



Ricerca di Sistema elettrico

## Attività di disseminazione dei risultati svolte da ENEA nel 2020 relativamente al tema dell'accumulo termico

R. Liberatore, M. Lanchi, A. Miliozzi, G.S. Sau, A. Spadoni, A. C. Tizzoni, E.M Veca, D. Nicolini, L. Turchetti, F. Varsano, N. Corsaro

Attività di disseminazione dei risultati svolte da ENEA nel 2020 relativamente al tema dell'accumulo termico

R. Liberatore, M. Lanchi, A. Miliozzi, G.S. Sau, A. Spadoni, A. C. Tizzoni, E.M Veca, D. Nicolini, L. Turchetti, F. Varsano, N. Corsaro

Aprile 2021

## Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.2 Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico, power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: 2

Linea di attività: 20 Informazione, diffusione ed interazione su attività innovative di accumulo di energia termica

Responsabile del Progetto: ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: ing. Raffaele Liberatore ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 PARTECIPAZIONE AD EVENTI .....	5
2.1.1 <i>Energy Storage Technology Collaboration Platform - ExCO89</i> .....	5
2.1.2 <i>Energy Storage Technology Collaboration Platform – ExCO90</i> .....	6
2.1.3 <i>2<sup>nd</sup> Joint IEA Energy Storage Task 36 – “Carnot Batteries”</i> .....	7
2.1.4 <i>Sfide tecnologiche per una decarbonizzazione profonda in Italia</i> .....	8
2.1.5 <i>Congresso internazionale Solar Paces</i> .....	8
2.2 PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE .....	10
2.2.1 <i>Articoli pubblicati</i> .....	10
2.2.2 <i>Articoli in via di pubblicazione.</i> .....	11
2.2.3 <i>Articoli in preparazione.</i> .....	11
2.2.4 <i>Preparazione contributi per Conferenze internazionali</i> .....	12
2.2.5 <i>Tesi di Laurea con tirocinio</i> .....	14
2.2.6 <i>Rapporti con mondo accademico ed industriale</i> .....	15
2.2.7 <i>Missioni</i> .....	15
3 CONCLUSIONI.....	16

## Sommario

Il documento riporta una sintetica descrizione delle attività di informazione, diffusione ed interazione svolte dai ricercatori per perseguire efficacemente gli obiettivi delle linee di ricerca sull'Accumulo Termico e divulgare i risultati raggiunti al mondo accademico e industriale. Il presente Report, infatti, riporta le principali azioni intraprese per la disseminazione, quali la partecipazione a workshop e congressi e la pubblicazione di articoli, con lo scopo di promuovere la divulgazione delle innovazioni scientifiche sull'accumulo termico a più livelli, sia a vantaggio del mondo accademico che di quello industriale, raccogliendo al contempo le istanze dei final user per un ricorsivo allineamento degli obiettivi della ricerca.

## 1 Introduzione

La disseminazione e la condivisione dei risultati è un elemento cardine tra le attività previste nel piano triennale di realizzazione 2019-2021 di ENEA, nell'ambito della Ricerca di Sistema Elettrico.

Relativamente alla tematica dell'accumulo termico, nel corso della II annualità, le suddette attività sono state svolte da ENEA attraverso la produzione di alcune pubblicazioni scientifiche e con la partecipazione a conferenze nazionali ed internazionali, tavoli tecnici e riunioni di esperti nell'ambito di programmi di collaborazione tecnologica dell'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA). Durante tali eventi, i ricercatori ENEA hanno potuto confrontarsi con altri esperti del settore, illustrando le proprie attività e verificandone l'allineamento con le principali strategie nazionali ed internazionali sui temi relativi alla tematica dell'accumulo di energia termica, al suo uso e al suo impiego, anche in vista di una decarbonizzazione dei settori industriali.

Nel presente documento viene riportata una sintetica descrizione degli eventi a cui ha partecipato ENEA nel corso della II annualità ed un elenco delle pubblicazioni scientifiche prodotte o in preparazione.

Si riportano anche le principali attività di confronto e coordinamento tra ENEA e i co-beneficiari, finalizzate a rendere coerente l'attività di ricerca nell'ambito del WP2, dedicato allo sviluppo di sistemi innovativi e compatti per l'accumulo termico, anche attraverso l'uso di materiali a cambiamento di fase o reazioni termochimiche.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Partecipazione ad eventi

#### 2.1.1 Energy Storage Technology Collaboration Platform - ExCO89

IEA Energy Storage (ES) è uno dei Technology Collaboration Programs (TCP) all'interno dell'International Energy Agency (IEA). Attualmente al TCP-ES partecipano attivamente 19 paesi e 2 sponsor. I paesi rappresentati sono: Austria, Belgio, Canada, Cina, Danimarca, Finlandia, Francia, Germania, Italia, Giappone, Norvegia, Slovenia, Sud Corea, Olanda, Svezia, Turchia, Regno Unito, Stati Uniti e Svizzera.

Gli sponsor sono l'Irlanda tramite la Dublin Energy Lab e la Spagna, tramite l'Università di Barcellona e di Lleida.

Il principale fine di IEA-ES è quello di facilitare la ricerca, lo sviluppo, l'implementazione e l'integrazione di tecnologie di immagazzinamento dell'energia, quali l'accumulo di energia elettrica, l'accumulo di energia termica, l'accumulo di energia distribuita e l'accumulo di energia geotermica.

Tipicamente si tengono riunioni semestrali tra i vari delegati e/o alternate (alt) nazionali, organizzate in posti diversi dai partner partecipanti.

L'ENEA ha partecipato all'89° meeting con l'alt delegate, ing. Raffaele Liberatore. Il meeting si sarebbe dovuto tenere in Giappone, ma per le restrizioni relative alla pandemia da Covid-19 si è svolto on-line.

Da segnalare, in questo evento, l'approvazione di tre nuovi Annex, cioè progetti di collaborazione tra i principali istituti di ricerca, università ed imprese del settore:

Annex 37: Smart Design and Control of Energy Storage Systems, che vede l'interesse dei Politecnici di Milano, Torino e Bari;

Annex 38: Ground Source De-icing for Infrastructures;

Annex 39: Proposal District Heating and Storage, che vede l'interesse del prof. De Lucia dell'Università di Firenze e direttore del CREAR;

Allo stesso tempo sono terminati 2 Annex, di cui sono stati approvati i report finali (per il 33 lo stesso R. Liberatore era tra i revisori).

Annex 27: Quality Management in Design, Construction and Operation of Borehole Thermal Energy Storage.

Annex 33 - Material and Component Development for Thermal Energy Storage, per quest'ultimo è stato proposto un follow up.

Questo tipo di meeting offre la possibilità di confrontarsi con i maggiori attori del panorama internazionale per un aggiornamento sugli sviluppi della ricerca e sulle nuove azioni da intraprendere, nonché per la divulgazione delle attività in corso e dei risultati ottenuti, al fine di individuare sinergie e comuni interessi a livello internazionale, e costruire possibili intese su futuri approfondimenti e progetti di collaborazione.

Come evidente l'Annex 33 era particolarmente in linea con le attività del WP 2.

In **Tabella 2-1** sono mostrati luogo, periodo, tipologia, numero indicativo e tipologia di partecipanti.

**Tabella 2-1 - ExCO89 18-19 maggio 2020**

<b>Titolo</b>	<b>IEA ES TCP Executive Commette Meeting (XC89)</b>
<b>Luogo</b>	Web meeting
<b>Periodo</b>	18/05/2020 – 19/05/2020
<b>Tipologia</b>	Executive Commette meeting
<b>Numero indicativo partecipanti</b>	38
<b>Tipologia partecipanti</b>	Esperti del settore

### 2.1.2 Energy Storage Technology Collaboration Platform – ExCO90

L'ENEA ha partecipato all'90° meeting con il delegato, ing. Raffaele Liberatore, e l'alt delegate, dr.ssa Margherita Moreno, divenuti tali il 26 maggio 2020. Il meeting si sarebbe dovuto tenere in Svezia, ma per le restrizioni associate alle pandemia da Covid-19 si è svolto on-line.

Da sottolineare che, in questa sede, a seguito di specifica richiesta:

-l'ExCo ha deciso di invitare ufficialmente Israele a diventare membro di ES TCP.

-l'ExCo ha deciso di invitare ufficialmente l'Università Tecnica Ceca a diventare uno sponsor o uno sponsor limitato.

-è stata confermata la decisione di interrompere la sponsorizzazione di DIT / TUD-Dublino.

Per quanto riguarda le proposte di nuovi Annex, che saranno denominati Task, per uniformarsi agli altri TCP, è stato mostrato interesse verso i seguenti:

-Techno-economic Assessment of Thermal Energy Storage Systems or Economics of Energy Storage – EcoEneSto

-TCM-PCM Material and Component Development for Thermal Energy Storage (IEA SHC Task 58 / ECES Annex 33 – Follow-Up)

-Competing uses in underground space

-Large-scale, medium-duration energy storage

Successivamente, è stato raccomandato l'inserimento nell'attuale Annex/task 36 (Carnot Batteries) della proposta "Underwater Energy Storage".

Infine, è stato proposto di aumentare la quota partecipativa annuale per gli Stati Membri per ottemperare ai costi di una maggiore disseminazione dei risultati anche con organizzazione di workshop mirati, per venire incontro alle recenti raccomandazioni dell'IEA.

In **Tabella 2-2** sono mostrati luogo, periodo, tipologia, numero indicativo e tipologia di partecipanti.

**Tabella 2-2 - ExCO90 18-19 novembre 2020**

<b>Titolo</b>	<b>IEA ES TCP Executive Commette Meeting (XC90)</b>
<b>Luogo</b>	Web meeting
<b>Periodo</b>	18/11/2020 – 19/11/2020
<b>Tipologia</b>	Executive Commette meeting
<b>Numero indicativo partecipanti</b>	43
<b>Tipologia partecipanti</b>	Esperti del settore

### 2.1.3 2<sup>nd</sup> Joint IEA Energy Storage Task 36 – “Carnot Batteries”

Questo Annex, successivamente chiamato Task, fa parte dell’IEA ES TCP, precedentemente menzionato. Esso mira a trasformare l’elettricità in eccesso in calore, accumulare calore in un sistema a basso costo e ritrasformare il calore in elettricità, quando richiesto. Per la trasformazione da elettricità a calore e viceversa si fa riferimento a pompe di calore basate sul ciclo Brayton, sul Rankine o altre tecnologie, mentre, per la sola trasformazione elettricità/calore, si considera anche il semplice ed efficiente meccanismo di dissipazione di elettricità in calore. Per l’accumulo termico si considerano i seguenti materiali: sali fusi, materiali a cambiamento di fase, materiali solidi o combinazione di essi.

Gli obiettivi chiave di questo Annex, definiti nell’ambito della riunione di esperti sono:

- mappatura delle principali tecnologie e applicazioni delle batterie Carnot tramite la raccolta di informazioni esistenti sui sistemi di accumulo dell’energia elettrica basati sullo stoccaggio dell’energia termica;
- sviluppo dei KPIs e dei loro componenti chiave;
- valutazione critica della competitività tecnologica e della domanda di R&S;
- supporto alla commercializzazione della tecnologia, identificando i servizi che dovrebbero o potrebbero essere forniti dalle Carnot Batteries;
- informazione dei decision maker e fornitura di elementi tecnici per la formulazione di normative appropriate, basate sui vantaggi e sul potenziale delle Carnot Batteries e sui requisiti per agevolarne lo sviluppo;
- diffusione internazionale delle tecnologie attraverso seminari, white paper, set di dati open source e articoli scientifici.

I maggiori risultati auspicati riguardano standardizzazione, data collection e loro gestione (database, CAPEX, OPEX), comunicazione e diffusione dei risultati, sviluppo di R&D roadmap e Market map.

L’annex/task è suddiviso in 5 subtask riguardanti le definizioni (0), comprendenti i KPIs e lo stato dell’arte con particolare focalizzazione sull’accumulo termico; Rankine Batteries (A); Brayton Batteries (C); altri concetti e combinazioni (D); analisi di mercato, sistemi energetici, normative (E).

L’ing. Michela Lanchi ha partecipato al meeting per ENEA, presentando le attività ENEA in corso e le prospettive della ricerca sull’accumulo termico.

In **Tabella 2-3** sono mostrati luogo, periodo, tipologia, numero indicativo e tipologia di partecipanti.

**Tabella 2-3 - 2<sup>nd</sup> IEA-ES Task 36 experts meeting**

<b>Titolo</b>	<b>Carnot Batteries</b>
<b>Luogo</b>	Web meeting
<b>Periodo</b>	17/09/2020 – 18/09/2020
<b>Tipologia</b>	Experts meeting
<b>Numero indicativo partecipanti</b>	65
<b>Tipologia partecipanti</b>	Esperti del settore

#### 2.1.4 Sfide tecnologiche per una decarbonizzazione profonda in Italia

In questo meeting è stato presentato il rapporto IEA “Energy Technologies Perspectives 2020”. L’evento è stato organizzato da MiSE, Ministero Esteri, RSE ed ENEA. All’interno di esso è stata anche effettuata la presentazione orale “Accumulo energetico : sviluppi recenti e sfide future” (presentato da R. Liberatore – ENEA) ove sono state illustrate le linee di attività sull’accumulo di energia in Italia, comprensive di quelle finanziate nel presente progetto 1.2.

L’Italia è molto impegnata nella promozione della transizione energetica e ha stabilito obiettivi sfidanti, attraverso il PNIEC (Piano Nazionale Integrato per l’Energia e il Clima), per azzerare le emissioni di gas climalteranti entro il 2050 seguendo una traiettoria di progressivo ma deciso allontanamento dalle fonti fossili. Alla luce della presentazione da parte dell’IEA dei principali messaggi dell’ETP 2020 (Energy Technology Perspective 2020), opportunamente interpretati per la situazione specifica del nostro paese, il webinar, aperto al pubblico, è stato occasione di confronto tra i rappresentanti nazionali dei programmi di ricerca IEA che contribuiscono all’evoluzione e all’applicazione delle tecnologie pulite, in un’ottica di collaborazione internazionale aperta e costruttiva.

In **Tabella 2-4** sono mostrati luogo, periodo, tipologia, numero indicativo e tipologia di partecipanti.

**Tabella 2-4 - Sfide tecnologiche per una decarbonizzazione profonda in Italia**

<b>Titolo</b>	<b>Sfide tecnologiche per una decarbonizzazione profonda in Italia</b>
<b>Luogo</b>	Web meeting
<b>Periodo</b>	07/10/2020
<b>Tipologia</b>	Workshop divulgativo
<b>Numero indicativo partecipanti</b>	200
<b>Tipologia partecipanti</b>	Esperti del settore, politici e pubblico interessato

#### 2.1.5 Congresso internazionale Solar Paces

SolarPACES (Solar Power and Chemical Energy Systems) è una rete cooperativa internazionale che riunisce team di ricercatori/esperti/aziende di tutto il mondo per lo sviluppo e la commercializzazione di sistemi a concentrazione solare (CSP). All’interno di SolarPACES, i singoli progetti di ricerca, sviluppo e dimostrazione sono organizzati nell’ambito di attività tematiche specifiche. Ci sono sei task attualmente intraprese dal programma SolarPACES: Solar Thermal Electric Systems, Solar Chemistry Research, Solar Technology and Advanced Applications, Solar Heat for Industrial Processes, Solar Resource Assessment and Forecasting, Solar Energy and Water Processes and Applications.

La Conferenza internazionale ha cadenza annuale e nel 2020 si sarebbe dovuta tenere ad Albuquerque (New Mexico – USA), tuttavia per le restrizioni associate alla pandemia da Covid-19 si è tenuta on-line. La conferenza, in particolare, includeva topic connessi all’accumulo termico con materiali a cambiamento di fase e, pertanto, risultava in linea con gli obiettivi specifici della disseminazione dei risultati della LA2.20. Inoltre, i proceedings ritenuti di interesse, dopo processo di revisione peer-review, verranno pubblicati in open-access ed indicizzati su SCOPUS (AIP Proceedings).



In **Tabella 2-4** sono mostrati luogo, periodo, tipologia, numero indicativo e tipologia di partecipanti.

**Tabella 2-5 Solar Paces 2020**

Titolo	Solar Paces 2020
Luogo	Web meeting
Periodo	28/09/2020-02/10/2020
Tipologia	Congresso internazionale
Numero indicativo partecipanti	800
Tipologia partecipanti	Esperti del settore, politici e pubblico interessato

In tale Congresso, nell'ambito dell'accumulo termico, ENEA ha presentato 2 lavori, dei quali si riassume di seguito il contenuto.

Presentazione orale:

**Mayenite-Supported CaO For Thermochemical Storage Applications: Ageing Time Effect Over Conversion.**

*Sau S., Spadoni A., Tizzoni A.C., Lanchi M., Varsano F., Corsaro N., Mansi E., Turchetti L., De Girolamo Del Mauro A., Liberatore R., Delise T., Murmura M.A., Annesini M.C.*

*Presentato da ing. Michela Lanchi*

I sistemi di accumulo termochimico (TCS) stanno riscuotendo un crescente interesse nel campo dello stoccaggio di energia termica a lungo termine, per aumentare la flessibilità della generazione elettrica, e in diversi settori energetici operanti a medio/alta temperatura, per ottimizzare il recupero e l'accumulo di calore.

Per quanto riguarda le applicazioni ad alta temperatura (HT), la ricerca è attualmente focalizzata sui sistemi termochimici a base di ossidi e idrossidi e su quelli a base di carbonati. Questi ultimi sono stati proposti principalmente in letteratura come sistema CaO/CaCO<sub>3</sub>, inizialmente applicato alle tecnologie di cattura della CO<sub>2</sub>. Tuttavia, per superare la limitazione intrinseca della ciclabilità osservata per la dolomia naturale e il calcare, sono stati recentemente sviluppati sistemi sintetici, come l'ossido di calcio supportato su Mayenite (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>), studiato da ENEA, che mostrano una significativa durabilità. Nonostante una cinetica di reazione rapida e un grado di conversione elevato (fino all'80-90%), sia nelle fasi di carbonatazione che di calcinazione, questo materiale ha mostrato interazione con l'umidità dell'aria e la CO<sub>2</sub> ambientale, influenzando la riproducibilità dei test.

L'obiettivo del presente lavoro è valutare la stabilità dell'aria ambiente del sistema CaO/Mayenite, per verificare la necessità di processi di pretrattamento. A questo scopo, la polvere di CaO/Mayenite è stata sintetizzata, caratterizzata morfologicamente e testata termogravimetricamente a diversi livelli di invecchiamento, ovvero 30 giorni e 60 giorni. La campagna sperimentale conferma che la conversione della carbonatazione migliora notevolmente dopo 30 giorni di esposizione all'aria ambiente, mentre rimane invariata per ulteriori tempi di invecchiamento come conseguenza della stabilizzazione delle proprietà del materiale. Questo risultato indica che un'esposizione iniziale all'aria di circa 1 mese è sufficiente a garantire una sostanziale riproducibilità delle prestazioni del materiale e non sono necessari pretrattamenti dispendiosi dal punto di vista energetico per stabilizzare la risposta del materiale.

Poster

**A Practical Simulation Method to Estimate Fusion Enthalpy of Phase Change Materials Eutectic Mixtures for CSP Plant Applications**

*Delise T., Tizzoni A.C., Mansi E., Spadoni A., Turchetti L., D'Ottavi C., Corsaro N., Sau S., Licoccia S.*

*Presentato da dr.ssa Anna Chiara Tizzoni*

La determinazione dell'entalpia di fusione di miscele eutettiche ternarie di sali fusi è un fattore chiave molto importante per lo sviluppo di questa tipologia di materiali a cambiamento di fase (PCM). Nel presente lavoro viene presentato un originale metodo di simulazione, efficiente e veloce, per la stima iniziale del calore latente. L'approccio è stato convalidato da misurazioni calorimetriche utilizzando cinque miscele eutettiche composte da nitrati alcalini e nitriti. A questo scopo sono stati raccolti i parametri di fitting binario determinati in lavori precedenti e poi impiegati per stimare l'entalpia latente delle corrispondenti miscele ternarie, secondo un modello termodinamico basato sull'ipotesi di soluzioni regolari. I valori ottenuti sono stati confrontati con le misurazioni ottenendo buoni risultati, con una discrepanza di circa il 15% dai dati sperimentali.

## 2.2 Pubblicazioni scientifiche

### 2.2.1 Articoli pubblicati

#### **A discussion of possible approaches to the integration of thermochemical storage systems in concentrating solar power plants**

Lanchi M., Turchetti L., Sau S., Liberatore R., Cerbelli S., Murmura M.A., Annesini M.C.  
*Energies*, 2020, 13(18), 4940

Una delle prospettive più interessanti per lo sviluppo del solare a concentrazione (CSP) è l'accumulo di energia solare su base stagionale, al fine di sfruttare la radiazione solare estiva in eccesso e utilizzarla nei mesi invernali, stabilizzando così la produzione annuale e aumentando il fattore di capacità dell'impianto. Utilizzando materiali soggetti a reazioni chimiche reversibili e immagazzinando così l'energia termica sotto forma di energia chimica, i sistemi di accumulo termochimico possono garantire stoccaggi termici di lunga durata e ad alta densità energetica. Il presente lavoro si concentra sull'identificazione di possibili soluzioni di integrazione tra impianti CSP e sistemi termochimici per l'accumulo di energia a lungo termine, in particolare per i sistemi ad alta temperatura come gli impianti a ricevitore centrale. L'analisi è focalizzata su sistemi di stoccaggio compatibili con temperature comprese tra 700 e 1000 °C, che utilizzano gas come fluidi termovettori. Sulla base delle specifiche dell'impianto solare, vengono identificati sistemi reattivi adeguati e vengono discusse le interfacce di processo per l'integrazione di impianto solare / sistema di accumulo / blocco di potenza. Per ogni caso considerato vengono definite le principali condizioni operative dell'unità di accumulo termico attraverso la simulazione del processo.

#### **Mayenite-supported CaO for thermochemical storage applications: Analysis of dynamic behavior under charging/discharging cycles.**

Sau S., Varsano F., Tizzoni A.C., Corsaro N., Frittella C., Lanchi M., Liberatore R., Spadoni A., Turchetti L., Annesini M.C.  
 AIP Conference Proceedings 2020; 2303, 200005. (<https://doi.org/10.1063/5.0028570>)

La possibilità di accumulare energia solare termica per disaccoppiare la produzione di energia elettrica dalla disponibilità della risorsa solare è un fattore chiave nello sviluppo delle tecnologie solari a concentrazione (CSP). In questo contesto, una prospettiva di grande interesse è lo stoccaggio di energia solare su base stagionale attraverso sistemi di stoccaggio termochimico (TCS), nonché l'utilizzo dell'energia solare estiva in eccesso per stabilizzare la produzione annua di elettricità, aumentando così il fattore di capacità dell'impianto CSP. Nel presente lavoro, si riporta inizialmente la caratterizzazione sperimentale di un materiale sviluppato nel contesto delle tecnologie di cattura della CO<sub>2</sub>, ossia l'ossido di calcio supportato su mayenite, che in indagini precedenti ha mostrato una buona capacità di assorbimento e una sostanziale stabilità ciclica. L'obiettivo di questa nuova campagna sperimentale è verificare le prestazioni di questo materiale quando adottato per scopi di accumulo termochimico. I test hanno confermato che il materiale, sintetizzato attraverso un metodo SolGel, rimane stabile nei ciclaggi a lungo termine, con una conversione della carbonatazione superiore all'80%. Inoltre, non è stata rilevata alcuna interazione fisico / chimica del supporto mayenite con la CO<sub>2</sub>, confermandone l'inerzia e l'idoneità ai fini del TCS.

### 2.2.2 Articoli in via di pubblicazione.

Gli articoli tratti dalla presentazione e dal poster presentati, di cui al precedente paragrafo 2.1.5 sono in via di pubblicazione su AIP Conference Proceedings.

### 2.2.3 Articoli in preparazione.

I seguenti articoli sono stati preparati nel corso della presente attività per essere presto sottomessi a rivista internazionale con impact factor.

#### **Performance of an indirect packed bed reactor for chemical energy storage**

*Delise T., Sau S., Tizzoni A.C., Spadoni A., Corsaro N., Liberatore R., Morabito T., Mansi E.*

I sistemi di accumulo chimico (CS TES) sono promettenti percorsi innovativi per superare il problema della discontinuità dell'irraggiamento solare, al fine di rendere la tecnologia CSP economica e ad alta densità energetica. Lo scopo del presente lavoro riguarda la simulazione di un sistema TES basato su uno scambiatore di calore a letto impaccato indiretto (HX). Lo scopo è studiare questi tipi di configurazioni poiché sono disponibili pochi dati sperimentali e di modellazione sulle applicazioni pratiche.

Data la possibilità di utilizzare l'aria sia come reagente che come HTF, la simulazione è stata eseguita tenendo conto di un sistema a base di spinello caratterizzato in un precedente lavoro, presentante basso costo e tossicità e preparato con una dimensione fattibile per reattori a letto impaccato. Per la modellazione è stata selezionata una configurazione simmetrica e il calcolo è stato effettuato considerando un  $125 \text{ MW}_{\text{th}}$  e un periodo di immagazzinamento di 8 ore.

In primo luogo, considerando i bilanci di massa ed energia per la fase di scarica, è stata calcolata la dimensione minima dello scambiatore di calore e quindi, per la fase di carica, sono state determinate la temperatura di ingresso HTF e la portata massica. Risolvendo le relative equazioni 1D di Navier-Stokes, sono state modellate le prestazioni in funzione della lunghezza HX sul tempo di carica e scarica. Nonostante la necessità di utilizzare temperature relativamente elevate in fase di carica, i risultati mostrano una buona efficienza di stoccaggio del sistema considerato.

#### **High-temperature chloride-carbonate phase change material: thermal performances and modelling of a packed bed storage system**

*Tripi V., Tizzoni A.C., Mansi E., Spadoni A., Corsaro N., Liberatore R., Sau S., Capocelli M., Delise T., Della Libera A.*

Gli eutettici dei sali fusi sono candidati promettenti come materiali a cambiamento di fase (PCM) per applicazioni di accumulo termico, soprattutto considerando la possibilità di stoccare e rilasciare calore ad alte temperature. Sebbene molti composti siano stati proposti a questo scopo nella letteratura scientifica, sono disponibili pochissimi dati sulle applicazioni effettive. In particolare mancano le informazioni relative all'accumulo termico a temperature intorno ai  $600^\circ\text{C}$ , necessarie per l'accoppiamento con un ciclo Rankine ad alta efficienza.

Per questi motivi, il presente lavoro si occupa dello studio del comportamento termo-fisico di uno scambiatore di calore contenente un eutettico ternario economico e sicuro come sistema di accumulo, composto da cloruro di sodio, cloruro di potassio e carbonato di sodio. Questo materiale è stato preliminarmente e opportunamente selezionato e caratterizzato per soddisfare la necessaria temperatura di fusione e l'entalpia latente. A sua volta, per la simulazione è stato considerato uno scambiatore di calore indiretto, ipotizzando che capsule di alluminio confinassero il PCM, ottenendo così la massima superficie di scambio termico possibile. L'aria pressurizzata a 5 bar è stata presa in considerazione come fluido termovettore (HTF).

La modellazione è stata effettuata impostando le temperature dell'aria in ingresso e in uscita rispettivamente a  $290^\circ\text{C}$  e  $550^\circ\text{C}$  e i risultati mostrano un'efficienza di stoccaggio realistica di circa 0,6.

Infine, è stato stimato un costo di investimento conservativo per il sistema di stoccaggio, a dimostrazione di un reale vantaggio economico possibile nell'utilizzo di queste tipologie di materiali e geometrie di scambio termico, con risultati variabili, a seconda dei possibili prezzi di fabbricazione, in un range da 25 a 40 € / kWh.

#### 2.2.4 Preparazione contributi per Conferenze internazionali

Nel corso di questa annualità sono stati preparati 3 contributi per il Congresso Internazionale Enerstock 2021, che include topic connessi all'accumulo termico con materiali a cambiamento di fase e di tipo termochimico e pertanto risulta in linea con gli obiettivi specifici della disseminazione dei risultati della presente linea di attività. Essa avrà sede a Lubiana (Slovenia) dal 09 all'11 giugno 2021, ma data l'Emergenza Covid-19, si svolgerà con modalità on-line. L'ing. Raffaele Liberatore fa parte della commissione scientifica.

Al termine del processo di peer-review, i primi due contributi sono stati accettati per la presentazione orale ed il terzo come poster e breve presentazione orale. Di seguito sono brevemente descritti:

##### **Use of a simplified numerical model for the thermal performance evaluation of a tube&shell LHTES**

*Nicolini D., Miliozzi A., Liberatore R.*

I sistemi di accumulo di energia termica (TES) rivestono un ruolo fondamentale nell'ambito delle strategie di riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> e nell'uso di risorse energetiche rinnovabili. I sistemi di accumulo termico a calore latente (LHTES), che utilizzano come mezzo di accumulo (HSM) un materiale a cambiamento di fase (PCM), sono attualmente oggetto di studio e ricerca a livello internazionale per l'intrinseca alta capacità di accumulo. La valutazione del comportamento di nuovi sistemi LHTES è tipicamente condotta, oltre che per via sperimentale, anche attraverso analisi numeriche. Per queste analisi numeriche vengono utilizzati due tipologie di modelli: alcuni idonei alla descrizione del solo comportamento termodinamico conduttivo, altri, più complessi, in grado di simulare anche il comportamento fluidodinamico (CFD). I primi non tengono in conto il trasporto di calore connesso ad un possibile trasporto di massa del PCM in fase liquida, sottostimando le prestazioni del sistema LHTES. I secondi, in grado di simulare anche lo scambio di calore dovuto ai moti convettivi, risultano più precisi, ma richiedono molte risorse computazionali, sia in termini di potenza che di tempo di calcolo. La necessità di ingenti risorse computazionali possono rendere queste simulazioni CFD molto difficoltose nel caso di sistemi con geometrie non semplici e dimensioni non ridotte. Nel presente lavoro si è indagata la possibilità di utilizzare modelli del primo tipo, nei quali la simulazione è puramente conduttiva, tenendo però in conto anche del contributo dello scambio termico convettivo all'interno del PCM. Questi modelli sono basati sul "metodo della conducibilità termica effettiva". In questo metodo si utilizza una correlazione per il numero di Nusselt per tenere conto degli effetti della convezione naturale all'interno del coefficiente di conducibilità termica; quindi, si considera una conducibilità termica modificata per il PCM quando è in fase liquida, mentre, quando il PCM è in fase solida, si utilizza la conducibilità termica del materiale base. Sono stati realizzati tre modelli di una stessa sezione verticale di un LHTES di tipo tube&shell. Le simulazioni sono state eseguite utilizzando il codice di calcolo COMSOL Multiphysics Ver. 5.2. Il confronto dei risultati ottenuti dalle simulazioni CFD (modello convettivo) con quelli ottenuti con il modello a conducibilità termica non modificata ha evidenziato come i moti convettivi accelerino sia la fase di carica sia quella di scarica del sistema, anche se quest'ultima in modo minore. Il modello CFD risulta più vicino alla realtà, ma richiede maggiori risorse computazionali rispetto al modello conduttivo. L'analisi dei risultati del modello a conducibilità termica modificata mostra come l'uso del metodo della conducibilità termica effettiva permetta di ottenere una migliore valutazione del comportamento termico del sistema, rispetto al modello a conducibilità termica base del PCM con un peso computazionale simile.

##### **Thermochemical heat storage through CaO-Mayenite/CaCO<sub>3</sub> system: thermal performances comparison for two synthesis methods.**

*Spadoni A., Sau S., Corsaro N., Lanchi M., Tizzoni A.C., Veca E.M., Turchetti L., Mansi E., Liberatore R.*

I materiali a base di CaO, che utilizzano la mayenite ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) come matrice inerte sono stati precedentemente sviluppati e proposti per applicazioni di cattura della  $\text{CO}_2$  attraverso processi di looping del calcio. Questi sistemi sono molto promettenti anche per scopi di stoccaggio termochimico (TCS), principalmente grazie alla loro elevata entalpia di reazione, secondo la reazione reversibile gas-solido:  $\text{CaO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CaCO}_3 \text{ (s)} + 178 \text{ kJ / mol}$ . Nell'ambito dell'applicazione TCS, diversi aspetti riguardanti i sistemi CaO / mayenite devono essere ulteriormente studiati, come le proprietà termiche e l'effettiva densità di stoccaggio. Generalmente, queste proprietà dipendono dal metodo di sintesi adottato. Il presente lavoro mira a valutare l'effetto di due diversi metodi di preparazione, ossia un metodo sol-gel in una fase (campione A) e un metodo di impregnazione in due fasi (campione B), sulle proprietà termofisiche del sistema CaO /  $\text{CaCO}_3$ , in vista della sua applicazione nei sistemi TCS. A questo scopo, sono stati analizzati diversi campioni di polvere di CaO / mayenite per determinare proprietà rilevanti come capacità termica, entalpia di reazione, conducibilità termica e massima conversione ottenibile. I risultati ottenuti sono stati confrontati per selezionare il miglior metodo di sintesi.

Per entrambi i campioni A e B la fase di decarbonizzazione in TGA è stata eseguita sempre a  $900^\circ\text{C}$ , mentre la reazione di carbonatazione, la fase più lenta, è stata eseguita a una temperatura di  $700^\circ\text{C}$ . In condizioni isoterme, per tempi di flusso più lunghi, il campione B ha ottenuto una conversione di carbonatazione maggiore (95 wt%) rispetto al campione A (84 wt%); tuttavia, indipendentemente dal metodo di preparazione adottato, si ottengono conversioni apprezzabili. Le differenze osservate nelle proprietà termofisiche dei due campioni possono essere correlate alle diverse procedure di preparazione. Si potrebbe suggerire che il campione B offra una maggiore superficie disponibile per l'assorbimento di  $\text{CO}_2$  in relazione alla sua struttura più porosa.

### **Thermal characterization of a latent heat thermal energy storage system through an 8.5 kWh experimental prototype**

*Liberatore R., Miliozzi A., Nicolini D.*

L'utilizzo di sistemi di accumulo termico (TES) finalizzati al recupero del calore per un migliore utilizzo delle energie rinnovabili è un passaggio fondamentale per l'efficienza, la sostenibilità economica e ambientale dei processi energetici. I sistemi di accumulo di calore latente che utilizzano materiali a cambiamento di fase (PCM) hanno una compattezza intrinseca e un'elevata capacità di accumulo. Presso CR ENEA Casaccia, è stato costruito un impianto sperimentale, denominato ATES, dedicato alla caratterizzazione di PCM per applicazioni fino a  $400^\circ\text{C}$  (a seconda del fluido termovettore utilizzato). Inoltre, a partire dalle conoscenze acquisite, è stato sviluppato e realizzato un prototipo, denominato LH01, in cui sono state adottate alcune soluzioni per esaltare i fenomeni di scambio termico sopra evidenziati. Questo articolo tratta della campagna sperimentale recentemente condotta, utilizzando sali solari come PCM, attraverso questa apparecchiatura per approfondire le dinamiche di scambio termico, ottimizzare il sistema e renderlo pronto per applicazioni industriali.

Il prototipo è stato progettato per una capacità nominale di circa 8,5 kWh, utilizzando circa 100 kg di sale solare come PCM. È stato opportunamente realizzato un sistema di movimentazione per riscaldare o raffreddare l'HTF con una potenza di 21 kW.

I risultati hanno mostrato che l'energia massima caricata nel modulo è funzione della portata HTF (tra 200 e 800 kg / h) e varia da 6,3 a 6,9 kWh, con tempi compresi tra 5 e 13,5 h. La potenza media di carica è maggiore a portate elevate: 1,8 kW a 800 kg / h, 1,29 kW a 400 kg / h e 0,8 kW a 200 kg / h. Durante la fase di scarica, invece, l'energia rilasciata dal PCM rimane sostanzialmente costante (4,98 kWh) nel range di portata 800-400 kg / h (mote turbolento), mentre è inferiore (3,96 kWh) a 200 kg / h (regime laminare). Inoltre diminuendo la capacità aumentano i tempi di scarica (da 6,5 a 8 h) e la potenza di scarica diminuisce (da 0,49 a 0,27 kW).

Per quanto riguarda le perdite termiche, a parità di portata, variano linearmente con la temperatura e sono comprese tra 200 e 250 W a  $200^\circ\text{C}$ , e tra 250 e 300 W a  $260^\circ\text{C}$ .

Infine, l'insieme di cicli di carica e scarica porta ad uno stoccaggio di 4,5-5 kWh in 5h per ogni ciclo, tranne il primo dove, partendo da un sistema più freddo, sono stati immagazzinati circa 6,6 kWh. Inoltre, si è notato che, con cicli della durata prescelta, parte dell'energia caricata non viene poi recuperata e quindi rimane all'interno del TES. I test effettuati hanno mostrato densità di accumulo di energia elevate e ciclizzazione eccellente. Tuttavia, i risultati ottenuti, sebbene incoraggianti, suggeriscono ulteriori ottimizzazioni progettuali per quanto riguarda le superfici di scambio termico e la riduzione delle perdite termiche per aumentare il fattore di utilizzo del PCM.

### 2.2.5 Tesi di Laurea con tirocinio

Candidato: Valerio Tripi

Università: Campus Biomedico di Roma

Titolo della tesi: **Semi-predictive model regarding PCM eutectic compositions suitable for CSP applications**

Il costante aumento della domanda di energia e dei relativi impatti sul riscaldamento globale e sull'inquinamento ambientale, sta stimolando lo sviluppo di tecnologie pulite e innovative per la produzione di energia. Le tecnologie del solare a concentrazione (CSP) possono offrire, in una prospettiva di medio termine, un contributo significativo allo sviluppo di un sistema di produzione di energia elettrica sostenibile.

Al fine di inviare la produzione elettrica per soddisfare i periodi di picco della domanda, gli impianti CSP utilizzano sistemi di accumulo di energia termica (TES) che sfruttano l'accumulo di calore sensibile e latente o reazioni termochimiche. I sistemi TES a calore latente (LHTES) che utilizzano materiale a cambiamento di fase (PCM) sono utili per la loro capacità di caricare e scaricare una grande quantità di calore da una piccola massa a temperatura costante durante una trasformazione di fase come fusione-solidificazione. Infatti, grazie ad un'elevata densità energetica, ottengono una riduzione dei costi unitari di stoccaggio. Le miscele di sali fusi sono i PCM più utilizzati nelle applicazioni CSP. Lo stato dell'arte del PCM è stato studiato a fondo, evidenziando come i cloruri e i carbonati siano ancora scarsamente impiegati.

Lo scopo principale di questo lavoro di tesi è fornire una valutazione di una selezionata miscela ternaria di sali fusi di carbonati e cloruri, candidata come PCM in applicazioni LHTES, e l'implementazione di un modello termodinamico semi-predittivo universale (basato sulla teoria di Wilson) in grado di fornire informazioni sulle loro temperature di congelamento relative alle composizioni molari.

Il PCM selezionato per questo lavoro si basa su una miscela ternaria di cloruro di sodio (NaCl), cloruro di potassio (KCl) e carbonato di sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). È stata quindi proposta una caratterizzazione termo-fisica di questo PCM, che ne ha evidenziato le buone proprietà. Rispetto ad altri PCM proposti, la miscela ha un elevato calore latente e una buona densità di energia volumetrica, che, grazie al suo basso costo e tossicità, lo rende molto promettente come materiale di accumulo termico nelle applicazioni CSP.

Poiché le miscele di sali fusi multicomponenti sono candidati promettenti come PCM e devono essere utilizzate a temperatura costante, sarebbe davvero utile ottenere la temperatura eutettica e la composizione molare di un PCM selezionato, senza incorrere in lunghe e costose campagne sperimentali. Pertanto, è stato sviluppato uno strumento di simulazione basato sulle equazioni del modello Wilson. Il vantaggio offerto da questo strumento consiste nella possibilità di prevedere il comportamento del sistema ternario (o anche quaternario), con solo pochi dati sperimentali dei sistemi binari richiesti.

Il modello è stato testato con successo con sistemi di sali fusi ternari di cui erano disponibili valori sperimentali e successivamente è stata eseguita una campagna sperimentale per validare il modello con il PCM candidato di questo lavoro. La composizione eutettica e la temperatura rilevate dal modello sono state confermate dai risultati sperimentali così come dal comportamento del sistema ternario, confermando così l'affidabilità del modello. Pertanto, l'obiettivo è stato raggiunto con successo.

Come osservazione finale, il modello e le metodologie sperimentali presentate in questo lavoro rappresentano un buon compromesso tra l'accuratezza sperimentale necessaria e il requisito di strumenti predittivi performanti. Pertanto, può anche essere considerato come un punto di partenza per ulteriori caratterizzazioni del sistema di accumulo di calore sensibile e latente delle applicazioni CSP.



## 2.2.6 Rapporti con mondo accademico ed industriale

### Lezioni/seminari Università

Raffaele Liberatore (ENEA) in data 03/11/2020 ha tenuto una lezione/seminario di 3 ore in lingua inglese (in modalità “a distanza”) nell’ambito del corso Advanced Energy Conversion Systems, corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica, presso la Facoltà di Ingegneria Civile e Industriale, Università La Sapienza di Roma, introducendo le tematiche dell’accumulo termico trattate in questo WP. Tale evento è stato seguito da circa 40 studenti.

### Riunioni con co-beneficiari

Sono state tenute periodiche riunioni con ricercatori e docenti di UNIPG, UNIBA, POLIBA, UNIPD e UNIRM1 per aggiornamenti sullo stato di attività e per rendere il lavoro omogeneo ed efficace, soprattutto quando i co-beneficiari erano coinvolti in attività di elaborazione di dati sperimentali realizzati in ENEA.

In tutte queste riunioni si è discusso sia della parte scientifica oggetto del contratto, sia della parte gestionale comprendente documentazione amministrativa, rendicontazione, rimodulazioni e responsabilità scientifiche.

### Riunione con RockWool Technical Insulation

Tale industria multinazionale con sede a Roermond, Paesi Bassi, è leader nel settore della produzione dei materiali isolanti per la coibentazione termica, particolarmente importanti nell’ambito dell’accumulo termico. Le perdite di calore infatti, disperdono il calore accumulato e, nell’ambito della sperimentazione possono indurre errori nei risultati della sperimentazione. La riunione, che si è tenuta su piattaforma on-line, è stata effettuata per l’identificazione di comuni interessi nell’ambito della Ricerca, Sviluppo e Applicazione di materiali per l’isolamento termico nei sistemi di accumulo ad alta temperatura.

Data: 9 Aprile 2021

Partecipanti:

per Rockwool Cristina Cardiel, Olivier Gazeau, Mauro Capponi

per ENEA Michela Lanchi, Adio Miliozzi, Raffaele Liberatore, Walter Gaggioli

## 2.2.7 Missioni

**Tabella 2-6 Sopralluogo/Riunione presso Cipiccia Calcestruzzi**

<b>Titolo</b>	<b>Sopralluogo/Riunione presso Cipiccia Calcestruzzi</b>
<b>Luogo</b>	Narni (TR)
<b>Periodo</b>	18/12/2020
<b>Personale ENEA coinvolto</b>	Raffaele Liberatore, Adio Miliozzi, Daniele Nicolini
<b>Motivazione</b>	Sopralluogo e riunione presso stabilimento realizzazione provini cementizi per accumulo termico
<b>Tipologia partecipanti</b>	Esperti del settore

Come da Tabella 2-6, venerdì 18 dicembre 2020, gli ingg. Raffaele Liberatore, Daniele Nicolini ed Adio Miliozzi sono stati alla “Calcestruzzi Cipiccia SpA” nei pressi di Narni (TR), per verificare la prima gittata di 36 provini in calcestruzzo con diatomite impregnata di PCM: 32 di diametro 100 mm ed altezza 200 mm + 4 di diametro 100 mm ed altezza inferiore a 100 mm. Questi ultimi sono stati suggeriti per facilitare le prime prove di conducibilità termica da effettuarsi in Casaccia tramite l’Hot Disk, recentemente acquistato e che, per il momento, ha una camera di acquisizione dati di dimensioni limitate.

E’ stato inoltre raccomandato alla ditta Cipiccia che almeno una delle due superfici circolari dei provini sia completamente spianata altrimenti il sensore dell’Hot Disk, che va posizionato a sandwich tra due provini non è in grado di fornire una misura corretta.

Non ci sono state particolari problematiche durante la gittata, anche se è stato osservato un forte assorbimento dell’acqua da parte della diatomite. Si sottolinea che l’acqua deve essere poca rispetto ai normali calcestruzzi per sostenere le sollecitazioni termo-meccaniche, alle quali verrà sottoposto.

Fortunatamente, una quantità leggermente maggiore (circa 15% di incremento) di soluzione fluidificante ha reso possibile l'omogeneizzazione dei componenti costituiti da: acqua, diatomite impregnata di nitrati di sodio e potassio, cemento, ghiaia di diversa dimensioni, fibre di nylon e fibre di metallo.

A valle della gittata, il calcestruzzo è stato depositato nelle forme per un riposo di 48 h, prima di una verifica per poi essere sottoposto a stagionatura per 28 giorni con un ulteriore controllo dopo i primi 7.

Con l'occasione sono state anche consegnate 6 termocoppie calibrate e le fascette metalliche per fissare sui tubi di acciaio le termocoppie stesse, che saranno inserite in alcuni provini per le prove termiche.

A valle dell'inserimento del calcestruzzo nelle forme, si è assistito al processo di vibrazione dello stesso e successivamente si è avuta una riunione con l'ing. Candelori della Calcestruzzi Cipiccia SpA, che si sta occupando della realizzazione dei provini, e con il dr. Luca Cipiccia, proprietario della Società per discutere sul prosieguo delle attività.

### 3 Conclusioni

In questo documento sono state sinteticamente descritte le attività che i ricercatori ENEA hanno svolto per perseguire efficacemente gli obiettivi delle linee di ricerca sull'Accumulo Termico e per assicurare un'adeguata disseminazione dei risultati raggiunti relativamente allo sviluppo di sistemi innovativi e compatti per l'accumulo di energia termica, anche utilizzando materiali a cambiamento di fase e reazioni termochimiche.