

Estado actual y perspectivas de innovación en sistemas de almacenamiento térmico solar a media y alta temperatura

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Dr. Angel G. Fernández
angelgabriel.fernandez@ehu.eus

Contenidos

- **Conceptos almacenamiento térmico**
 - Tipos de almacenamiento térmico
 - Ejemplos
 - Aplicaciones
- **Estado actual sistemas almacenamiento**
 - Sensible
 - Latente
 - Termoquímico
- **Innovaciones sistemas almacenamiento**
 - Sensible
 - Latente
 - Nuevos sistemas

Contenidos

- **Conceptos almacenamiento térmico**
 - **Tipos de almacenamiento térmico**
 - Ejemplos
 - Aplicaciones
- **Estado actual sistemas almacenamiento**
 - Sensible
 - Latente
 - Termoquímico
- **Innovaciones sistemas almacenamiento**
 - Sensible
 - Latente
 - Nuevos sistemas



Almacenamiento Térmico

- **El incremento de consumo de energía** aumenta cada día
 - El modelo energético actual no es sostenible
 - Basado en energías contaminantes y limitadas
- **Almacenamiento térmico**
 - Uso racional de la energía
 - El incremento de sistemas solares y el creciente interés en la cogeneración de sistemas usando calor y electricidad requieren de mejores sistemas de almacenamiento
 - Generación de energía a demanda
- **Rango de Temperatura:**
 - Cooling < 20 °C
 - Heating/DHW 20-100 °C
 - Media T 100-200 °C
 - Alta T > 200 °C



Tipos de Almacenamiento Térmico

Tipos de almacenamiento térmico

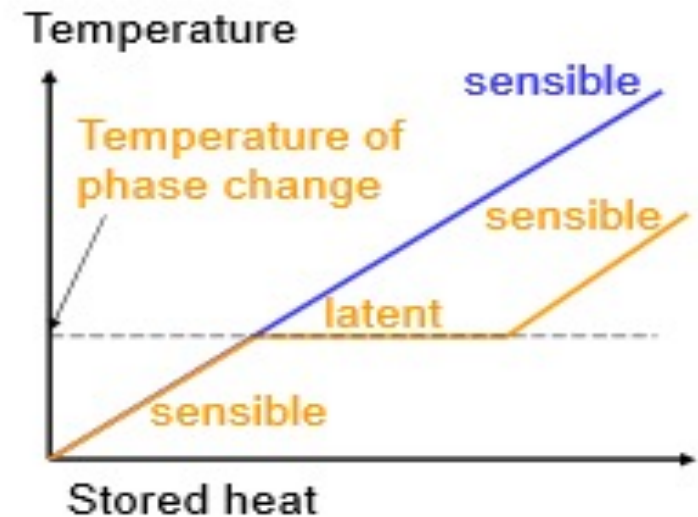
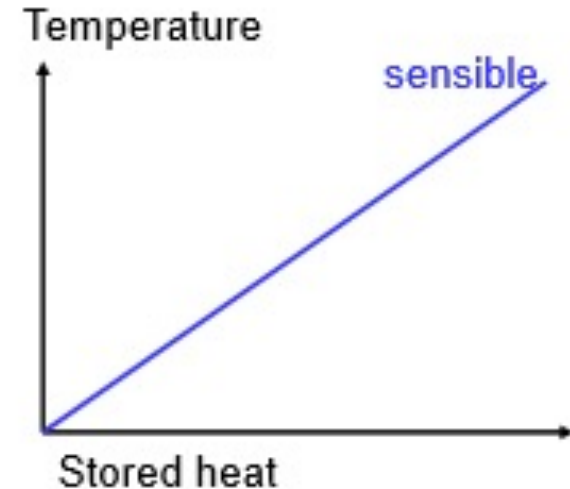
Calor Sensible

Calor Latente

Calor Químico

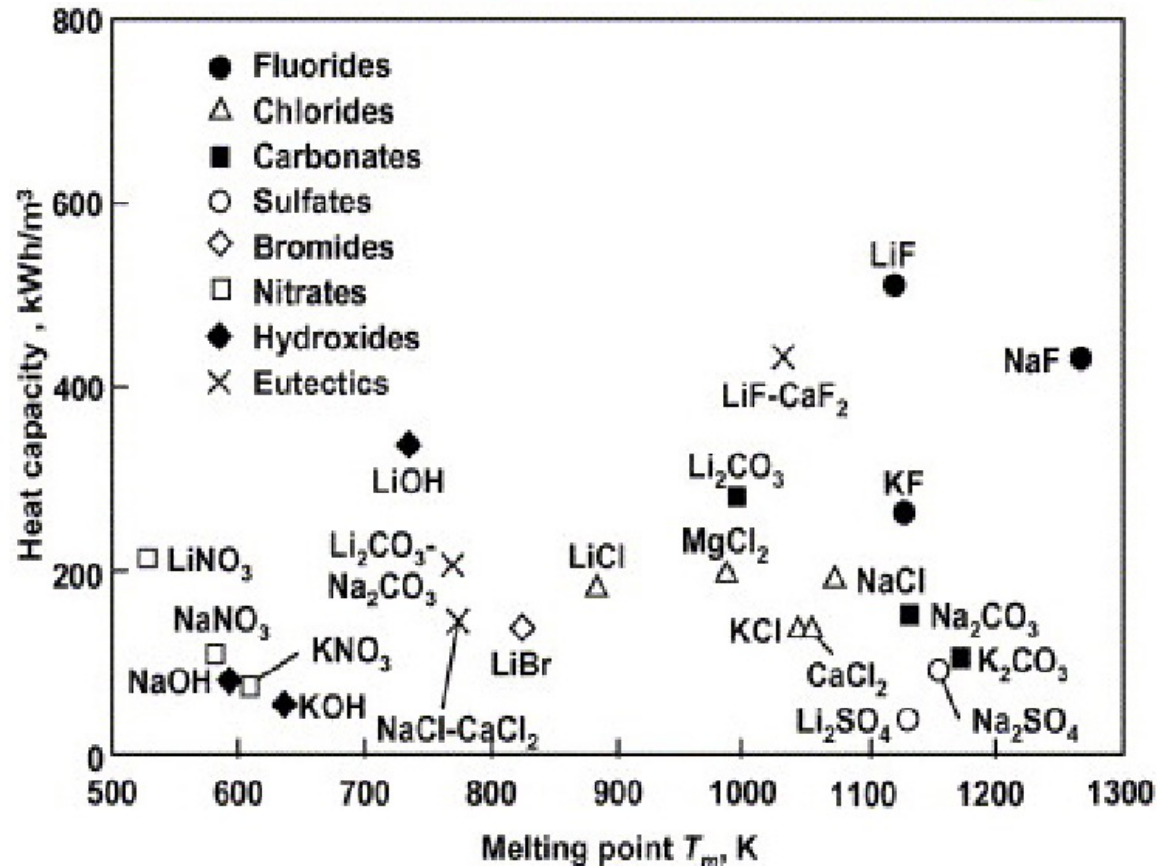
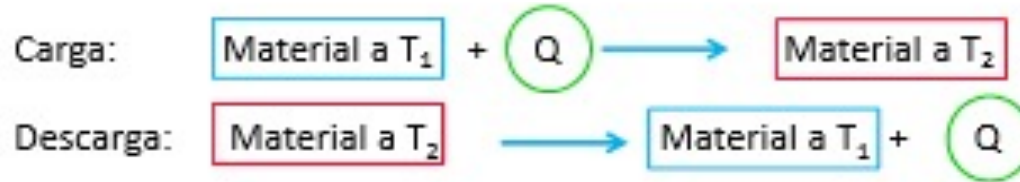
Sistemas directos: el fluido de transferencia hace además las veces de medio de almacenamiento

Sistemas indirectos: El calor se transfiere desde el fluido de transferencia hacia un medio de almacenamiento distinto, a través de un intercambiador de calor



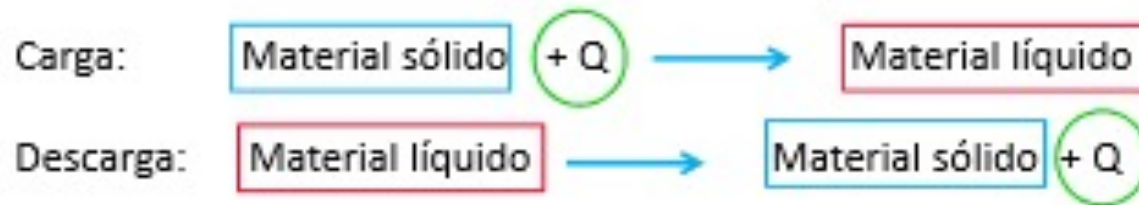


Calor Sensible





Calor Latente



- Q depende de una propiedad llamada calor latente de fusión (o de solidificación)
- La ecuación que describe el proceso es:

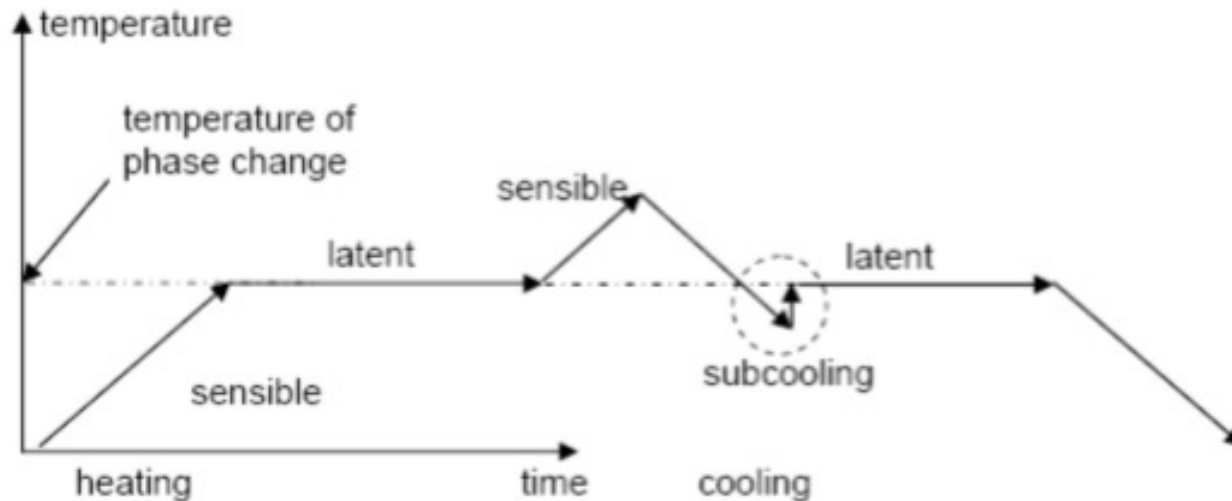
$$Q = m \cdot \Delta h$$

Donde Δh es el calor de fusión, característico de cada sustancia



Calor Latente

- ✓ Elevado calor de fusión y calor específico
- ✓ Temperatura de cambio de fase en rango de la aplicación
- ✓ Baja presión de vapor
- ✓ Compatibilidad química y corrosiva con material del tanque
- ✓ Alta conductividad térmica
- ✓ Ciclabilidad sin degradación
- ✓ No subcooling
- ✓ Económicamente viable y abundante
- ✓ No inflamable o tóxico

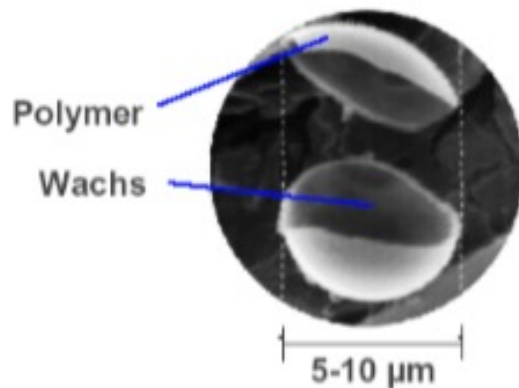




Calor Latente

Los materiales de cambio de fase (generalmente acuosos) deben encapsularse de forma macro o micro

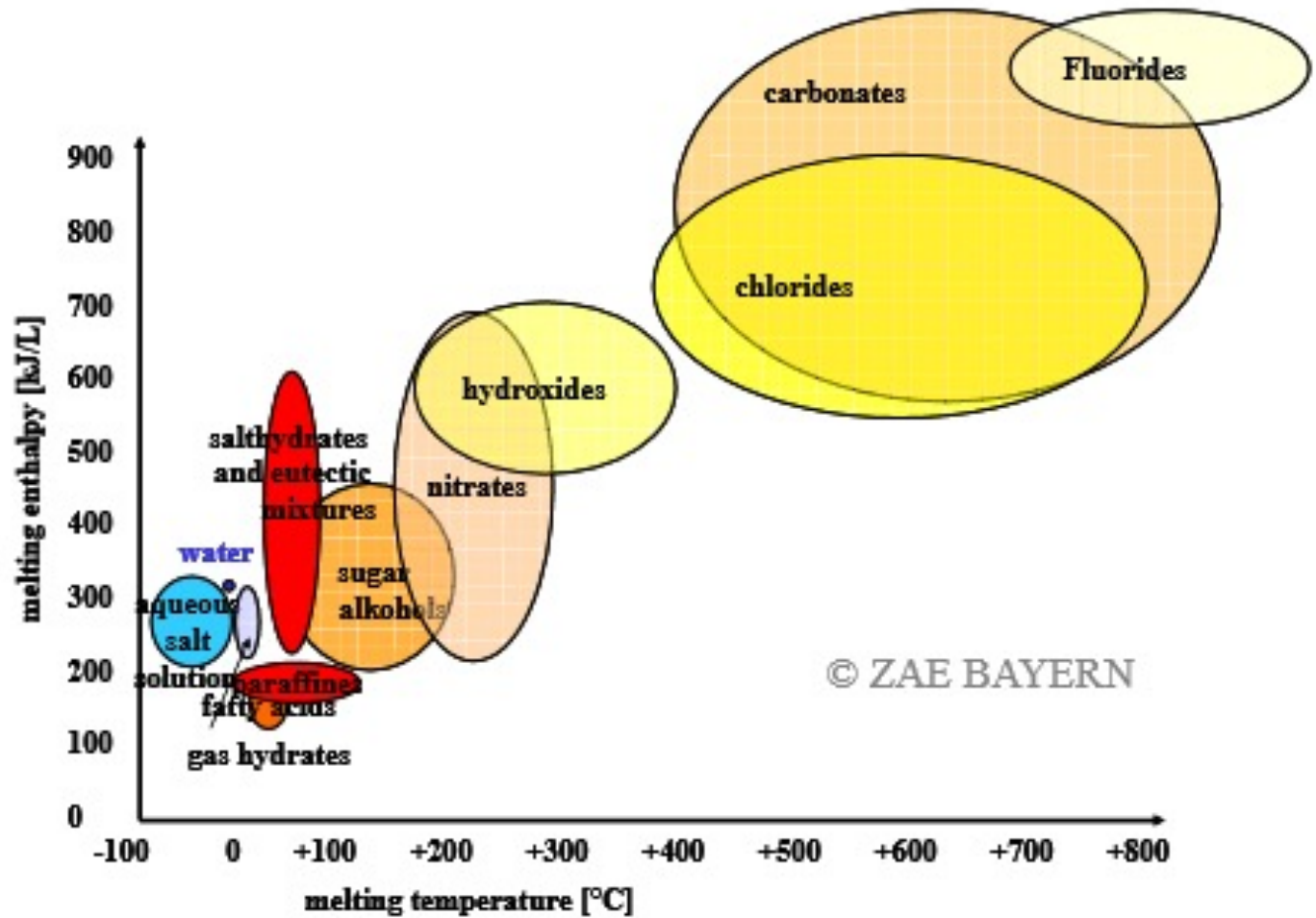
- ✓ Mantener la composición de la mezcla
- ✓ Mejorar la compatibilidad química con el material de container
- ✓ Ciclabilidad y estabilidad
- ✓ Mejor manejo
- ✓ No cambios de volumen externo





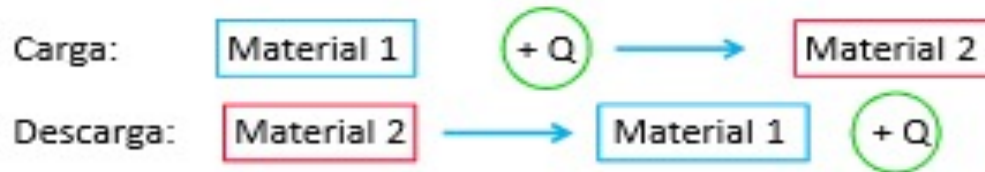
Calor Latente

360 kJ = 0.1 kWh





Calor Químico



- Q depende de una propiedad llamada calor de reacción
- La ecuación que describe el proceso es:

$$Q = m \cdot \Delta H$$

¿Qué características debe tener un buen material para almacenamiento termoquímico?

- Reacciones reversibles
- Reacciones rápidas
- Reacciones controlables
- Alta capacidad de almacenamiento: elevado calor de reacción
- Productos fáciles de separar y almacenar
- Materiales seguros (sin toxicidad, inflamabilidad, etc.)
- Materiales económicos
- La temperatura de reacción en el rango deseado
- Relación densidad energética/temperatura de equilibrio alta



Calor Químico

Reacción	Temperatura (°C)	ΔH (kJ/mol de óxido)	Densidad de Almacenamiento (kJ/kg)
$\text{Cr}_5\text{O}_{12} \longrightarrow 2.5\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2.25\text{O}_2$	110	126.0	279
$2\text{Li}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Li}_2\text{O} + \text{O}_2$	150	68.2	1483
$2\text{Mg}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{MgO} + \text{O}_2$	205	21.8	505
$2\text{PbO}_2 \longrightarrow 2\text{PbO} + \text{O}_2$	405	62.8	262
$2\text{PtO}_2 \longrightarrow 2\text{PtO} + \text{O}_2$	420	62.8	277
$2\text{Sb}_2\text{O}_5 \longrightarrow 2\text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$	515	92.5	286
$4\text{MnO}_2 \longrightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	530	41.8	481
$6\text{UO}_3 \longrightarrow 6\text{U}_3\text{O}_8 + \text{O}_2$	670	35.2	123
$2\text{BaO}_2 \longrightarrow 2\text{BaO} + \text{O}_2$	885	72.5	474
$2\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow 6\text{CoO} + \text{O}_2$	890	202.5	844
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Rh}_2\text{O} + \text{O}_2$	970	249.2	981
$6\text{Mn}_2\text{O}_3 \longrightarrow 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	1000	31.9	202
$4\text{CuO} \longrightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$	1120	64.5	811
$6\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	1400	79.2	496
$2\text{V}_2\text{O}_5 \longrightarrow 2\text{V}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$	1560	180.7	993
$2\text{Mn}_3\text{O}_4 \longrightarrow 6\text{MnO} + \text{O}_2$	1700	194.6	850



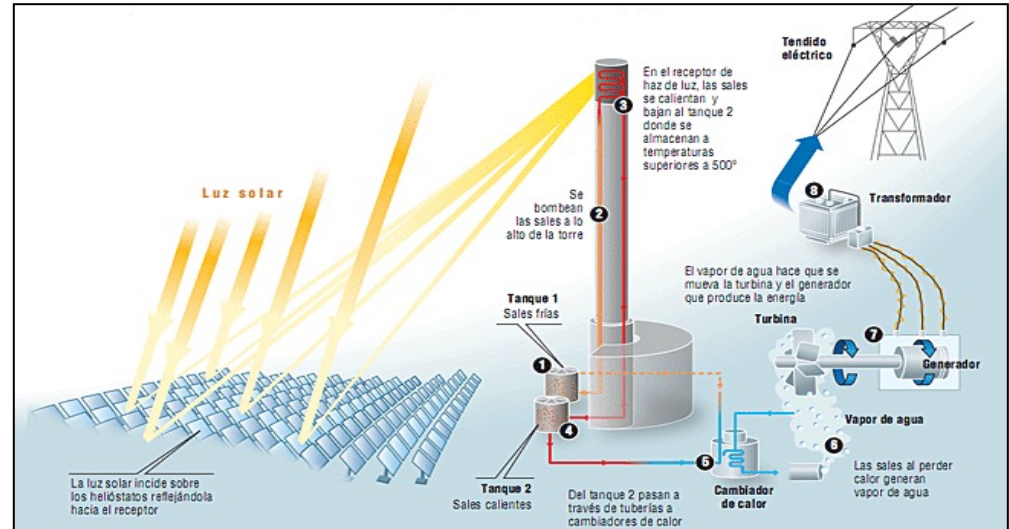
Contenidos

- Conceptos almacenamiento térmico
 - Tipos de almacenamiento térmico
 - Estado actual
 - Aplicaciones
- **Estado actual sistemas almacenamiento**
 - **Sensible**
 - Latente
 - Termoquímico
- Innovaciones sistemas almacenamiento
 - Sensible
 - Latente
 - Nuevos sistemas

Estado actual-Calor sensible

Plantas de concentración solar

- Centrales colectores parabólicos
- Centrales de torre
- Otras configuraciones:
 - Dish Stirling
 - Beam down



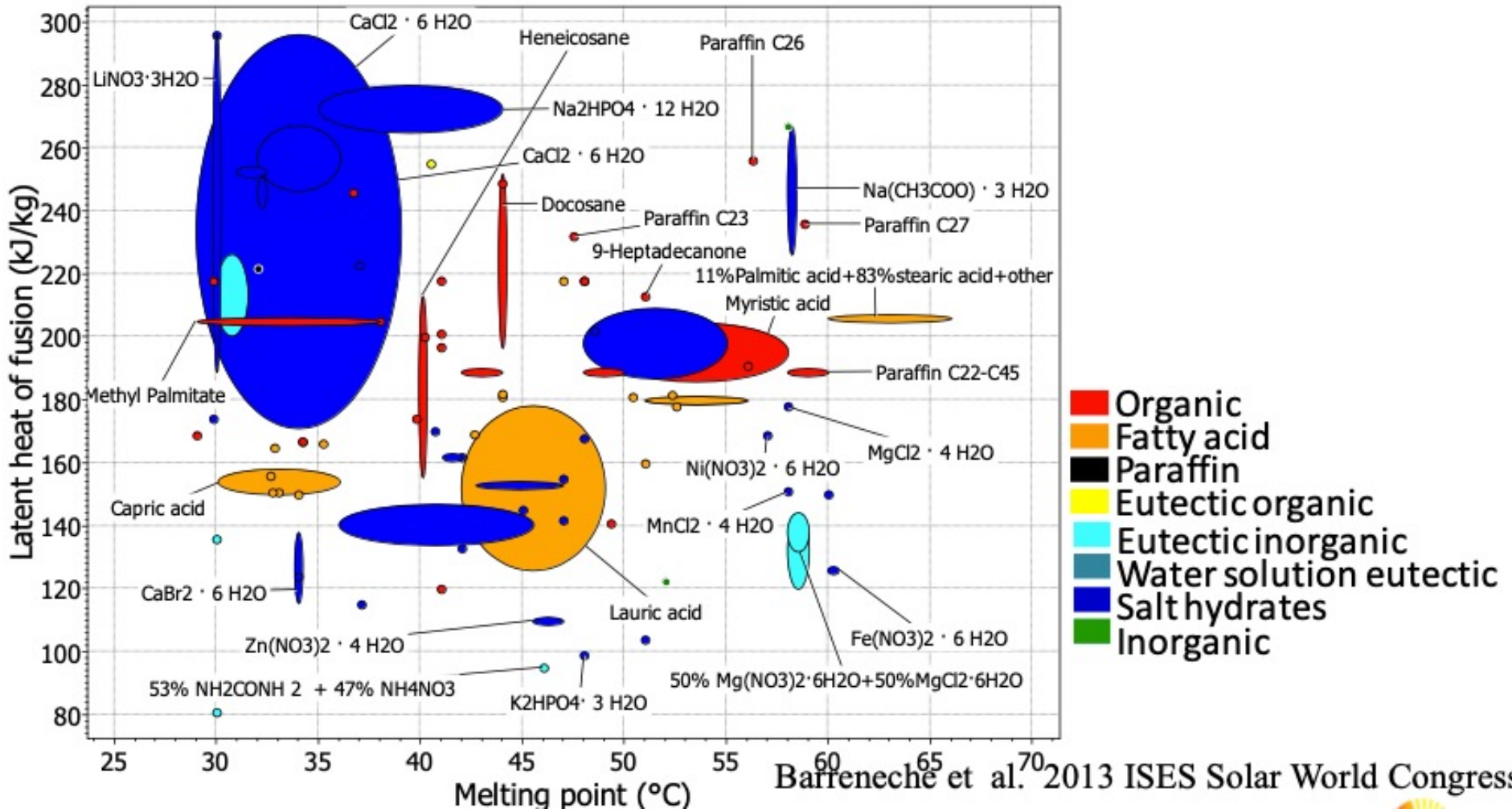
Almacenamiento mediante sales fundidas: Nitratos alcalinos: $60\%NaNO_3+40\%KNO_3$

- Densidad y calor específico adecuados
- Baja reactividad y presión de vapor
- Elevada temperatura de solidificación ($223^{\circ}C$)
- Corrosión de materiales de la planta. $T_{max}: 565^{\circ}C$





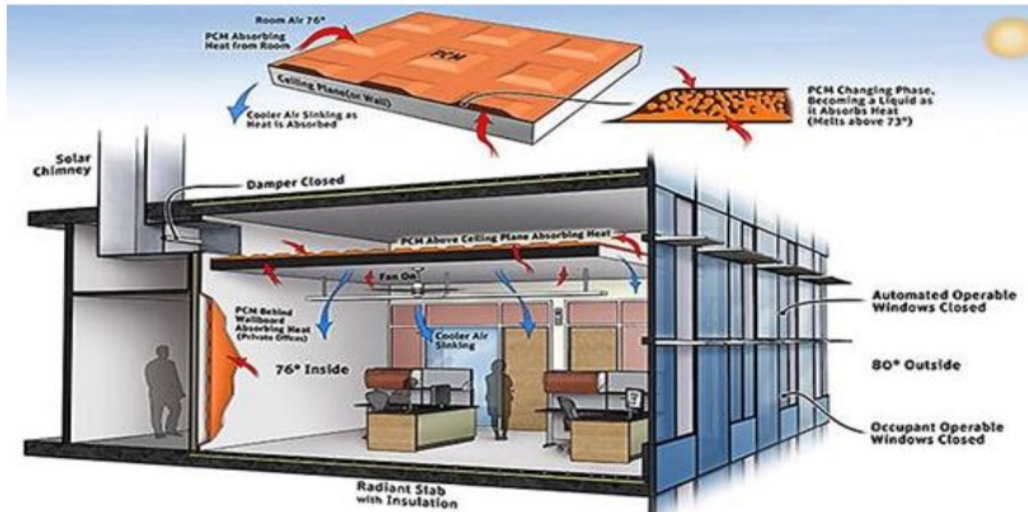
Estado actual-Calor latente





Estado actual-Calor latente

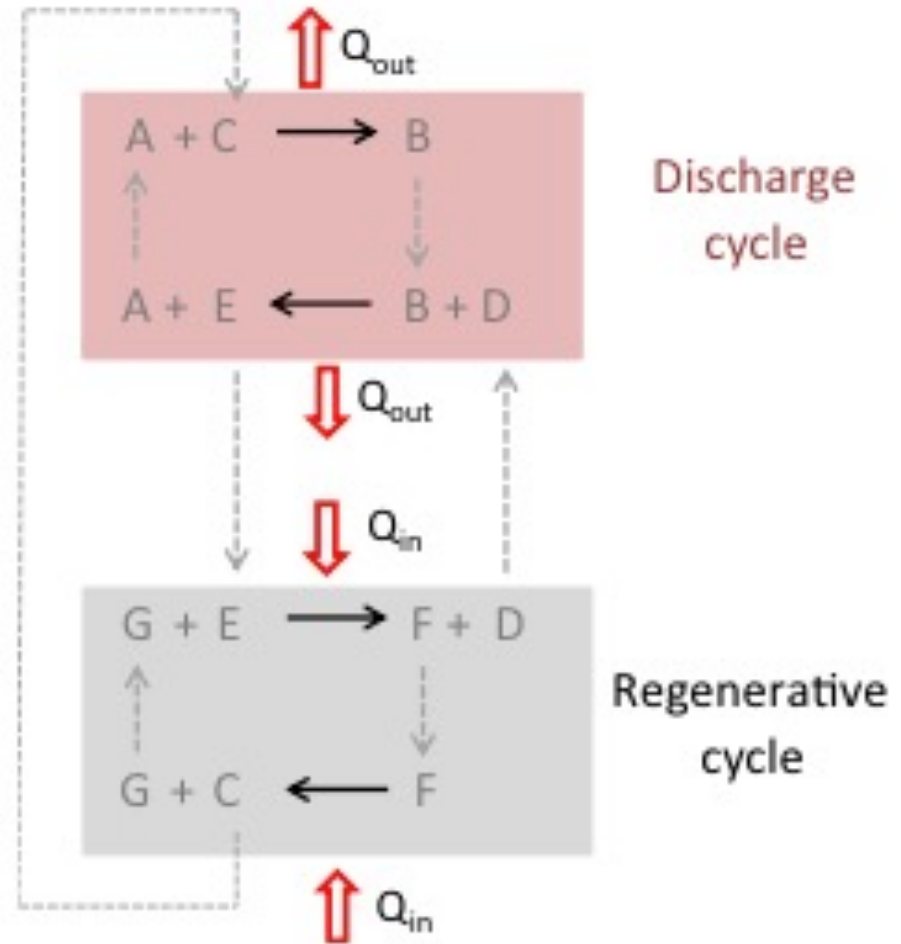
- Aplicaciones de transporte
- Bombas de calor
- Agua caliente sanitaria
- Edificación sustentable





Estado actual-Calor Químico

- Tecnología menos desarrollada al ser la más compleja. En desarrollo potencial.
- **Innovaciones:**
- Aplicaciones termosolares: uso de sílica, alumina, arena...
 - Alta Cp
 - Estables y abundantes
- Reacciones consecutivas
- **Media temperatura:** Propuesta de materiales de **sorción**: $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 - Alta densidad energética de almacenamiento
 - Baja corrosión





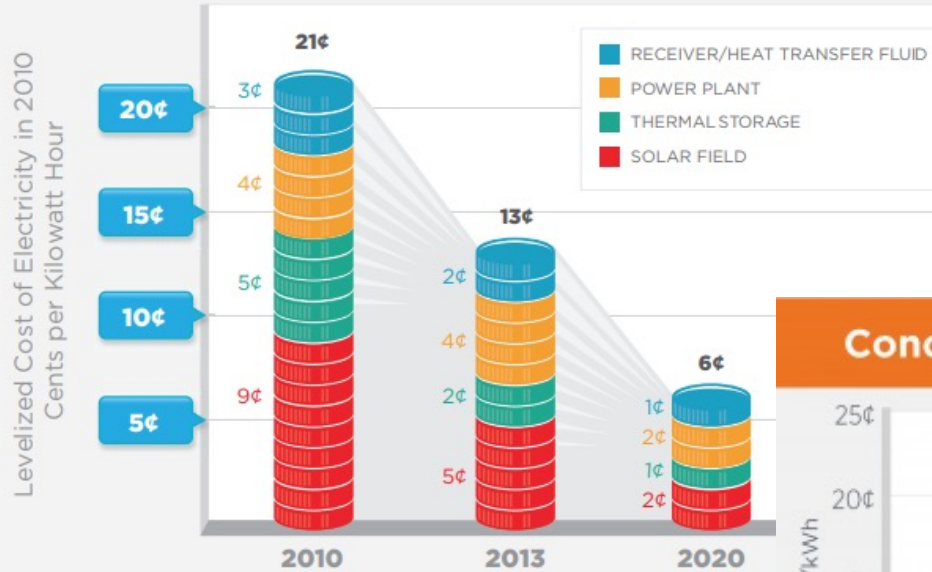
Contenidos

- Conceptos almacenamiento térmico
 - Tipos de almacenamiento térmico
 - Estado actual
 - Aplicaciones
- Estado actual sistemas almacenamiento
 - Sensible
 - Latente
 - Termoquímico
- **Innovaciones sistemas almacenamiento**
 - **Sensible**
 - Latente
 - Nuevos sistemas

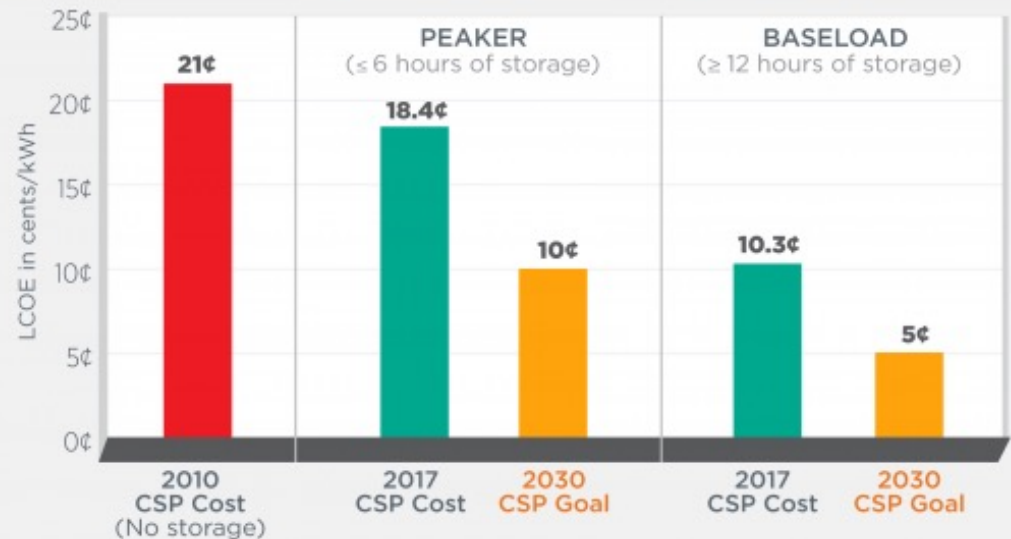


Calor sensible en plantas CSP

The Falling Cost of Concentrating Solar Power



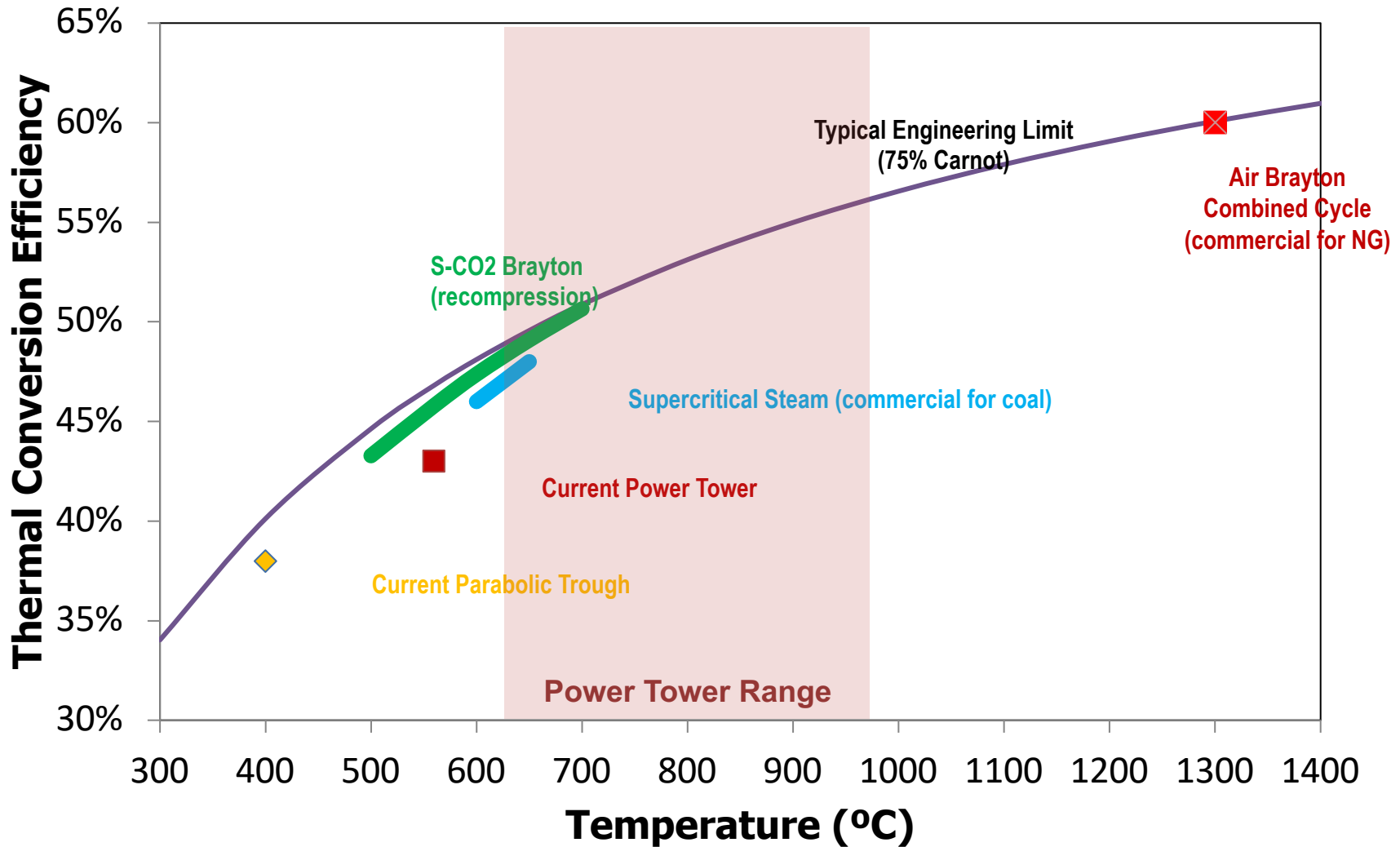
Concentrating Solar Power Progress and Goals



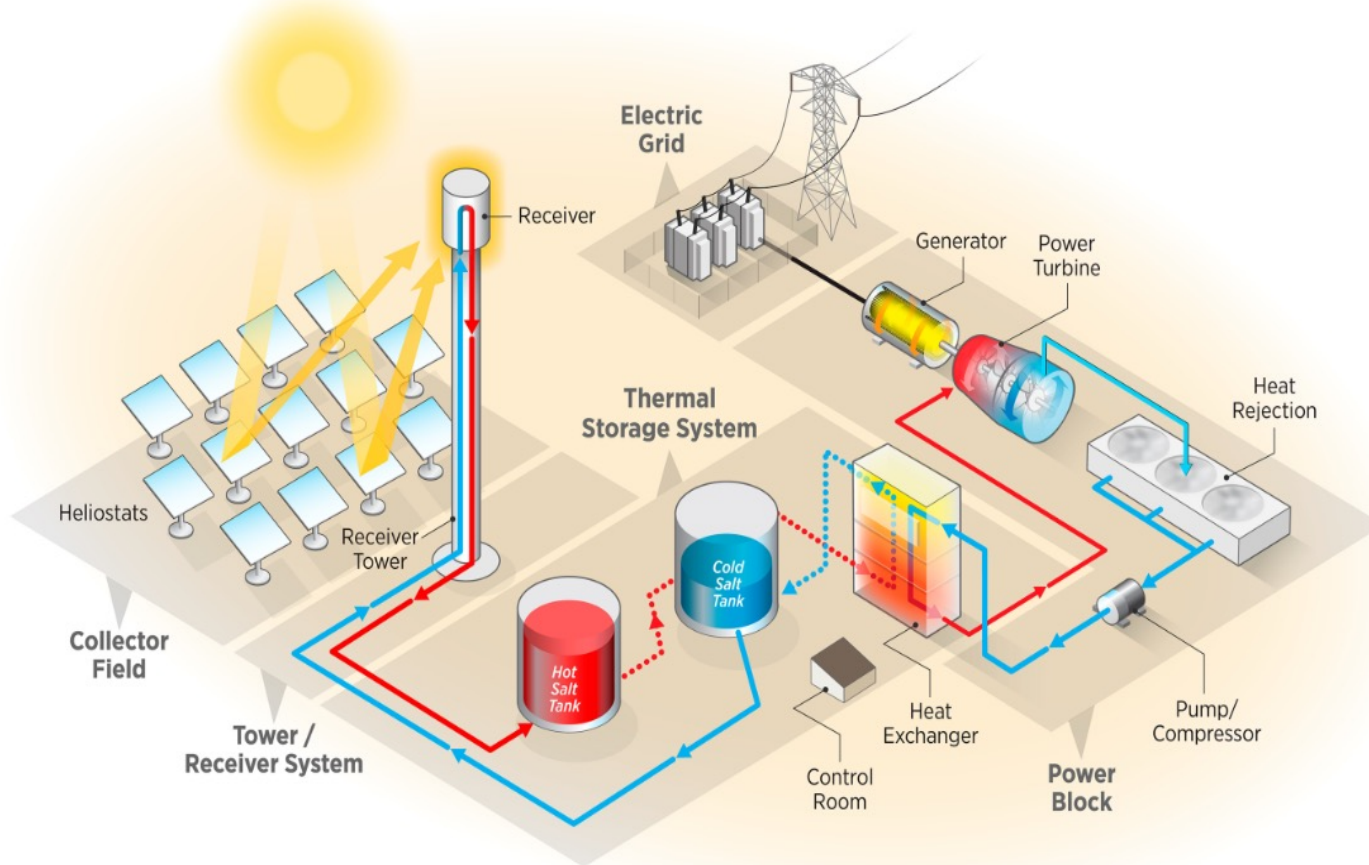
Source: US Department of Energy,
<https://www.energy.gov/eere/solar/concentrating-solar-power>



Eficiencia bloque potencia CSP



Nueva generación plantas CSP



- ✓ Temperatura tanque caliente: 720°C
- ✓ Temperatura tanque frío: 520°C
- ✓ S-CO₂ power cycle: >50%

Source: Mehos M. et al., Concentrating solar power Gen3 demonstration roadmap. Technical Report: NREL/TP-5500-67464, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 2017



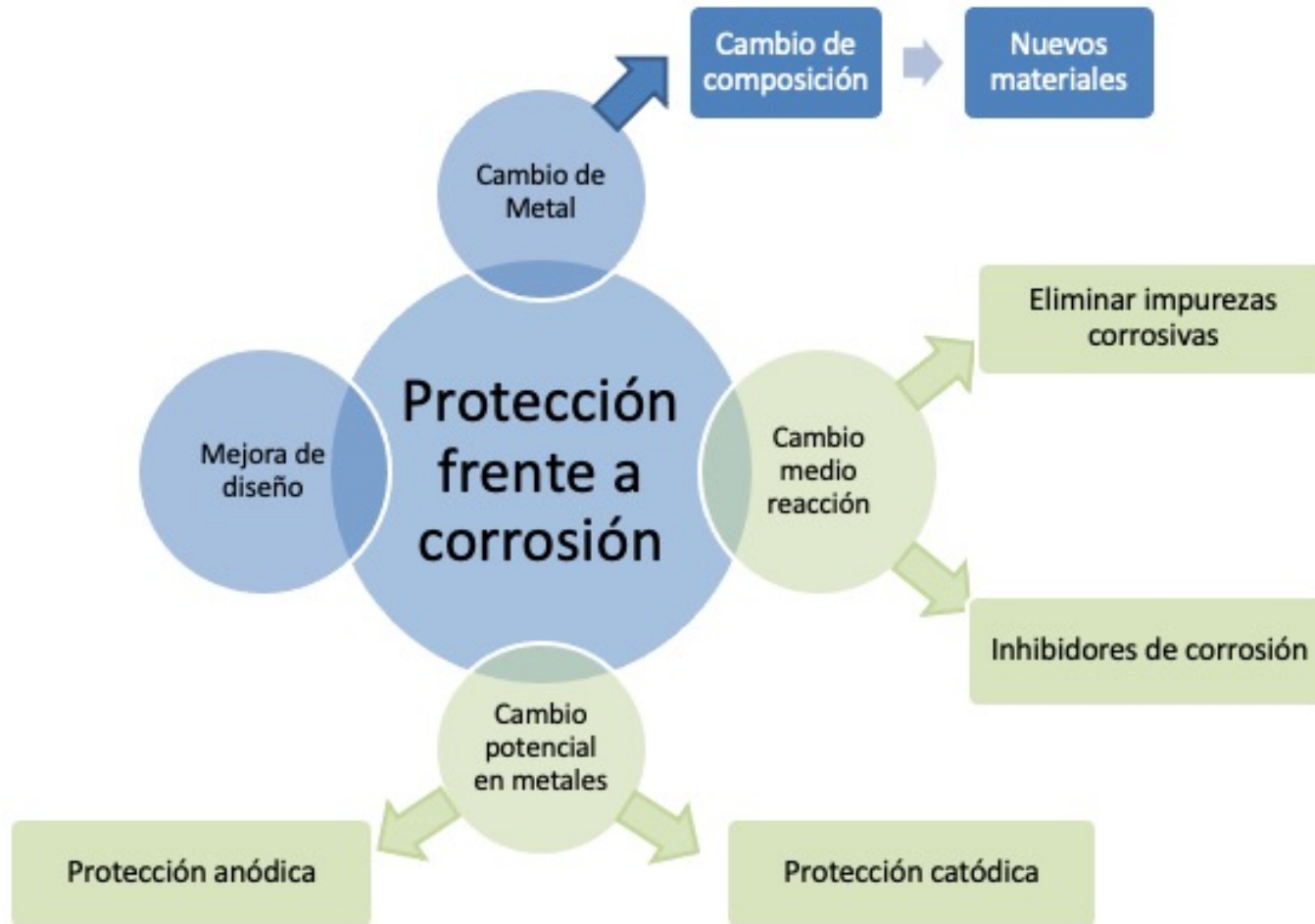
Sales fundidas alta temperatura

Composición sal fundida (wt.%)	Punto de fusión (°C)	Estab. térmica (°C)	Densidad (g/cm ³)	Capacidad calorífica (kJ/kg* K)	Coste de material (USD/kg)
60NaNO ₃ /40KNO ₃	223	565	1.8 (400°C)	1.5 (400°C)	0.8
32 K ₂ CO ₃ /35 Li ₂ CO ₃ /33 Na ₂ CO ₃	397	>650	2.0 (700°C)	1.9 (700°C)	2.5
59 KF/29 LiF/12 NaF	454	>700	2.0 (700°C)	1.9 (700°C)	>2
23.9 KCl/7.5 NaCl/68.6 ZnCl ₂	204	850	2 (600°C)	0.8 (300-600°C)	0.8
20.4 KCl/55.1 MgCl ₂ /24.5 NaCl	380	800	1.7 (600°C)	1.0 (500-800°C)	<0.35

- Presión de vapor en ZnCl₂ aumenta a 530°C
- MgCl₂ presenta varios intermedios de reacción con alto potencial corrosivo
 - MgOHCl

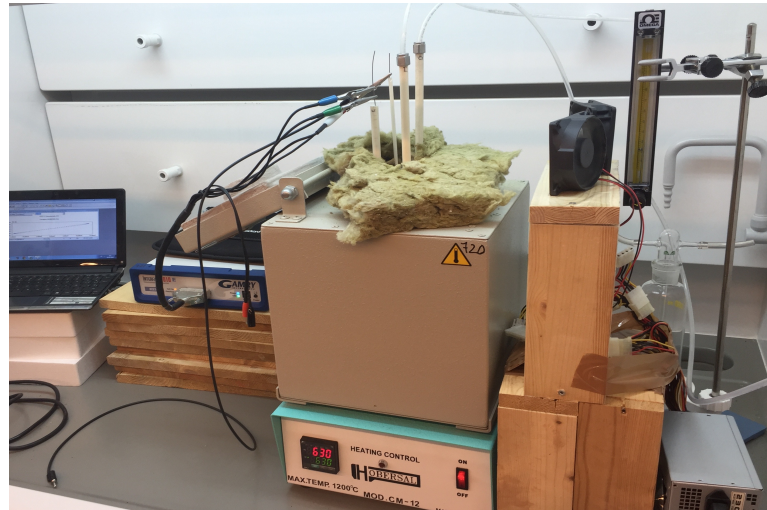
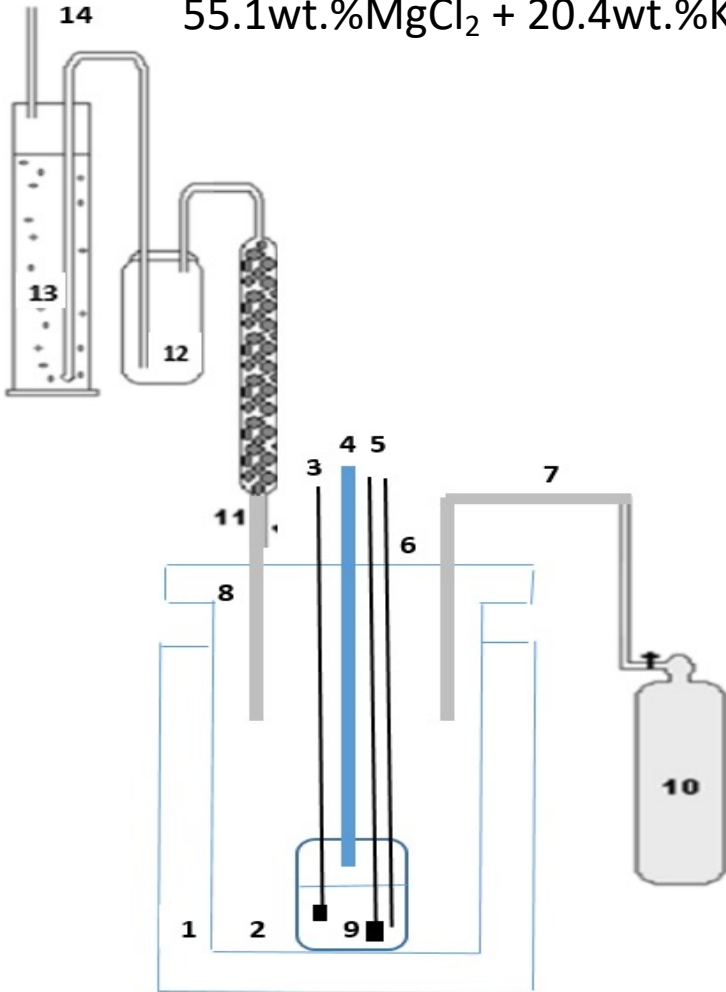


Métodos de protección corrosión



Corrosión cloruros fundidos

14 55.1wt.%MgCl₂ + 20.4wt.%KCl + 24.5wt.%NaCl at 720°C bajo atmosfera N₂



- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| 1 Horno | 8 Gas fuera |
| 2 Reactor sales fundidas | 9 Sal fundida |
| 3 Electrodo auxiliar | 10 N ₂ gas |
| 4 Termopar | 11 MgO trampa |
| 5 Electrodo trabajo | 12 H ₂ O trampa |
| 6 Electrodo referencia | 13 NaOH trampa |
| 7 Gas dentro | 14 Gas purificado |



Mecanismos de corrosión

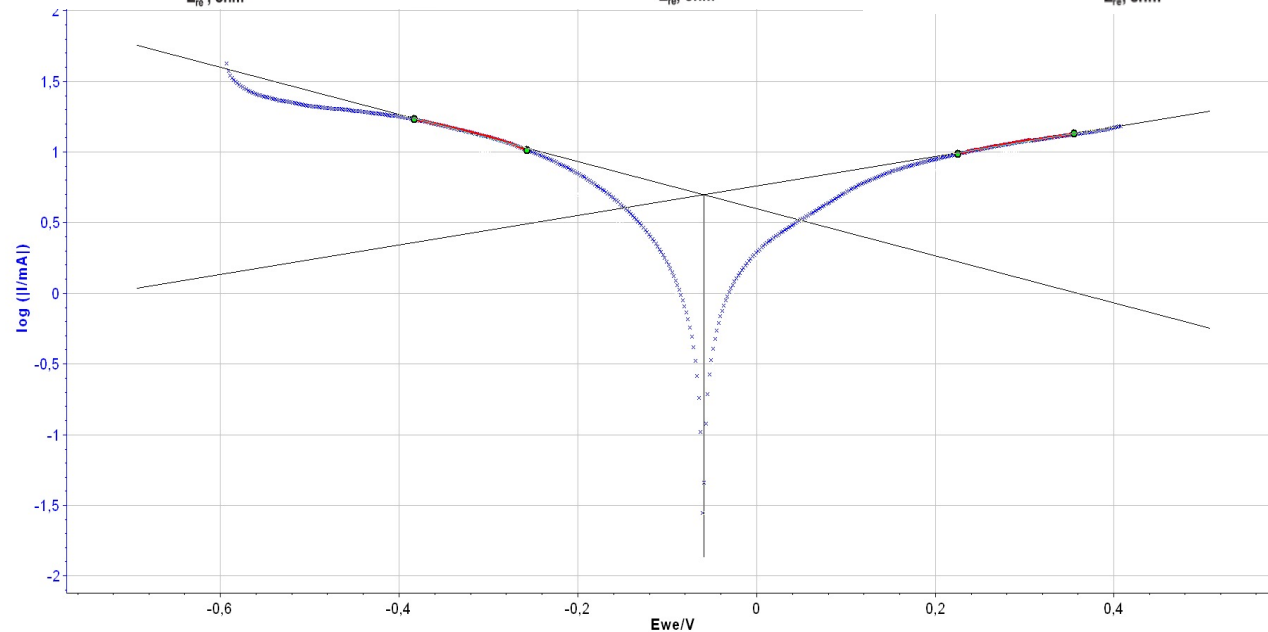
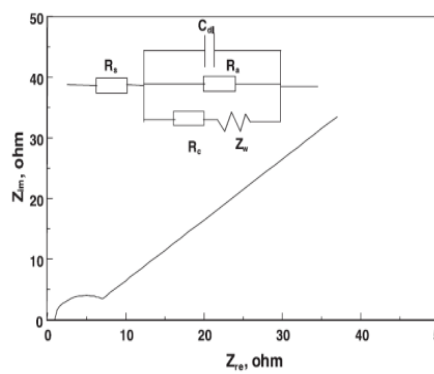
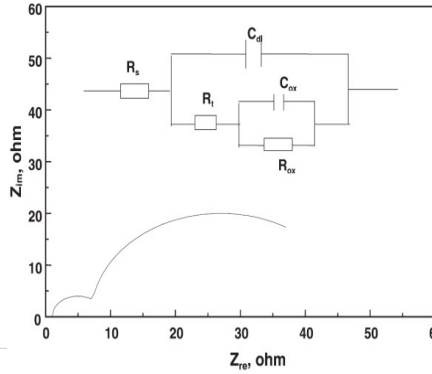
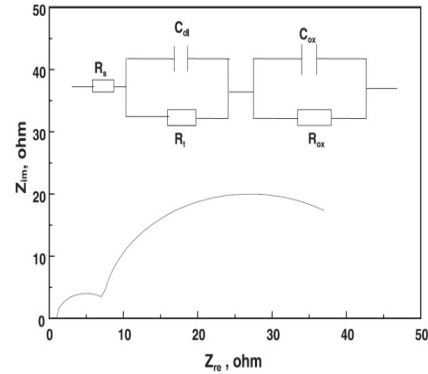
Capa protectora

Localizada

Capa porosa

➤ Nyquist test: 1h-3h-5h

➤ LPR: 8h



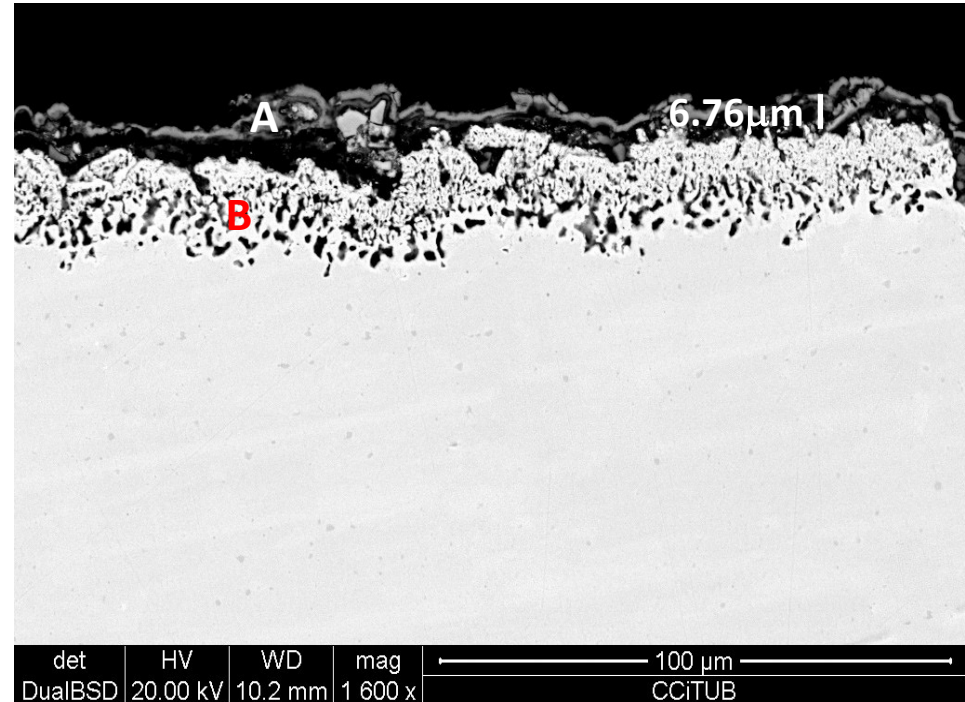
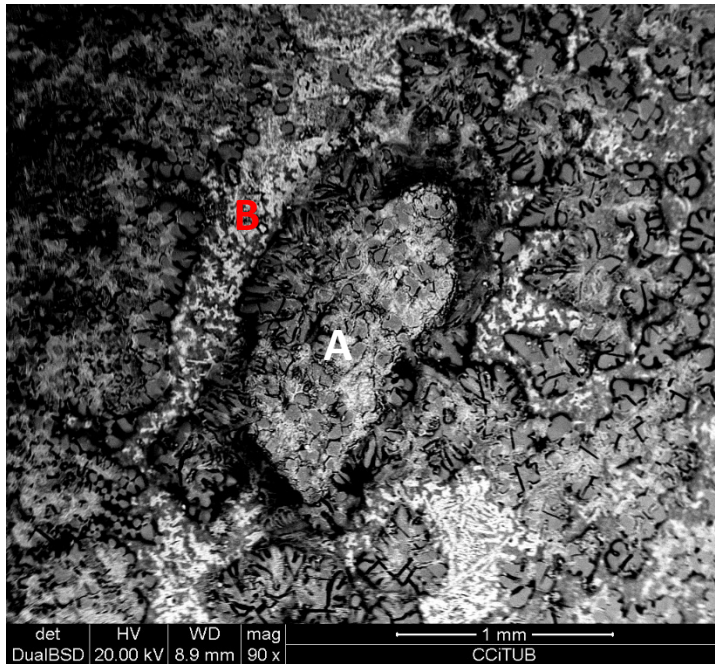
$$CR = \frac{i_{corr} \cdot K}{\rho_{alloy} \cdot \sum \left(\frac{f_i \cdot n_i}{MW_i} \right)}$$



Protección Anódica: HR224

Element (Wt.%)	Fe	Cr	Mg	O	Cl	Al	Ni
A	20.73	12.74	34.72	6.87	17.6	1.74	5.61
B	16.05	19.47	1.87	3.14	4.45	2.24	15.7

Element (Wt.%)	Fe	Cr	Mg	O	Cl	Al
A	25.70	43.37	4.51	17.9	4.14	4.33
B	1.95	86.73	-	10.6	-	0.71

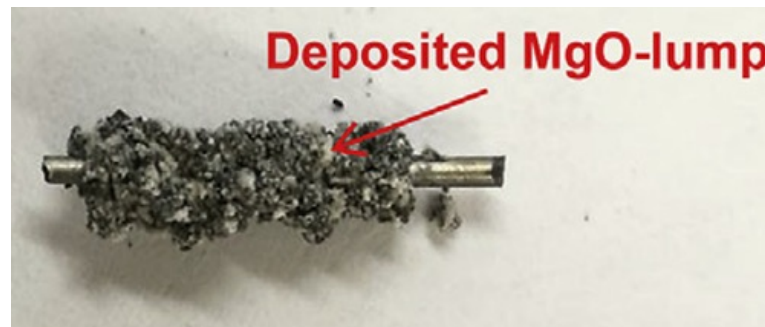


Velocidad de corrosión = 3,10 mm/año



Protección catódica

- **Mg metálico** ha sido propuesto como material de protección catódica
- $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ evita la oxidación $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2,3+}$
Mg es soluble en la sal
- Sin embargo, el MgO formado durante el proceso de corrosión produce **contaminación** en las sales de cloro, reduciéndose las propiedades de almacenamiento térmico



W. Ding, J. Gomez-Vidal, A. Bonk, T. Bauer, Molten chloride salts for next generation CSP plants: Electrolytical salt purification for reducing corrosive impurity level. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 199, pp. 8–15



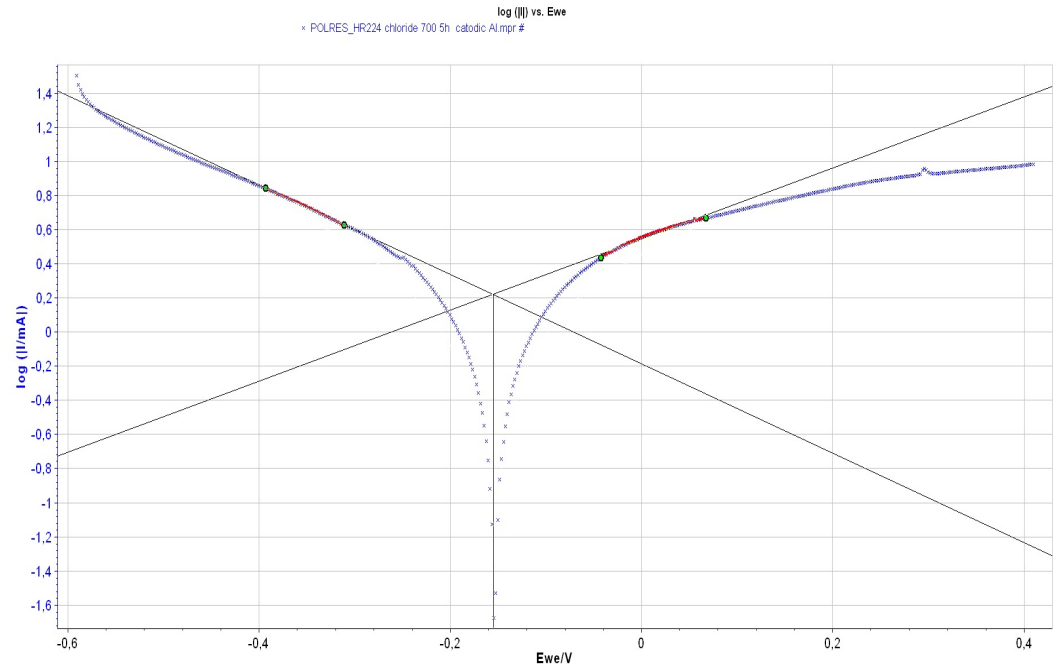
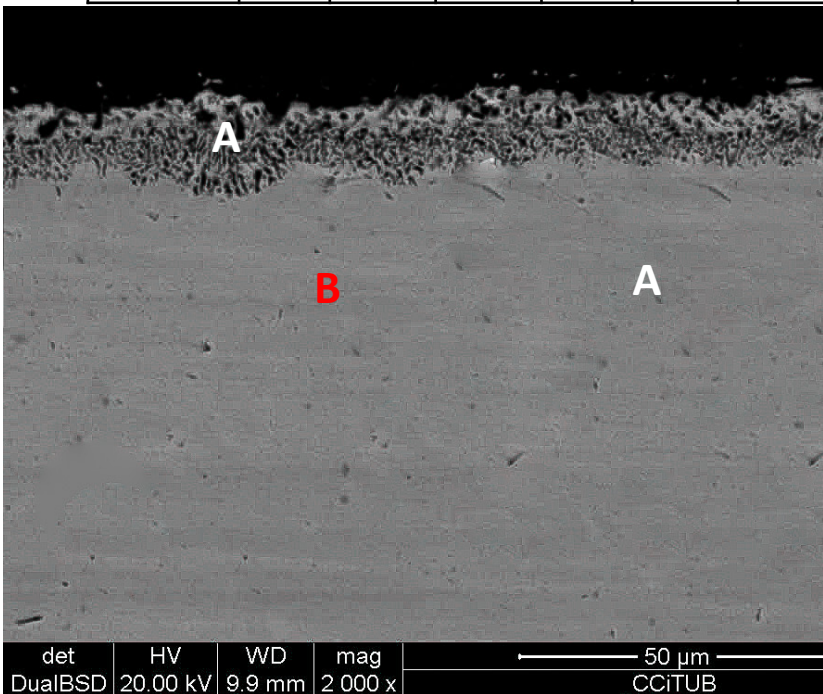
Protección catódica

- Propuesta de **aluminio metálico** como inhibidor de corrosión
- Potencial de reducción ($Al^{3+}/Al^0 = -1.66V$)

A. G. Fernández, L. F. Cabeza. Cathodic protection using aluminum metal in chloride molten salts as thermal energy storage material in concentrating solar power plants. *Applied sciences journal*, 2020, 10, pp: 3724.

Element (Wt.%)	Fe	Cr	Mg	O	Ni	Al
A	22.1	5.8	1.4	2.4	62.9	5.2
B	28.6	21.8	-	-	47.7	1.4

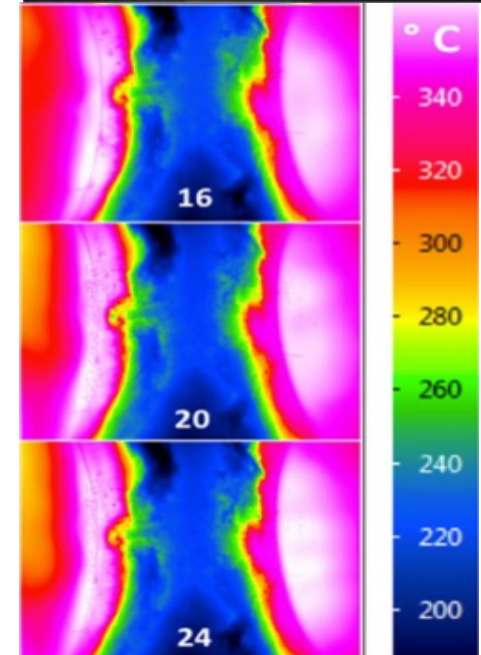
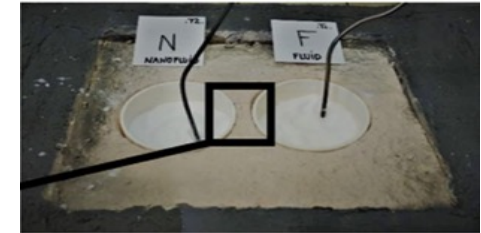
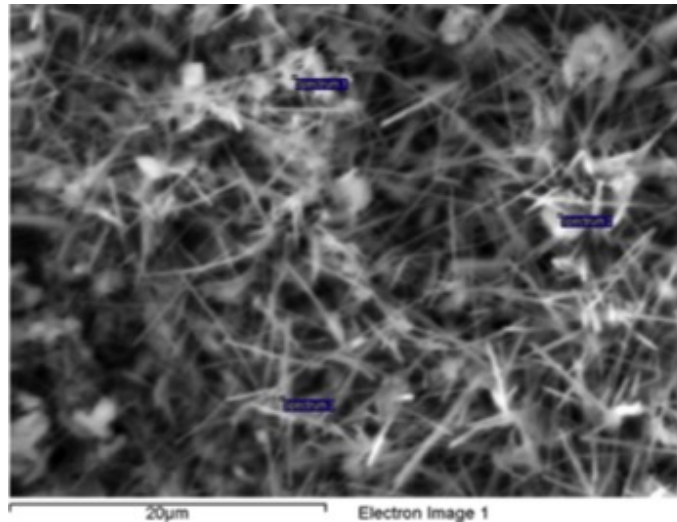
Elements	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA)	β _c (mV)	β _a (mV)	A (cm ²)	CR (mm/año)
50h	-31.16	210.62	239	241.3	5.88	0.27





Otras Innovaciones Calor Sensible

- Mejora de propiedades térmicas de materiales calor sensible
 - Uso de **nanotecnología** para mejorar Cp y conductividad térmica
 - **Mejoras en resistencia a la corrosión** de materiales con nanopartículas de Al_2O_3

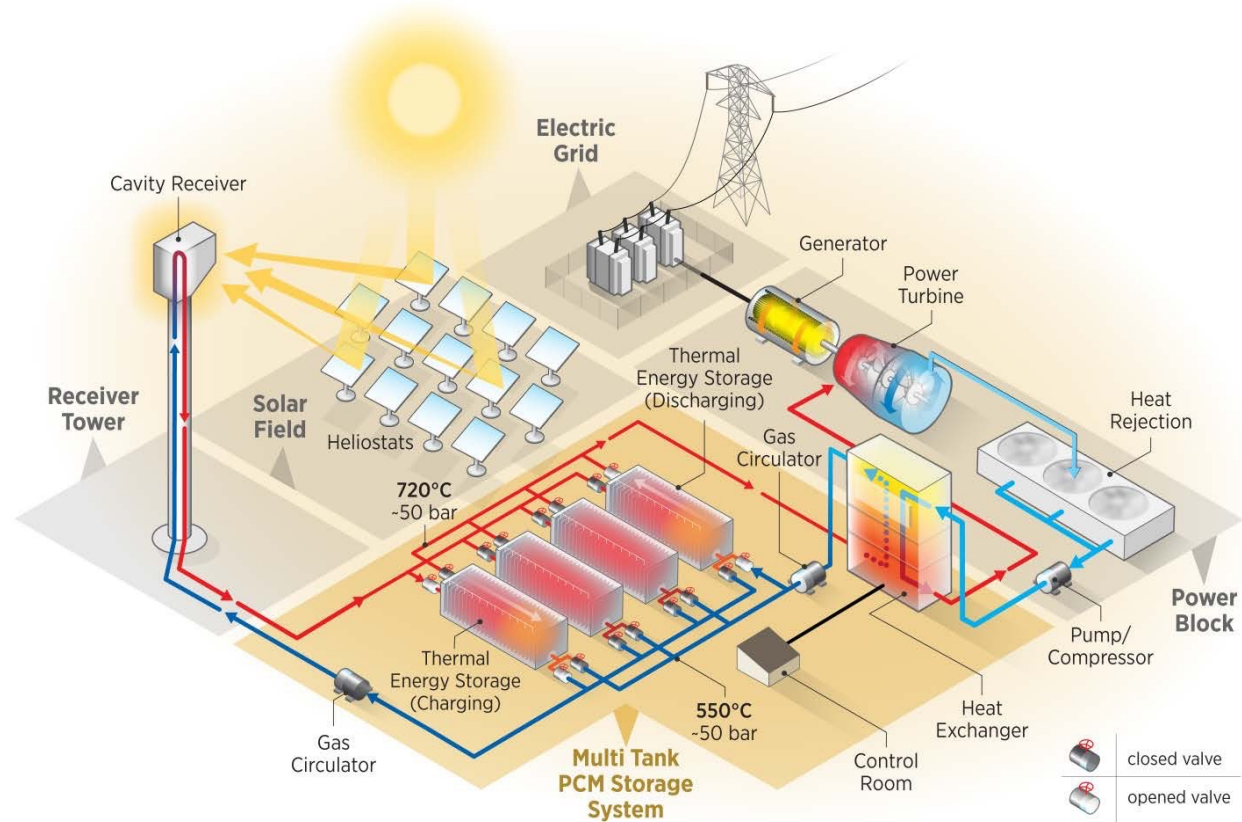


A.G. Fernandez, B. Muñoz-Sanchez, et al., High temperature corrosion behavior on molten nitrate salt based nanofluid for CSP plants. *Renewable Energy*, 2019, 130, Pag: 902-909.

Svobodova-Sedlackova, A., Calderón, A., Barreneche, C. et al. Understanding the abnormal thermal behavior of nanofluids through infrared thermography and thermo-physical characterization. *Sci Rep* **11**, 4879 (2021)

Otras Innovaciones Calor Sensible

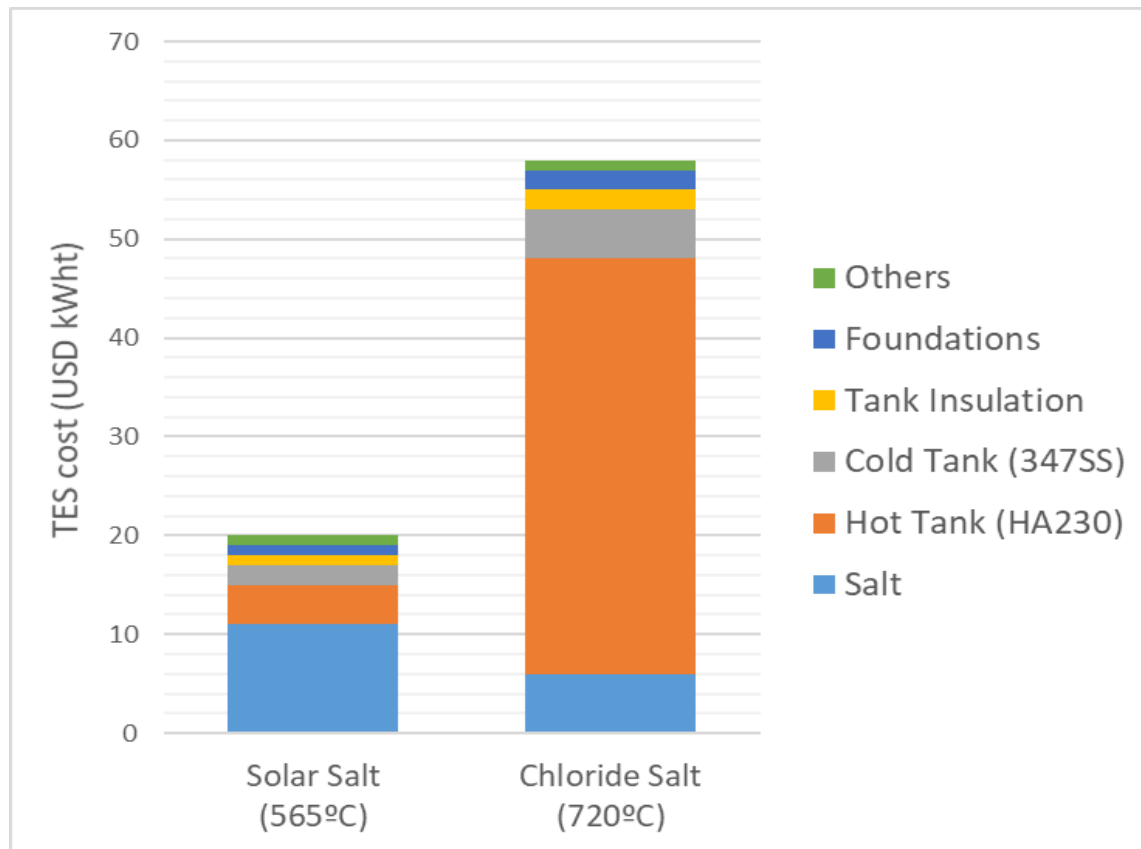
- Uso de fluidos supercríticos: s-CO₂
 - Mejora eficiencia ciclo Brayton >50%
 - T entrada turbina >700°C
 - Volumen específico < vapor agua
 - Reducción tamaño intercambiadores y equipos





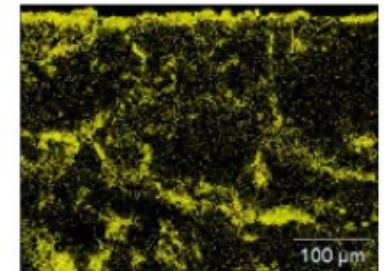
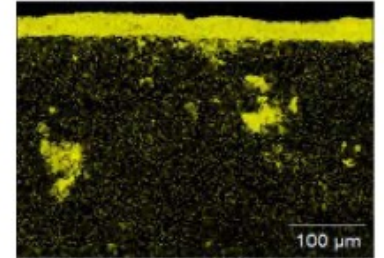
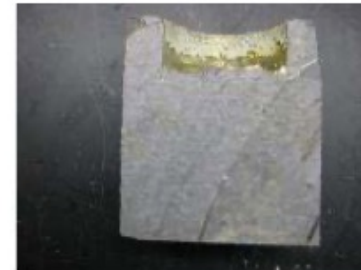
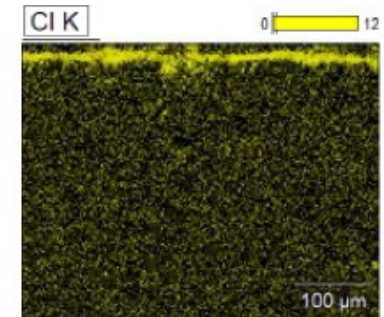
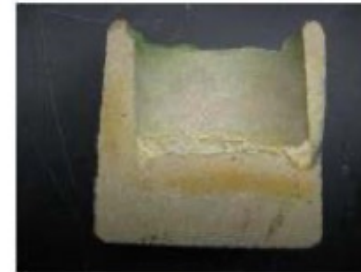
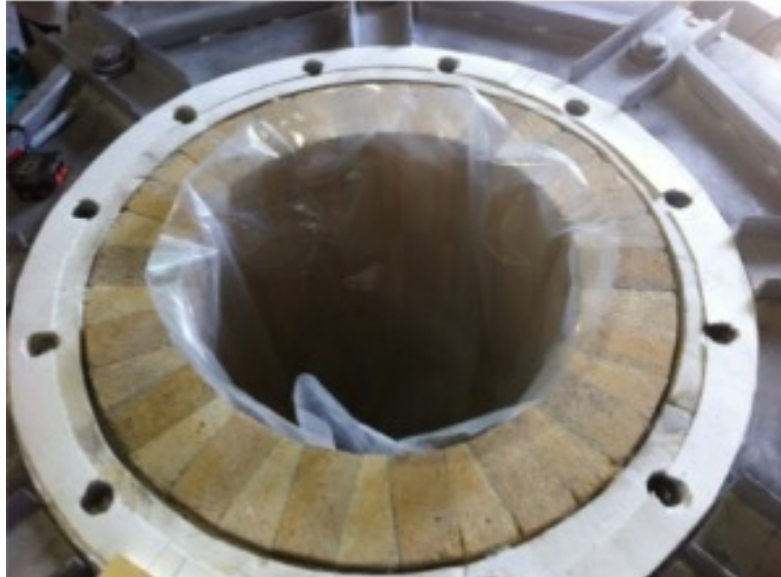
Otras Innovaciones Calor Sensible

- Necesidad de reducir costes en materiales para contener materiales TES



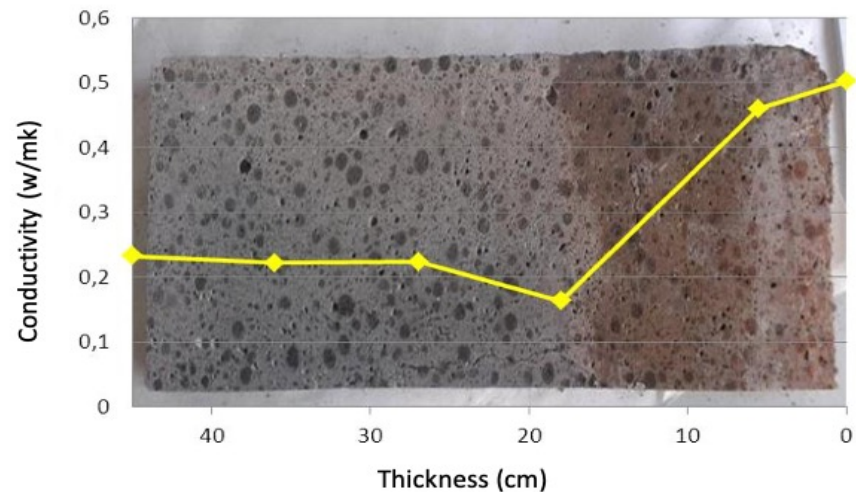
Otras Innovaciones Calor Sensible

- Uso de **capa refractaria interna** permitiría uso de aceros al carbono en la parte externa del tanque de almacenamiento
- **Problemas de penetración de la sal** y resistencia al ciclado térmico



Otras Innovaciones Calor Sensible

- Propuesta de tanque de hormigón refractario en sistemas de almacenamiento CSP



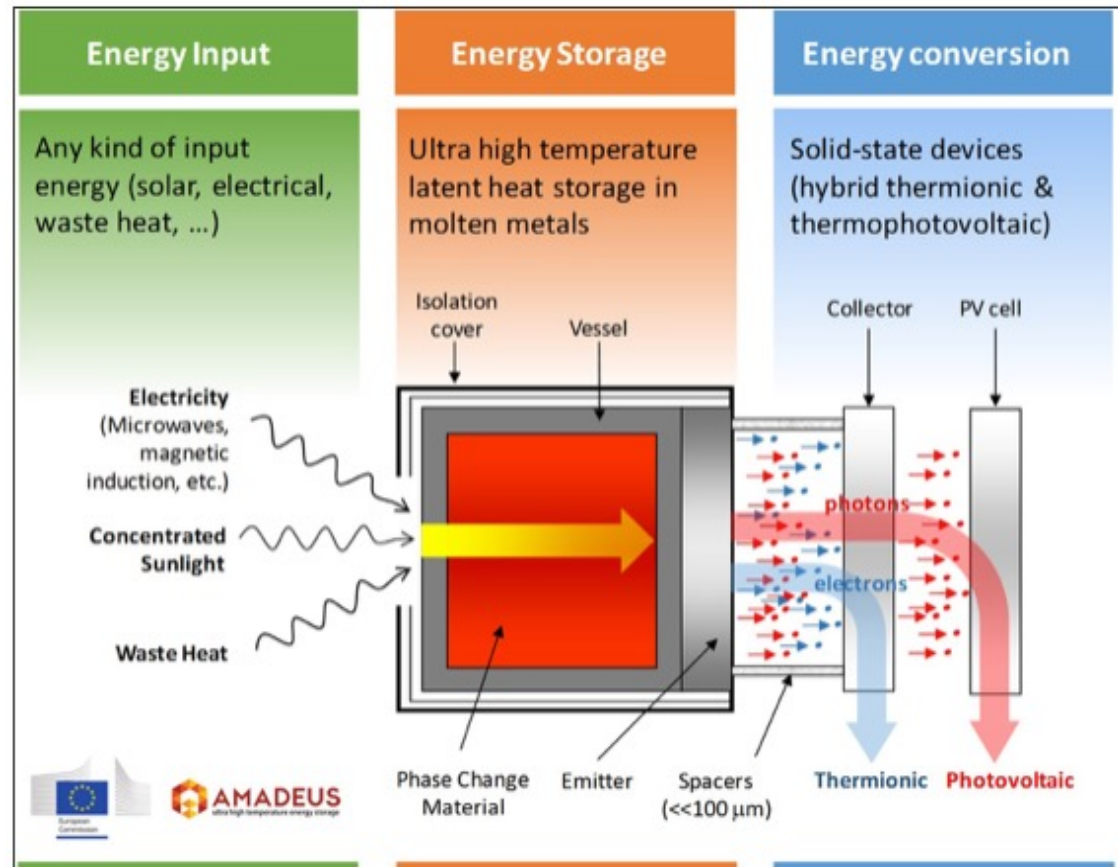


Contenidos

- Conceptos almacenamiento térmico
 - Tipos de almacenamiento térmico
 - Estado actual
 - Aplicaciones
- Innovaciones sistemas almacenamiento
 - Sensible
 - **Latente**
 - Nuevos sistemas

Innovación sistemas Calor Latente

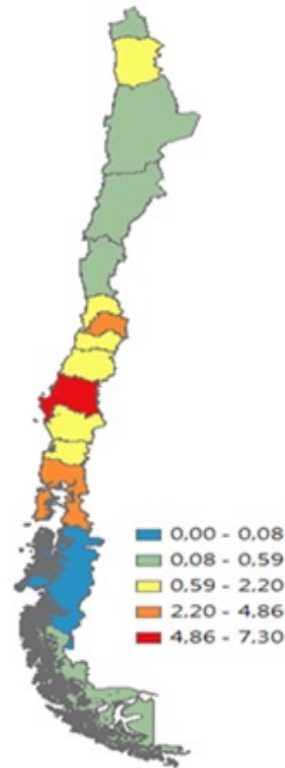
- Propuesta del **Silicio** como material PCM a alta temperatura > 1000°C
- Evaluación de **efectos termiónico y fotovoltaico** para lograr la conversión directa del calor en electricidad
- A diferencia de las máquinas térmicas convencionales, este sistema no requiere contacto físico con la fuente térmica, ya que se basa en la emisión directa de electrones (efecto termiónico) y de fotones (efecto termofotovoltaico)





Innovación sistemas Calor Latente

- Diseño de **sistemas de recuperación de calor** con materiales PCM en función de temperatura de procesos
- Potencial de recuperación de calor de >60PJ en industria manufacturera
- Sectores mas intensivos detectados: a) Sector- alimentos y bebidas, b) Sector- productos de papel, c) Sector- productos químicos



A)



B)



C)



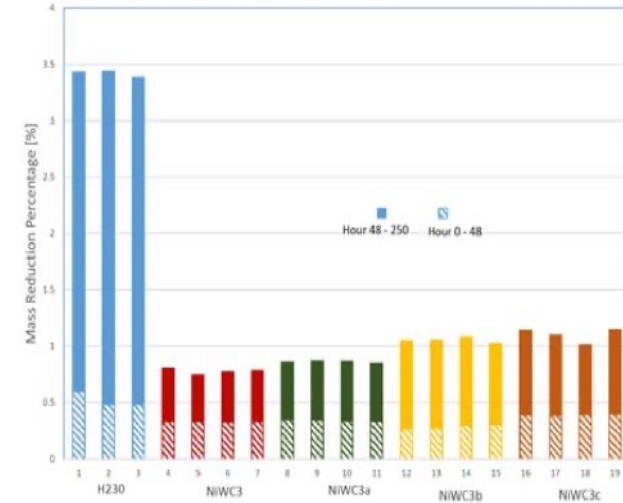
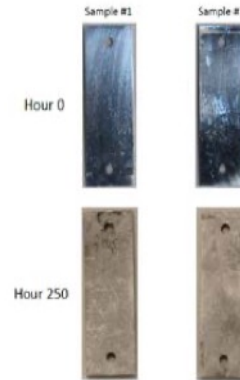
Contenidos

- Conceptos almacenamiento térmico
 - Tipos de almacenamiento térmico
 - Estado actual
 - Aplicaciones
- Innovaciones sistemas almacenamiento
 - Sensible
 - Latente
 - **Nuevos sistemas**



Nuevos sistemas de control y resistencia

- Diseño de **sensores de corrosión avanzados** mediante técnicas electroquímicas
 - Cinética
 - Simulación
- Desarrollo de **cermets** (NiWC3b), Powdermet
 - (<https://powdermetinc.com/products/>)
 - Alta resistencia en cloruros fundidos
 - **Recubrimientos ecológicos** y renovables
 - **Valorización de productos** de deshecho





Nuevos sistemas de control y resistencia

- Diseño de **sensores de corrosión avanzados** mediante técnicas electroquímicas
 - Cinética
 - Simulación
- Desarrollo de **cermets** (NiWC3b), Powdermet
 - (<https://powdermetinc.com/products/>)
 - Alta resistencia en cloruros fundidos
- **Recubrimientos ecológicos** y renovables
- Valorización de productos de deshecho





¡Gracias por su atención!

angelgabriel.fernandez@ehu.eus