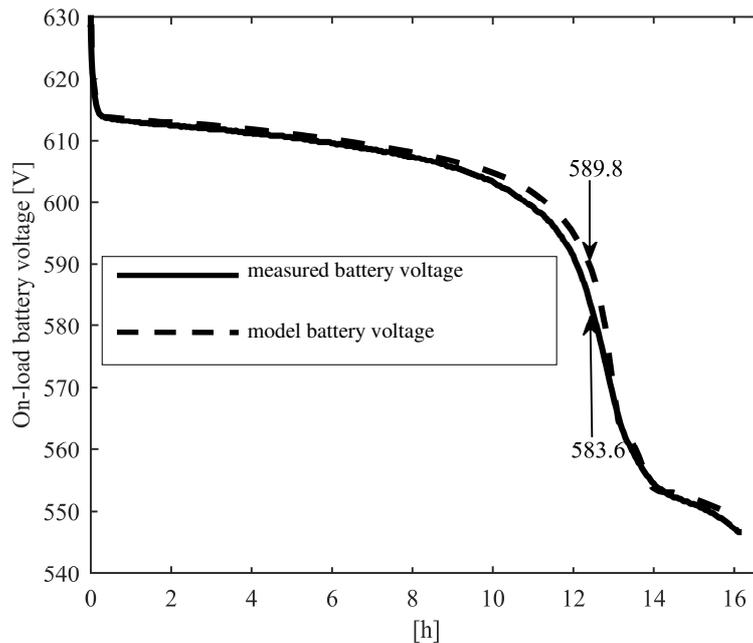


Figura 3.3.2-2 Confronto tra gli andamenti di tensione forniti dal modello e misure sperimentali per una scarica a corrente costante di 2,38 A

La fig. 3.3.3.2-3 mostra il confronto tra i risultati del modello e misure sperimentali eseguite su di un modulo completamente carico, scaricato fino al 100% del DoD con una corrente costante di 38 A.

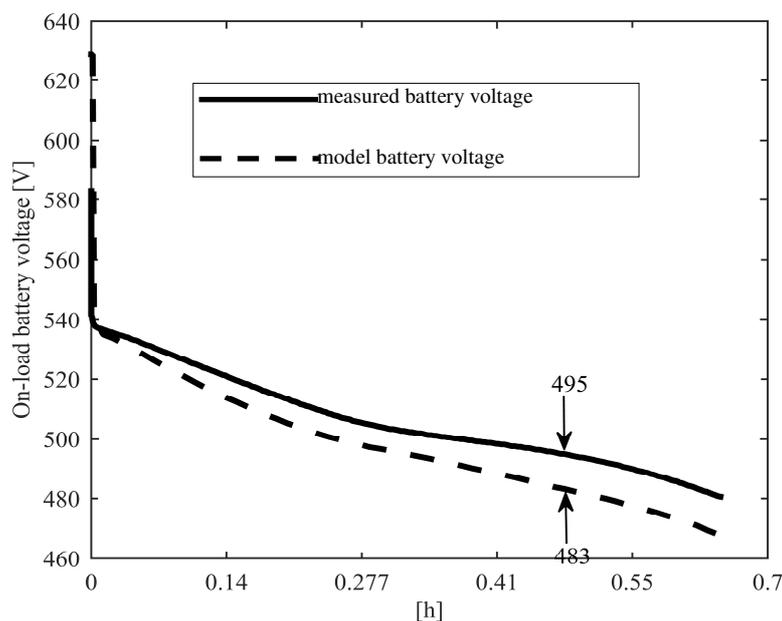


Figura 3.3.2-3 Confronto tra gli andamenti di tensione forniti dal modello e misure sperimentali per una scarica a corrente costante di 38 A

Le fig. 3.3.3.2-4,5 mostrano la tensione e la corrente, rispettivamente, di un modulo caricato dallo 0 all' 80% del SoC alla corrente costante di 5 A. In particolare è interessante notare come in fig. 3.3.3.2-5 la corrente, seppur imposta al valore costante di 5 A, venga limitata dal controllo di tensione implementato nel modello, seguendo l'andamento delle misure di corrente fatta sul modulo. Pertanto, l'azione del BMS sul modulo è stata correttamente rappresentata nel modello.

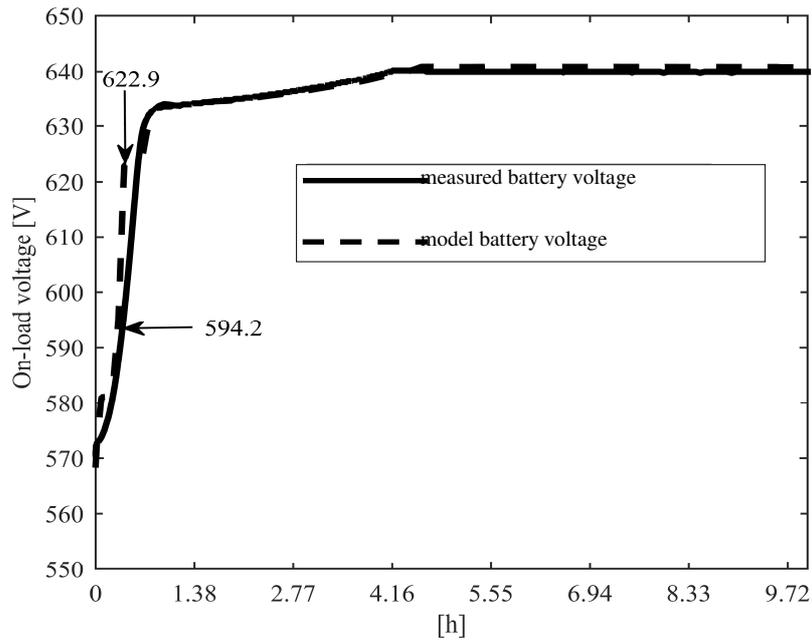


Figura 3.3.2-4 Confronto tra gli andamenti di tensione forniti dal modello e misure sperimentali per una carica alla corrente costante di 5 A

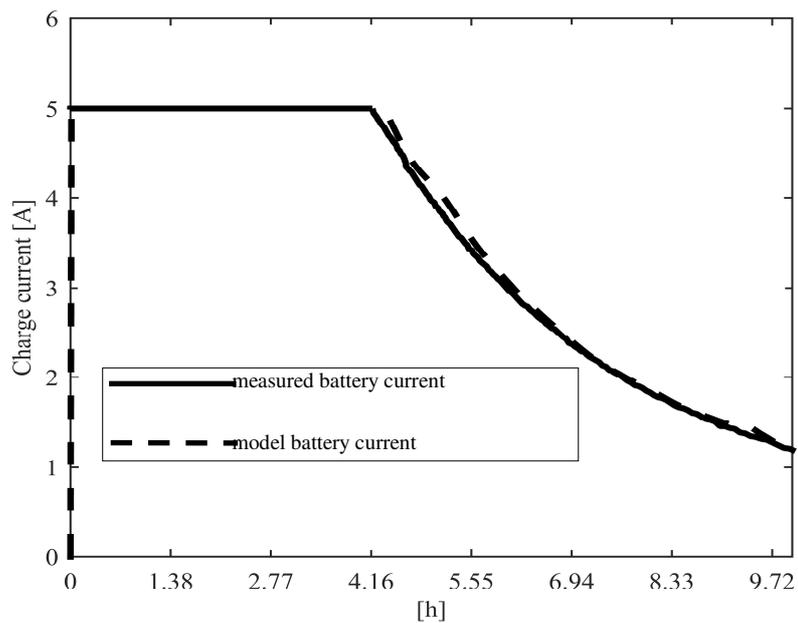


Figura 3.3.2-5 Confronto tra gli andamenti di corrente forniti dal modello e misure sperimentali per una carica alla corrente costante di 5 A

Ai fini di verificare la risposta del modello a correnti di scarica variabili, è stata simulata una scarica con una corrente variabile da 5 a 35 A, dallo 0% all' 80 % del DoD. Il confronto tra i risultati del modello e le misure sperimentali è mostrato in fig. 3.3.3-6

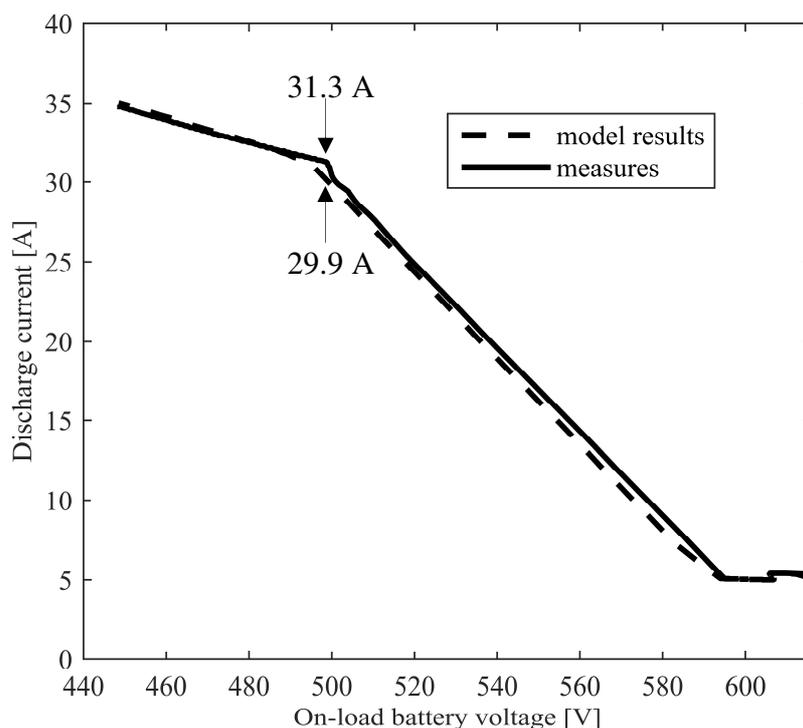


Figura 3.3.3.2-6 Confronto tra gli andamenti voltamperometrici forniti dal modello e misure sperimentali per una scarica con una corrente variabile da 5 a 35 A, dallo 0% 0 all' 80 % del DoD

Dai confronti eseguiti si vede pertanto come l'errore massimo commesso dal modello sia stato del 4,6%, con un errore medio al di sotto dell'1%. Sebbene tale precisione risulti soddisfacente, essa può essere ulteriormente incrementata. Infatti una causa importante di errore nelle simulazioni a corrente costante risiede nel fatto che si è potuto verificare come, di fatto, durante le prove sperimentali non sia stato possibile mantenere le correnti di carica e scarica ad un valore realmente costante, come invece è stato assunto nel modello. Per questa ragione nel confronto di fig. 3.3.3.2-6 l'errore commesso dal modello è estremamente basso. In questo caso infatti è stata implementata nel modello esattamente la stessa curva di corrente misurata nelle prove sperimentali, che purtroppo non era invece disponibile dai dati di misura delle prove a corrente costante. Si terrà perciò conto di questo importante accorgimento nelle analisi successive.

3.4 Modellizzazione del comportamento transitorio della tecnologia NaNiCl_2

3.4.1 Introduzione

Da quanto descritto nel paragrafo 3.3, il modello stazionario realizzato mantiene di fatto separati i modelli in carica e in scarica, non consentendo quindi di passare da un all'altro dinamicamente. Con questo tipo di approccio non è quindi possibile rappresentare il funzionamento power intensive della tecnologia NaNiCl_2 sulla rete elettrica, utile soprattutto per supportare la rete nella regolazione di frequenza. Tale funzionamento prevede infatti rapide transizioni dal regime di carica a quello di scarica della batteria senza soluzione di continuità.

Si è quindi proceduto ad unire il modello in carica con quello in scarica, in modo da avere una rappresentazione unica della cella. Ciò può essere fatto molto agevolmente in Simulink utilizzando delle funzioni logiche che sulla base del segno della corrente istantanea

consentono di passare da un modello all'altro, come mostrato nello schema di fig. 3.4.1-1 e in fig. 3.4.1-2.

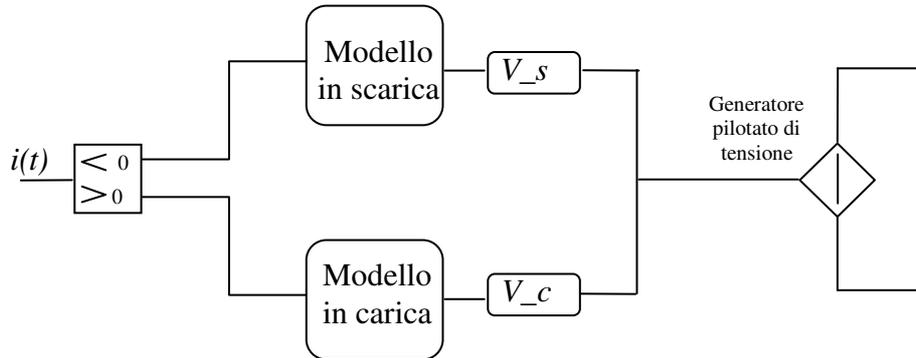


Figura 3.4.1-1 Schema logico per l'unione dei due modelli

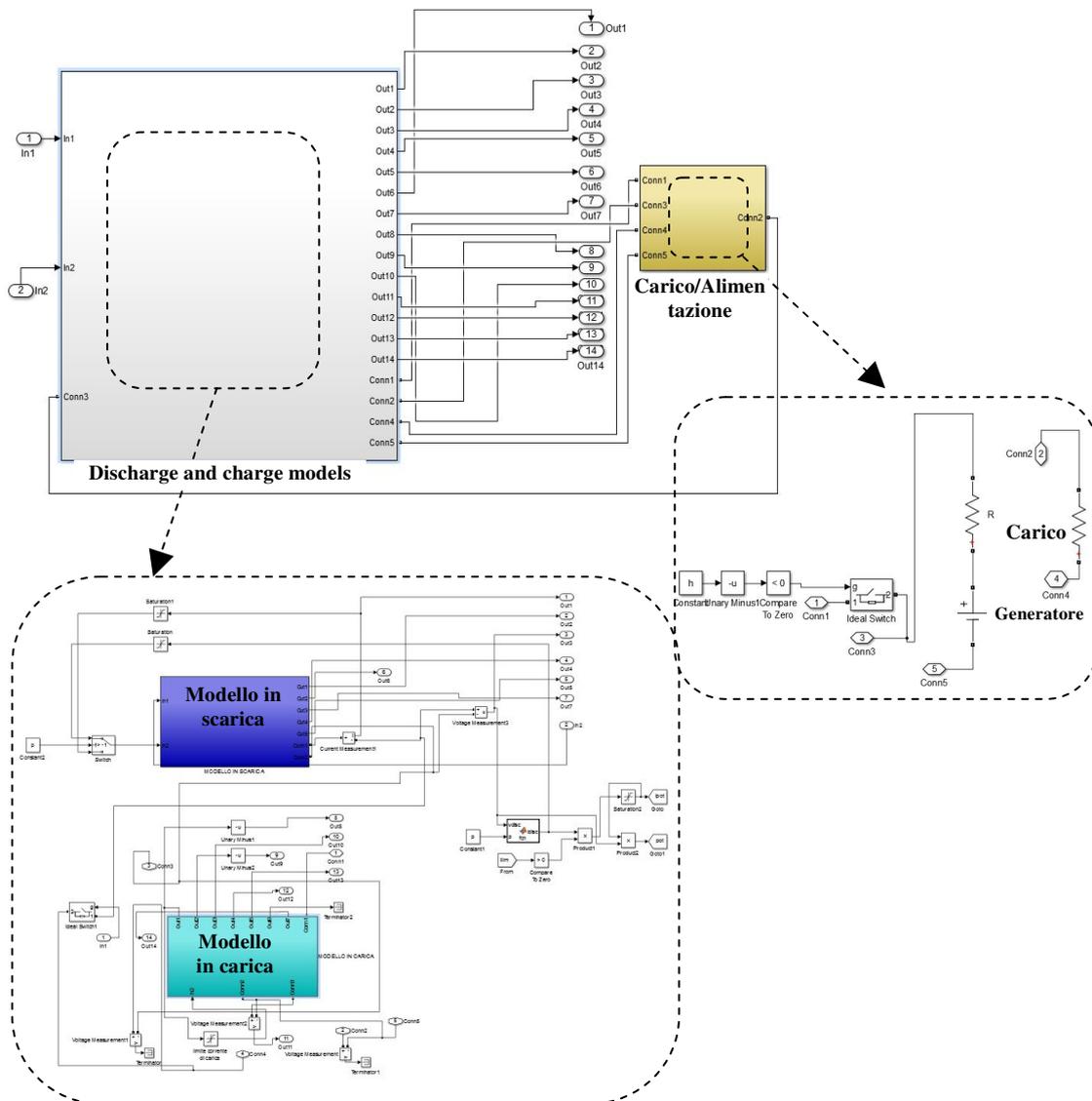


Figure 3.4.1-2 Screenshot dei due modelli uniti in Simulink

Si è quindi pensato di inferire in maniera indiretta le caratteristiche transitorie della tecnologia NaNiCl_2 mediante confronto tra il modello in regime stazionario e le misure in regime transitorio. Per comprendere i fenomeni transitori che intervengono nel passaggio dalla fase di carica a quella di scarica e viceversa, in collaborazione con Terna è stata condotta un'estesa campagna di misura su di un modulo FIAMM ST523, nei laboratori ENEA di Roma.

Sono stati inizialmente imposti al modulo dei cicli sinusoidali, come ad esempio quello mostrato in fig. 3.4.1-3 in cui il modulo, al 20% del SoC, è stato caricato con una corrente variabile che ricalca un semi-sinusoide, con un picco di 10 A, e scaricato subito con una corrente di scarica identica alla precedente. Come si vede dalla fig. 3.4.1-3a), la corrente non è perfettamente sinusoidale. Al modello stazionario è stata pertanto imposta la medesima curva di corrente misurata, onde evitare l'errore che si avrebbe assumendo di imporre al modello del modulo sinusoidi di corrente perfette, come accennato in 3.3. Sono stati quindi confrontati i risultati del modello (v. curva tratteggiata in fig. 3.4-2b)) con le misure reali.

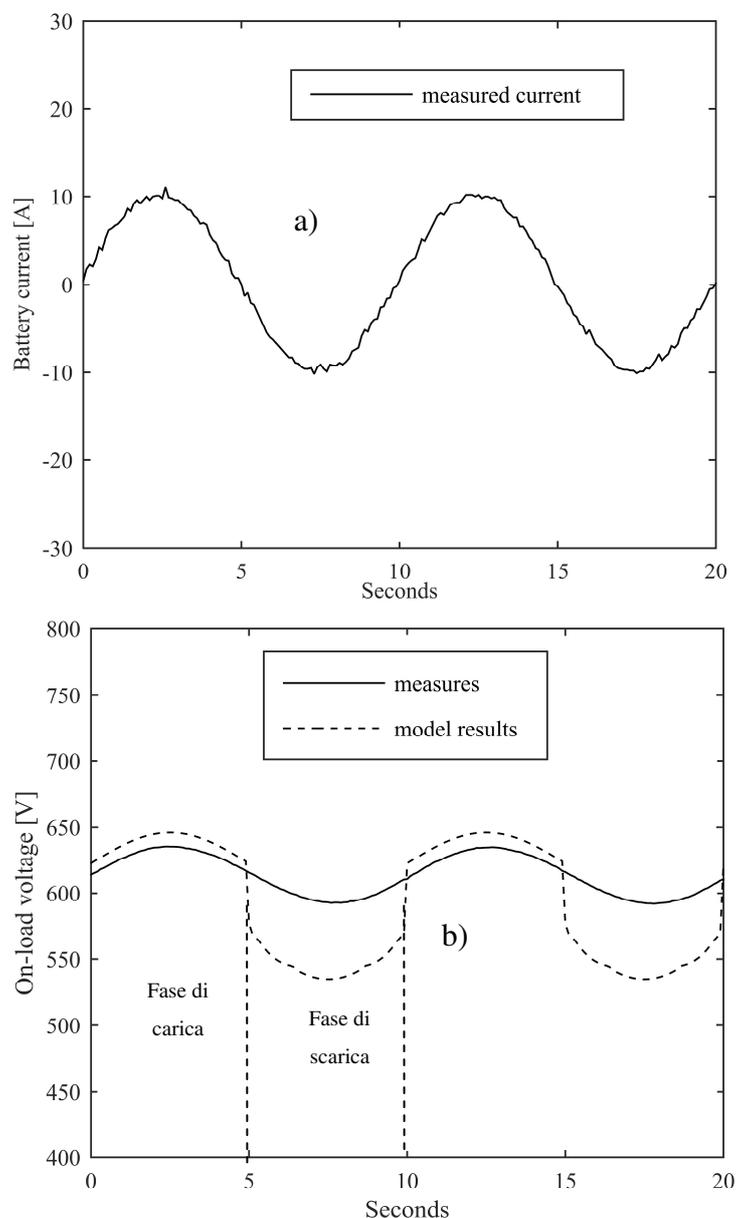


Figure 3.4.1-3 a) curva di corrente misurata nel ciclo sinusoidale; b) confronto tra la tensione ai morsetti del modulo e i risultati del modello in regime stazionario

Si vede chiaramente come il modello stazionario non riesca a seguire correttamente la curva tensione, dando errori mediamente superiori al 10%. In particolare si nota come all'inizio del ciclo di scarica la tensione del modulo sia molto più alta rispetto alle attese. Infatti poiché il DoD del modulo durante la misura era pari all'80%, la caduta interna di tensione, considerando la curva di fig. 3.4.1-2, dovrebbe essere più marcata.

In prima battuta, la conclusione che si potrebbe trarre è che un modello interamente resistivo, derivato da misure stazionarie, non possa chiaramente rappresentare i fenomeni transitori che si realizzano durante transizioni dallo stato di carica a quello di scarica. Si potrebbe quindi pensare di inserire degli elementi capacitivi nel circuito elettrico equivalente. Così facendo però si perderebbe il maggior vantaggio dell'approccio di modellizzazione fin qui descritto, ovvero quello di poter derivare un modello da misure stazionarie di routine, senza la necessità di ricavare parametri diversi.

D'altro canto è pur vero che la resistenza equivalente implementata nel modello stazionario ha una variazione molto complessa, dipendendo contemporaneamente dalla temperatura, dallo stato di carica e dalla corrente. Essa pertanto, sebbene rappresentata elettricamente come un resistore, ha una legge di variazione che tiene indirettamente conto di fenomeni molto più complessi di quelli legati ad una semplice circuito resistivo. Ne è prova il fatto che anche per correnti di scarica variabili nel tempo il modello stazionario riesce a rappresentare correttamente il comportamento istantaneo della batteria, come mostrato in fig. 3.3.2-6.

Si è quindi cercato di vedere se il comportamento transitorio del modulo potesse comunque essere rappresentato da un unico parametro variabile soggetto ad una legge di variazione molto più complessa rispetto a quella in regime di funzionamento stazionario.

3.4.2 Evidenze sperimentali e loro giustificazione teorica

Analizzando molti cicli sinusoidali come quello mostrato in fig.3.4.1-2, imposti al modulo con periodi diversi, per diversi SoC e diversi valori di corrente, si è sempre potuto verificare quanto segue:

- In tutti i cicli sinusoidali analizzati, con periodi da 0,5 a 250 secondi, la tensione e la corrente del modulo risultano essere in fase tra loro
- All'inizio di ogni fase di scarica, subito dopo il semi-ciclo di carica, la tensione ai morsetti del modulo risulta sempre al suo valore massimo, indipendente dallo stato di carica della batteria: ciò implica che la relazione tra DoD e resistenza interna di cella mostrata in 3.1-2 non è più valida per regimi transitori

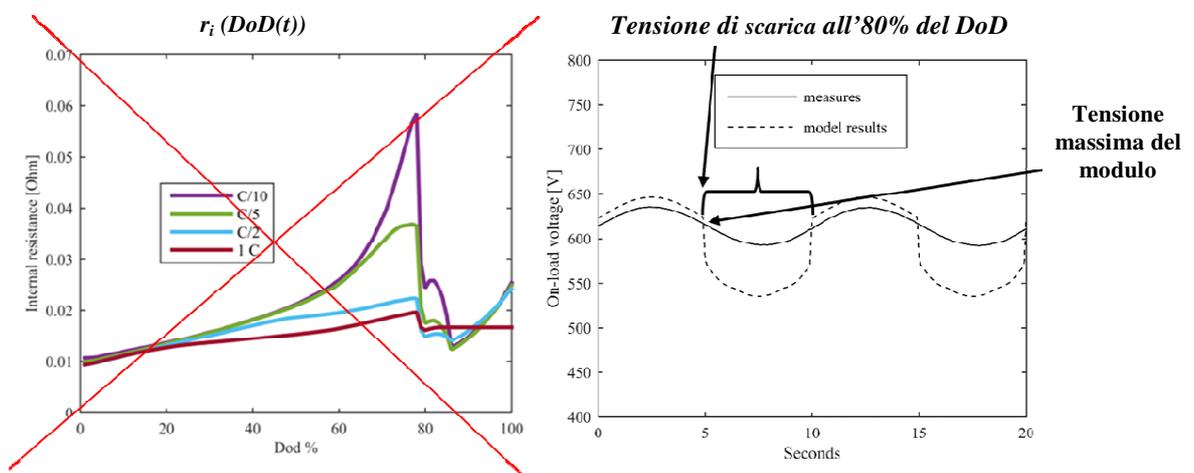


Figure 3.4.2-4 Evidenze sperimentali sulla tensione ai morsetti del modulo in un ciclo sinusoidale

- Il modello stazionario commette un errore nel rappresentare i semi-cicli di carica che è molto più basso rispetto alla rappresentazione di quelli di scarica

Alla luce di queste considerazioni si è cercato in letteratura un riscontro di tali evidenze sperimentali, accennate soltanto da H., Böhm in [46], ma non si è potuto trovare nessun approccio di modellizzazione, né elettrico né elettrochimico, che le considerasse per rappresentare un batteria NaNiCl_2 o di altra tecnologia.

La prima indicazione deducibile dalle misure sinusoidali comunque, è che essendo la corrente e la tensione del modulo in fase tra loro, per i periodi considerati è corretto da un punto di vista elettrico rappresentare le dinamiche interne della batterie mediante un componente resistivo variabile. Va sottolineato che non sono stati analizzati periodi inferiori a 0,5 secondi poiché nelle applicazioni stazionarie sulla rete elettrica di alta tensione i servizi di rete che le batterie possono fornire si esplicano in tempi dell'ordine dei secondi o minuti, e non era pertanto interesse di Terna approfondire le dinamiche transitorie all'interno di cicli molto brevi.

Il secondo fondamentale elemento da tenere in considerazione è che la curva di fig. 3.1-2, fornita dal costruttore, che mostra un incremento della resistenza interna di cella all'aumentare della profondità di scarica, vale solo in regime stazionario. Infatti come si può osservare dalla figura 3.4.1-4, sebbene il DoD fosse pari all'80%, la tensione all'inizio della fase di scarica è pari a 620 V, che è la massima tensione erogabile dal modulo, come descritto in tab. 2.3.2-1. Questa può quindi essere la principale ragione d'errore del modello in regime stazionario, che correlando la resistenza interna al DoD sulla base della curva di fig. 3.1-2, determina un'alta caduta resistiva per DoD elevati. Per comprendere le ragioni del comportamento descritto, occorre considerare l'elettrochimica della cella [47,48], ed è utile a tal proposito richiamare alcune considerazioni fatte nel § 3.1. Si consideri a tal proposito la fig. 3.4.2-1, in cui per semplicità non si tiene conto dell'additivo metallico FeCl_2 .

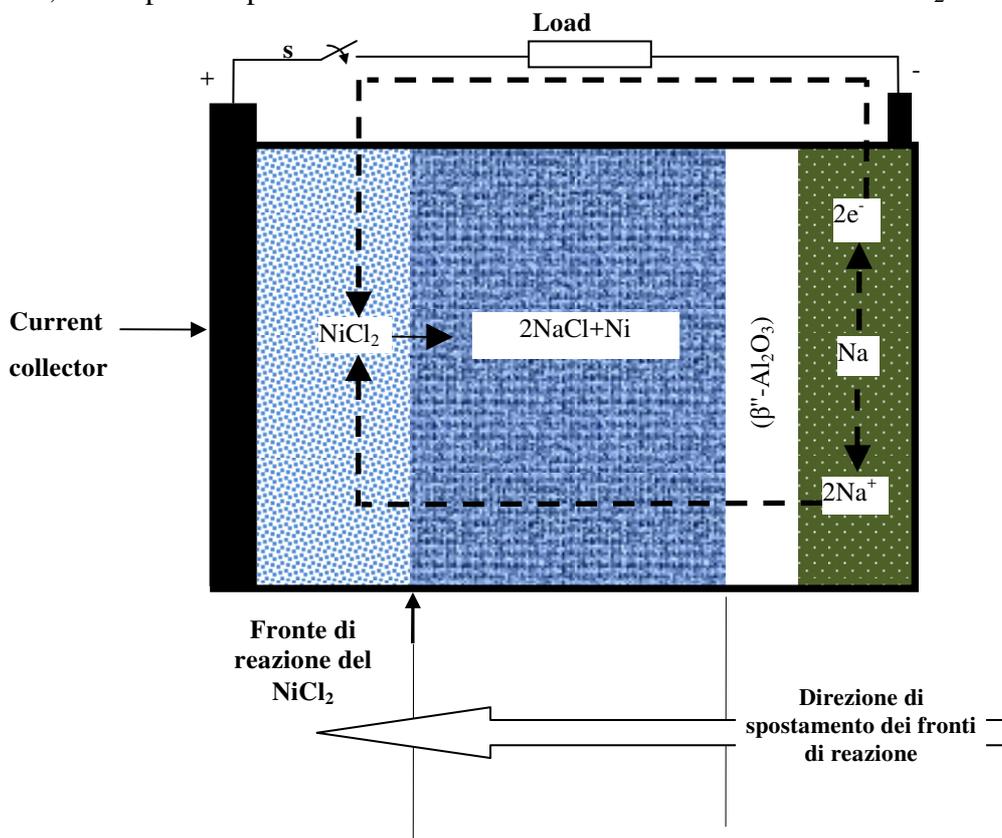


Figure 3.4.2-5 Schema semplificato di una cella NaNiCl_2 in scarica

Come già detto, durante la scarica della batteria, il cloruro di nichel (NiCl_2) reagisce con gli ioni sodio (Na^+) in un punto interno alla batteria che tende a spostarsi verso il collettore di corrente durante la fase di scarica. Questo è dovuto al fatto che le quantità di cloruro di sodio (NaCl_2) e di nichel (Ni) prodotti dalla reazione aumentano, accumulandosi, spostando la reazione catodica sempre più lontano dall'elettrolita ceramico. Questo si traduce in un progressivo aumento della caduta interna di tensione, dovuto al fatto che gli ioni Na^+ incontrano sempre maggior resistenza per arrivare a reagire con il NaCl_2 . Nel caso la reazione di scarica venisse interrotta per un certo periodo di tempo aprendo l'interruttore s , per poi essere ripresa senza aver ricaricato la cella, è plausibile pensare che il movimento del fronte di reazione riprenda dal punto in cui la scarica è stata interrotta. Tuttalpiù, si può ipotizzare l'insorgenza di fenomeni capacitivi nel momento di apertura dell'interruttore. Per verificare quest'assunto, il modulo è stato scaricato in modo intermittente, come mostrato in fig. 3.4.2-6, e i risultati di misura sono stati confrontati con quelli del modello stazionario nelle medesime condizioni. Questa prova dimostra quanto ipotizzato, ovvero che la batteria ha "memoria" del punto in cui il movimento del fronte di reazione del NiCl_2 si è interrotto, poiché come si vede dalla curva tratteggiata il modello stazionario ricostruisce correttamente la curva di tensione ai morsetti del modulo. Ciò dimostra che anche per scariche intermittenti, la relazione espressa dalla curva di fig. 3.1-2 è valida. Inoltre, si vede che i fenomeni capacitivi che subentrano all'apertura dell'interruttore durante la scarica, che non sono stati considerati nel modello in regime stazionario, comportano un errore estremamente basso, che raggiunge un valore massimo dello 0,3% sul calcolo della tensione del modulo.

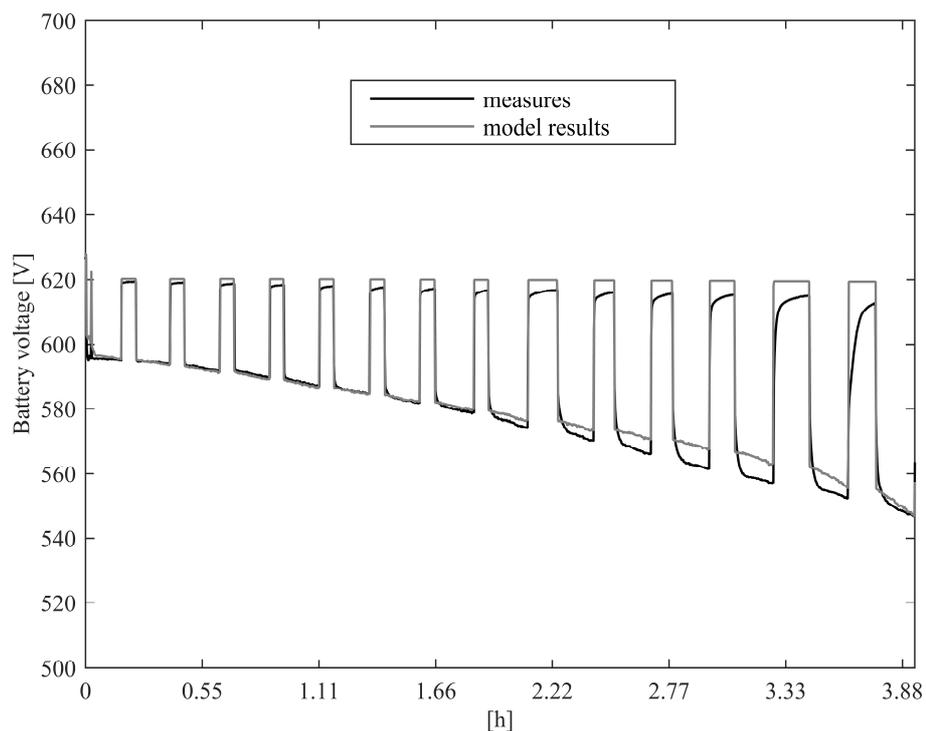


Figura. 3.4.2-6 Confronto tra la tensione misurata ai morsetti del modulo e i risultati del modello per una scarica intermittente

Questo confronto è quindi un indice importante dell'affidabilità dell'approccio di modellizzazione in regime stazionario utilizzato poiché va considerato che il modulo oggetto delle misure appena descritte non è lo stesso utilizzato per la validazione del modello stazionario.

Alla luce delle considerazioni fin qui svolte, è quindi possibile affermare che solo se una fase di scarica è interrotta da una fase di carica o viceversa, come accade in un ciclo di corrente sinusoidale, subentrano fenomeni transitori che modificano in modo significativo la caduta di tensione interna alla cella. L'ipotesi che può essere fatta in questo contesto è quindi che se la l'aumento della resistenza interna di una cella è legato all'avanzamento del fronte di reazione, nel caso una fase di carica venga interrotta da una di scarica, il fronte di reazione si sposta, indipendentemente dal SoC raggiunto nella carica precedente, in una posizione adiacente alla beta-allumina, che corrisponde al caso di minima resistenza interna di cella, e di conseguenza di massima tensione ai morsetti della batteria. Sulla base di quest'idea, si può quindi assumere che la variabile di influenza in grado di descrivere il comportamento transitorio della batteria, mancante nel modello stazionario, è lo spostamento del fronte di reazione (indicato con R_f nel prosieguo) da un regime di funzionamento all'altro. Na cella NaNiCl_2 può quindi essere rappresentata dalla rappresentazione circuitale di fig. 3.4.2-7

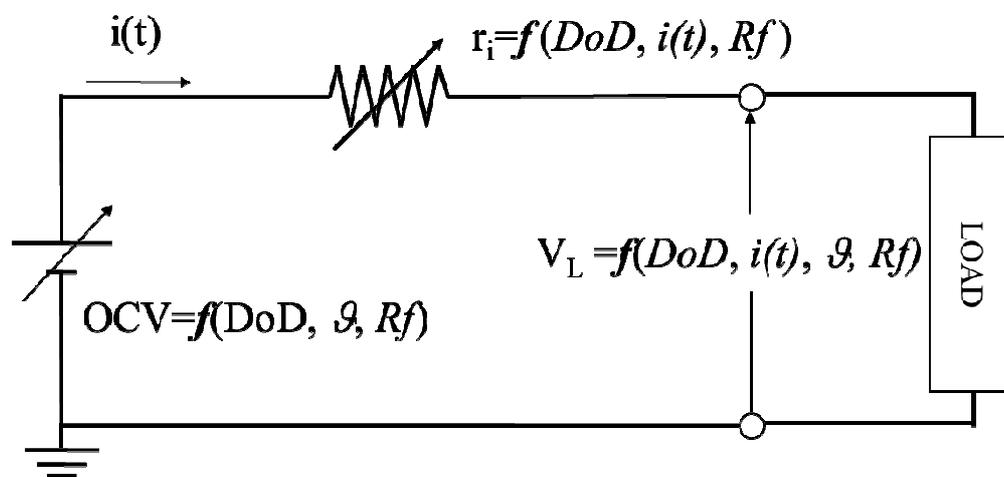


Figura. 3.4.2-7 Modello elettrico generalizzato di una cella NaNiCl_2

Quanto detto per lo spostamento del fronte di reazione catodica nella fase di scarica, vale ovviamente anche per lo spostamento del fronte della reazione anodica in fase di carica. Ovvero, se una scarica viene interrotta da una carica, la reazione anodica di carica



inizierà adiacente alla beta-allumina, indipendentemente dal DoD raggiunto nella fase di scarica precedente. Come già spiegato in 3.2, poiché tale reazione è di fatto un processo di ricombinazione, l'avanzamento del suo fronte è molto più limitato rispetto a quello del NiCl_2 . Infatti, dalla figura 3.4-2 si vede come l'errore commesso dal modello sia molto più basso nella fase di carica.

3.4.3 Risultati per cicli sinusoidali e confronto con misure sperimentali: generalizzazione del modello stazionario per funzionamenti in regime transitorio

Per comprendere come modificare in maniera opportuna il modello stazionario, ai fini di inserire come variabile lo spostamento del fronte di reazione, si faccia riferimento allo schema logico di fig. 3.4.3-1, che rappresenta il modello in regime stazionario in scarica di una cella, così come descritto in 3.1.2.

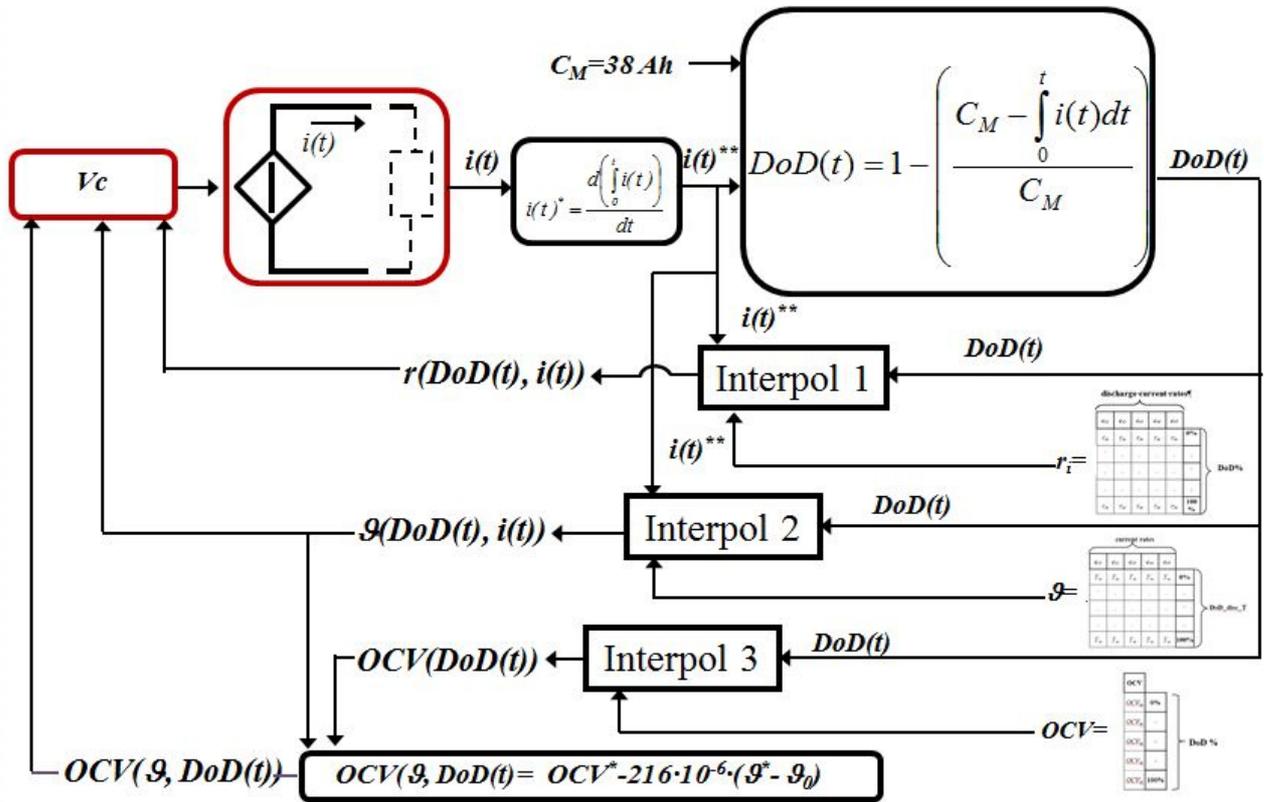


Figura 3.4.3-1 Schema logico di una cella NaNiCl₂ in regime stazionario di scarica

Se si ipotizza di simulare una fase di carica, seguita poi da una di scarica, occorre in primis far sì che il DoD calcolato nel modello in scarica tenga conto della quantità di carica accumulata nella fase precedente. Per far ciò, occorre modificare il blocco di integrazione che calcola il DoD istantaneo $DoD(t)$ aggiornando dinamicamente la condizione iniziale dell'integrale X_0 , che sarà pari alla quantità di carica raggiunta nel ciclo precedente, come rappresentato dall'equazione

$$DoD(t) = 1 - \left(\frac{M_{cc} - \int_0^t i(t) dt}{M_{cc}} \right)$$

Ciò può essere fatto mediante un blocco di integrazione dinamica della libreria di Simulink che è in grado di aggiornare la condizione iniziale ogni qualvolta venga rilevato un cambio di segno della corrente.

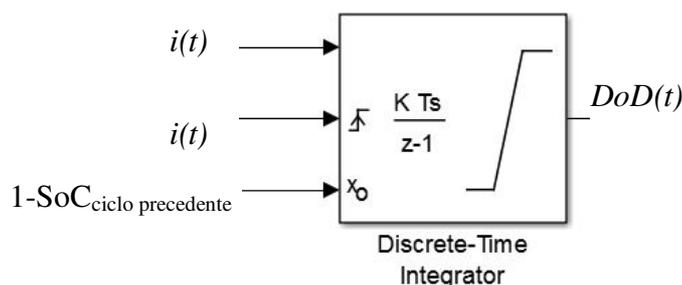


Figura 3.4.3-2 Blocco della libreria di Simulink che consente di cambiare dinamicamente la condizione iniziale dell'integrazione ogni qualvolta la corrente cambia di segno

In questo modo si può tenere conto dello stato di carica della cella durante le varie fasi di carica e scarica, ovvero nei passaggi successivi dal modello in carica a quello in scarica. In alternativa è possibile tenere un unico blocco di integrazione che calcoli lo stato di carica della cella sia per il modello in scarica che per quello in carica. In tal modo non sarebbe più necessario aggiornare la condizione iniziale ad ogni passaggio da un modello all'altro, ma i modelli non sarebbero più completamente disaccoppiati.

Una volta che lo stato di carica della cella viene calcolato correttamente, occorre inserire la variabile di spostamento del fronte di reazione, che nel modello elettrico equivalente di cella si traduce in una variazione di resistenza, che ricomincia dal suo valore minimo ad ogni ciclo di scarica preceduto da una carica e viceversa. Ciò implica che ad ogni ciclo di scarica, la matrice di resistenza interna va correlata non allo stato di carica effettivo come fatto nel modello in regime stazionario, ma ad un DoD_{ciclo} fittizio, indicato come DoD_{ciclo} nel prosieguo, che riparte da zero ad ogni ciclo di scarica preceduto da una carica e viceversa, pari a:

$$DoD_{ciclo} = 1 - \left(\frac{M_{cc} - \int_0^t i(t) dt}{M_{cc}} \right)$$

Si può pensare quindi di inserire un ulteriore blocco di integrazione dinamica che calcoli un DoD_{ciclo} che rappresenta di fatto il ritorno del fronte di reazione in una posizione adiacente alla beta-allumina ogni qualvolta la corrente si inverte di segno

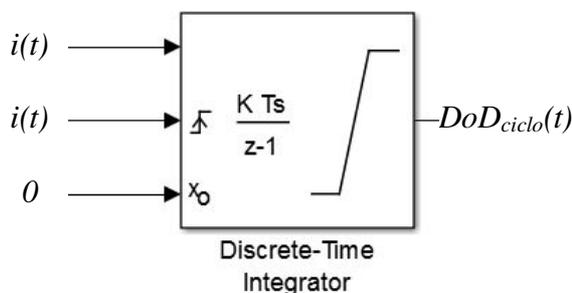


Figura 3.4.3-3 Blocco della libreria di Simulink che consente di azzerare dinamicamente la condizione iniziale dell'integrazione ogni qualvolta la corrente cambia di segno

Ad ogni ciclo di scarica quindi, la matrice di resistenza interna viene interpolata con DoD_{ciclo} anziché con $DoD(t)$. Applicando quando sinora descritto sia al modello in carica sia a quello in scarica di una cella, si è provato ad imporre un ciclo sinusoidale, con i risultati mostrati in fig. Fig. 3.4.3-4. Come si può vedere la precisione del modello aumenta, ed è soddisfacente per quanto riguarda la fase di carica ma ancora troppo bassa per quanto concerne quella di scarica.

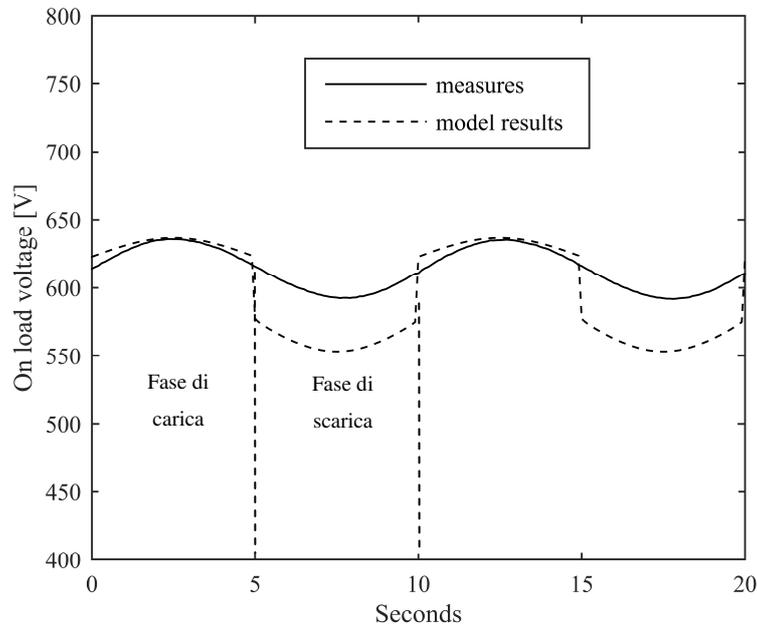


Figura 3.4.3-4 Confronto tra i risultati del modello e le misure sperimentali considerando la variabile R_f sul calcolo della resistenza interna, sia in carica sia in scarica

È possibile quindi ipotizzare che anche la OCV di cella in scarica sia legata, come la resistenza interna, allo spostamento del fronte di reazione. Correlando quindi anche la OCV in scarica alla variabile DoD_{ciclo} e imponendo diversi cicli sinusoidali al modello, si sono confrontati i risultati ottenuti con misure sperimentali. In particolare la fig 3.4.3-5 mostra un ciclo caratterizzato da un SoC iniziale del 20%, una corrente di 10 A di picco e un periodo di 10 s mentre il ciclo di fig. 3.4.3-6 ha un SoC iniziale del 70%, una corrente di 15 A di picco ed un periodo di 250 s.

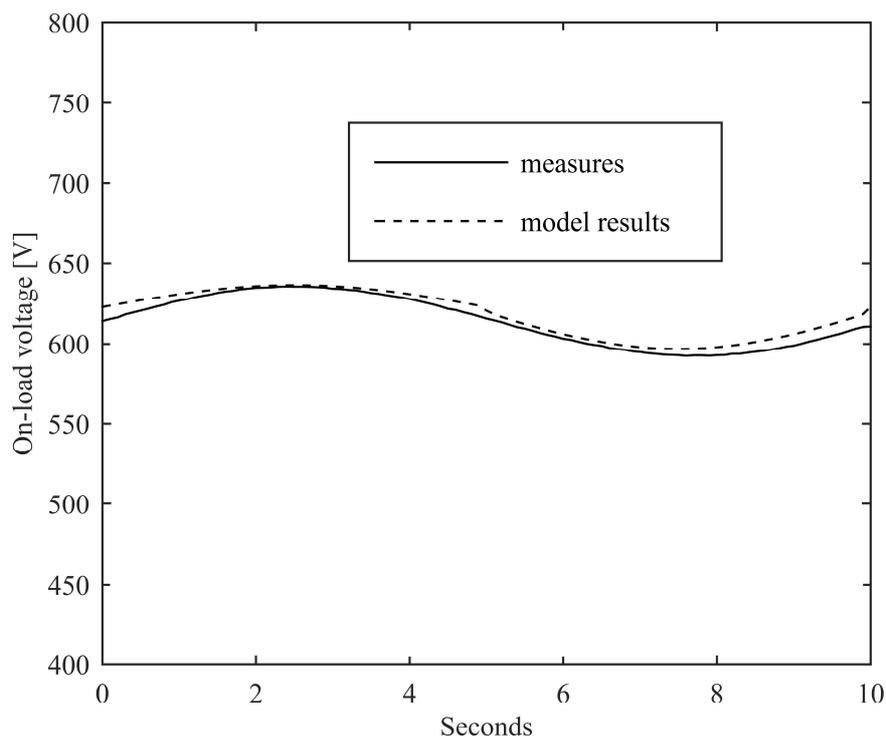


Figura 3.4.3-5 Confronto tra la tensione misurata ai morsetti del modulo e i risultati del modello per un ciclo con SoC iniziale del 20%, una corrente di 10 A di picco e un periodo di 10 s

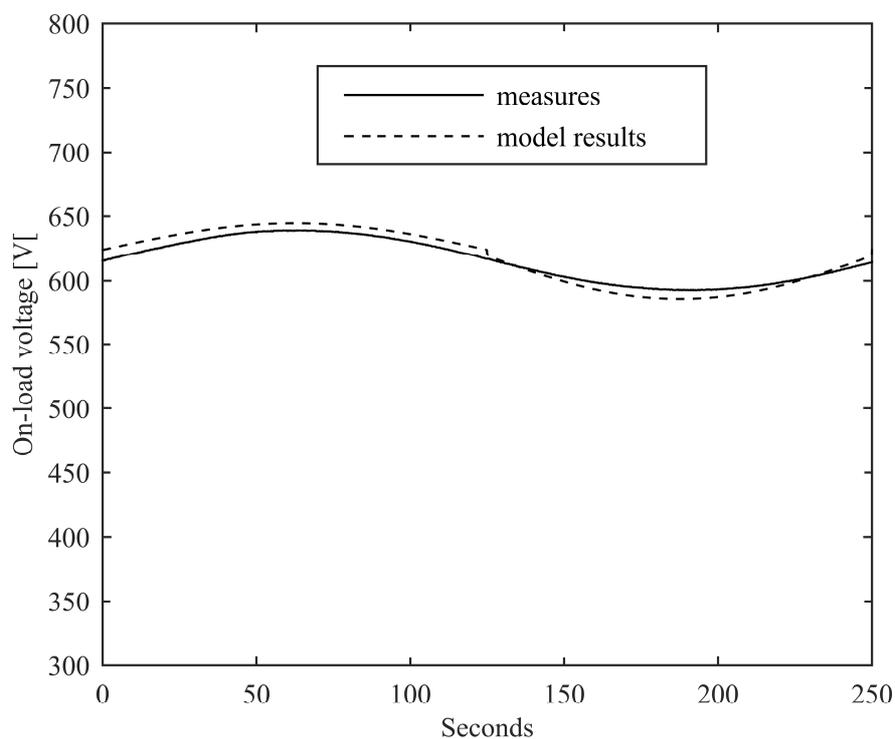


Figura 3.4.3-6 Confronto tra la tensione misurata ai morsetti del modulo e i risultati del modello per un ciclo con un SoC iniziale del 70%, una corrente di 15 A di picco ed un periodo di 250 s

Come si vede dalle immagini la precisione del modello è aumentata in maniera notevole, con un errore medio inferiore allo 0,5%. La stessa precisione si è potuta osservare per tutti i cicli simulati, per diversi SoC iniziali, correnti e periodi. Ciò è un indice della robustezza

dell'approccio di modellizzazione utilizzato, e va sottolineato che un aumento di precisione rispetto al modello stazionario si è ottenuto per l'accorgimento di implementare nel modello esattamente le stesse curve sperimentali di corrente effettivamente misurate nei test, evitando così errori dovuti a differenze tra la corrente imposta nel modello e quella effettivamente utilizzata nelle prove

Le fig. 3.4.3-7,8 rappresentano gli schemi logici dei modelli di cella in scarica e in carica rispettivamente, considerando anche lo spostamento del fronte di reazione come variabile di influenza sulla tensione finale di cella.

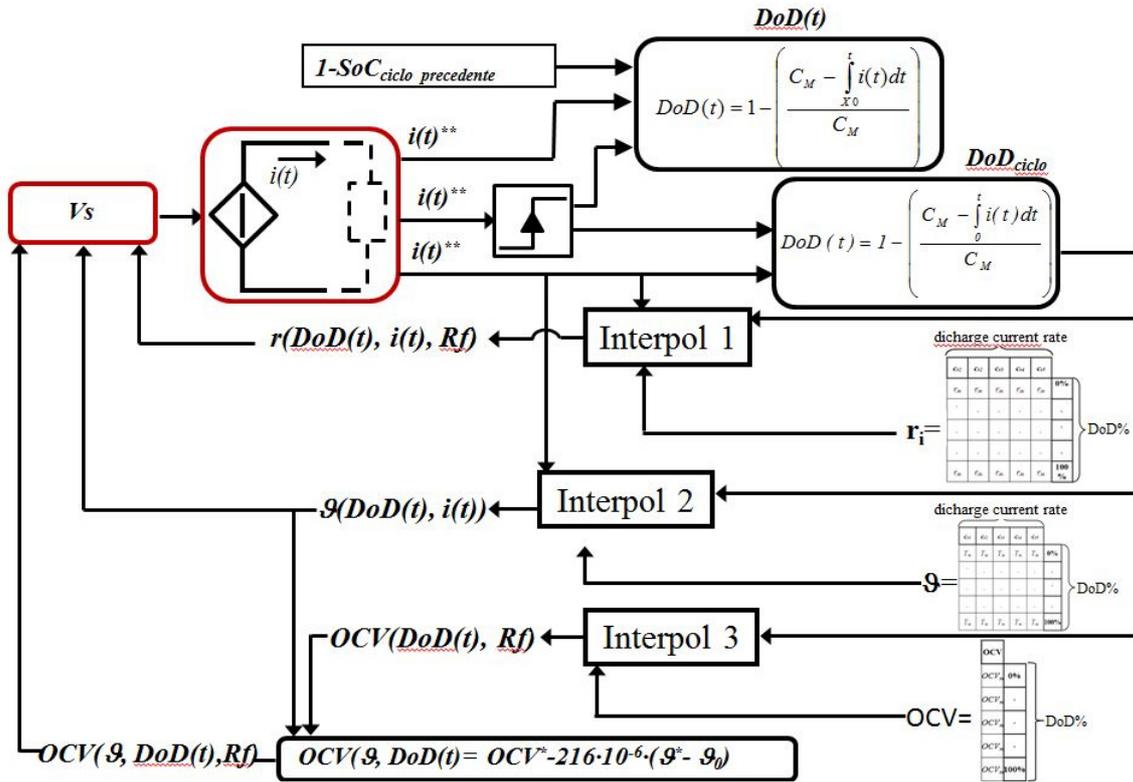


Figura 3.4.3-7 Schema logico generalizzato di una cella NaNiCl₂ in scarica

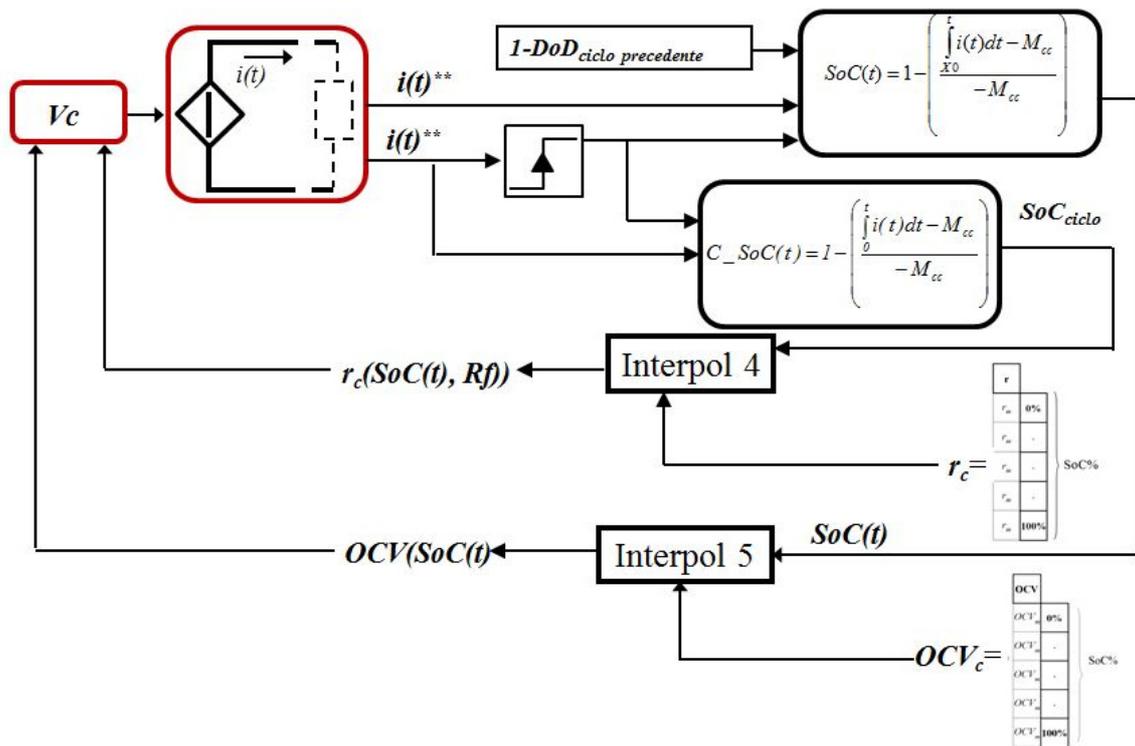


Figura 3.4.3-8 Schema logico generalizzato di una cella NaNiCl_2 in carica

3.4.4 Risultati del modello per regimi transitori con diverse ciclicità e confronto con misure sperimentali

Sebbene il modello risponda bene nel simulare cicli sinusoidali, al fine di confermarne l'affidabilità per tutti i possibili funzionamenti si sono confrontati i suoi risultati con cicli di carica e scarica molto veloci protratti per tempi molto lunghi e con ciclicità diverse. La fig. 3.4.4-1 mostra ad esempio la tensione e la corrente di un modulo sottoposto per 2500 s a rapidi e ripetuti cicli di carica e scarica. [47,48] Il modello riesce a seguire per tutta la simulazione gli andamenti sperimentali, con un errore medio dello 0,5 %. Un altro test significativo è quello rappresentato in fig. 3.4.4-2, in cui il modulo è stato dapprima scaricato in maniera intermittente ad una corrente di 6 A per 6 ore e poi caricato, con una corrente variabile, per altre 7 ore.

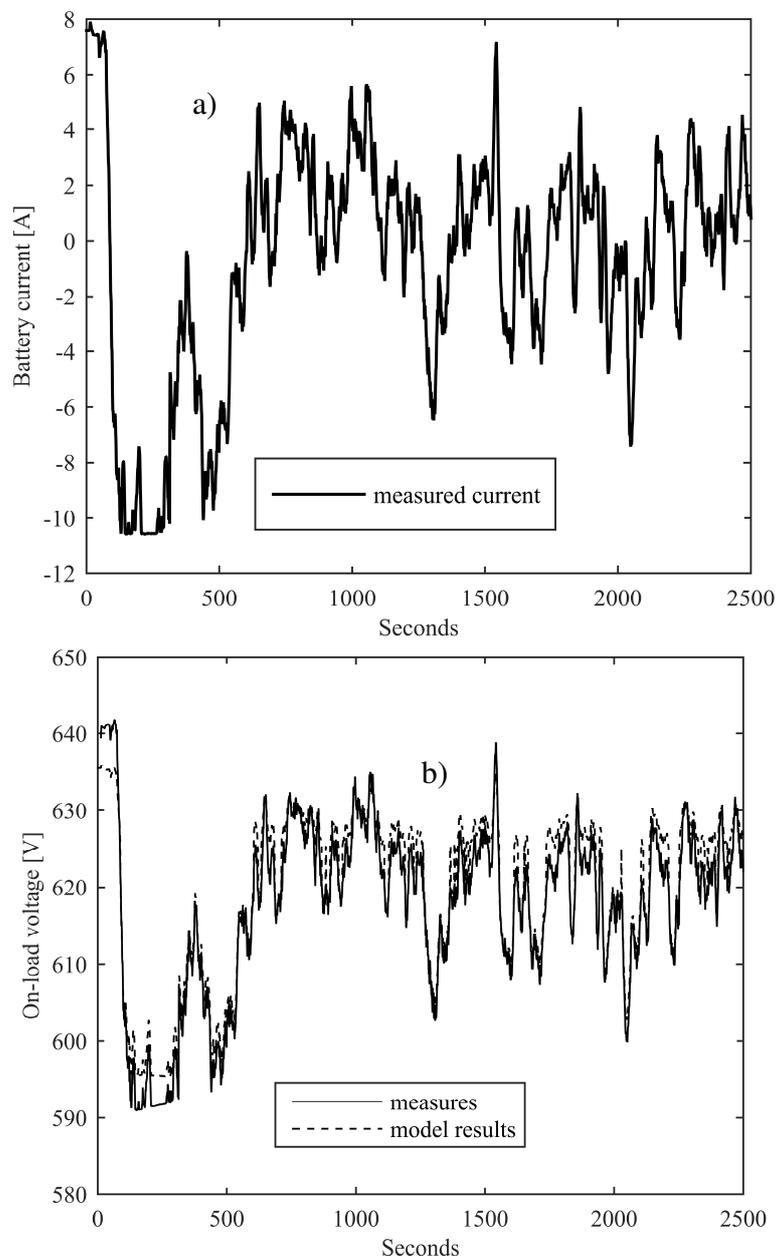


Figura 3.4.4-1 a) corrente misurata e imposta nel modello; b) confronto tra la tensione misurata ai morsetti del modulo e i risultati del modello imponendo il ciclo di corrente in a)

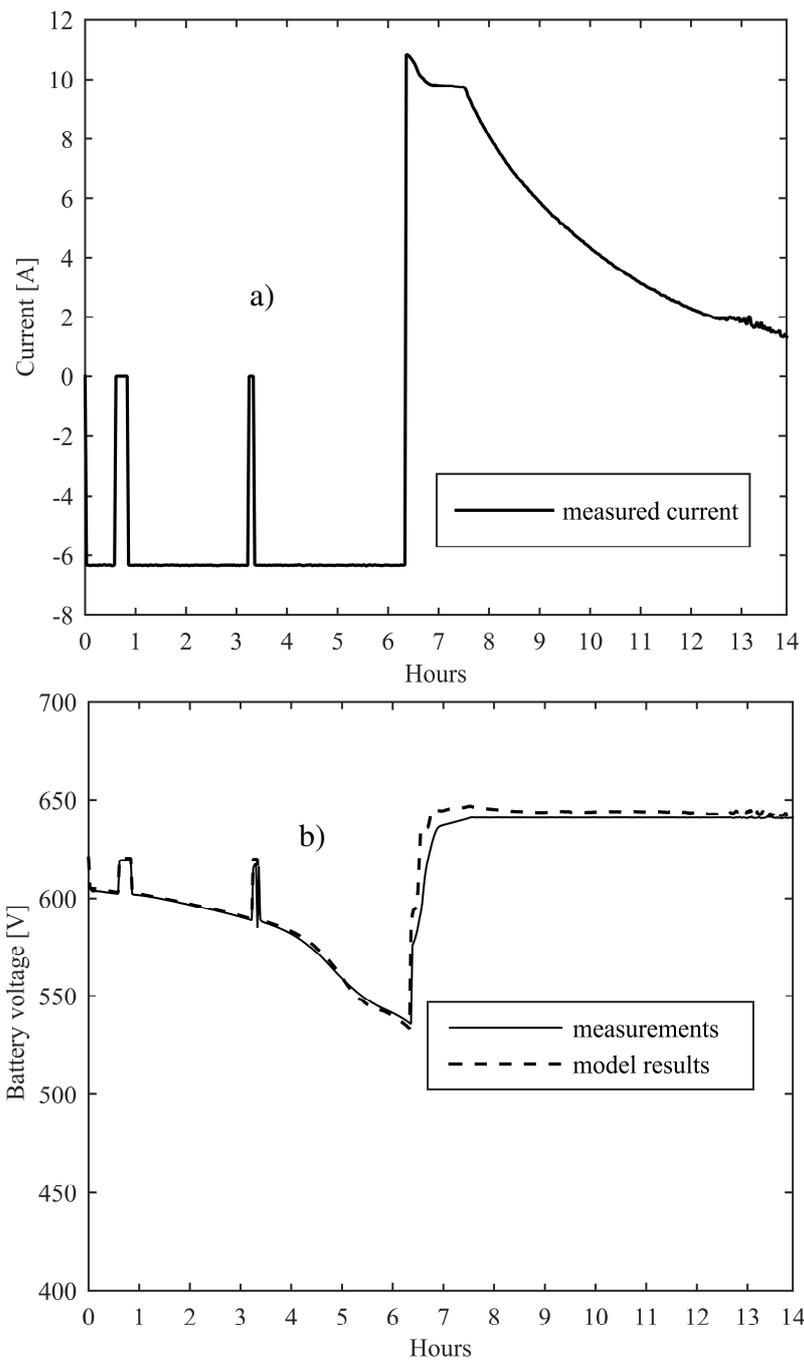


Figura 3.4.4-2 a) corrente misurata e imposta nel modello; b) confronto tra la tensione misurata ai morsetti del modulo e i risultati del modello imponendo il ciclo di corrente in a)

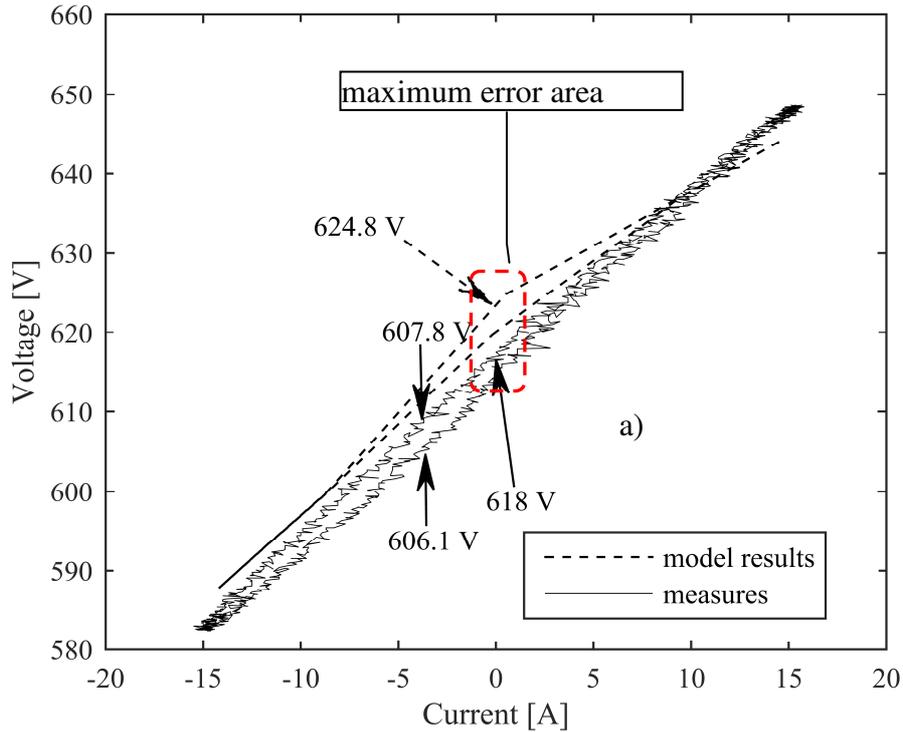


Figura 3.4.4-3 Confronto tra le curve voltamperometriche misurate e fornite dal modello per un ciclo sinusoidale, con un SoC iniziale pari al 20%, un periodo di 100 s ed una corrente di 15 A di picco.

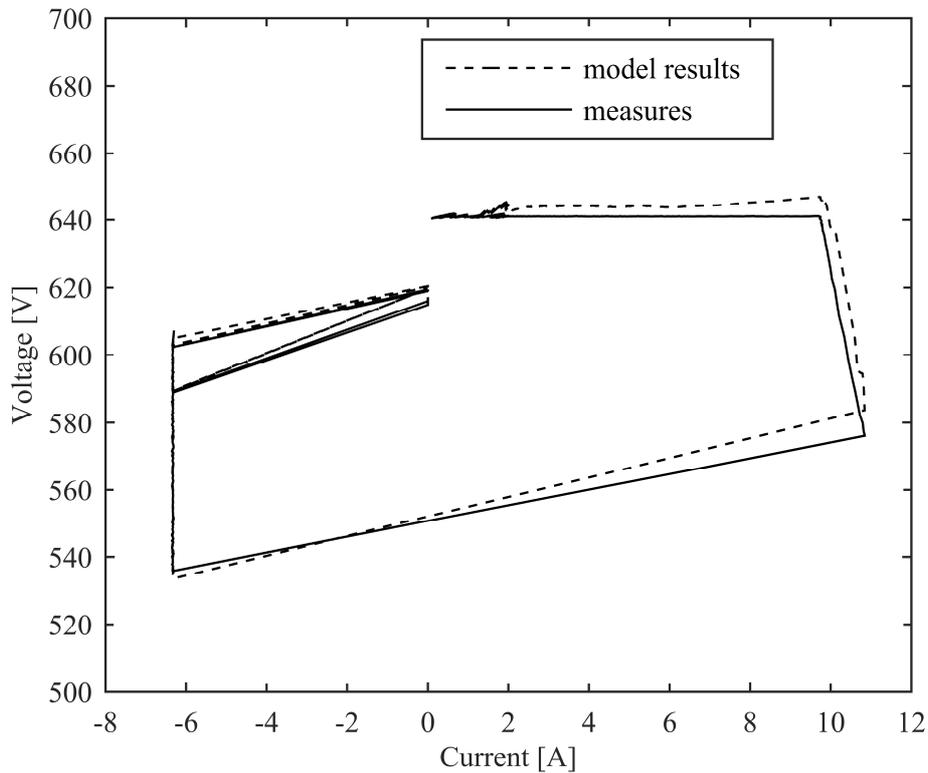


Figura 3.4.4-4 Confronto tra le curve voltamperometriche misurate e fornite dal modello per il ciclo di fig. 3.4.4-2

Anche in questo caso il modello riproduce in modo molto soddisfacente gli andamenti reali. Va inoltre sottolineato come quest'ultimo test sia stato importante per verificare l'efficacia del modello nella fase di carica, che era stata verificata in modo minore nella parte di sviluppo del modello stazionario.

Un'altra importante verifica che è stata eseguita è stato il confronto tra curve voltamperometriche sperimentali e quelle fornite dal modello. Ovvero, la tensione misurata ai morsetti del modulo è stata graficata in funzione della corrente. Si riporta ad esempio in fig. 3.4.4-3 la curva voltamperometrica relativa ad un ciclo sinusoidale, con un SoC iniziale pari al 20%, con un periodo di 100 s ed una corrente di 15 A di picco.

Come si può vedere la curva fornita dal modello ricalca quella ricavata dalle misure, anche se non è ad essa sovrapposta. La zona evidenziata in rosso rappresenta la zona di massimo errore del modello, pari allo 0,96%. Pertanto, poiché le curve voltamperometriche di una cella NaNiCl_2 sono molto strette per il fatto che questa tecnologia non è soggetta ad autoconsumo o ad effetto memoria, ai fini di ottenere una sovrapposizione completa tra le due curve servirebbe un errore massimo inferiore allo 0,2%, ma allo scopo di rappresentare l'utilizzo di questa tecnologia sulla rete elettrica, la precisione raggiunta dal modello appare comunque totalmente soddisfacente.

Un ulteriore confronto voltamperometrico tra i risultati del modello e le misure sperimentali è quello di fig. 3.4.4-4, in cui viene rappresentato il ciclo mostrato in fig. 3.4.4-2.

Anche in questo caso il modello riproduce bene l'andamento reale della tensione in funzione della corrente istantanea.

CONCLUSIONI ESILUPPI FUTURI

Il lavoro di ricerca fin qui descritto ha identificato la tecnologia Na-beta come compatibile con l'installazione su larga scala sulla rete elettrica di trasmissione. Dalle analisi FMECA condotte è infatti emerso come il rischio di installazione sia pienamente accettabile. Questo assunto è inoltre corroborato dai numerosi test effettuati dai rispettivi costruttori, che hanno dato esiti positivi in condizioni di stress estremo dei moduli. Sebbene quindi manchi una statistica storica sull'affidabilità di esercizio di questo tipo di applicazioni, data la loro novità, i risultati ottenuti sono decisamente incoraggianti e giustificano ulteriori investimenti per lo sviluppo di questa tecnologia.

Tra le due batterie Na-Beta analizzate spicca inoltre dal un punto di vista della sicurezza e della compatibilità ambientale, pur mantenendo prestazioni molto elevate, quella a sodio-cloruro nichel. Essa si contraddistingue infatti per la sua sicurezza intrinseca, data dalle reazioni elettrochimiche su cui è basata che rilasciano, in caso di grave guasto delle celle, elementi solidi e non tossici quali l'alluminio e il cloruro di sodio. Inoltre anche dal punto di vista dello smaltimento dei moduli a fine vita, questa tecnologia presenta caratteristiche estremamente interessanti.

Per questi motivi si è deciso di prediligere la modellizzazione della tecnologia NaNiCl_2 , ricordando comunque che data la somiglianza con la tecnologia NaS il modello è facilmente estendibile anche a questa tecnologia.

Il modello sviluppato è di tipo sperimentale, e consente ad un utente di rappresentare qualunque tipo di batteria NaNiCl_2 , per qualsiasi tipo di funzionamento, semplicemente dando in ingresso al modello i dati di misure standard, disponibili presso il costruttore, eseguite in regime stazionario, ignorando completamente l'elettrochimica della batteria. Grazie all'approccio matriciale utilizzato, sarà poi il modello, automaticamente, a gestire i dati di misura fornendo in uscita la corrente e la tensione ai morsetti del modulo o della cella. Una tale semplicità di utilizzo, a fronte di un'elevata generalità e precisione del modello, è anche dovuta alla comprensione dell'influenza dello spostamento del fronte di reazione del NiCl_2 sulle dinamiche di cella in termini di tensioni e corrente fornite. Si è infatti potuto concludere che per rappresentare in maniera completa la tecnologia NaNiCl_2 le variabili di influenza da considerare sia nel funzionamento in carica sia in quello in scarica sono:

- La tensione a circuito aperto in funzione del DoD;
- La resistenza interna in funzione del DoD e della corrente di carica e scarica;
- La temperatura in funzione della corrente di scarica;
- Lo spostamento del fronte di reazione nelle transizioni da un regime di carica ad uno di scarica e viceversa;

Dal confronto dei risultati del modello con misure sperimentali, si sono potute testare, in primis, la robustezza e la precisione dell'approccio di modellizzazione utilizzato, entrambe apparse soddisfacenti, con un errore medio dello 0,5%. Si è inoltre osservato che la variazione statistica dei parametri di cella utilizzati per la modellizzazione è pressoché nulla. Infatti, sebbene il modello sia stato sviluppato a partire da misurazioni eseguite su di una sola cella, i confronti fatti tra le simulazioni e le misure su moduli da 7,8 kW diversi (quello usato nei laboratori FIAMM di Montecchio Maggiore e quello usato nei laboratori ENEA di ROMA),

ciascuno composto da 240 celle in serie, hanno dato ottima concordanza. Pertanto, si può affermare che il modello si è dimostrato affidabile a rappresentare ben 480 celle diverse.

L'analisi dei dati ottenuti dalle campagne di misura eseguite ha anche consentito di constatare caratteristiche di funzionamento della tecnologia NaNiCl_2 finora non riportate nella letteratura tecnico-scientifica. In particolare, si è appurato come la tensione ai capi della batteria, per ogni ciclo di scarica preceduto da una carica, risulti indipendente dal DoD. Ciò implica elevate prestazioni in termini di utilizzo in potenza di questa tecnologia, in quanto la tensione ai morsetti risulta sempre la massima possibile ad ogni nuovo ciclo di scarica, a prescindere dal SoC raggiunto nel ciclo di carica precedente.

In conclusione quindi si è realizzato uno strumento versatile che può consentire di analizzare l'effetto dell'installazione della tecnologia NaNiCl_2 sulla rete, e, con una campagna di misure ad hoc, anche della tecnologia NaS. Ulteriori studi sono necessari per verificare l'efficacia dell'approccio di modellizzazione utilizzato anche con altre tipologie di accumulo elettrochimico.

Merita inoltre particolare attenzione il fatto che per modellizzare correttamente gli effetti dell'accumulo elettrochimico sulla rete di alta tensione è necessario sviluppare un'architettura di conversione di potenza (PCS) specificatamente progettata e controllata per questo tipo di applicazioni, che possa interfacciare i sistemi di accumulo con la rete in modo affidabile. Lo sviluppo di questa architettura è presentato in Appendice A, in cui viene proposta una struttura di conversione assieme ad uno schema di controllo per gestire l'interazione tra PCS e sistema di accumulo.

Parimenti, anche lo studio dei sistemi utilizzati per trasmettere potenza in rete non è stato trascurato. Durante il percorso di ricerca seguito in questi tre anni, si è infatti posta attenzione allo sviluppo di modelli versatili per rappresentare sistemi di trasmissione di potenza, sia aerei che in cavo, al fine di proporre strumenti di calcolo alternativi ai software commerciali e allo stesso tempo di semplice utilizzo, pienamente compatibili con il modello di batteria presentato [49-55]. L'obiettivo è quello di poter rappresentare, nel prosieguo di questo dottorato di ricerca, tutti gli elementi chiave della rete nell'ambito dell'accumulo stazionario dell'energia elettrica, i. e. il sistema di stoccaggio, il sistema di conversione ed il sistema di trasmissione. Occorre sempre tener presente infatti che lo sviluppo di sistemi di accumulo stazionario dell'energia può dare un contributo fondamentale alla stabilità e sicurezza del sistema elettrico solo se, in concomitanza a tale sviluppo, l'intera rete di trasmissione viene progressivamente rafforzata, sebbene con tempi inevitabilmente più lunghi, mediante l'aumento di interconnessioni aeree o in cavo.

Una modellizzazione siffatta può dare sviluppi pratici ad esempio nella progettazione di un'installazione di accumulo elettrochimico per i servizi di rete, in primis la regolazione primaria della frequenza, facilitando lo sviluppo di sistemi di pilotaggio che, attraverso il PCS, controllino la potenza erogata ed assorbita dalla batteria sulla base della frequenza di rete istantanea. In questi termini, poter conoscere l'evoluzione nel tempo dei parametri delle batterie per qualunque regime di funzionamento, attraverso un modello preciso, facilita la progettazione del sistema di regolazione poiché si possono prevedere le risposte del sistema di accumulo. Allo stesso modo può essere facilitata ad esempio la progettazione di un impianto per il livellamento dei picchi di carico o per il time shift, potendo simulare il comportamento del sistema di accumulo.

Uno sviluppo estremamente interessante risiede inoltre nella possibilità di integrare il modello elettrico realizzato con un modello di invecchiamento delle batterie. Infatti, il decadimento delle prestazioni della stragrande maggioranza dei sistemi di accumulo elettrochimici dipende dal numero di cicli, dagli Ah erogati o assorbiti, dalla temperatura, e dal regime di funzionamento. Tutti questi parametri sono inferibili dall'approccio di modellizzazione realizzato e possono pertanto essere usati come ingressi ad esempio per un modello termico di

invecchiamento o come variabili di equazioni empiriche che forniscano la diminuzione di capacità della batteria, rendendo possibile prevedere il decadimento prestazionale di un'installazione di accumulo senza ricorrere a modelli elettrochimici ma restando nell'ambito della modellizzazione circuitale.

APPENDICE A: Architettura di conversione di potenza

In quest'appendice viene analizzata un'architettura di conversione (PCS) atta ad interfacciare un sistema di accumulo elettrochimico con la rete, proponendo degli schemi di principio per il controllo dinamico del PCS in caso di basse correnti assorbite o erogate da parte del sistema di accumulo. In tal caso, infatti, potrebbe verificarsi che il sistema di conversione funzioni in modalità discontinua.

L'assorbimento o l'erogazione di correnti molto piccole può verificarsi in diverse condizioni di funzionamento reale. Nel § 3 ad esempio è stato spiegato come in fase di carica il BMS possa tagliare la corrente assorbita dalla batteria ai fini di evitare un eccessivo aumento di tensione ai suoi morsetti, determinando l'assorbimento di correnti molto basse per periodi di tempo anche molto lunghi.

A.1 Convertitore C.C.-C.C. A Mezzo Ponte: Interfaccia Batteria – Bus In C.C

La configurazione base di convertitore c.c.-c.c. che si va a considerare è quella a singolo ramo (“*gamba*”) rappresentato in Fig. A.1-1 in due possibili layout, l'uno speculare rispetto all'altro. I componenti essenziali sono [56,57]:

- due componenti con funzione di interruttori comandabili sia in accensione sia in spegnimento (nel seguito denominati switch) in serie tra loro. Per gamme di potenza che eccedono le decine di kW si utilizzano generalmente degli IGBT; per potenze inferiori dei MOSFET;
- due diodi posti in antiparallelo rispetto a detti interruttori;
- un induttore.

Nella connessione di un sistema di accumulo ad un convertitore c.c.-c.c., si possono individuare due possibili configurazioni, distinte essenzialmente in base al fatto che il SA sia connesso al lato a tensione più bassa (layout 1 in Fig. A.1-1.a) o a quello a tensione più alta (layout 2 in Fig. A.1-1 b) del convertitore. A prescindere dalla configurazione, i due interruttori menzionati non possono evidentemente comunque mai essere contemporaneamente chiusi, al fine di non cortocircuitare la parte di circuito elettrico a monte di essi. A questo scopo si introduce un ritardo temporale (tempo morto) tra l'istante in cui uno switch passa dallo stato di conduzione a quello di interdizione e l'istante in cui avviene il passaggio inverso dell'altro switch posto in serie sullo stesso ramo. La presenza dei diodi in antiparallelo fa sì che, a prescindere dal verso della corrente, il controllo dello stato di interdizione/conduzione dei due switch vincoli il potenziale del punto intermedio M a U_b o a massa nel caso del layout 1, ovvero a U_b o a massa nel caso del layout 2. Dato che la caduta di tensione sull'induttanza ha valore medio nullo, il valore medio della tensione di M coincide con U_b nel layout 1 e con U_o nel layout 2.

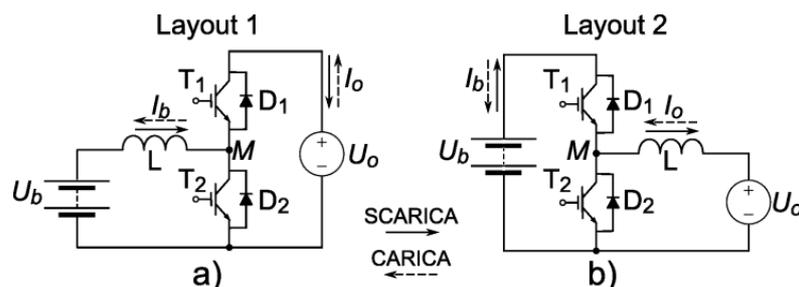


Figura A.1-1 Possibili configurazioni di connessione di un sistema di conversione ad un modulo di batterie

A.2 Layout 1: scarica – funzionamento continuo

Con riferimento al circuito in Fig. A.1-1, si ponga in conduzione l'interruttore T_2 e in interdizione l'interruttore T_1 per un tempo t_{on} . Al termine del tempo t_{on} , si mantengano entrambi gli interruttori interdetti, per un tempo t_{off} . Agendo in questo modo sugli interruttori, ed assumendo i componenti ideali, e quindi l'assenza di fenomeni dissipativi, il rapporto tra le tensioni di ingresso e di uscita del convertitore è dato da:

$$U_b/U_o = 1 - D \quad (1)$$

dove D , definito come duty cycle, è pari a $t_{on}/(t_{on}+t_{off})=t_{on}/T$.

Si evince quindi come funzionamento del convertitore possa essere assimilato a quello di un "trasformatore elevatore" in corrente continua, e si avrà quindi che $U_o > U_b$. Tale comportamento è valido purché la corrente nell'induttore non si annulli, ovvero nel caso in cui la corrente erogata dalla batteria non sia eccessivamente bassa. Questa condizione, rappresentata in Fig. A.2-1, è definita come funzionamento continuo. Caratteristica peculiare del layout 1 è che la corrente erogata dalla batteria è la stessa che attraversa l'induttore.

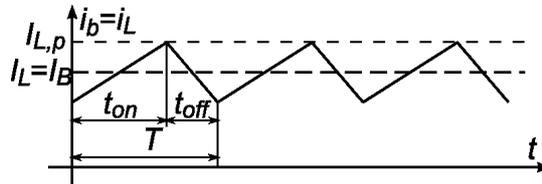


Figura A.2-1 Corrente di batteria in funzionamento continuo (layout 1).

A.3 Layout 1: scarica – funzionamento discontinuo

Se il valore medio I_o della corrente erogata è sufficientemente basso, la corrente nell'induttore può annullarsi, dopo lo spegnimento di T_2 , in un tempo $\Delta \cdot T < t_{off}$ (v. Fig. A.3-1).

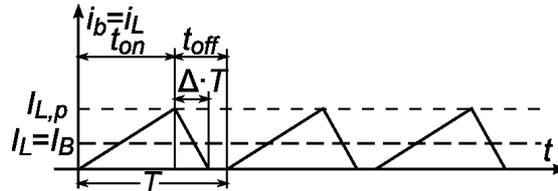


Figura A.3-1 Corrente di batteria in funzionamento discontinuo (layout 1).

La relazione (1) viene allora modificata come segue:

$$\frac{U_b}{U_o} = \frac{\sqrt{(27D^2 + I_o/I_o^*) \cdot I_o/I_o^* - I_o/I_o^*}}{27D^2/2} \quad (2)$$

con I_o^* valore massimo della corrente di uscita. Si evince quindi come il rapporto tra le tensioni in ingresso e in uscita dal convertitore dipendano dal valore della corrente di carico, a differenza di quanto avveniva nel funzionamento continuo, in cui esso dipendeva solo dal duty cycle. In particolare si può osservare come per I_o/I_o^* tendente a 0, si ha un incremento progressivo della tensione a valle del convertitore, ad ogni commutazione.

Per operare nella zona a funzionamento discontinuo, risulta perciò necessario un controllo retroazionato, che agisca in base allo scarto ε_{U_o} tra la tensione richiesta $U_{o,ref}$ e quella effettiva

U_o secondo lo schema di principio di Fig. A.3-2 (dove sono stati omissi i componenti T1 e D2, non operativi) [57].

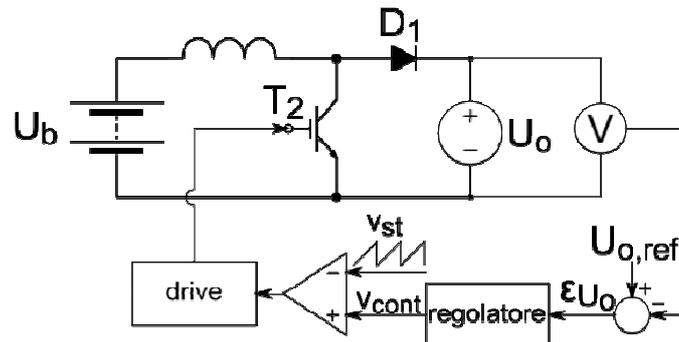


Figura A.3-2 Controllo retroazionato per funzionamento in modalità discontinua del convertitore con batteria in fase di scarica.

A.4 Layout 1: in carica – funzionamento continuo

Per caricare un sistema di accumulo connesso ad un convertitore con layout 1, si dovrà mantenere in interdizione l'interruttore T_2 , e in conduzione lo switch T_1 per un tempo t_{on} . Al termine del tempo t_{on} , si mantengano entrambi gli interruttori interdetti, per un tempo t_{off} . Agendo in questo modo sugli interruttori, e con le medesime ipotesi di idealità dei componenti fatte al punto A.1, il funzionamento del convertitore può essere assimilato a quello di un “trasformatore abbassatore” in corrente continua. Si avrà quindi che $U_b < U_o$. Nell'ipotesi di funzionamento continuo, ovvero ipotizzando che la corrente sull'induttore non si annulli, l'andamento della corrente assorbita dalla batteria è ancora rappresentabile con l'andamento di Fig. A.2-1. Il rapporto tra le tensioni di ingresso e di uscita del convertitore è ora dato da:

$$U_o/U_b = 1/D \quad (3)$$

A.5 Layout 1: carica – funzionamento discontinuo

Analogamente a quanto visto per il funzionamento durante la fase di scarica, quanto appena detto rimane valido fintantoché la corrente nell'induttore non si annulla. Se il valore medio I_L della corrente assorbita dalla batteria è sufficientemente basso, la corrente nell'induttore può annullarsi, dopo lo spegnimento di T_1 , in un tempo $\Delta \cdot T < t_{off}$, ricadendo nella situazione riportata in Fig. A.3-1.

In tal caso il rapporto tra le tensioni di ingresso e di uscita del convertitore è dato da

$$\frac{U_o}{U_b} = \frac{D^2 + I_b / (4I_b^*)}{D^2} \quad (4)$$

con I_b^* corrente massima in uscita dal convertitore che viene fornita alla batteria. Analogamente a quanto visto in fase di scarica quindi, il rapporto tra le tensioni in ingresso e in uscita dal convertitore nel funzionamento discontinuo dipende anche dal valore della corrente di carico mentre nel funzionamento continuo esso dipendeva solo da duty cycle. In particolare, per I_b / I_b^* tendente a 0 si verifica un incremento della tensione U_b sulla batteria ad ogni ciclo di commutazione finché $U_b = U_o$. In generale quindi, nella fase di ricarica è necessario controllare la corrente assorbita dalla batteria e quindi nella regolazione va considerato lo scarto ϵ_{Ib} tra il valore di corrente di riferimento $I_{b,ref}$ e quella effettiva I_b ,

secondo lo schema di principio di Fig. A.5-1 (dove sono stati omessi i componenti T_2 e D_1 , non operativi).

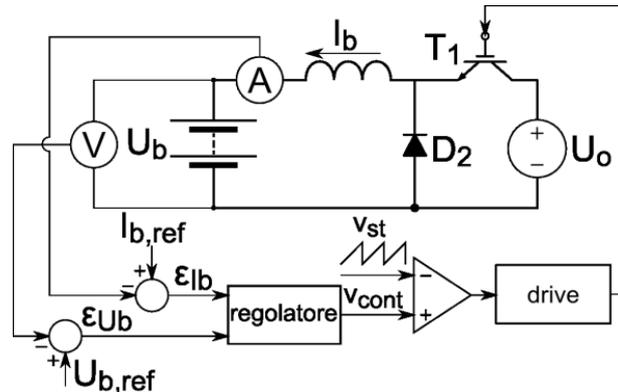


Figura A.5-1 Controllo retroazionato per funzionamento in modalità discontinua del convertitore con batteria in fase di carica.

La tecnica di pilotaggio dei convertitori generalmente adottata è quella della cosiddetta “pulse width modulation” (PWM), secondo la logica schematizzata in Fig. A.5-2: il circuito di pilotaggio (drive) agisce sulla tensione u_G del terminale di controllo G (gate) dello switch (gate) G, portandola al valore di innesco o meno in base al confronto del segnale v_{cont} ricavato elaborando lo scarto ϵ_{U_0} con un segnale “a dente di sega” v_{st} di periodo T e ampiezza $V_{st,p}$.

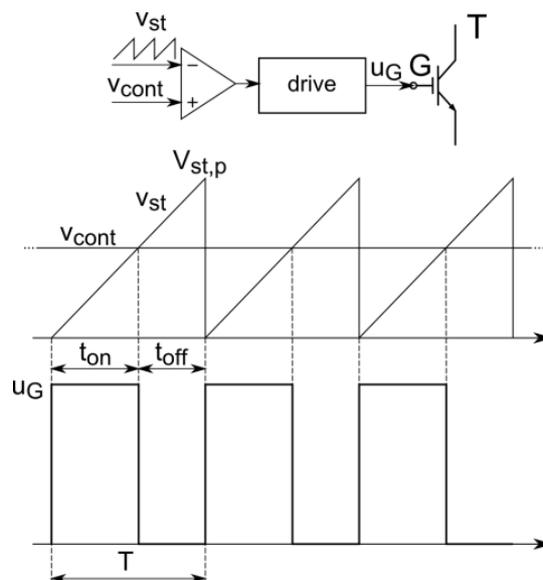


Figura A.5-2 Logica di pilotaggio “pulse width modulation” (PWM)

A seconda che v_{cont} sia maggiore/minore di v_{st} , T_2 viene acceso/spento. È facile verificare da Fig. A.5-2 che risulta $D=t_{on}/T=v_{cont}/V_{st,p}$. Il duty cycle varia quindi a seconda dell’andamento dello scarto; in condizioni di regime si deve ovviamente avere $\epsilon_{U_0}=0$.

A.6 Layout 2: scarica – funzionamento continuo

L’analisi del layout 2 in fase di scarica, può essere ricondotta a quella del layout 1 in fase di carica, scambiando tra loro le grandezze relative al circuito esterno ed alla batteria, riportandoci quindi alla configurazione di “trasformatore abbassatore” in corrente continua. Nell’ipotesi di funzionamento continuo (fig. A.6-1 a)), il rapporto tra le tensioni in ingresso ed in uscita vale:

$$U_b/U_o = 1/D \quad (5)$$

determinando $U_b > U_o$.

In questo tipo di architettura, come la Fig. A.6-1b) mette in luce, la corrente erogata dalla batteria non corrisponde alla corrente sull'induttore ed ha un andamento intermittente anche nel caso di funzionamento continuo. Poiché, per i motivi spiegati nel paragrafo D, architetture di conversione che utilizzano il layout 2 non sono di fatto utilizzate per la connessione a sistemi di accumulo, verrà trascurata la trattazione sulla modalità di funzionamento discontinuo di tale layout.

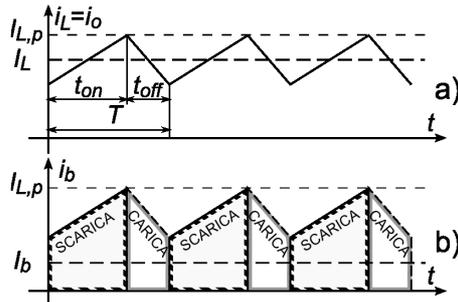


Figura A.6-1 Corrente nel bus in c.c. (a) e ai morsetti della batteria (b) in funzionamento continuo (layout 2).

A.7 Layout 2: carica – funzionamento continuo

L'analisi del layout 2 in fase di carica, può essere ricondotta a quella del layout 1 in fase di scarica, scambiando tra loro le grandezze relative al circuito esterno ed alla batteria, riportandoci quindi alla configurazione di “*trasformatore elevatore*” in corrente continua (si ha ancora infatti $U_b > U_o$). L'andamento della corrente nell'induttore corrisponde a quello visto nel funzionamento in scarica (fig. A.6-1 a)) mentre la corrente assorbita dalla batteria ha un andamento complementare a quello in scarica e comunque ancora intermittente (Fig. A.6-1b)). Per quanto riguarda il rapporto tra le tensioni di ingresso e di uscita si ha che:

$$U_b/U_o = 1/(1 - D) \quad (6)$$

A.8 Criteri di scelta del layout

Circa la scelta del layout più opportuno, si possono fare le seguenti considerazioni riassuntive:

- nel layout 1 si ha $U_b \leq U_o$, nel 2 risulta $U_b \geq U_o$
- nel layout 1 la corrente I_b risulta continua in condizioni di funzionamento continuo;
- nel layout 2 la corrente I_b risulta sempre intermittente;

Tenuto conto che generalmente la tensione U_o del circuito di uscita è imposta per esigenze di interfacciamento con la rete di distribuzione in c.a., l'esigenza di avere $U_b \geq U_o$ per ogni condizione di carica della batteria può risultare oneroso a fini del dimensionamento del sistema di accumulatori e dell'impianto ad essi collegato. Altro fattore caratteristico del layout 2 è la presenza di una corrente “impulsata” in ingresso o in uscita della batteria, qualunque sia la condizione di funzionamento – e quindi anche con valori di corrente decisamente consistenti; tale aspetto può risultare penalizzante per la vita della batteria, e quindi richiedere l'adozione di filtri aggiuntivi per limitare l'oscillazione della corrente della

batteria, con un conseguente maggior onere di realizzazione del sistema di conversione. Queste considerazioni portano generalmente a preferire l'adozione del layout 1.

A.9 Connessione Di Più Convertitori C.C - Interfaccia Bus In C.C – Rete In C.A

In base a quanto visto in precedenza, utilizzando il layout 1 e innescando gli switch T_1 e T_2 rispettivamente negli intervalli di tempo complementari t_{on1} e $t_{on2}=T-t_{on1}$, è possibile variare il valore medio U_M della tensione in uscita a prescindere dal verso della corrente. In realtà è necessario garantire un tempo minimo in cui gli switch sono entrambi spenti – il cosiddetto *tempo morto* – per evitare il reinnesco indesiderato dello switch appena spento ed il conseguente cortocircuito. Collegando in parallelo più rami, come nella configurazione riportata nella parte destra di Fig. A.9-1 e pilotandoli separatamente, è possibile variare la tensione ad una coppia qualsiasi di nodi intermedi tra $-U_o$ e $+U_o$.

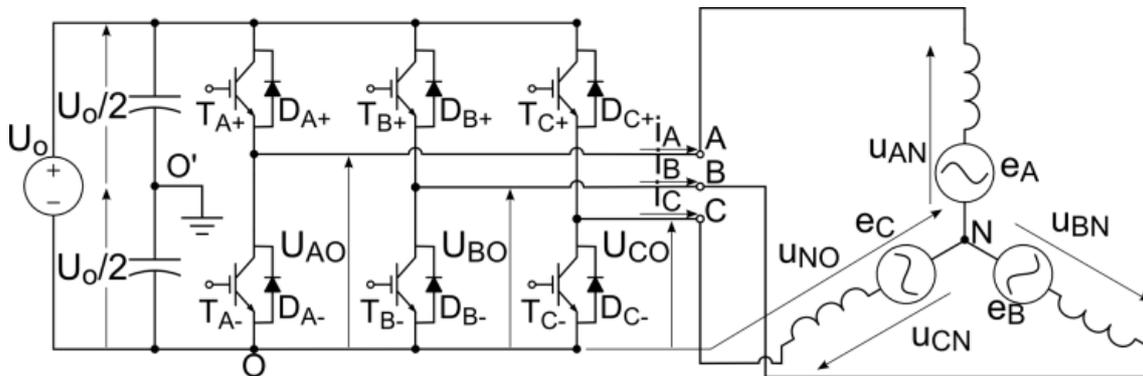


Figura A.9-1 Inverter trifase costituito da tre convertitori c.c. in parallelo

Per ottenere una tensione alternata ad una coppia di morsetti, sollecitando in modo equilibrato gli switch, l'andamento dei duty cycle dei vari rami deve essere periodico, con uguale forma d'onda ma con uno sfasamento angolare di $360^\circ/m$, essendo m il numero di fasi, corrispondente al numero di terminali di uscita. Si supponga quindi di poter commutare gli switch ad una frequenza $m_f f$ molto più grande di quella f della tensione sinusoidale che si vuole ottenere in uscita (il parametro $m_f \gg 1$ prende il nome di *rapporto di modulazione di frequenza*). Variando il duty cycle di ciascun ramo con un andamento sinusoidale attorno ad un valore medio pari a $1/2$, prevedibilmente il valore medio della tensione del terminale di uscita corrispondente rispetto ad O (media calcolata su un periodo di commutazione $1/(m_f f) \ll 1/f$, con $1/f$ periodo della sinusoide) varierà in modo analogo attorno al valore $U_o/2$. Per attuare tale variazione del duty cycle ci si può rifare alla tecnica PWM precedentemente illustrata nella Fig. A.5-2. In questo caso si confronta una forma d'onda triangolare v_{st} di ampiezza $V_{st,p}$ e periodo $1/(m_f f)$ con un segnale sinusoidale di frequenza f ed ampiezza $V_p = m_a \cdot V_{st,p}$, dove $m_a < 1$ è definito *rapporto di modulazione di ampiezza*; ad es., preso il segnale $v_{cont,A}$ di Fig. A.9-2 a), ed utilizzando come intervalli di innesco di T_{A+} e T_{A-} quelli in cui risulta rispettivamente $v_{cont,A} > v_{st}$ oppure $v_{cont,A} < v_{st}$, si ottiene in corrispondenza l'andamento della tensione u_{AO} riportato in Fig. A.9-2b), quelli di Fig. A.9-2c) e A.9-2d) per le altre due fasi e quello di Fig. A.9-2e) per la tensione concatenata u_{AB} .

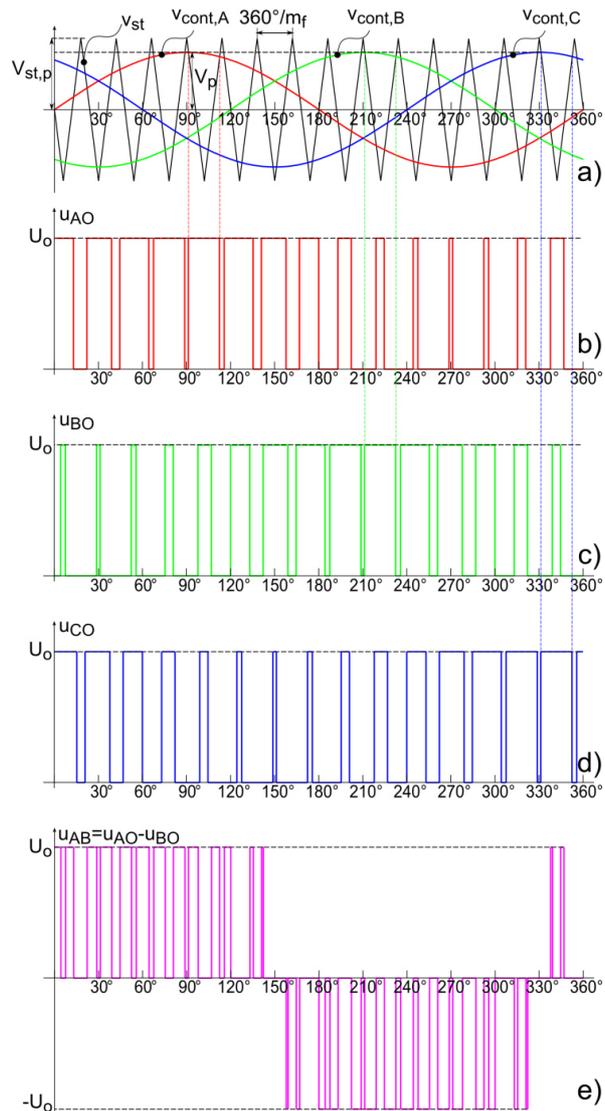


Figura A.9-2 Tensioni ai terminali di uscita con inverter trifase a commutazione pilotato con logica PWM.

Per quanto riguarda l'analisi armonica delle tensioni così ottenute si rimanda a [56].

A.10 Strategie di controllo dell'inverter di interfaccia c.c./ c.a.

Lo scambio di potenza attiva P e reattiva Q tra l'inverter e la rete in c.a. può essere gestito tramite un inverter di interfaccia (che viene a costituire il cosiddetto Active Front End o AFE) controllando rispettivamente le componenti in quadratura ed in fase della tensione u_I dell'inverter a monte delle reattanze di disaccoppiamento X rispetto a quella u_G della rete, con riferimento al diagramma fasoriale di Fig. A.10-1.

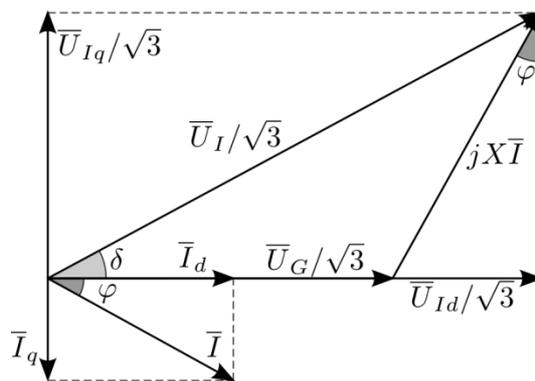


Figura A.10-1 Diagramma fasoriale relativo alle componenti sinusoidali di tensioni e correnti.

In tale diagramma i fasori I , $U_G/\sqrt{3}$ ed $U_I/\sqrt{3}$ si riferiscono rispettivamente alla corrente erogata ed alle tensioni di fase di rete ed inverter; a sua volta, $U_I/\sqrt{3}$ si scompone nei fasori $U_{Id}/\sqrt{3}$ e $U_{Iq}/\sqrt{3}$, rispettivamente in fase ed in quadratura con $U_G/\sqrt{3}$. Da semplici considerazioni geometriche si ricava:

$$P = \frac{U_G U_{Iq}}{X}; Q = \frac{U_G (U_{Id} - U_G)}{X} \quad (7)$$

In linea di principio quindi lo scambio di potenza attiva e reattiva tra inverter e rete può essere regolato agendo corrispondentemente su componenti in quadratura ed in fase della tensione dell'inverter. Le modalità di funzionamento tipiche sono la regolazione tensione-frequenza (V/f) e la regolazione di potenza attiva e reattiva (P/Q).

Nella modalità V/f l'inverter utilizza la tensione di uscita come feedback e ne controlla l'ampiezza e, in base allo schema di principio di Fig. A.10-2, la fase. La potenza attiva e reattiva erogata dipendono quindi dalle caratteristiche del carico. Sebbene tale modalità sia generalmente dedicata al funzionamento in isola, opportuni statismi di tensione e frequenza consentono di ottenere un controllo stabile anche in presenza di più convertitori nella stessa rete [58]. Nella modalità P/Q (Fig. A.10-3) l'inverter utilizza come grandezze di riferimento la potenza attiva e reattiva: le componenti attiva e reattiva della corrente di uscita sono quindi regolate per ottenere il set point desiderato di P e di Q . Più in dettaglio, la componente attiva I_d è confrontata con il riferimento I_d^* della corrente; l'errore è utilizzato per il controllo dell'angolo di sfasamento δ .

L'errore sulla componente reattiva I_q rispetto al riferimento I_q^* è invece utilizzata per regolare l'ampiezza $U_I^*/\sqrt{3}$ del fasore della tensione dell'inverter. Una volta agganciata con mediante PLL [59] la tensione di rete $U_G/\sqrt{3}$, è quindi possibile generare il fasore $U_I^*/\sqrt{3}$ a cui corrisponde la tensione sinusoidale di riferimento per il pilotaggio del convertitore. Le reattanze di disaccoppiamento sono generalmente costituite dalle reattanze di dispersione del trasformatore di conversione (la cui impedenza di corto circuito ha in genere rapporto $X/R > 10$) e dalle eventuali induttanze di filtro.

Nella modalità P/Q la tensione di uscita del convertitore deve essere sincronizzata mediante PLL con la tensione di rete: la modalità P/Q può essere quindi impiegata solo in presenza di una rete attiva, quale la rete di trasmissione o una rete locale alimentata da inverter in modalità V/f .

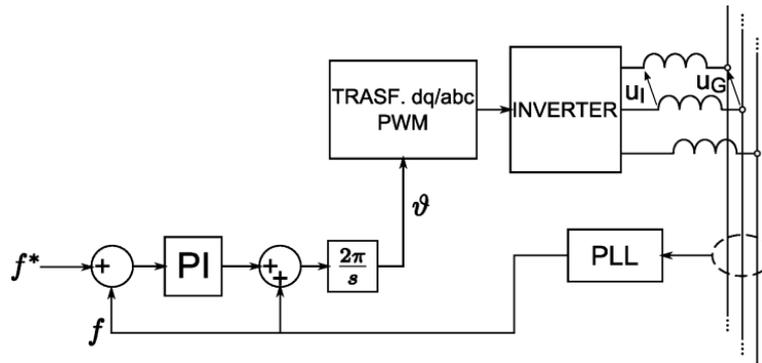


Figura A.10-2 Schema semplificato del controllo V/f

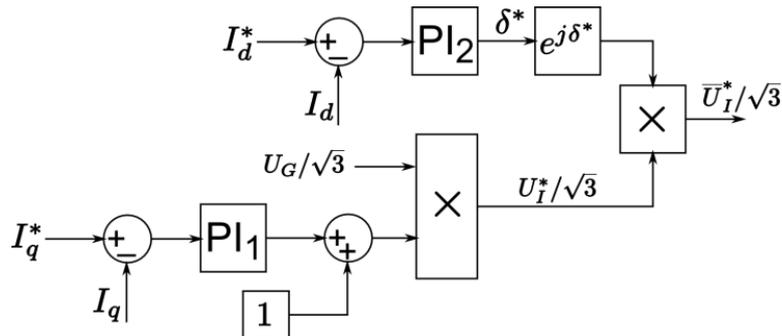


Figura A.10-3 Schema a blocchi semplificato del controllo P/Q.

A.11 connessione batteria – rete c.a. – convertitore bi-stadio

In linea di principio, per quanto visto al precedente paragrafo, si potrebbe pensare di interfacciare direttamente il sistema di accumulo con la rete in c.a. per il tramite di un inverter a commutazione; in altre parole la sorgente di tensione U_o potrebbe identificarsi con la batteria che eroga la tensione U_b considerata in precedenza. Vi sono tuttavia una serie di controindicazioni a tale approccio:

- la presenza di fluttuazioni nella corrente erogata/assorbita (che, in condizioni di carico ridotto, potrebbero portare addirittura all'inversione di segno della corrente) in generale penalizza prestazioni e durata della batteria, potendo rendere quindi necessaria comunque la presenza di un filtro L-C intermedio;
- la tensione ai morsetti della batteria subisce notevoli variazioni. Per batterie di tipo NaS infatti la tensione c.c. varia tra il 64 % ed il 100%, mentre per le batterie al litio la variazione è tipicamente tra il 70÷75% ed il 100%. Tali variazioni, ripercuotendosi direttamente sul bus in c.c., determinano notevoli variazioni del contenuto armonico;
- a parità di potenza attiva scambiata, la succitata escursione della tensione (indicata percentualmente con $\Delta u\%$) al bus in c.c. richiede di dimensionare gli switch dell'inverter per la massima tensione e per la massima corrente (corrispondente alla minima tensione), richiedendo quindi un sovradimensionamento in potenza rispetto alla nominale P_n pari a $\approx 2\Delta u\%$. Infatti, ipotizzando una variazione di tensione ΔV e di corrente ΔI del 20% rispetto ai parametri nominali V_n ed I_n si avrà che:

$$P = \Delta V_{max} \cdot \Delta I_{max} = V_n(1 + 20\%) \cdot I_n(1 + 20\%) \approx 1.40P_n = P_n + \Delta P$$

In virtù di tali considerazioni, si preferisce disaccoppiare la batteria dalla rete adottando una struttura bi-stadio [56, 60] (Fig. A.11-1) costituita dall'accoppiamento di un convertitore c.c./c.c. corrispondente al layout 1 con un inverter trifase a commutazione. Ciò consente di operare con una tensione stabilizzata al bus in c.c., limitando al contempo le fluttuazioni di corrente nella batteria.

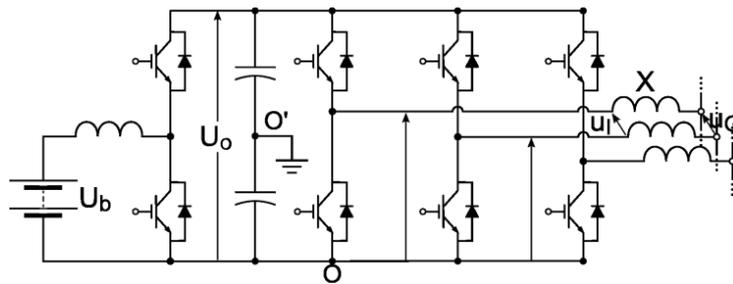


Figura A.11-1 Architettura tipica di convertitore bi-stadio per l'interfacciamento di un sistema di accumulo con la rete di distribuzione.

Nel caso di convertitori bi-stadio il funzionamento del convertitore c.a./c.c. e c.c./c.c. va opportunamente coordinato, per conservare la stabilità senza perdere in rapidità di risposta. Nel funzionamento in modalità P/Q il ponte trifase c.a. /c.c. viene controllato in modalità Active Front End (AFE) per regolare la tensione U_o sul link intermedio in continua e la potenza reattiva Q . Il convertitore c.c./c.c. regola quindi la potenza attiva P controllando la corrente I_b di batteria. Nel funzionamento in modalità V/f , al contrario, la tensione U_o viene regolata dal convertitore c.c./c.c., mentre la tensione e la frequenza sono imposte dal ponte trifase c.a./c.c.; il valore della corrente I_b non è una variabile controllata, essendo conseguenza della potenza attiva scambiata con la rete.

A.12 Prestazioni

Il Power Conversion System (PCS) influenza gran parte delle prestazioni del sistema di accumulo, come ad esempio la capacità di regolazione, il rendimento, l'affidabilità. L'esperienza maturata dall'industria nazionale sul settore degli inverter per il fotovoltaico ha consentito di raggiungere performances estremamente elevate, se paragonate a quanto ritenuto lo stato dell'arte solo pochi anni fa. Per i progetti di accumulo elettrochimico intrapresi da TERNA, si è deciso di uniformare i requisiti prestazionali dei PCS come riportato in Tabella 1. Tali valori si riferiscono al PCS completo di trasformatore di conversione MT/BT. I valori di distorsione totale armonica (THD), di tensione e di corrente sono significativamente migliori rispetto a quanto prescritto dalla normativa vigente (in particolare l'IEEE 1547 e la IEC 61727 prevedono un $THD \leq 5\%$ a carico nominale). Il valore di disponibilità del 99,5% viene ottenuto mediante una realizzazione modulare, con ridondanza N-1 o superiore: entrambi i convertitori c.c./c.a. e c.c./c.c. sono quindi composti da elementi in parallelo, di potenza in genere compresa tra i 250 kVA ed i 500 kVA. In questo modo il guasto ad un singolo elemento non causa una riduzione della capacità operativa e può essere gestito in modo automatico. Il guasto di due componenti (condizione N-2) può invece provocare una riduzione della potenza scambiabile con la rete, ma non porta al fuori servizio dell'intero powertrain. Vista l'elevata affidabilità del trasformatore in resina MT/BT questo componente non viene ridondato.

Tabella A.12-1: prestazioni dei PCS per i sistemi di accumulo TERNA

Rendimento nominale	$\geq 95,5\%$
Tempo di risposta 0 ÷ 100%	≤ 80 ms
Tempo inversione di fase (-100 ÷ 100%)	≤ 100 ms
THD di corrente a carico nominale	$\leq 3\%$
THD di corrente a carico parziale (20%)	$\leq 5\%$
THD di tensione a vuoto	$\leq 3\%$
Accuratezza di regolazione tensione	$\pm 1\%$
Accuratezza di regolazione frequenza	$\pm 0,1\%$
Accuratezza di regolazione potenza	$\pm 2\%$
Disponibilità (availability)	$\geq 99,5\%$

BIBLIOGRAFIA

- [1]. A. Volta: "On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds", letter from A. Volta to Sir. Joseph Banks, member of the Royal Society, June 26, 1800.
- [2]. D. Linden, T. B. Reddy-Handbook of Batteries-McGraw-Hill Professional (2001)
- [3]. C. Daniel, J. O. Besenhard-Handbook of Battery Materials (2011)
- [4]. Sustainability/Recycling Brochure of the Battery Council International, Chicago, 2012
- [5]. G. Lodi: "Development and qualification of large energy storage solutions based on sodium-nickel batteries", 1st Symposium of Na-batteries, Spain, 2013
- [6]. M. Andriollo, R. Benato, S. Dambone Sessa, N. Di Pietro, N. Hirai, Y. Nakanishi, E. Senatore: "Energy intensive electrochemical storage in Italy: 34.8 MW sodium-sulphur secondary cells", In Journal of Energy Storage, Vol. (5), 2016, pp. 146-155, DOI: 10.1016/j.est.2015.12.003
- [7]. R. Benato, N. Cosciani, G. Crugnola, S. Dambone Sessa, G. Lodi, C. Parmeggini, M. Todeschini: "Sodium nickel chloride battery technology for large-scale stationary storage in the high voltage network",. In Journal of Power Sources, Vol. 293, 2015, pp.127-136, DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.05.037.
- [8]. M. Andriollo, R. Benato, S. Dambone Sessa: "34,8 MW di accumulo elettrochimico di tipo ENERGY INTENSIVE mediante celle secondarie sodio-zolfo (Na-S)". In L'Energia Elettrica - ISSN:1590-7651 vol. 91 (5), 2014, pp.23-35
- [9]. R. Benato, N. Cosciani, S Dambone Sessa, G. Lodi, C. Parmeggiani, M. Todeschini: "La tecnologia sodio-cloruro di nichel (Na-NiCl₂) per l'accumulo elettrochimico stazionario sulla rete di trasmissione". In L'Energia Elettrica - ISSN:1590-7651 vol. 91, 2014, pp.71-84
- [10]. D. Linden and T. B. Reddy, Handbook of batteries, McGraw-Hill, Third Edition, 2002.
- [11]. J. Sudworth and R. Tilley, The Sodium/Sulfur Battery, Chapman and Hall, London, 1985.
- [12]. C-H Dustmann, A. Bito Safety. In: Juergen Garche, C. Dyer, P. Moseley, Z. Ogumi, D. Rand and B. Scrosati, editors. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Vol 4. Amsterdam: Elsevier; 2009, pp. 324–333.
- [13]. T. Ohima and M. Kajita, A. Okuno: "Development of sodium-sulfur Batteries, International Journal of Applied Ceramic Technology", 1, (2004), pp. 269-276.
- [14]. Song, S.; Wen, Z.; Liu, Y.; Wu, X.; Lin, J.: "Bi-doped borosilicate glass as sealant for sodium sulfur battery", Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 357, Issues 16–17, August 2011, Pages 3074-3079, Elsevier, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.04.014.
- [15]. E. Kodama and Y. Kurashima: "Development of a compact sodium-sulphur battery", Power Engineering Journal, June 1999, pp. 136-141.
- [16]. A. Bito: "Overview of the sodium-sulfur battery for the IEEE Stationary Battery Committee", IEEE Power Engineering Society General Meeting, 2005, pp. 1232 – 1235, Vol. 2
- [17]. T. Tamakoshi: "Recent sodium sulfur battery applications in Japan", ESA 2001 Annual Meeting in Chattanooga, Tennessee, April 26-27, 2001.

- [18]. W. Nishimoto and Y. Kurashima: "Safety test results of sodium sulfur battery for utility load levelling applications", Fifth International Conference on Batteries for Utility Energy Storage, 1995.
- [19]. Y. Iijima, Y. Sakanaka, N. Kawakami, M. Fukuhara, K. Ogawa, M. Bando, T. Matsuda: "Development and field experiences of NAS battery inverter for power stabilization of a 51 MW wind farm", Power Electronics Conference (IPEC), 2010 International, pp.1837-1841, 21-24 June 2010. doi: 10.1109/IPEC.2010.5543520
- [20]. Overview of NAS Battery for load Management, CEC Energy Storage Workshop, 2005. Sito web: http://www.energy.ca.gov/research/notices/2005-02-24_workshop/11%20Mears-NAS%20Battery%20Feb05.pdf.
- [21]. C.-H. Dustmann: "Advances in ZEBRA batteries, Journal of Power Sources, 127 (2004), 85-92.
- [22]. J.L. Sudworth: "The sodium/nickel chloride (ZEBRA) battery", Journal of Power Sources, 100 (2001), 149-163.
- [23]. Arnold van Zyl: "Review of the zebra battery system development", Solid State Ionics, 1996, 86-88, 883-889.
- [24]. C-H Dustmann, A.Bito: Safety. In: Juergen Garche, Chris Dyer, Patrick Moseley, Zempachi Ogumi, David Rand and Bruno Scrosati, editors. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Vol 4. Amsterdam: Elsevier; 2009, pp. 324–333.
- [25]. L. G. Soloveichik: "Battery technologies for large-scale stationary energy storage", Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng., 2011. Vol. 2, 503-527.
- [26]. J. Sudworth and R. Tilley, The Sodium/ Sulfur Battery, Chapman and Hall, London, 1985.
- [27]. R. Benato, S. Dambone Sessa, G. Crugnola, M. Todeschini, A. Turconi, S. Zin: "Test di sicurezza su batterie sodio-cloruro di nichel per l'accumulo elettrochimico stazionario", pp.47-53. In L'energia elettrica - ISSN:1590-7651 vol. 92 (4), 2015
- [28]. M. Andriollo, R. Benato, S. Dambone Sessa, N. Di Pietro, R. Polito: "Large scale italian energy intensive storage installation: safety issues and environmental compatibility", In Cigrè 2016, C4 115.
- [29]. Standard Internazionale IEC 61373: Railway applications Rolling stock equipment – Shock and vibration tests. Seconda Edizione, 2010.
- [30]. J. Kondoh,; "Stationary Applications. II. Load Levelling" in Industrial Applications of Batteries - From Cars to Aerospace and Energy Storage Broussely, M.; Pistoia, G., Eds. Amsterdam (NL): Elsevier, 2007, pp. 455-496.
- [31]. D.H. Doughty, P.C. Butler, A.A. Akhil, N.H. Clark, J.D. Boyes: "Batteries for Large-Scale Stationary Electrical Energy Storage", Electrochemical Society Interface, pp.49-53, Fall 2010.
- [32]. European Medicines Agency: "Quality risk management (ICH Q9)", 31 Gennaio 2011.
- [33]. M. Mazzini: Corso di sicurezza e analisi del rischio, Università degli Studi di Pisa, Facoltà di Ingegneria, 2001.
- [34]. M. Sudoh and J. Newman: "Mathematical Modeling of the Sodium/Iron Chloride Battery", Journal of the Electrochemical Society, 1990 137(3): 876-883; doi:10.1149/1.2086571
- [35]. J. Huang, Z. Li, J. Zhang, S. Song, Z. Lou, and N. Wu: "An Analytical Three-Scale Impedance Model for Porous Electrode with Agglomerates in Lithium-Ion Batteries", Journal of the Electrochemical Society, 2015 162(4): A585-A595; doi:10.1149/2.0241504jes
- [36]. J. Huang and J. Zhang: "Theory of Impedance Response of Porous Electrodes: Simplifications, Inhomogeneities, Non-Stationarities and Applications", Journal of the Electrochemical Society, 2016 163(9): A1983-A2000; doi:10.1149/2.0901609jes

- [37]. M. Doyle, T. F. Fuller, and J. Newman: "Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell", *Journal of the Electrochemical Society*, 1993 140(6): 1526-1533; doi:10.1149/1.2221597
- [38]. G. Pebriyanti: "A Lithium-ion Battery Modeling For A HIL-Battery Simulator", 2013 International Conference on Computer, Control, Informatics and Its Applications, Jakarta, 2013.
- [39]. K. Bae, S. Choi, J. Kim, C. Won, Y. Jung : "LiFePO₄ Dynamic Battery Modeling for Battery Simulator", 2014 IEEE ICIT, Busan, Korea 2014.
- [40]. R. C. Kroeze, P.T. Krein: "Electrical Battery Model for Use in Dynamic Electric Vehicle Simulations", 2008 IEEE PES, Rhodes 2014.
- [41]. B. Wu, B. Chen: " Study the Performance of Battery Models for Hybrid Electric Vehicles", 2014 IEEE/ASM (MESA), Senigallia, 2014.
- [42]. A. Damiano, Claudia M., Ignazio M.: "Experimental Validation of a Dynamic Energy Model of a Battery Electric Vehicle", 4th International Conference on Renewable Energy Research and Applications, Palermo, Italy, 2015
- [43]. T.M. O'Sullivan, C.M. Bingham and R.E. Clark: "Zebra Battery Technologies for the All Electric Smart Car", SPEEDAM International Symposium on Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion, 2006.
- [44]. S. Dambone Sessa, G. Crugnola, M. Todeschini, S. Zin, R. Benato: "Sodium nickel chloride battery steady-state regime model for stationary electrical energy storage" *Journal of Energy Storage*, Vol. 6 (2016), pp. 105–115.
- [45]. S. Dambone Sessa, G. Crugnola, M. Todeschini, S. Zin, R. Benato: "Sodium nickel chloride cell model for stationary electrical energy storage", In 2015 AEIT International Annual Conference, DOI:10.1109/AEIT.2015.7415241
- [46]. H. Böhm: "Materials for High-Temperature Batteries, in Handbook of Battery Materials, Second Edition (eds C. Daniel and J. O. Besenhard), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2011"
- [47]. R. Benato, S. Dambone Sessa, F. Palone, A. Necci: "Sodium-nickel chloride battery experimental transient modelling for energy stationary storage", submitted to *Journal of Energy Storage*
- [48]. R. Benato, S. Dambone Sessa, F. Palone, A. Necci: "Sodium-Nickel chloride battery (NaNiCl₂) Experimental Transient Modelling", 2016 AEIT International Annual Conference, Capri
- [49]. R. Benato, S. Dambone Sessa, F. Guglielmi, E. Partal, N. Tleis: "Zero sequence behaviour of a double-circuit overhead line", In *Electric power systems research*, Vol. 116, 2014, pp.419-426, DOI:10.1016/j.epsr.2014.07.011.
- [50]. R. Benato, S. Dambone Sessa, F. Guglielmi, E. Partal, N. Tleis: "Sequence Behavior of Double Circuit Overhead Lines", In *Proc. of IEEE T&D PES 2014* vol. 1, pp.1-5.
- [51]. R. Benato, S. Dambone Sessa, D. Pietribiasi: "A Simple and Precise Method to Assess the Switching Overvoltages in EHV Insulated Cables", In *International Review of Electrical Engineering* vol. 10 (4), 2015 pp.528-536, DOI:10.15866/iree.v10i4.7108.
- [52]. R. Benato, S. Dambone Sessa, D. Pietribiasi: "A free tool in Laplace domain for assessing the extra high voltage cable energization", In *IEEE 2016 Power Systems Computation Conference (PSCC)*, DOI:10.1109/PSCC.2016.7540894.
- [53]. R. Benato: "Multiconductor Analysis of Underground Power Transmission Systems: EHV AC Cables", *Electric Power System Research*, Vol. 79, Issue 1, January 2009, pp. 27-38, doi:10.1016/j.epsr.2008.05.016.
- [54]. R. Benato, S Dambone Sessa, R. De Zan, M. R. Guarniere, G. Lavecchia, P. Sylos Labini: "Different Bonding Types of Scilla-Villafranca (Sicily-Calabria) 43 km Double-

- Circuit AC 380 kV Submarine-Land Cable”, In IEEE transactions on Industry Applications, 2015, DOI:10.1109/TIA.2015.2448676.
- [55]. R. Benato, S Dambone Sessa, R. De Zan, M. R. Guarniere, G. Lavecchia, P. Sylos Labini: “43 km double-circuit AC 380 kV submarine-land cables in Italy between Sicily and Calabria”, In Transmission and Distribution Conference and Exposition (T&D), 2016 IEEE/PES, DOI:10.1109/TDC.2016.7519869.
- [56]. N. Mohan, T. Undeland, M. W. P. Robbins: "Power Electronics: Converters, Applications and Design", *John Wiley & Sons Inc*, **2002**. ISBN: 0471226939
- [57]. M. Andriollo, R. Benato, M. Bressan, S. Dambone Sessa, F. Palone, R. M. Polito: “Review of Power Conversion Systems for Stationary Electrochemical Storage”, *Energies* 2015, Vol 8, pp. 960-975
- [58]. S. Barsali, M. Ceraolo, P. Pelacchi, D. Poli: “Control techniques of Dispersed Generators to improve the continuity of electricity supply”. IEEE Power Engineering Society Winter Meeting, 2002 (Volume 2).
- [59]. A. Nicastrì, A. Nagliero: “Comparison and evaluation of the PLL techniques for the design of the grid-connected inverter systems. *International Symposium on Industrial Electronics (ISIE)*, 2010 IEEE, vol., no., pp.3865,3870 **2010**, DOI: 10.1109/ISIE.2010.5637778.
- [60]. G. Torri: "Sistemi Power Control System per batterie". Giornata di Studio: L'Accumulo dell'energia nella rete di trasmissione Firenze, 21 Marzo 2014.