



Ricerca di Sistema elettrico

Rapporto tecnico sul calcolo del carico di fuoco,
sulla metodologia di prova adottata e
presentazione dei risultati delle prove di
incendio ed estinzione effettuate su Litio
metallico e su celle Litio-ione

C. Di Bari, E. Rossi e F. Conigli, R. Calvigioni, C. Manni,
I. Morriello, F. Messale

RAPPORTO TECNICO SUL CALCOLO DEL CARICO DI FUOCO, SULLA METODOLOGIA DI PROVA ADOTTATA E
PRESENTAZIONE DEI RISULTATI DELLE PROVE DI INCENDIO ED ESTINZIONE EFFETTUATE SU LITIO METALLICO E
SU CELLE LITIO-IONE

C. Di Bari, E. Rossi , F. Conigli, R. Calvigioni, C. Manni, I. Morriello, F. Messale (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Materiali e tecnologie per l'accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Definizione di procedure di prova per analisi di sicurezza di sistemi di accumulo elettrochimico

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Si ringrazia il dott. Mario Conte per aver creduto nella necessità di proseguire le attività del Laboratorio ENEA DTE PCU STMA sulla sicurezza dei sistemi di accumulo elettrochimico. Si ringrazia l'ing. Nicola Ranieri per aver autorizzato la Squadra di pronto Intervento del CR Casaccia, a partecipare fattivamente a questa attività.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PROGETTAZIONE DELLE PROVE IN CAMPO E GESTIONE DEI RIFIUTI.....	5
2.1 DESCRIZIONE DEL CAMPO PROVE INCENDIO (IMPIANTO FARO).....	6
2.2 PROGETTAZIONE DELLE ATTIVITÀ SPERIMENTALI.....	7
2.3 TIPOLOGIA E QUANTITÀ DEI MATERIALI PRESENTI SUL SET DI PROVA, PRIMA E DOPO IL TEST: LITIO, SODIO METALLICO E BATTERIE LITIO-IONE.....	8
2.3.1 <i>Scenari incidentali, cause di guasto e materiali prodotti in condizioni incidentali</i>	10
2.3.2 <i>Agenti estinguenti</i>	13
2.4 TIPOLOGIA E QUANTITÀ DEI MATERIALI PRESENTI SUL SET DI PROVA, PRIMA E DOPO IL TEST: BATTERIE AL SODIO.....	13
2.4.1 <i>Tecnologie Sodio-Zolfo</i>	13
2.4.2 <i>Tecnologie Sodio- Alogenuri metallici</i>	14
2.4.3 <i>Composizione chimica in condizioni di normale funzionamento dei sistemi elettrochimici a base sodio</i> ...	15
2.4.4 <i>Scenari incidentali, cause di guasto e materiali prodotti in condizioni incidentali</i>	18
2.4.5 <i>Agenti estinguenti</i>	20
2.5 TIPOLOGIA E CLASSIFICAZIONE DEI RIFIUTI.....	21
3 ENERGIA ASSOCIATA ALLA ESPLOSIONE E ALL'INCENDIO DI CELLE LITIO-IONE.....	24
3.1 STIMA DELLA POTENZA TERMICA.....	26
3.1.1 <i>Carico di incendio</i>	26
3.1.2 <i>Velocità di rilascio della potenza termica: HRR (Heat Release Rate)</i>	27
3.1.3 <i>Stima dell'energia massima rilasciata per una cella Litio-ione</i>	29
3.2 STIMA DELLA TEMPERATURA ADIABATICA DI FIAMMA [16].....	30
3.2.1 <i>Calcolo della temperatura adiabatica di fiamma per una cella Lito-ione</i>	32
3.3 CARATTERIZZAZIONE DELL'ESPLOSIONE: STIMA DELLA P_{MAX}	33
3.3.1 <i>Calcolo di P_{max} per una cella Litio-ione</i>	35
4 UN CASO STUDIO: PROVA DI OVERVOLTAGE SU MODULO BATTERIA.....	36
4.1 PROGETTAZIONE PRELIMINARE.....	36
4.2 DESCRIZIONE E CONDUZIONE DELL'ESPERIMENTO.....	37
4.1 GESTIONE DELLA SICUREZZA.....	37
4.1.1 <i>Misure di prevenzione</i>	37
4.1.2 <i>Misure di protezione</i>	37
4.2 RIPRISTINO AREA DI PROVA E GESTIONE DEI RIFIUTI.....	38
4.3 RISULTATI DELLA PROVA E DISCUSSIONE DEI RISULTATI.....	41
5 CONCLUSIONI.....	46
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	47

Sommario

Ai fini della progettazione delle prove in campo, è stata effettuata la stima del bilancio di energia di una batteria e del suo calore di combustione ai fini del calcolo del carico di fuoco (parametro fondamentale nelle valutazioni di Fire-Engineering), ed è stata fatta una stima dell'intensità dell'onda di pressione generata dall'esplosione di una cella Litio-ione per *runaway*, utilizzando una formula semplificata ricavata da Yen¹ e altri per una esplosione regolata dalla Legge di Chapman-Jouguet.

Si presenta la progettazione delle prove in campo, con particolare riferimento alla procedura di sicurezza e al computo dei materiali coinvolti nelle prove ai fini della classificazione dei rifiuti prodotti.

La procedura è applicata ad un caso studio costituito da prova di *Overvoltage* effettuata su un modulo batteria commerciale del peso di 18 kg al quale è stato rimosso il BMS. La prova di *overvoltage* ha portato alla esplosione e all'incendio del sistema di accumulo con proiezione di scintille e di materiali nell'intorno del punto di prova, propagazione di fiamme alla zona verde (l'esplosione ha preceduto l'incendio in quanto sono stati ritrovati frammenti di materiale non combusto associabile ai contenitori cilindrici delle celle, sia in area prova che a distanza di circa 3 metri) e alla parete in cemento armato. Il risultato è compatibile con lo scenario di guasto del BMS.

¹ semplificata (Yen, Wang and Tabaddor, 2012)

1 Introduzione

Ai fini della progettazione delle prove in campo, è stata effettuata la stima del bilancio di energia di una batteria e del suo calore di combustione ai fini del calcolo del carico di fuoco (parametro fondamentale nelle valutazioni di Fire-Engineering), ed è stata fatta una stima dell'intensità dell'onda di pressione generata dall'esplosione di una cella Litio-ione per *runaway*, utilizzando una formula semplificata ricavata da Yen e altri [1] per una esplosione regolata dalla Legge di Chapman-Jouguet.

Insieme alla squadra di pronto intervento del CR Casaccia (ISER CAS SPI), sono stati effettuati i previsti lavori di completamento e la messa a norma delle utenze, insieme alla elaborazione degli studi per le autorizzazioni all'esercizio e la gestione dei rifiuti ed è stata messa a punto la prima procedura di prova di abuso su un sistema di accumulo Litio-ione di interesse commerciale., procedura che viene qui presentata.

Una prova di Overvoltage è stata effettuata su un modulo batteria commerciale privato del BMS e finalizzata ad accertare quanto può accadere nel caso di fault del sistema di gestione e controllo della batteria (protezione attiva). Il modulo era costituito da 14 celle cilindriche del tipo NCA a composizione chimica parzialmente nota (materiali attivi): ogni cella circa 180 g di solventi organici ossigenati infiammabili, per un totale di . circa 2,5 kg; la temperatura di ebollizione minima è di 90 °C per il Carbonato di Dimetile, per il quale la tensione di vapore è pari a 96 hPa a 37,8 °C; e 24 hPa a 21,1 °C; il Punto di Infiammabilità è di 16°C (Vaso chiuso) e, per il Vinilene Carbonato e di 83,3 °C. Dopo la scarica completa del modulo e il raggiungimento della Tensione Nominale, il sistema collegato al ciclatore ha subito un ciclo di carica e uno di scarica ai fini della misura della Capacità iniziale ($C_t=0$). Doveva fare seguito la carica della batteria fino a circa 30 V (SOC 120%), il mantenimento del sistema a SOC 120% per alcune ore e la misura della Capacità finale ($C_t=fin$) del sistema. Da un'analisi dei risultati si osserva un punto di minimo del valore della corrente di batteria che potrebbe essere associata (e questo verrà dimostrato nelle prove future) all'inizio dei fenomeni irreversibili che hanno portato al *runaway* della batteria.

La prova di *overvoltage* ha portato alla esplosione e all'incendio del sistema di accumulo con proiezione di scintille e di materiali nell'intorno del punto di prova, propagazione di fiamme alla zona verde (l'esplosione ha preceduto l'incendio in quanto sono stati ritrovati frammenti di materiale non combusto associabile ai contenitori cilindrici delle celle, sia in area prova che a distanza di circa 3 metri) e alla parete in cemento armato; non ci sono stati danni a persone; sono stati ritrovati frammenti di materiale non combusto associabile ai contenitori cilindrici delle celle, sia in area prova che alla distanza di circa 3 metri. L'incendio è stato estinto con l'uso di un piccolo estintore a CO₂ e quindi risolto con un estintore a polvere. La procedura adottata per la conduzione in sicurezza della prova di abuso può essere suddivisa in 4 parti: preliminare progettazione preliminare dell'esperimento; descrizione e conduzione dell'esperimento; gestione della sicurezza; ripristino area di prova e gestione dei rifiuti

2 Progettazione delle prove in campo e gestione dei rifiuti

In questo capitolo si descrivono sommariamente: il Campo Prove con i dispositivi messi a punto per le prove di innesco dell'incendio batterie (litio-ione e Sodio ad alta temperatura) ed estinzione del fuoco, l'elenco delle principali prove, la caratterizzazione chimica dei dispositivi da testare e dei rifiuti provenienti dalle prove e la classificazione dei rifiuti prodotti. Le prove programmate consentiranno di acquisire informazioni sulle caratteristiche delle esplosioni e degli incendi e di verificare l'efficacia dei sistemi di estinzione dichiarati dai produttori (di celle e/o batterie) e di quelli presenti in letteratura. Tra l'altro, esse sono propedeutiche alla esecuzione in sicurezza di prove di abuso su scala di laboratorio da svolgersi nella camera climatica in dotazione del nostro laboratorio.

L'attività sperimentale prevista, include la sperimentazione di diversi sistemi di estinzione individuati sulla base degli studi effettuati negli scorsi anni e delle schede di sicurezza delle batterie che ci si propone di testare. Il progetto prevede tre fasi:

- FASE 1: collaudo dell'impianto
- FASE 2 sperimentazioni su Litio metallico e su sistemi di accumulo Litio-ione
- FASE 3: sperimentazione su Sodio metallico e su sistemi di accumulo a base Sodio

Nel corso del PAR 2015 è stato collaudato l'impianto ed è stata effettuata una di *overvoltage* su un sistema di accumulo Litio ione, descritta al capitolo 4.

2.1 Descrizione del Campo Prove Incendio (Impianto FARO)

L'impianto FARO (Formazione Antincendio e Ricerca Operativa) nasce in un'area dismessa che è stata recentemente riqualificata, in economia, con fondi del PAR 2014 e PAR 2015, in funzione della effettuazione di prove classiche di addestramento antincendio e di prove di abuso e sperimentazione di sistemi di estinzione su batterie Litio-ione e Sodio ad alta temperatura. La struttura consentirà di sperimentare anche procedure di emergenza per l'intervento su sistemi di accumulo o su apparecchiature utilizzatrici. L'area totale è di 250 mq (Figura 1):

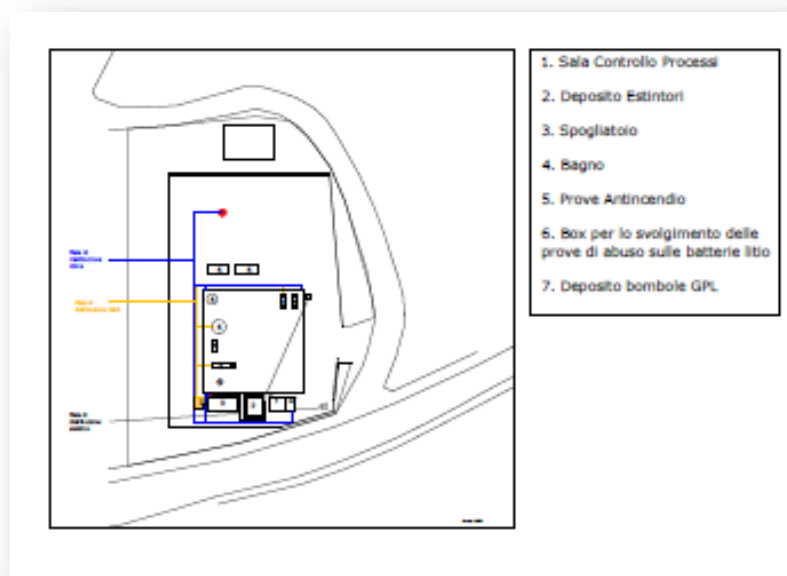


Figura 1. Impianto FARO

Il dispositivo di prova DETONAT è un impianto sperimentale realizzato da gruppo di lavoro del PROGETTO DI RICERCA (Figura 2.). E' costituito essenzialmente da un braciere, da 3 ugelli di adduzione gas combustibile e da una vasca di contenimento per lo scarico dei reflui negli opportuni contenitori di raccolta rifiuti ed è collocato in uno spazio schermato da strutture antiproiettile, attrezzato con telecamera video ad alta velocità di acquisizione e Termocamera a raggi Infrarossi. L'impianto si presenta attualmente nella sua forma basica e sarà implementato nel corso delle attività sperimentali.



Figura 2. Impianto DETONAT per prove di partecipazione al fuoco

2.2 Progettazione delle attività sperimentali

Le prove in Campo aperto verranno effettuate dal personale del Laboratorio DTE-PCU-STMA in stretta collaborazione col personale della Squadra di Pronto Intervento (SPI) del CR Casaccia in quanto adeguatamente formato per l'intervento di emergenza antincendio. Ogni esperimento viene accuratamente progettato in sicurezza ed è previsto il monitoraggio in continuo con videocamere e termo camera: per ogni tipologia di esperimento viene redatta una procedura operativa, alla quale vengono allegate le Schede di Sicurezza dei materiali impiegati, o loro stralci, e quelle per le batterie utilizzate nella forma fornita dal produttore o dal fornitore (per la quale non esiste alcun obbligo giuridico). Di seguito si elencano le principali tipologie di prove previste:

A. Litio e sodio metallico

- a. Partecipazione al fuoco e spengimento con utilizzo di estintori in classe D
- b. Verifica della reattività con acqua a freddo e a caldo (solo per il Litio) di quantità inferiori al chilogrammo

B. Batterie Litio ione

- a. **Abuso termico** (riscaldamento a 600-800 °C) in aria (SOC: 0% e 100%) e prove di estinzione incendio
- b. Prove di **partecipazione al fuoco** (SOC: 0% e 100%) e di estinzione incendio
- c. **Abuso elettrico**: prove di cortocircuito a vari stati di carica (SOC: 0% e 100%) e prove di estinzione incendio

C. Batterie al sodio

- a. Abuso termico (riscaldamento a 600-800 °C) in aria (SOC: 0% e 100%) e prove di estinzione incendio
- b. Prove di partecipazione al fuoco (SOC: 0% e 100%) e di estinzione incendio

2.3 Tipologia e quantità dei materiali presenti sul set di prova, prima e dopo il test: Litio, Sodio metallico e batterie Litio-ione

Le prove previste su campioni di Litio e di Sodio coinvolgono quantità che raggiungono al massimo i 100g di sostanze. Le prove su celle (o sistemi di accumulo) Litio-ione per ora coinvolgono sistemi NCM e NCA presentate del tipo *soft-pouch* e cilindriche (Figura 3). In particolare si fa riferimento ai seguenti sistemi:

- a. **Cella Saft VL41M** (cilindrica): peso = 1,1 kg (materiale attivo, connettori, contenitore)
- b. **Modulo batteria** costituito da 14 celle Saft VL41M: peso = 18,5 kg = 15,4 kg (materiale attivo, connettori, contenitore celle) + 3,1 kg (contenitore batteria ed elettronica di gestione); dimensioni massime cm 44,8/13,1/29,3. BMS rimosso.
- c. **Cella EiG C020 *soft-pouch*** (“a bustina”): peso: 0,450 kg (materiale attivo, connettori, contenitore)

In Tabella 1 e Tabella 2 sono fornite le Specifiche Tecniche dei sistemi elencati.

La composizione chimica dei sistemi in studio è necessaria sia alla pianificazione in sicurezza dell’esperimento che per la caratterizzazione dei rifiuti e il loro conferimento. Nel contempo è necessaria, dal punto di vista sperimentale, per la caratterizzazione del fuoco, per la scelta dei sistemi di estinzione, per il trattamento dei dati sperimentali e la loro discussione.

Per quanto riguarda la tecnologia NMC, giacché si era in possesso solo dei dati di Tabella 3 provenienti dalla Scheda di Sicurezza (SDS), si è convenuto di attribuirle una composizione chimica % convenzionale pari alla tecnologia NCA. Si tenga presente che, sebbene le batterie Litio ione siano classificate come Merci Pericolose per quanto riguarda tutte le modalità di trasporto (IATA, IMO e ADR)², la Scheda di Sicurezza per “articoli³” di questa tipologia, conforme ai Regolamenti Europei vigenti (REACH e CLP) non è obbligatoria, ed è quindi impossibile disporre dei dati di composizione chimica a meno che, per ciascuna batteria, non si effettui una analisi chimica. In Tabella 4 sono riportati i dati di composizione chimica forniti dal produttore, per quanto riguarda i sistemi NCA e la composizione “convenzionale” delle celle NMC, mentre in Tabella 5 sono riportate le caratteristiche di pericolo delle sostanze individuate.



Figura 3. Batteria VL41M, Modulo Batteria e batteria EiGC020

² Fonte: https://www.tnt.com/express/it_it/site/home/Come-spedire/Normative-globali/Merci-pericolose/Batterie-pile-litio.html#

Le batterie al litio ionico sono classificate come segue:

- Classe 9 - UN3480 - Batterie al litio ionico - Batterie non imballate o installate con l’apparecchiatura (Es.: batterie staccate di portatili e cellulari)
- Classe 9 - UN3481 - Batterie al litio ionico imballate insieme all’apparecchiatura - Batterie imballate insieme all’apparecchiatura, ma non attaccate alla fonte (Es.: cellulari e congegni elettronici con batterie staccate di ricambio)
- Classe 9 - UN3481 - Batterie al litio ionico contenute nell’apparecchio - Batterie contenute nel congegno o integrate/installate all’apparecchio (Es.: MP3, cellulari, pc portatili e utensili con batteria integrata)

³Regolamento (EC) No. 1907/2006 (REACH): Articolo 3 (Definizione di ARTICOLO); Articolo 31 (Prescrizioni relative alle schede dati di sicurezza); Articolo 33 (Obbligo di comunicare informazioni sulle sostanze presenti negli articoli).

Tabella 1. Specifiche tecniche per VL 41M e EiG C020

		VL 41M cilindrica	EiG C020 soft pouch
Caratteristiche elettriche	Tensione nominale	3,6 V	3,65 V
	Energia specifica	Wh/kg 136 (dopo carica a 4,0 V)	Wh/kg 175
	Voltage Limits	Charge: V 4,0	Charge: V 4,15
Discharge: V 2,7		Discharge: V 3,0 (Raccomandato)	
Dimensioni fisiche	Forma	Cilindrica	A bustina
	Diametro	mm54,3	-
	Altezza	mm222	mm216 x mm 130
	Peso tipico	kg 1,07	kg 0,425
	Volume	0,51 dm ³	-
Informazioni sulla Composizione chimica	Anodo	Grafite	Grafite
	Catodo	A base di ossido di Nichel	A base di ossido di Nichel
	Elettrolita	Miscela di carbonati organici e LiPF ₆	Miscela di carbonati organici e LiPF ₆

Tabella 2. Specifiche tecniche Modulo batteria

Caratteristiche elettriche	Capacità (C/5)	Ah 84
	Energia specifica	(Wh/kg) 104
	Tensione nominale	24 V
	Potenza	2 kWh
Esempi dei Dispositivi di sicurezza presenti	Cella	<i>Shutdown effect separator; Mechanical vent</i>
	Modulo	<i>Electronic board; Voltage and temperature monitoring; Balancing;</i>
	Batteria	<i>Electronic board; Power switch; Current sensor</i>

Tabella 3. Composizione chimica % di una cella EiG C020 (Da MSDS)

Sostanza	CAS	Composizione percentuale (wt. %)
Lithiated metal Oxide	182442-95-1	20-50
Aluminium	7429-90-5	2-10
Carbon, as Graphite (Charcoal activated)	7440-44-0	10-30
Copper	7440-50-8	2-10
LiPF ₆	21324-40-3	10-20
Etilene Carbonato (EC)	96-49-1	
Etilmetil carbonato (EMC)	523-53-0	
Alluminio laminato e additive brevettati	N.D.	N.D.

2.3.1 Scenari incidentali, cause di guasto e materiali prodotti in condizioni incidentali

Si forniscono i dati relativi alla composizione chimica del gas che si può sviluppare da una cella VL41M nel “worst case” (il runaway della cella o combustione totale) in atmosfera confinata, provenienti da fonte riservata (Tabella 6) : i dati vanno integrati con Acido Fluoridrico. Assumendo che la quantità massima di HF che si può sviluppare corrisponde al Fluoro totale, e che questo provenga dal $LiPF_6$, per una cella VL41M (nella quale sono presenti 44 g di questo sale) si possono sviluppare circa 1,74 moli di HF, ottenendo HF_{max} pari circa 36,5 g.

Nello scenario di **incendio esterno: partecipazione della cella al fuoco**, il surriscaldamento della cella provoca il suo runaway termico, l’esplosione, la combustione di tutto il materiale presente. In questo caso si potranno formare prodotti di combustione gassosi e ceneri contenenti, tra le specie atomiche, i metalli pesanti presenti al catodo.

In condizioni di **abuso** (elettrico, termico, meccanico) la cella può:







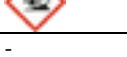





1. Rigonfiarsi (*swallowing*)
2. Rilasciare all’esterno gas composti essenzialmente dai solventi organici (infiammabili), attraverso il dispositivo di sfogo (*venting*)
3. Esplosione a causa del runaway termico della cella con rilascio di sostanze a basso peso molecolare, come, ad esempio: ossido di carbonio, idrogeno, anidride carbonica, metano, ecc e acido fluoridrico. All’esplosione consegue facilmente incendio.

Tabella 4. Composizione chimica di una cella EiGC020 (convenzionale) , di una cella VL41M e del modulo Batteria

Sostanza chimica	Composizione % ⁴	Cella EiGC020 (0,450 kg)	Cella VL41M (1,1 kg)	Modulo Batteria (14 celle VL41M; 18,5 kg)
		Quantità (g)	Quantità (g)	Quantità (g)
Nichel	15,50	69,75	170,50	2387
Cobalto	2,70	12,15	29,70	415,8
Litio	2,70	12,15	29,70	415,8
Alluminio	12,70	57,15	139,70	1955,8
Grafite (Carbonio)	19,10	85,95	210,10	2941,4
Rame	15,50	69,75	170,50	2387
Materiali polimerici	--	4,50	11,00	154
Litio esafluorofosfato	4,00	18,00	44,00	616
Vinylene Carbonato	4,00	18,00	44,00	616
Carbonato di propilene	4,00	18,00	44,00	616
Carbonato di etilene	4,00	18,00	44,00	616
Carbonato di dimetile	4,00	18,00	44,00	616
	TOTALE	401,40	981,20	13736,8
Connettori, contenitori celle, contenitori batterie, elettronica di controllo, dispositivi scambio termico, ecc.		48,60	118,80	4763,20

⁴ Composizione percentuale normalizzata a 100 con esclusione degli additivi coperti da brevetto e non identificati, che normalmente costituiscono il 4-10% della batteria.

Tabella 5. Classificazione di pericolo delle sostanze chimiche individuate

Sostanza	CAS	Pittogrammi GHS	Avvertenza	Indicazioni di pericolo (H)	CMR	
CATODO	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	193214-24-3		Pericolo	H317, Cat. 1 H351, Cat. 2	-
	Nichel	7440-02-0		Pericolo	Carc. 2; Skin Sens. 1; STOT RE 1; Aquatic Chronic 3; H351, H317, H372, H412 Fattore-M - Aquatic Acute: 1	C
	Cobalto	7440-48-4		Pericolo	Flam. Sol. 1; Resp. Sens. 1; Skin Sens. 1; Aquatic Chronic 4; H228, H334, H317, H413	-
	Litio	7439-93-2		Pericolo	Water-react 1; Skin Corr. 1B; H260, H314, EUH014	-
	Alluminio	7429-90-5		Attenzione	H228, Cat. 2 H400, Cat. 1	-
ANODO	Grafite (Carbonio)	7782-42-5		Attenzione	H319 H335	-
CONNETTORI	Rame	7440-50-8		Attenzione	H410, cat. 1	-
SEPARATORE	Materiali polimerici	-	-	-	-	-
ELETTROLITA	Litio esafluorofosfato	21324-40-3		Pericolo	H314, Cat. 1B	-
	Vinylene Carbonato	872-36-6		Pericolo	H302, Cat. 4 H311, Cat. 3 H315, Cat. 2 H317, Cat. 1 H318, Cat. 1 H373, Cat. 2 - STOT RE 2 H411, Cat. 2	-
	Carbonato di propilene	108-32-7		Attenzione	H319, Cat. 2	-
	Carbonato di etilene	96-49-1		Attenzione	H315, Cat. 2 H319, Cat. 2 H335, Esposizione singola, Cat. 3	-
	Carbonato di dimetile	616-38-6		Pericolo	H225, cat. 2	-

La Figura 4 fornisce le proprietà fisiche degli elettroliti maggiormente utilizzati, le proprietà di infiammabilità e i calori di combustione per mL di sostanza. Si osservi che l'elettrolita di fatto costituisce il principale combustibile presente all'interno di una cella Litio-ione e la miscela a maggiore tensione di vapore. In particolare, si osserva che per il DMC il *Flash Point* è molto basso: 18 °C.

In aggiunta alle informazioni di tabella precedente, si fa presente che, per una miscela 1 M di LiPF₆ disciolto in EC/DMC/DEC in proporzioni 1/1/1 in peso un produttore⁵ altamente specializzato in sistemi per laboratorio fornisce i seguenti dati (scheda di sicurezza della miscela):

- *Physical state and appearance: Liquid*
- *Flash Point: 26.1°C (79.0°F)*
- *Density: 1.189g/cm³ at 25°C*

⁵ www.mtixtl.com

- Suitable extinguishing media
 - o For small (incipient) fires, use media such as “alcohol” foam, dry chemical or carbon dioxide.
 - o For large fires, apply water from as far as possible. Use very large quantities (flooding) of water applied as a mist or spray; solid streams of water may be ineffective. Cool all affected containers with flooding quantities of water.
- Hazardous combustion products formed under fire conditions. - Carbon oxides, Oxides of phosphorus, Hydrogen fluoride, Lithium oxides.
- Further information: Use water spray to cool unopened containers.

Tabella 6. Sostanze che si possono formare in caso di incidente da una cella VL41M

Gas density:	0,979 kg/m3	V gas rilasciato	313 litri/cella
Sostanza	Infiammabile o non infiammabile	Quantità sviluppata da 1 cella di 1,1 kg	Concentrazione% p/p
CO	infiammabile	0,118 kg	38,6
H2	infiammabile	0,092 kg	30
CO2		0,062 kg	20,1
Methane	infiammabile		6,7
Ethylene	infiammabile		2,7
Ethane	infiammabile		0,4
Propylene	infiammabile		1,1
C4s ⁶	infiammabile		0,4
HF ⁷	-	non determinato	non determinato

Table 1. Measured flash points, auto-ignition temperatures, and heats of combustion of some typical lithium-ion cell organic electrolyte components

Electrolyte Component	CAS Registry Number	Molecular Formula	Melting Point ²⁵	Boiling Point ²⁵	Vapor pressure (torr) ²⁵	Flash Point ²⁵	Auto-ignition Temperature ²⁵	Heat of Combustion ²⁷
Propylene Carbonate (PC)	108-32-7	C ₆ H ₈ O ₃	-49°C -56°F	242°C 468°F	0.13 at 20°C	135°C 275°F	455°C 851°F	-20.1 kJ/ml -4.8 kcal/ml
Ethylene Carbonate (EC)	96-49-1	C ₄ H ₄ O ₃	36°C 98°F	248°C 478°F	0.02 at 36°C	145°C 293°F	465°C 869°F	-17.2 kJ/ml -4.1 kcal/ml
Di Methyl Carbonate (DMC)	616-38-6	C ₄ H ₈ O ₃	2°C 36°F	91°C 195°F	18 at 21°C	18°C 64°F	458°C 856°F	-15.9 kJ/ml -3.8 kcal/ml
Diethyl Carbonate (DEC)	105-58-8	C ₆ H ₁₂ O ₃	-43°C 45°F	126°C 259°F	10 at 24°C	25°C 77°F	445°C 833°F	-20.9 kJ/ml -5.0 kcal/ml
Ethyl methyl carbonate (EMC)	623-53-0	C ₅ H ₈ O ₃	-14°C 6.8°F	107°C 225°F	27 at 25°C	25°C 77°F	440°C 824°F	None available

Figura 4. Fonte: Linden’s Handbook of Batteries, 2001.

⁶ Composti a 4 atomi di carbonio

⁷ Gli studi effettuati ne dimostrano la formazione certa.

2.3.2 Agenti estinguenti

In Tabella 7 sono riepilogati gli agenti estinguenti proposti dalle SDS delle sostanze che costituiscono le batterie (assunte tute NCA) e quelle desunte dalla SDS della batteria NCA.

Tabella 7. Agenti estinguenti utilizzabili

Fonte: Schede di sicurezza (SDS) delle singole sostanze. Sigma Aldrich	
LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂	acqua nebulizzata, schiuma alcool resistente, prodotti chimici asciutti o anidride carbonica
Grafite	
Alluminio	
Rame	
F6LiP Litio esafluorofosfato	
C ₃ H ₂ O ₃ Vinylene Carbonato	
C ₄ H ₆ O ₃ Carbonato di propilene	
C ₃ H ₄ O ₃ Carbonato di etilene	
C ₃ H ₆ O ₃ Carbonato di dimetile	
Fonte: <i>Data Sheet</i> della VL41M, Sezione 5	
Small fires	<i>use D type fire extinguisher, inert gas (for instance blend of argon and nitrogen), C=2, dry chemical powder or foam extinguisher</i>
Large fires	<i>use large quantities of water for the surrounding fire and to prevent propagation. If water is used on live batteries, caution should be taken to avoid the electrical hazard that may be present.</i>
	<i>Cool exterior of batteries if exposed to fire to prevent rupture.</i>

2.4 Tipologia e quantità dei materiali presenti sul set di prova, prima e dopo il test: batterie al Sodio

Le batterie (o celle) al sodio che intendiamo studiare appartengono alle due tecnologie fondamentali:

- le tecnologie Sodio-Zolfo (Na/S)
- tecnologie Sodio-Cloruri metallici (Na/MeX)

Queste tecnologie hanno in comune: la stessa semicoppia redox Na⁺/Na, l'utilizzo di Beta allumina solida come elettrolita, il funzionamento a temperature tra i 250 °C e i 350 °C alle quali il Sodio è presente allo stato liquido.

2.4.1 Tecnologie Sodio-Zolfo

Una batteria costituita da celle Na/S consiste di tre principali sottosistemi:

- a. un certo numero di celle meccanicamente ed elettricamente interconnesse;
- b. un isolamento termico per mantenere la temperatura operativa tra 300° e 350 °C;
- c. un sistema di gestione del calore per portare la temperatura interna alla temperatura operativa della cella e per rimuovere il calore in eccesso.

Una cella Sodio/Zolfo (Na/S) **carica** è costituita, fondamentalmente, dall'elettrolita solido (Beta-Allumina), dagli elettrodi liquidi di sodio e zolfo e dal contenitore. La cella è generalmente di forma cilindrica e in essa l'elettrolita solido è saldato ad un cilindro esterno di Alfa-allumina che consente l'isolamento elettrico. Due sono le principali soluzioni costruttive, note con le sigle delle aziende che le hanno messe a punto: la ABB e la PB-CSPL (Figure 5 e 6).

Più nel dettaglio, una **cella ABB A04** ha una configurazione che è rimasta sostanzialmente inalterata dal 1985. Risale al 1991 lo sviluppo della una cella A08 con una configurazione simile ma una capacità un po' più elevata. I componenti principali della cella ABB A04, con capacità di 38 Ah, sono: un contenitore

cilindrico di metallo del diametro di circa 35 mm e altezza 230 mm che serve anche come collettore di corrente; un elettrodo di zolfo formato da grafite porosa impregnata da zolfo liquido; un elettrolita tubolare di Beta allumina che circonda un contenitore metallico interno contenente l'elettrodo di sodio. La cella è assemblata inserendo l'elettrodo di zolfo all'interno del contenitore seguito da un tubo di elettrolita contenente l'elettrodo di sodio. Un gas inerte è utilizzato per forzare il sodio a contatto con l'elettrolita in tutti gli stati di carica. Il tubo di elettrolita è tenuto insieme da una giunzione di beta allumina – vetro – alfa allumina e da una giunzione di termocompressione di alfa-allumina e metallo.

La **cella PB-CSPL** con capacità di 10 Ah è più piccola della cella ABB A04 e la sua configurazione interna si è evoluta nel corso delle varie generazioni progettuali, conseguendo miglioramenti prestazionali e di sicurezza. Essa può assumere anche la forma tubolare e contiene essenzialmente gli stessi componenti della ABB, ma ne differisce nella disposizione nello spazio: sodio liquido al centro, beta allumina, zolfo liquido esterno. Diminuendo la sua capacità, la soluzione progettuale CSPL consente di realizzare celle con minori quantità di sodio (14,5 g) e zolfo (25 g).

Sia la cella ABB che la PB-CSPL sono dotati di adeguati sistemi di sicurezza [2].

2.4.2 Tecnologie Sodio- Alogenuri metallici

Alla temperatura operativa (250-300 °C) e in stato di carica, una cella Sodio/Cloruro metallico consiste di:

- un elettrodo di sodio liquido,
- un elettrodo poroso di cloruro metallico saturato con un sale fuso (elettrolita secondario)
- un elettrolita solido (Beta-Allumina)
- componenti accessori (rivestimento e giunzioni della cella; connettori)

In queste celle, il sodio metallico in fase liquida che costituisce l'elettrodo negativo è ottenuto durante la fase di carica iniziale per elettrolisi del cloruro di sodio, con il vantaggio di non dover manipolare Sodio metallico durante la fabbricazione, il trasporto e a fine vita. Le tre opzioni progettuali, che portano a otto tipi di celle-base attraverso la loro combinazione, sono le seguenti:

- il tipo di catodo (ferro, nichel o loro miscele)
- la struttura dell'anodo (il sodio al centro o all'esterno)
- l'orientamento (verticale o orizzontale).

Ad esempio, la **cella ZEBRA** sviluppata dalla AEG alla fine degli anni novanta, era costituita da: catodo Ni-Fe cloruro, sodio esterno, orientamento verticale (Figura 7).

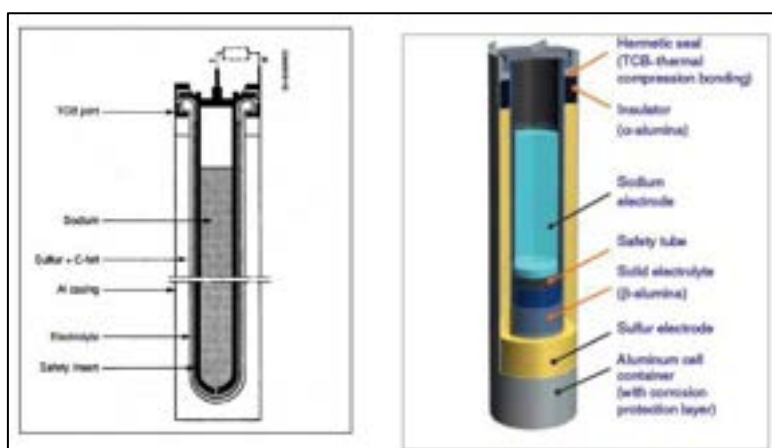


Figura 5. Esempio di cella ABB con tecnologia Na/S

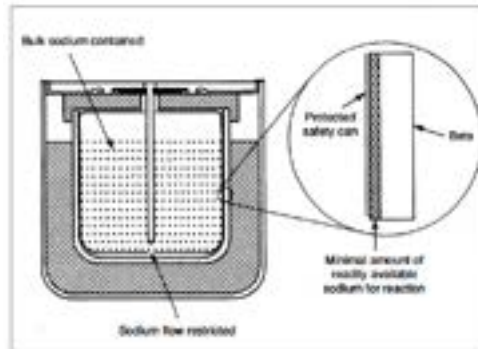


Figura 6. Esempio di cella PB-CSPL

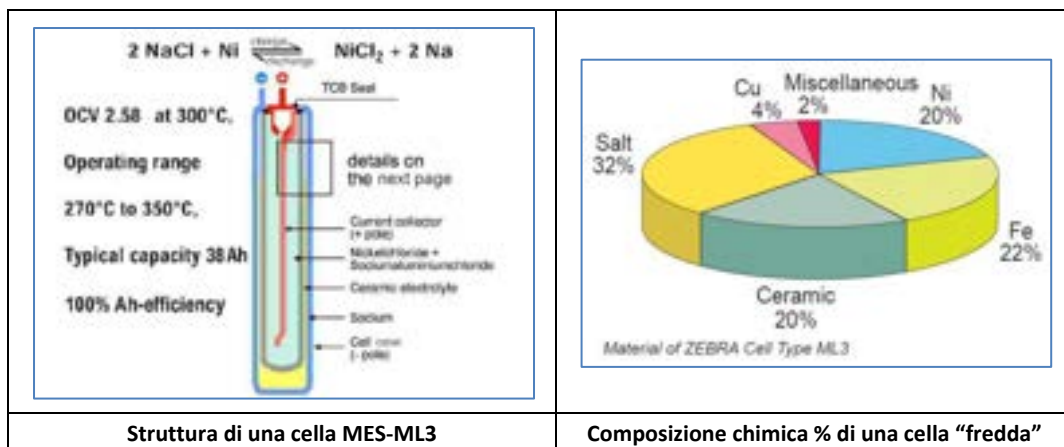


Figura 7. Un esempio di cella Sodio-Cloruro di nichel e ferro (Zebra MES ML3⁸). Struttura e composizione % di una cella "fredda"

2.4.3 Composizione chimica in condizioni di normale funzionamento dei sistemi elettrochimici a base sodio

La composizione chimica di celle rappresentative è stata calcolata sulla base dei dati acquisiti in un nostro lavoro precedente [3].

In Tabella 8 viene riassunta la composizione chimica calcolata per una cella sodio-zolfo, mentre in Tabella la composizione chimica calcolata, di una cella sodio-nichel cloruro, a freddo (assenza di sodio metallico) e a caldo, ovvero nelle condizioni di esercizio (presente sodio metallico). Anche in questo caso, la composizione chimica di questi sistemi può essere individuata solo sulla base di analisi chimica.

In Tabella 9 si riporta la classificazione di pericolo delle principali sostanze chimiche individuate.

⁸ Fonte: http://cebinew.kicms.de/cebi/easyCMS/FileManager/Files/MES-DEA/Electric_Energy_storage.pdf

















Tabella 8.

A: composizione chimica calcolata di una cella Sodio-Zolfo ABB A04;

B: composizione chimica calcolata di una cella Sodio-Cloruro di Nichel MES ML3

<div style="border: 1px solid red; padding: 10px; margin-bottom: 10px;"> <p style="text-align: center;">Cella Sodio -Zolfo ABB A04 Peso totale: 410 g</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 50%;">Sostanza</th> <th style="width: 50%;">Quantità (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Zolfo</td><td>51,30</td></tr> <tr><td>Sodio</td><td>32,80</td></tr> <tr><td>β-allumina</td><td>41,80</td></tr> <tr><td>α-allumina</td><td>9,40</td></tr> <tr><td>Acciaio</td><td>52,50</td></tr> <tr><td>Alluminio</td><td>93,10</td></tr> <tr><td>Grafite</td><td>8,20</td></tr> <tr><td>Rame</td><td>13,90</td></tr> <tr><td>Polipropilene</td><td>32,80</td></tr> <tr><td>Vetro</td><td>17,60</td></tr> <tr><td>Sabbia</td><td>63,30</td></tr> <tr><td>Altre sostanze</td><td>35,70</td></tr> </tbody> </table> </div> <p style="text-align: right; margin-right: 20px;">7,25%</p>	Sostanza	Quantità (g)	Zolfo	51,30	Sodio	32,80	β-allumina	41,80	α-allumina	9,40	Acciaio	52,50	Alluminio	93,10	Grafite	8,20	Rame	13,90	Polipropilene	32,80	Vetro	17,60	Sabbia	63,30	Altre sostanze	35,70	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="3" style="background-color: #e6f2ff;">Cella MES ML3 “a freddo” (calcolato sulla quantità di materiali per il riciclo)</th> <th colspan="3" style="background-color: #ffe6e6;">Cella “a caldo” (a regime, calcolato sulla base della SDS e del confronto con la tabella riciclo)</th> </tr> <tr> <th style="width: 33%;">Sostanza</th> <th style="width: 33%;">%</th> <th style="width: 33%;">Quantità (g)</th> <th style="width: 33%;">Sostanza</th> <th style="width: 33%;">%</th> <th style="width: 33%;">Quantità (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Sale (NaCl+NaI+NaF)</td> <td>32</td> <td>228,8</td> <td>Na</td> <td>5</td> <td>35,75</td> </tr> <tr> <td>Rame</td> <td>4</td> <td>28,6</td> <td>NaAlCl₄</td> <td>13</td> <td>92,95</td> </tr> <tr> <td>Nichel</td> <td>20</td> <td>143</td> <td>NaCl</td> <td>13</td> <td>92,95</td> </tr> <tr> <td>Ferro</td> <td>22</td> <td>157,3</td> <td>NaF</td> <td>0,5</td> <td>3,575</td> </tr> <tr> <td>Materiali ceramici</td> <td>20</td> <td>143</td> <td>NaI</td> <td>0,5</td> <td>3,575</td> </tr> <tr> <td>Miscellanea</td> <td>2</td> <td>14,3</td> <td>Ni</td> <td>13</td> <td>92,95</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>Ni₃S₂</td> <td>0,7</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">100</td> <td style="text-align: center;">715</td> <td>NiCl₂</td> <td>6,3</td> <td>45,05</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>Alumina</td> <td>20</td> <td>143</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>Rame</td> <td>4</td> <td>28,6</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>Ferro</td> <td>22</td> <td>157,3</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>Miscellanea</td> <td>2</td> <td>14,3</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td style="text-align: center;">100</td> <td style="text-align: center;">715</td> </tr> </tbody> </table> <div style="border: 1px solid red; padding: 10px; margin-top: 10px; text-align: center;"> <p>MES ML3 (Fonte: Linden's HB 2001) Peso: 715 g Dimensioni (mm) 36,5 x 36,5 x 232 Densità energia: 116 Wh/kg</p> </div> <div style="border: 1px solid orange; padding: 10px; margin-top: 10px;"> <p>NOTA ai calcoli Il Sodio totale proviene dal Sale della tabella blu. Sulla base di questa percentuale, il Sale (NaCl) dovrebbe essere un 31%. per essere "buoni", pongo: sodio: 5% NaCl: 31-13-5= 13 per quanto riguarda il Nichel, devo arrivare al 20%. Pongo: NiCl₂ = complemento a 20 = 6,3</p> </div>	Cella MES ML3 “a freddo” (calcolato sulla quantità di materiali per il riciclo)			Cella “a caldo” (a regime, calcolato sulla base della SDS e del confronto con la tabella riciclo)			Sostanza	%	Quantità (g)	Sostanza	%	Quantità (g)	Sale (NaCl+NaI+NaF)	32	228,8	Na	5	35,75	Rame	4	28,6	NaAlCl ₄	13	92,95	Nichel	20	143	NaCl	13	92,95	Ferro	22	157,3	NaF	0,5	3,575	Materiali ceramici	20	143	NaI	0,5	3,575	Miscellanea	2	14,3	Ni	13	92,95				Ni ₃ S ₂	0,7	5		100	715	NiCl ₂	6,3	45,05				Alumina	20	143				Rame	4	28,6				Ferro	22	157,3				Miscellanea	2	14,3					100	715
Sostanza	Quantità (g)																																																																																																																				
Zolfo	51,30																																																																																																																				
Sodio	32,80																																																																																																																				
β-allumina	41,80																																																																																																																				
α-allumina	9,40																																																																																																																				
Acciaio	52,50																																																																																																																				
Alluminio	93,10																																																																																																																				
Grafite	8,20																																																																																																																				
Rame	13,90																																																																																																																				
Polipropilene	32,80																																																																																																																				
Vetro	17,60																																																																																																																				
Sabbia	63,30																																																																																																																				
Altre sostanze	35,70																																																																																																																				
Cella MES ML3 “a freddo” (calcolato sulla quantità di materiali per il riciclo)			Cella “a caldo” (a regime, calcolato sulla base della SDS e del confronto con la tabella riciclo)																																																																																																																		
Sostanza	%	Quantità (g)	Sostanza	%	Quantità (g)																																																																																																																
Sale (NaCl+NaI+NaF)	32	228,8	Na	5	35,75																																																																																																																
Rame	4	28,6	NaAlCl ₄	13	92,95																																																																																																																
Nichel	20	143	NaCl	13	92,95																																																																																																																
Ferro	22	157,3	NaF	0,5	3,575																																																																																																																
Materiali ceramici	20	143	NaI	0,5	3,575																																																																																																																
Miscellanea	2	14,3	Ni	13	92,95																																																																																																																
			Ni ₃ S ₂	0,7	5																																																																																																																
	100	715	NiCl ₂	6,3	45,05																																																																																																																
			Alumina	20	143																																																																																																																
			Rame	4	28,6																																																																																																																
			Ferro	22	157,3																																																																																																																
			Miscellanea	2	14,3																																																																																																																
				100	715																																																																																																																
A	B																																																																																																																				

Tabella 9. Batterie al Sodio. Classificazione di pericolo delle sostanze costituenti

Nome	Formula chimica	CAS	Pittogrammi GHS	Avvertenza	Indicazioni di pericolo (H)	CMR
Alluminio	Al	7429-90-5	 	Attenzione	H228, Cat. 2 H400, Cat. 1	-
Grafite	vedi Figura 4-					
Sodio Tetracloroalluminato	NaAlCl ₄	7784-16-9		Pericolo	H314	Si
Sodio fluoruro	NaF	7681-49-4		Pericolo	Acute Tox. 3; Skin Irrit. 2; Eye Irrit. 2; H301, H315, H319	-
Sodio ioduro	NaI	7681-82-5	 	Attenzione	Irritazione cutanea (Categoria 2), H315 Irritazione oculare (Categoria 2), H319 Tossicità acuto per l'ambiente acquatico (Categoria 1), H400	-
Nichel	vedi Figura 4					
Trinicheldisolfuro	Ni ₃ S ₂	12035-72-2	  	Pericolo	Sensibilizzazione cutanea (Categoria 1), H317 Mutagenicità delle cellule germinali (Categoria 2), H341 Cancerogenicità, Inalazione (Categoria 1A), H350i Tossicità specifica per organi bersaglio - esposizione ripetuta (Categoria 1), H372 Tossicità acuto per l'ambiente acquatico (Categoria 1), H400 Tossicità cronica per l'ambiente acquatico (Categoria 1), H410	-
Nichel cloruro	NiCl ₂	7718-54-9	   	Pericolo	Tossicità acuta, Orale (Categoria 3), H301 Tossicità acuta, Inalazione (Categoria 3), H331 Irritazione cutanea (Categoria 2), H315 Sensibilizzazione delle vie respiratorie (Categoria 1), H334 Sensibilizzazione cutanea (Categoria 1), H317 Mutagenicità delle cellule germinali (Categoria 2), H341 Cancerogenicità, Inalazione (Categoria 1A), H350i Tossicità per la riproduzione (Categoria 1B), H360D Tossicità specifica per organi bersaglio - esposizione ripetuta (Categoria 1), H372 Tossicità acuto per l'ambiente acquatico (Categoria 1), H400 Tossicità cronica per l'ambiente acquatico (Categoria 1), H410	Si
Polipropilene	-	9003-07-0	Sostanza o miscela non pericolosa secondo la regolamentazione (CE) N. 1272/2008-			
Rame	“					
Sodio	Na	7440-23-5	 	Pericolo	Sostanze che, a contatto con l'acqua, sviluppano gas infiammabili (Categoria 1), H260 Corrosione cutanea (Categoria 1B), H314	-
Zolfo	S	7704-34-9		Attenzione	Irritazione cutanea (Categoria 2), H315	-
α-allumina	Al ₂ O ₃	1344-28-1	Sostanza o miscela non pericolosa secondo la regolamentazione (CE) N. 1272/2008-			
β-allumina						

2.4.4 Scenari incidentali, cause di guasto e materiali prodotti in condizioni incidentali

Una review non esaustiva degli incidenti occorsi a sistemi di accumulo elettrochimico realizzati con le tecnologie a base di Sodio è stata effettuata nel corso delle nostre attività precedenti [4].

Per quanto riguarda le **tecnologie Sodio –Zolfo** è utile richiamare:

- **gli incidenti occorsi alla NGK**, leader mondiale nella produzione di batterie con tecnologia Sodio-Zolfo. Il 21 settembre 2011 a *Tsukuba* (Giappone), un sistema di accumulo elettrico di 2MW di proprietà della *Tokyo Electric Power Company* installato nella città di Joso, si è incendiato. Sono state necessarie 8,5 ore per mettere sotto controllo l'incendio ed esso non è stato dichiarato estinto prima di due settimane, non ci sono state vittime e l'incendio è rimasto confinato. *NGK Insulators* ha bloccato la produzione fino a completare le indagini delle cause d'incidente e la manutenzione delle 174 batterie già immesse sul mercato, ed ha ammesso di aver subito altri due incidenti del genere: nel **febbraio 2010** e nel **2005** durante il test delle NaS presso la loro fabbrica:

“Una commissione indipendente ha giudicato appropriate e ragionevoli le conclusioni delle ricerche della NGK, secondo le quali l'incendio sarebbe scaturito a causa di un difetto di fabbricazione in una delle 384 celle che formano le batterie sodio-zolfo da 50 kW. Da una fessura nella cella sarebbe fuoriuscito del liquido ad alta temperatura che avrebbe innescato un cortocircuito nella batteria, la quale, incendiandosi, avrebbe propagato il fuoco alle restanti batterie componenti il modulo standard.

Le soluzioni individuate prevedono l'applicazione di fusibili tra una cella e l'altra all'interno delle batterie per prevenire i rischi di incendio dovuti ai cortocircuiti; inoltre, il posizionamento di pannelli isolanti tra una batteria e l'altra all'interno del modulo eviterebbe il propagarsi di un eventuale incendio. Altre misure riguardano l'adozione di un migliore sistema di monitoraggio e di prevenzione in abbinamento a un preciso piano di evacuazione in caso di incendio.”

- i seguenti **fatti** che mettono in evidenza la mancanza di norme specifiche nel settore delle applicazioni delle nuove tecnologie di accumulo elettrochimico, ovvero quanto è accaduto nel 2011 nel regno Unito, dove, a seguito della campagna di allerta-sicurezza realizzata da un ingegnere marino in pensione, Theo Nicolson, è stato sospeso lo *start up* di un sistema di accumulo NaS di 1MW (costo 3,3 milioni di £), una delle batterie più grandi d'Europa destinato all'installazione in prossimità del deposito di combustibili dell'impianto di produzione di energie di Gremistache (Lerwich) costituisce la parte centrale del progetto NINES (*Southern Energy's pioneering Northern Isles New Energy Solutions*) finalizzato alla connessione di turbine a vento al sistema di distribuzione di energia delle isole Shetland (SSE). L'ingegnere ha posto l'attenzione **sull'elevato pericolo potenziale di queste batterie connesso all'elevata temperatura operativa (circa 350 °C) e alla presenza di elevate quantità di sodio metallico che brucia o esplosione a contatto con l'acqua (è un metallo alcalino)** e, pertanto, devono essere ben protette dal contatto accidentale con umidità. Il sistema era stato realizzato a pochi metri da serbatoi di oli combustibili, lubrificanti e prodotti chimici di pertinenza di un impianto chimico sottoposto al regime autorizzativo per le attività produttive a rischio di incidente rilevante (il corpus normativo noto in Europa come “Direttiva Seveso”). L'impianto è stato sottoposto alla valutazione dettagliata del rischio come richiesto dall' Health and Safety Executive (HSE), con riserva di autorizzazione all'esercizio.

Per quanto riguarda i **sistemi Sodio-Alogenuri metallici**, come già messo in evidenza, non esistono informazioni di pubblico dominio su incidenti occorsi.

Allo scopo di individuare le specie chimiche che possono essere presenti in caso di incidente e, comunque, nel caso di incendio, sono stati utilizzati due studi del NREL del 1992 [5, 6].

Nel caso delle celle e batterie Na-S, i ben noti pericoli collegati all'uso di Na e S elementari, sono accentuati dalla necessità di mantenere la temperatura operativa a circa 350 °C per garantire l'elevata conducibilità

dell'elettrolita ceramico (beta allumina). A questa temperatura sia il sodio che lo zolfo sono allo stato liquido. I pericoli di natura chimica sono connessi con le sostanze che costituiscono la batteria (Figura 8); con quelle prodotte da reazioni primarie; con quelle provenienti da reazioni secondarie indesiderate (Tabella 10) provocate, ad esempio, dal contatto accidentale con contaminanti, come può accadere nel caso di un abuso; da impurezze, correlabili a difetti della fabbricazione, che possono innescare reazioni secondarie non desiderate.

Una tipica batteria da 50 kWh necessaria ad alimentare un veicolo elettrico, contiene circa 40 kg di sodio fuso e 60 kg di zolfo fuso alla temperatura operativa di 350 °C: questo dato è importante per effettuare valutazioni sulle conseguenze di un rilascio completo di materia e energia. Per dirlo in termini tecnici: per valutare le conseguenze del rilascio accidentale nell'ipotesi di *worst case*.

Species	Safety Concern
Liquid sodium	Hot, toxic ^a , reactive, burns in air, reacts violently with liquid sulfur, reacts explosively with water
Liquid sulfur ^b	Hot, burns in air, reacts violently with liquid sodium, contaminated with sodium sulfide and sodium polysulfide
Sodium polysulfide ^b	Toxic, can explode on percussion or rapid heating
Sodium oxide	Toxic, damages human skin and mucous membranes
Sodium hydroxide	Toxic, damages human skin and mucous membranes
Sulfur dioxide	Toxic, heavier than air
Chromic sulfide ^c	Toxic, not appreciably soluble in water
Hydrogen sulfide	Toxic, lethal in low dosage, explosive

^a "Toxic" indicates a toxicity rating of 3 as defined in N. I. Sax, *Dangerous Properties of Industrial Materials*, 6th Edition, Van Nostrand Reinhold, 1984.

^b The sulfur phase contains various sulfur polymers, usually designated as polysulfur. Polysulfur reacts with sodium to form sodium polysulfide.

^c Chromium ion may be formed in the sulfur electrode from corrosion of chromium.

Figura 8. Pericoli connessi alle specie chimiche presenti nella batteria Na-S e formate in condizioni di normale funzionamento (T operativa = 350°C)

Tabella 10. Reazioni secondarie indesiderate e pericoli ad esse connessi

1	Sodio + Acqua/umidità	$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 (\text{g}) + 2\text{NaOH}$	$\text{H}_2 (\text{g})$	In presenza di ossigeno è altamente esplosivo
	Reazione secondaria altamente esotermica, generalmente esplosiva		NaOH	Tossico per ingestione e caustico
2	Sodio fuso + Zolfo fuso in ambiente anidro o in presenza di umidità/acqua	$\text{Na} (\text{l}) + \text{S} (\text{l}) = \text{Na}_2\text{S}$	Na_2S	
	Reazione primaria con stechiometria variabile in funzione della temperatura (Figura 7)	$2\text{Na} + x\text{S} = \text{Na}_2\text{S}_x$	Na_2S_x (polisolfuri di sodio)	I polisolfuri sono altamente corrosivi e possono corrodere il contenitore metallico della cella producendo Solfuro di cromo.
	Reazione del solfuro di sodio in presenza di acqua /umidità	$\text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} (\text{g}) + 2\text{NaOH}$	H_2S NaOH	Gas esplosivo e tossico Tossico per ingestione e caustico
3	Sodio + altre sostanze: reazioni esotermiche	$2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O} (\text{g})$	$\text{Na}_2\text{O} (\text{g})$	Gas, tossico
	Se il sodio brucia sul calcestruzzo, ad esempio a seguito di uno sversamento accidentale, può avvenire la fessurazione la dispersione di sodio metallico, calcestruzzo e composti chimici caustici, derivanti dalla reazione di scambio con il sodio.			
4	Zolfo + aria	$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	S	Infiammabile
	Reazione esotermica		SO_2	Anidride solforosa: tossica e cancerogena
5	Reazioni con i metalli	(CAS: 12018-22-3)	Cr_2S_3	H302: Nocivo se ingerito H332: Nocivo se inalato H317: Può provocare una reazione allergica cutanea.
	con Cromo, ad esempio, presente negli acciai inossidabili			

Per quanto riguarda le tecnologie Sodio- Alogenuri metallici, sebbene venga loro riconosciuta (vedi le Zebra) una tolleranza intrinseca all'abuso, sia elettrico che termico (bassa e alta temperatura), **non si dispone di dati di letteratura certi e, specialmente, di casistiche incidentali rese pubbliche.** La fonte documentale presa come riferimento attendibile è un Rapporto del NREL del 1998 [7].

La **tolleranza intrinseca** all'abuso che viene attribuita alle celle ZEBRA, è riconducibile ai seguenti fattori:

- nel caso di guasto dell'elettrolita, il sodio reagisce con l'elettrolita secondario (NaAlCl_4) con formazione di prodotti solidi: Al e NaCl che precipitano intorno al sito del guasto impedendo reazioni successive;
- Il sodio non reagisce con il nichel o con il NaCl all'elettrodo positivo;
- i prodotti di reazione sono relativamente non corrosivi rispetto agli altri componenti metallici;
- tutti i reagenti e i prodotti hanno bassa tensione di vapore anche ad elevate temperature

2.4.5 Agenti estinguenti

La scheda di sicurezza di una batteria ZEBRA (Na-NiCl₂), allegata al presente rapporto, fornisce le seguenti indicazioni in caso di incendio:

- *Keep public away from danger area. Keep upwind and use selfbreathing apparatus. Notify police and fire brigade as soon as possible.*
- **NOT USE** water to extinguishing fire or washing spilled chemical substances from the battery. **NO** smoking.
- **Extinguishers allowed:** Extinguisher Class D, Powder or dry sand, Sodium carbonate. **Extinguishers forbidden:** Water Carbon Dioxide, CO2 extinguishers, Extinguishing halogen agents
- *Personal protection: Selfbreathing apparatus Protective clothing.*

Non si dispone di analoga documentazione per le celle Sodio-Zolfo, ma si presume che le informazioni precedenti siano applicabili anche ad esse.

2.5 Tipologia e classificazione dei rifiuti

Si premette che in Italia e nella UE le batterie Litio-ione e quelle al Sodio giunte a fine vita o danneggiate che costituiscono “rifiuto” non hanno un codice CER specifico. La caratterizzazione completa dei rifiuti verrà effettuata sulla base delle analisi chimiche programmate per il biennio 2016-2017 nell’ambito della Ricerca di Sistema Elettrico.

Si fa notare che negli Stati Uniti, il DOT ha introdotto numerose restrizioni. Infatti [8]

*“Già si contano esplosioni [11] presso impianti di riciclo di batterie Litio-ione, in siti di raccolta e nel corso del trasporto delle batterie esauste verso i centri di trattamento. A questo proposito, a seguito di incidenti con conseguenze gravi occorsi nel 2008-2009 durante il trasporto di batterie esauste, il DOT (U.S. Department of Transportation) ha emesso una lettera circolare [12], cui ha fatto seguito lo studio di norme specifiche [13]. Nella Lettera, il DOT ricorda che tutte le batterie sono considerati materiali pericolosi e quindi sono soggette all’HMR (Hazardous Materials Regulations: HMR, 49 CFR Parts 171-180) poiché presentano due tipi di pericolo: le **sostanze chimiche** che costituiscono le batterie/celle; **l’energia elettrica** in esse accumulata (in quanto la carica residua è sempre diversa da zero). Al fine di prevenire il corto circuito o il danneggiamento fisico delle batterie, raccomanda l’imballaggio singolo con materiali isolanti oppure la separazione di ogni batteria dalle altre o da altri materiali conduttivi e il loro imballaggio sicuro.”*

“Per prevenire il corto circuito o il danneggiamento delle batterie (che corrispondono a due delle principale condizioni di rischio esplosione), le batterie o i cellulari vengono introdotti in un sacchetto di plastica e sigillate: i sacchetti sono posti all’interno dei contenitori di raccolta. Per i dispositivi o batterie più grandi, il consumatore è chiamato a isolarne i contatti con il nastro adesivo messo a disposizione dall’azienda stessa. Le scatole di raccolta vengono prelevate dall’UPS (una nota società di logistica) e trasportate ad un centro di smistamento RBRC e separate per composizione chimica. Da lì vengono smistate verso gli impianti di riciclo La legge americana sul trasporto di materiali pericolosi 49 CFR 173.185 specifica che le batterie Litio-ione esauste devono essere trasportate agli impianti di riciclo in Classe 9 UN, anche se con i terminali isolati con nastro adesivo.”

[11]. Exponent Failure Analysis Associates, Inc., “Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment”, Final Report, July 2011, Fire Protection Research Foundation. Pagina 81.

[12]. PHMSA-2009-0095-0181

[13]. DEPARTMENT OF TRANSPORTATION, Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration.

“Hazardous Materials; Transportation of Lithium Batteries. Regulatory Impact Analysis, Regulatory Flexibility Analysis”. Docket No. PHMSA–2009-0095. June 2014

[14]. . Gaines (CTR - Argonne National Laboratory), “Recycling of Li-Ion batteries”. University of Illinois, 15 novembre 2011.

[16]. http://www.call2recycle.org/wp-content/uploads/C2R257_5_Steps_Generic.pdf

I Codice CER applicabili al ciclo di Prove Batterie potrebbero essere quelli selezionati in Tabella 11.

Tabella 11. Codici CER applicabili

06 04	rifiuti contenenti metalli, diversi da quelli di cui alla voce 06 03	
	06 04 05*	rifiuti contenenti altri metalli pesanti
06 05	fanghi da trattamento sul posto degli effluenti	
	06 05 02*	fanghi prodotti dal trattamento in loco di effluenti, contenenti sostanze pericolose
06 06	rifiuti della produzione, formulazione, fornitura ed uso di prodotti chimici contenenti zolfo, dei processi chimici dello zolfo e dei processi di desolforazione	
	06 06 02*	rifiuti contenenti solfuri pericolosi
	06 06 03	rifiuti contenenti solfuri, diversi da quelli di cui alla voce 06 06 02
	06 06 99	rifiuti non altrimenti specificati
16 01	veicoli fuori uso appartenenti a diversi modi di trasporto (comprese le macchine mobili non stradali) e rifiuti prodotti dallo smantellamento di veicoli fuori uso e dalla manutenzione di veicoli tranne (13, 14, 16 06 e 16 08)	
	16 01 21*	componenti pericolosi diversi da quelli di cui alle voci da 16 01 07 a 16 01 11, 16 01 13 e 16 01 14
16 02	rifiuti provenienti da apparecchiature elettriche ed elettroniche	
	16 02 15*	componenti pericolosi rimossi da apparecchiature fuori uso
	16 02 16	componenti rimossi da apparecchiature fuori uso, diversi da quelli di cui alla voce 16 02 15
16 03	prodotti fuori specifica e prodotti inutilizzati	
	16 03 03*	rifiuti inorganici contenenti sostanze pericolose
	16 03 04	rifiuti inorganici, diversi da quelli di cui alla voce 16 03 03
16 05	gas in contenitori a pressione e sostanze chimiche di scarto	
Estintori	16 05 04*	gas in contenitori a pressione (compresi gli halon), contenenti sostanze pericolose
	16 05 05	gas in contenitori a pressione, diversi da quelli di cui alla voce 16 05 04
	16 05 07*	sostanze chimiche inorganiche di scarto contenenti o costituite da sostanze pericolose
16 06	batterie ed accumulatori	
	16 06 05	altre batterie e accumulatori
16 10	rifiuti liquidi acquosi destinati ad essere trattati fuori sito	
	16 10 01*	rifiuti liquidi acquosi, contenenti sostanze pericolose
	16 10 02	rifiuti liquidi acquosi, diversi da quelli di cui alla voce 16 10 01
	16 10 03*	concentrati acquosi, contenenti sostanze pericolose
	16 10 04	concentrati acquosi, diversi da quelli di cui alla voce 16 10 03

In Tabella 12 si riassumono le classificazioni CER ipotizzate per i rifiuti provenienti dalle nostre attività sperimentali (fase solida e fase liquida). Per quanto riguarda le emissioni in atmosfera, fintanto che non saranno eseguite le analisi chimiche, si assume che si tratti di prodotti di combustione o vapori dei solventi utilizzati nell'elettrolita.

Per quanto riguarda le tecnologie a base sodio, è stato possibile redigere un elenco delle principali sostanze che possono essere riversati in ambiente in caso di fessurazione o esplosione meccanica (Tabella 13); nel caso di incendio e/o esplosione chimica, si ipotizza la produzione dei composti di combustione completa dei materiali che costituiscono queste batterie (sia il tipo Sodio-Zolfo che il tipo Sodio-cloruri metallici).

L'uso di agenti estinguenti produrrà una miscela di composizione data, in prima approssimazione, dall'estinguente + i prodotti di combustione.

Tabella 12. Caratterizzazione dei rifiuti provenienti da prove incendio ed abuso

Rifiuti provenienti da	Tipologia prova o trattamento	Caratteristiche del rifiuto				NOTE
		Stato fisico	Composizione chimica o sostanze caratteristiche	Classificazioni e CER	Codice HP	
Litio metallico	Prove incendio	Liquido con residuo solido insolubile	Ossido di Litio, Litio metallico in tracce, ione Litio, acqua o residui di agenti estinguenti		HP	
Sodio metallico	Prove incendio	Liquido con residuo solido insolubile	Ossido di Sodio, ione Sodio, acqua o residui di agenti estinguenti			
Batterie al Litio ione	Guaste, danneggiate o a fine vita	Solido	“Altre batterie e accumulatori”: batteria Litio-ione	16.06.05		Confezionare in modo da evitare cortocircuiti o contatti elettrici con altre batterie
	Dopo esplosione o cella aperta	Solido	Miscela contenente i componenti della cella oppure 16 05 07*	16.03.03 ????? oppure 16 05 07*	HP: 3, 4, 5, 7, 13	Da caratterizzare mediante analisi chimica quantitativa
	Dopo le Prove incendio	Liquido	Miscela contenente metalli pesanti + estinguente	19.01.11 ???? oppure 16 05 07*		Da caratterizzare mediante analisi chimica quantitativa
Batterie Sodio-Zolfo	Guaste, danneggiate o a fine vita	Solido	“Altre batterie e accumulatori”: batteria Sodio-zolfo	16.06.05		
	Esplose o aperte		Miscela contenente i componenti della cella	19.01.11 ???? oppure 16 05 07*		
	Dopo le Prove incendio	Liquido + solido		19.01.11 ???? oppure 16 05 07*		Da caratterizzare mediante analisi chimica quantitativa
Batterie Sodio-Nichel cloruro	Guaste, danneggiate o a fine vita	Solido	“Altre batterie e accumulatori”: batteria Sodio-nichel cloruro	16.06.05		
	Esplose o aperte		Miscela contenente i componenti della cella	19.01.11 ???? oppure 16 05 07*		
	Dopo le Prove incendio	Liquido + solido		19.01.11 ???? oppure 16 05 07*		Da caratterizzare mediante analisi chimica quantitativa
Estintori vuoti	Estintori a polvere	Gas + solido	“gas in contenitori a pressione (compresi gli halon), contenenti sostanze pericolose”	16 05 04???		
	Estintori ad halon		“gas in contenitori a pressione (compresi gli halon), contenenti sostanze pericolose”	16 05 04		
	Estintori a schiuma e altri		“gas in contenitori a pressione (compresi gli halon), contenenti sostanze pericolose” Oppure “gas in contenitori a pressione, diversi da quelli di cui alla voce 16 05 04”	16 05 04 oppure 16 05 05		

Tabella 13. Agenti chimici pericolosi che possono essere riversati in ambiente a seguito dell'apertura di una cella (Fonte: NREL [5, 6, 7])

Na/S [5, 6]	ZEBRA [7]
Na	Al
S	AlCl ₃
Na ₂ S ₃	Al ₂ O ₃
Cr	Cl ₂
H ₂ S	Cu
NaOH	Fe
Na ₂ O	FeCl ₂
Na ₂ S	FeS
SO ₂	Ni
	NiCl ₂
	Na
	Beta allumina
	NaCl
	NaF

3 Energia associata alla esplosione e all'incendio di celle Litio-ione

Fenomeni esplosivi e incendio sono rischi associati all'uso delle tecnologie Litio-ione, sia nelle condizioni di funzionamento definite dai produttori nelle Specifiche Tecniche (impurezza delle sostanze chimiche utilizzate per la loro fabbricazione, invecchiamento, guasti dei vari livelli di protezione) sia in condizioni di abuso che portano i sistemi di accumulo al di fuori del campo di normale funzionamento (abuso termico, elettrico e meccanico).

Al fine di caratterizzare l'entità di questi fenomeni, è stata effettuata la stima dei parametri che caratterizzano l'incendio prodotto da una batteria Litio-ione e la stima della pressione correlabile all'esplosione della batteria. Le valutazioni che verranno esposte di seguito vanno a costituire una base di conoscenza per la progettazione e l'effettuazione delle prove in Campo Aperto e per effettuare gli studi approfonditi.⁹

Resta fermo che tale materia è di competenza dell'Ingegneria Antincendio (*Fire Engineering*), ed è per questo che verrà trattata compiutamente con gli esperti del settore.

Alcune ipotesi iniziali sulla tipologia della fiamma proveniente da celle Litio-ione è utile che vengano richiamate. Facciamo qui riferimento al lavoro di Harris e altri [9], nel quale si effettuava una analisi della chimica della combustione degli elettroliti che, come già detto, costituiscono il principale combustibile presente all'interno di un sistema Litio-ione: ma non l'unico.

When Li-ion batteries are abused by over charging, short-circuit, or puncture, electrolyte can be released into the air, generally in the form of aerosol droplets together with small amounts of partially reacted gases such as CO and H₂.

La Figura 9 rappresenta le gocce di aerosol emesse da una cella danneggiata (abuso meccanico: *punctured cell*).

Whether or not a flame actually ignites and propagates is determined by a variety of factors, including the local temperature, pressure, gas composition, and convection.

⁹ <http://www.aiche.org/academy/videos/conference-presentations/explosion-hazards-due-failures-lithium-ion-batteries>

Since materials do not easily burn as condensed phases, the aerosol droplets must evaporate before they can burn. In regions where the local concentration of electrolyte vapor is below the lean flammability limit or above the rich flammability limit, the mixture will not burn. The result is that combustion is possible only on a relatively thin (perhaps 1mmthick or less) surface or surfaces where the airfuel mixture ratio is between the flammability limits. An ignition source such as a spark or hot surface must then be present in or near that thin region in order to ignite the mixture.

A model describing the flame requires thermochemical properties such as the heat of formation, heat of vaporization, and heat capacity of the relevant species (solvents, electrolytes, additives, combustion intermediates), as well as their transport properties. In addition, a mechanism that includes all of the important chemical reactions together with their associated rate constants is necessary. The required chemical kinetics and thermochemical databases have been provided by the work of Glaude et al. [22] for dimethyl carbonate and are available at the LLNL chemical kinetic mechanism website [19].

The analysis then predicts a number of processes that are associated with the physical and chemical nature of such a flame. These processes include:

1. **Heat and free radical transport:** Transport of heat and free radicals produced by the flame into the unburned gas region initiates combustion reactions just ahead of the flame.
2. **Laminar flame speeds:** A flame will extinguish if its flame speed is too low, perhaps less than 5 cm per second [30], because heat and free radicals in the unburned gases ahead of the flame have time to diffuse away.
3. **Adiabatic flame temperature:** Because of the exponential dependence of reaction rate on temperature, a high adiabatic flame temperature (a theoretical temperature that ignores heat losses) leads to a much faster heat release rate.
4. **Ignition energy:** High minimum ignition energy can inhibit or prevent a flame from forming.
5. **Heat release rate:** The rate at which heat is released from a flame can control whether neighboring cells will ignite.
6. **Flame inhibition:** Flame inhibitors work by catalytically destroying H atoms and OH radicals in the flame. Their effectiveness depends sensitively on the local chemical environment.

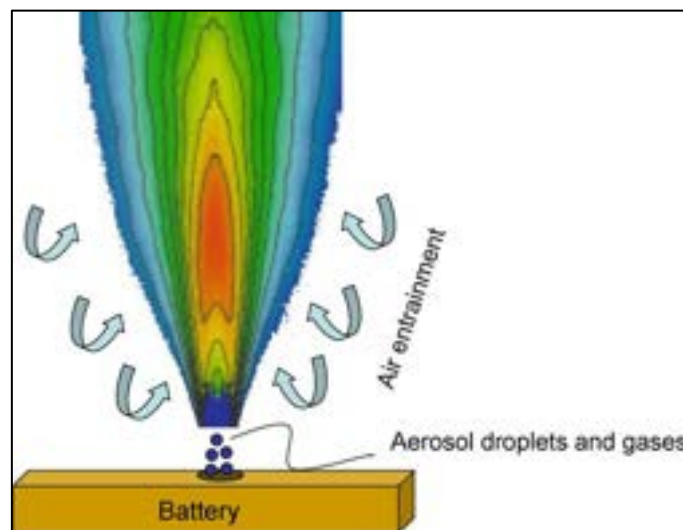


Figura 9. Schematic drawing showing aerosol droplets, electrolyte vapor, and decomposition products exiting puncture in the battery and entraining air to burn as a diffusion flame. Lines in the flame are contours of constant temperature. (Fonte: [9])

3.1 Stima della potenza termica

Ai fini della caratterizzazione di un incendio, è necessario conoscere la quantità massima di calore (Q_{max}) che può essere rilasciata, e la temperatura che la fiamma può raggiungere (T_{max}): l'apporto di energia dipende dalla qualità e quantità del materiale combustibile e costituisce quello che viene chiamato "carico di fuoco" o "carico di incendio":

Per descrivere la dinamica di sviluppo di un incendio [10] in maniera più reale, devono essere prese in considerazione le modalità di rilascio energetico che giocano un ruolo fondamentale. Esse sono associate alla potenza rilasciata dall'incendio durante l'evento.

La variazione spazio-temporale della liberazione di energia dal materiale combustibile governa gli scambi del sistema termodinamico materiale combustibile-ambiente e l'andamento delle temperature dei gas sviluppati.

Si pensi come, infatti, uno stesso carico di incendio possa bruciare con differenti velocità a seconda delle particolari condizioni che si instaurano, dipendenti e dal materiale (quantitativo, tipologia, pezzatura, ecc) e dall'ambiente (volumetria, apertura, ambiente aperto, ecc), dando origine a temperature nel locale coinvolto o volume di controllo (se all'aperto) anche molto diverse da caso a caso.

Sulla base di numerosi test eseguiti a livello internazionale, l'andamento delle modalità di rilascio energetico viene descritto dal tasso di rilascio dell'energia termica RHR (dall'inglese Rate of Heat Released) o HRR (Heat Release Rate), che esprime la potenza termica rilasciata nell'ambiente durante la combustione al trascorrere del tempo.

La determinazione dell'HRR è una delle finalità delle prove sperimentali di "calorimetria del fuoco" condotte su batterie Litio-ione [11] con i calorimetri a cono o con altre tecniche sperimentali.

3.1.1 Carico di incendio

Il "Carico d'incendio", ovvero la quantità di calore in grado di svilupparsi a seguito di un incendio, utilizzato allo scopo della progettazione e verifica dei sistemi di prevenzione e protezione antincendio è stato espresso nella pratica, fino a poco tempo fa, in "kg di legna equivalente". Questo ha consentito la redazione di tabelle di facile utilizzo, specialmente ai fini degli adempimenti normativi [12], inclusa la valutazione della gravità di un potenziale incendio (Figura10):

E' espresso dalla quantità equivalente di legna (kg/m²) che si ottiene dividendo per 4.400 (potere calorifico del legno) il numero di calorie per unità di superficie orizzontale del locale o del piano considerato. In pratica, rappresenta il massimo calore che si può sviluppare per effetto della combustione di tutti i materiali combustibili presenti.

Si può calcolare applicando la formula seguente (in conformità alla Circolare del Ministero dell'Interno n. 91 del 14.09.1961):

CARICO D'INCENDIO (Q = kg legna standard equivalente/m ²)	GRADO DI SEVERITA' DELL'INCENDIO	LUOGHI
da 0 a 35	LIEVE	edifici civili e pubblici, uffici, scuole, alberghi, ecc.
da 35 a 75	MEDIA	Stabilimenti industriali e commerciali; magazzini di materiali combustibili con altezza inferiore ai 3,5 m
oltre 75	GRAVE	Reparti in cui si impiegano materiali infiammabili o dove l'incendio può propagarsi con elevata velocità (plastica, gomma, carta, legno) ed inoltre magazzini di materiali combustibili con altezza maggiore di 3,5m.

Figura 10. Grado di severità di un incendio (Hazard rating) in funzione al carico d'incendio espresso in kg di legna equivalenti.

$$Q = \frac{\sum g_i H_i}{4.400 A}$$

dove:

- Q = carico d'incendio specifico in kg legna/ m²
- g = peso del generico combustibile tra gli enne possibili che si prevedono presenti nel locale o quello deducibile dalle ipotesi più gravose di carico d'incendio
- H_i = potere calorifico superiore (in kcal/kg) del combustibile generico di peso g_i fra gli enne possibili
- A = superficie orizzontale (m²) del locale o del piano del fabbricato considerato
- 4.400 = potere calorifico del legno (in kcal/kg).

Figura 11. Formula per il calcolo del carico di incendio espresso in kg di legna equivalenti (Circolare del MI n.91 del 14.09.1961)

Questo valore “Q” (Figura 11) rappresenta, in realtà, il carico di incendio specifico, espresso in kg di legna equivalenti. L’ingegneria antincendio fornisce le seguenti grandezze [10]:

Energia massima rilasciata = massa x potere calorifico = M x H_u

Carico di incendio specifico (Fire Load density) = q_{f,k} (MJ/m²) = Q_{fi, k}/ A_f

Alla base di ogni valutazione c’è comunque il calcolo dell’ Energia massima rilasciata, ovvero il valore della sommatoria già vista in Figura 11:

$$\sum_i g_i H_i$$

nella quale: *g* è la quantità (kg) dell’*i*-esimo combustibile; *H* può essere, per tutti gli *i* combustibili: il potere calorifico superiore dell’*i*-esimo componente o l’entalpia di combustione o l’entalpia di formazione .

3.1.2 Velocità di rilascio della potenza termica: HRR (*Heat Release Rate*)

L’HRR(Heat Release Rate) [13] è il calore rilasciato dalla combustione di un materiale per unità di tempo per unità di area (unità di peso su unità di volume). Può essere espresso con diverse unità di misura, è indipendente dalla composizione chimica del materiale, ma dipende dallo strumento di misura utilizzato per quantificarlo, ovvero dalle condizioni di test:

$$\left[\frac{1W}{cm^2} \right] = \left[\frac{24cal}{cm^2 \cdot s} \right] = \left[\frac{10kW}{m^2} \right] = \left[\frac{0,88Btu}{ft^2 \cdot s} \right]$$

Questa grandezza è ampiamente utilizzata nell’Ingegneria Antincendio al fine di caratterizzare le conseguenze di un incendio e, anche, di dimensionare i sistemi di estinzione.

L’HRR risulta essere di particolare importanza anche nella caratterizzazione dell’incendio di sistemi di accumulo Litio-ione: Ribiere 2012 [11]; Larsson 2016 [14].

Tra le tecniche per la misura dell'HRR vi sono quelle descritte in questo lavoro e l'applicazione del "Metodo del consumo di ossigeno" [11]. Durante un processo di combustione condotto in una camera di combustione (vedi, ad esempio, il Calorimetro a Cono), l' HRR può essere stimato dalla seguente equazione:

$$\dot{q} = E(\dot{m}_{O_2}^0 - \dot{m}_{O_2})$$

nella quale:

- \dot{q} è l' *heat release rate* (HRR) espresso in kW
- E è l' *energy released per mass unit of O2 consumed for a given fuel* (kJ/g O2).
- $\dot{m}_{O_2}^0$ velocità di ingresso dell'Ossigeno nella camera di combustione in kg/sec
- \dot{m}_{O_2} velocità di uscita dell'Ossigeno dalla camera di combustione in kg/sec

L'equazione precedente viene generalmente corretta per tenere conto che quasi mai la combustione può essere considerata completa. In particolare le correzioni riguardano la formazione di ossido di carbonio (CO) e quella di ceneri di carbonio (*soot*):

$$\dot{q} = E(\dot{m}_{O_2}^0 - \dot{m}_{O_2} + \Delta\dot{m}_{O_2(CO \rightarrow CO_2)+(soot \rightarrow CO_2)}) - \dot{q}_{CO \rightarrow CO_2} - \dot{q}_{soot \rightarrow CO_2}$$

dove:

$\Delta\dot{m}_{O_2(CO \rightarrow CO_2)+(soot \rightarrow CO_2)}$	velocità di consumo dell'ossigeno da parte della combustione del CO e dei fumi	
$\dot{q}_{CO \rightarrow CO_2}$	contributo della combustione del CO	= $\dot{m}_{CO} E_{CO}$, con $E_{CO} = 17,6$ KJ/g O ₂
$\dot{q}_{soot \rightarrow CO_2}$	contributo della combustione dei fumi	= $\dot{m}_{soot} E_{soot}$ con $E_{soot} = 12,62$ KJ/g O ₂

Dei test eseguiti da Ribiere [11] di esposizione a calore di batterie Litio-ione si riporta, a titolo di esempio, la figura seguente, dalla quale risulta che l'HRR è massima nella condizione di SOC 100% e che in tale condizione i fenomeni esotermici sono ad innesco relativamente rapido e breve durata (Figura 12)

Si riporta, inoltre, il confronto dell' HRR normalizzato alla quantità di energia ed espresso in MW/m2 con i valori relativi a Benzina e ad Olio Combustibile, mostrandosi confrontabile (Figura 13).

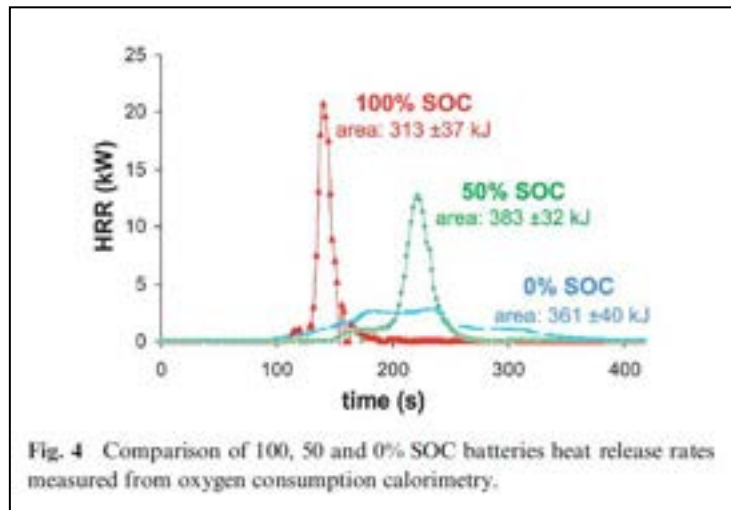


Figura 12

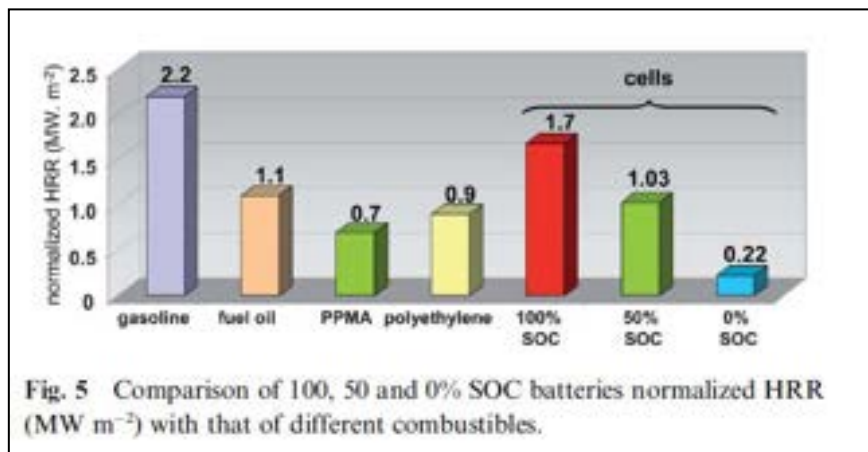


Figura 13

3.1.3 Stima dell'energia massima rilasciata per una cella Litio-ione

La stima dell'energia massima rilasciata nel corso di un incendio di batterie Litio-ione, per semplicità e tenuto conto delle considerazioni fin qui esposte, viene effettuata con la metodologia proposta dall' NFPR [15] e da noi utilizzata nel 2012 [4].

Per una cella VL41M alla tensione di 4V, è stato ottenuto un valore di circa 9900 kJ (Figura 14)

Tabella 19. Stima dell'energia totale per un sistema Li-ione

n. 1 cella VL41M				$E_{tot} = 9311,4 \text{ kJ} + 590,4 \text{ kJ} = 9.901,8 \approx 9.900 \text{ kJ}$
$E_{chim} \approx E_{CEL}$	Sostanze combustibili	Quantità stimata	Calore di combustione (Q_c)	$E_{chim} = [(0,18 \text{ kg} \times 20,92 \text{ kJ/g}) + (0,13 \text{ kg} \times 42,66 \text{ kJ/g})] \times 1000 \text{ g/kg} = 9.311,4 \text{ kJ}$
	Elettrolita: Si assume tutto DEC (diethyl carbonato)	0,18 kg	20,92 kJ/g	
	Separatore: si assume tutto PP (polipropilene)	0,13 kg	42,66 kJ/g	
$E_{el} \approx Q \times V$	Q	V = 4 Volt		$E_{el} = 41\text{Ah} \times 4\text{V} \times 3,6 \text{ kJ/Wh} = 590,4 \text{ kJ}$
	41 Ah			
SA costituito da 168 celle VL41M				$E_{tot} = 9.900 \text{ kJ/cella} \times 168 \text{ cella} = 1.663.200 \approx 1,7 \text{ GJ}$

Figura 14.

3.2 Stima della Temperatura adiabatica di fiamma [16]

Abbiamo visto al paragrafo nell'introduzione di questo capitolo come l'incendio di una batteria Lito-ione, prodotto da cause endogene, possa essere descritto come un fenomeno adiabatico [9]: in un processo di combustione il calore prodotto durante la combustione è rilasciato ai prodotti della combustione con aumento della loro temperatura:

*There is no possibility for dissipation of the heat to the surrounding and the process will be adiabatic as there is no heat loss to the surrounding. As a result, the temperature of the products suddenly increases and it produces a flame. This will heat up the product gases in flame region and the temperature rise will be maximum. This highest temperature is known as the **adiabatic flame temperature**.*

La massima temperatura raggiunta da una fiamma dipende dal rapporto ponderale combustibile/aria:

The temperature rise depends on the amount of excess air used or the air-fuel ratio. The flame temperature has the highest value for using pure oxygen gas and it decreases by using air. So, the exact stoichiometric air is to be supplied for better result. With too large amount of excess air the flame temperature will be reduced. When the heat lose to the environment or diluted by the inert gases and there is an incomplete combustion. So, the temperature of the products will be less.

La temperatura di fiamma si determina sulla base del bilancio di energia della reazione di combustione all'equilibrio (Figura 15): i calcoli possono essere effettuati, determinando due diversi valori della temperatura, in condizioni adiabatiche ($T_{ad,p}$) e in condizioni isocore ($T_{ad,v}$).

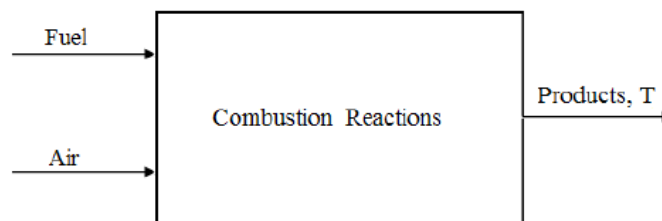


Figura 15.

a) Temperatura adiabatica di fiamma, a pressione costante

La Temperatura adiabatica di fiamma, a pressione costante si calcola come segue:

From the first law of thermodynamics at constant pressure process

$$\Delta U = Q_p - w_p = Q_p - p\Delta V$$

$$H = U + pV$$

At constant pressure, $\Delta H = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p = \Delta U + p\Delta V$

Under adiabatic condition, $Q_p = 0$, $\Delta H = 0$.

For equilibrium reaction,

$$H_{reactants} = H_{products}$$

$$\sum H_{reactants}(T_i, p) = \sum H_{products}(T, p)$$

$$\sum H_{products}(T_i, p) = \sum n_i \int_{T_R}^T C_{p_i} dT + Q_{VL}$$

Where, Q_{VL} = latent heat of vaporization or condensation for phase change of the product during the change of temperature of from T_R to T K.

T_i is the inlet temperature of fuel and air and T_R is the reference temperature, 298 K.

Where, C_{p_i} is the heat capacities which is expressed as

$$C_{p_i} = A_i + B_i T + C_i T^2$$

Therefore,

$$\sum H_{products}(T_i, p) = \sum n_i [\Delta H_{f,i}^0 + A_i (T - T_R) + \frac{B_i}{2} (T - T_R)^2 + \frac{C_i}{3} (T - T_R)^3]$$

The flame temperature, T may be calculated from the above equations. It is assumed that

$Q_{VL} = 0$. Also if the mean heat capacity data is used,

$$\sum H_{products}(T_i, p) = \sum n_i [\Delta H_{f,i}^0 + \bar{C}_{p,i} (T_{ad} - T_{Ref})]$$

b) Temperatura adiabatica di fiamma a volume costante

A volume costante, la temperatura adiabatica di fiamma si calcola come segue:

From the first law of thermodynamics,

$$Q_V = \Delta U, \text{ and } Q_V = Q_P - nRT = \Delta H_P - \Delta nRT$$

In adiabatic process, $Q_V = 0 = \Delta H_P - nRT$

$$H_{\text{reactants}}(T_i, p_i) - H_{\text{products}}(T_{ad}, p_f) - R(n_{\text{reactants}}T_i - n_{\text{products}}T_{ad}) = 0$$

3.2.1 Calcolo della temperatura adiabatica di fiamma per una cella Lito-ione

Si propone ora di calcolare la Temperatura adiabatica di fiamma sia a pressione costante che a volume costante e nelle seguenti ipotesi (Tabella 15):

Tabella 14

Cella	VL41M
Combustibile	DEC+PP \equiv DEC (diethylcarbonato $C_5H_{10}O_3$)
Quantità combustibile	180g+130g = 310 g DEC \equiv 2,62 moli DEC
Comburente	Aria; rapporto molare $O_2/N_2 = 1:3,76$
\bar{c}_p (DEC)	(NIST) $182,0 \text{ kJ} \times \text{kmol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$
ΔH_f^0 (298 K)	(NIST) -681,5 kJ/mol

A Pressione costante, si utilizzano I seguenti dati (Tabella 16):

Tabella 15

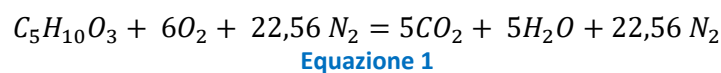
Species	Standard Enthalpy of Formation at 298 K	Average specific heat
CH ₄	-72.1 kJ/mol	-75.328 kJ/kmolK
CO ₂	-394.0	55.396 kJ/kmolK
H ₂ O	-244.5	42.44 kJ/kmolK
N ₂	0	33.0 kJ/kmolK

Mentre a Volume costante, si assume (Tabella 17):

Tabella 16

Mean Cp data at 1200 K is available as
CO ₂ : 0.05632 kJ/mol·K; H ₂ O : 0.04365 kJ/mol·K; N ₂ : 0.03371 kJ/mol·K

Per la reazione di combustione, si ha (Equazione 1):



Utilizzando le equazioni precedentemente esposte, Si è ottenuto:

$$T_{ad,P} = 2061 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_{ad,V} = 2031 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Tali risultati vengono ritenuti plausibili in quanto compatibili con la temperatura della fiamma prodotta dalla combustione di combustibili gassosi [17] (Figura 16).



Figura 16. Esempi di temperatura massima di fiamma (Fonte: [17].)

3.3 Caratterizzazione dell'esplosione: stima della P_{max}

Al fine di calcolare l'intensità dell'onda di pressione dell'esplosione di una cella Litio-ione per runaway si utilizza l'equazione semplificata (A) sviluppata da Yen, Wang e Tabaddor [1] nella approssimazione di una esplosione regolata dalla Legge di Chapman-Jouguet

In this study, lithium-ion cells are treated as explosive-like devices for the worst case when all of the safety mechanisms and protective circuits are unavailable.

Working voltage or energy capacity is considered as a significant factor to activate thermal runaway severely. In the same time, a simple theoretical analysis is applied to estimate the explosion pressure of lithium-ion cells caused from solvents or electrolytes, which might lead to catastrophic failures.

Instead of complex composition or synthesis from other material, this can simply the explosion pressure calculation and give preliminary damage performance for protective estimation.

If solvent composition, initial density, an estimate heat of formation¹⁰ (or explosion heat) and working voltage are given, it is possible to estimate the preliminary blast pressure of failed lithium-ion cells with C-H-O solvents from catastrophic failure by following simple sequence of operations:

- (a) Give a , b , c from solvent composition;
- (b) Calculate γ from Eq. (C);
- (c) Substitute γ , ρ , Q and v into Eq. (A) to solve P .

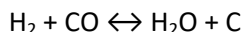
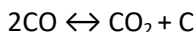
(A)	$P = 2(\gamma - 1)\rho Q$
dove:	<p>P is blast pressure expressed in MPa;</p> <p>ρ is initial density of solvents expressed in g/cm = massa del solvente/volume della cella¹¹ ;</p> <p>Q is explosion heat expressed in MJ (ed è pari al calore di formazione del solvente (ΔH_f^0) ovvero al calore di combustione (ΔH_c^0))¹²</p> <p>γ is described in Eq. (11)</p>

¹⁰ del solvente

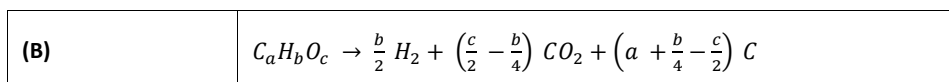
¹¹ Specificato dagli autori in colloquio privato

¹² Specificato dagli autori in colloquio privato

In questa equazione, il calcolo di γ (*esponente politropico*) è stato effettuato per Carbonato di Etilene (Formula bruta: C₃H₄O₃) e nella ipotesi di decomposizione del solvente con: formazione di idrogeno; combustione parziale con utilizzo dell'ossigeno interno alla molecola e formazione di anidride carbonica; formazione di carbonio. Questi gli equilibri coinvolti:



E la reazione di decomposizione **(B)**:



Per tale reazione, il coefficiente politropico γ si determina con l'equazione **(C)**, nella quale a , b e c rappresentano, rispettivamente, gli indici di carbonio, idrogeno e ossigeno presenti nella formula bruta del materiale:

(C)	$\gamma = \frac{I_a + J_b}{K_a + L_b + M_c}$
dove, per l'EC	I = 2 J = 1 K = 0,06 L = 0,57 M = -0,08

L'equazione **(A)** è stata validata sperimentalmente dagli autori, attraverso test di calorimetria adiabatica ARC effettuati su una cella del tipo 18650 NMC da 2Ah con flussaggio in gas inerte¹³, ottenendo i seguenti valori, caratterizzati da una ottima rispondenza:

$$P_{\text{sperimentale}} = 1632 \text{ Psi (4,18 V)}$$

$$P_{\text{calcolata}} = 1637 \text{ Psi}$$

Dalle prove ARC gli autori hanno ottenuto, per via indiretta, il valore di Q da utilizzare per il calcolo della P (Equazione **(A)**), utilizzando il ΔT_{ad} ottenuto per via sperimentale e ottenuto nella ipotesi che tutto il solvente fosse Carbonato di etilene (EC):

(D)	$\Delta T_{ad} = \Delta H_r \div (M \times C_v)$
dove:	ΔT_{ad} è misurato s (calorimetria adiabatica con VSP2) $\Delta H_r \approx Q$ esplosione = calcolato M è massa solvente espresso in g C_v del solvente, ottenuto per via sperimentale o teoricamente.

Attraverso l'analisi di regressione condotta sui dati sperimentali di P ottenuti a differenti tensioni (v) ovvero in diversi stati di carica della cella 18650, gli autori hanno ottenuto anche una formula semplificata utilizzabile in diversi stati di carica **(E)**, dalla quale si ricava che, per valori di v maggiori di 3,81 V, la pressione di esplosione è maggiore di quella calcolata con la formula **(A)** :

¹³ Specificato dagli autori in colloquio privato

(E)	$P = 2(\gamma - 1)\rho Q - 10,1 v + 38,5$
-----	---

3.3.1 Calcolo di P_{max} per una cella Litio-ione

Abbiamo effettuato i calcoli nelle seguenti ipotesi (Tabella 17):

Tabella 17

Cella	VL41M
Combustibile 1	DEC+PP \equiv DEC (diethylcarbonato $C_5H_{10}O_3$)
Quantità combustibile 1	180g+130g = 310 g DEC \equiv 2,62 moli DEC
Q (calore combustione)	9900 kJ
I, J, K, L, M	Per EC, come dati dagli autori (Formola C)

Ottenendo per P il valore di 2361 Psi(16,29 MPa), compatibile con quello ottenuto dagli autori. In pratica il valore della pressione di esplosione è utilizzato anche per il dimensionamento dei dispositivi si sfogo (*venting*).

4 Un caso studio: prova di overvoltage su modulo batteria

Una prova di *Overvoltage* è stata effettuata su un modulo batteria commerciale costituito da 14 celle cilindriche del tipo NCA.

Essendo necessario l'uso di un ciclatore fisso, si è deciso di effettuare il test all'esterno dei nostri laboratori e non nel Campo Prove allestito ma non ancora attrezzato per il funzionamento di un ciclatore non portatile.

Per operare in sicurezza, è stato necessario effettuare una accurata progettazione dell'esperimento al fine di prevenire danni alle persone e alle cose e di intervenire adeguatamente con i sistemi di estinzione, nonché la gestione dei rifiuti finali. A tal fine è stata applicata la procedura di prova delineata lo scorso anno [14].

La procedura per la conduzione in sicurezza della prova di abuso può essere suddivisa in 4 parti: preliminare progettazione preliminare dell'esperimento; descrizione e conduzione dell'esperimento; gestione della sicurezza; ripristino area di prova e gestione dei rifiuti.

In particolare,

- La **progettazione preliminare** comprende le seguenti fasi:
 - o descrizione del sistema di accumulo (SA), comprensiva di schemi elettrici, dispositivi di comando e controllo, numero delle celle
 - o la storia del SA: questo aspetto è fondamentale specialmente nelle prove di "*second-life*"
 - o composizione chimica delle celle che costituiscono il SA e, se disponibili, quelle relative alla composizione chimica dei gas che si evolvono in caso di *runaway*
 - o le specifiche tecniche, comprensive della eventuale descrizione di sistemi di protezione presenti all'interno della cella e ai vari livelli della struttura del SA
 - o la scheda di Sicurezza, contenente anche le informazioni sul comportamento da assumere in caso di incendio. La SDS in genere esiste, ma il produttore non ha, attualmente, alcun obbligo giuridico nel fornirla all'utilizzatore
- la **descrizione e conduzione dell'esperimento**, comprendono:
 - o la descrizione della attività sperimentale, comprensiva di finalità e condizioni di prova
 - o ispezione visiva del SA e delle celle, ovviamente nel caso di sistemi in cui esse siano accessibili
 - o l'equipaggiamento con sensori di temperatura
- la **gestione della sicurezza** include l'informazione del personale coinvolto con l'esperimento e il "racordo" con il personale addetto alle emergenze
- il **ripristino area di prova e gestione dei rifiuti** comprende la caratterizzazione dei rifiuti e l'attribuzione di codici CER.

4.1 Progettazione preliminare

Per il sistema in esame e per le celle sono state acquisite le SDS e le specifiche tecniche messe a disposizione dal fabbricante. Sulla base di tali informazioni sono stati messi in evidenza i pericoli di natura chimica associati al sistema in esame, facendo le considerazioni di seguito esposte.

Il Modulo è costituito da 14 batterie cilindriche collegate in serie e parallelo.

Ogni batteria contiene circa 180 g di solventi organici ossigenati infiammabili. Il totale di solventi infiammabili per un modulo è di circa 2,5 kg. Dalla letteratura specialistica sono state raccolte i dati delle proprietà chimico-fisiche necessarie per effettuare la valutazione del rischio incendio-esplosione (Tabella 18 a pagina 40). La temperatura di ebollizione minima è di 90 °C per il Carbonato di Dimetile, per il quale la tensione di vapore è pari a 96 hPa a 37,8 °C; e 24 hPa a 21,1 °C; il Punto di Infiammabilità è di 16°C (Vaso chiuso) e, per il Vinilene Carbonato e di 83,3 °C.

Da considerazioni preliminari, ne deriva che, in condizioni di aumento della temperatura interna al di sopra dei limiti fissati dal costruttore ($T > 60\text{ °C}$) o in condizioni di abuso (overcharge), i solventi evaporano e raggiungono il loro punto di infiammabilità: se ne desume il rischio di esplosione ed incendio. Tali condizioni possono portare al *venting* della batteria (dotata di dispositivo di sfogo) con emissione all'esterno dei vapori organici. La presenza di innesco può portare ad incendio. In tali condizioni, per batterie cilindriche (così come sono queste) e in caso di guasto del sistema di *venting*, si può avere esplosione meccanica con proiezione di frammenti di materiale.

Se il calore accumulato all'interno della singola batteria non viene smaltito, si può avere l'innesco di una reazione di *runaway*, con decomposizione dell'elettrolita e rapida formazione di gas combustibili a basso peso molecolare, quali ossido di carbonio, idrogeno e acido fluoridrico. Le condizioni di innesco portano ad incendio con propagazione della fiamma all'intero sistema di accumulo.

Ne conseguono i seguenti rischi per gli operatori e per le squadre di intervento:

- A. Rischi per la sicurezza:
 - a. Rischio incendio
 - b. Rischio esplosione, sia chimica che meccanica (con proiezione di "proiettili")
- B. Rischi per la salute:
 - a. Rischio di esposizione a sostanze pericolose: sostanze tossiche (acido fluoridrico); sostanze irritanti; sostanze cancerogene (ossidi di nichel)
- C. Rischi per l'ambiente: emissione dei prodotti di combustione.

4.2 Descrizione e conduzione dell'esperimento

La prova prevedeva l'*Overvoltage* del sistema privato del BMS e finalizzata ad accertare quanto può accadere nel caso di *fault* del sistema di gestione e controllo della batteria (protezione attiva).

Dopo la scarica completa del modulo e il raggiungimento della Tensione Nominale, il sistema collegato al ciclatore ha subito un ciclo di carica e uno di scarica ai fini della misura della Capacità iniziale ($C_{t=0}$). Doveva fare seguito la carica della batteria fino a circa 30 V (SOC 120%), il mantenimento del sistema a SOC 120% per alcune ore e la misura della Capacità finale ($C_{t=fin}$) del sistema.

4.1 Gestione della sicurezza

Sono state adottate le seguenti misure di prevenzione e protezione.

4.1.1 Misure di prevenzione

- Delimitazione dell'area di prova catenella bianca e rossa e divieto di accesso all'area adiacente al sistema di prova e nell'immediato intorno;
- Chiusura dell'accesso al tratto di strada adiacente all'area di prova Prova gestita da remoto (da sala controllo) in presenza continua di uno o due operatori
- Monitoraggio in continuo della temperatura del modulo mediante termocoppia inserita tra due batterie del modulo;
- Impostazione dell'ARRESTO PROVA qualora la temperatura superi la temperatura massima consentita di 60 °C
- Impostazione dell'ARRESTO PROVA qualora la velocità di aumento di temperatura appaia troppo elevata

4.1.2 Misure di protezione

- Coinvolgimento della Squadra di Pronto intervento (SPI):
 - Arrivo dello SPI prima dell'inizio prova
 - Posizionamento di adeguati estintori in area prova (Polvere, Schiuma e/o CO2) (ATTENZIONE! La scheda di sicurezza non è attendibile in quanto vengono indicati tutti i tipi di estinguenti. Estintori in classe D non sono adatti: la presenza di Li metallico è una causa

di incendio di secondaria importanza. L'incendio coinvolge i solventi organici. Inoltre è indicata una azione di raffreddamento per evitare il runa way qualora sia avvenuto il venting di una o più batterie)

- Ispezione dello SPI ogni 30 minuti e intervento su chiamata degli operatori per situazioni dubbiose.
- Se possibile: attrezzare l'area con una telecamera, remotata in sala controllo F33 o allo SPI

4.2 Ripristino area di prova e gestione dei rifiuti

Al termine dell'esperimento, i residui del sistema di accumulo sono stati allontanati dall'area di prova (AREA 1), destinata al ripristino e portati in altro sito (AREA 2): vedi Figura 17. Ai fini chimico-analitici sono stati previsti alcuni campionamenti in massa.



AREA 1

AREA 2

Figura 17.

Ai rifiuti prodotti è stato attribuito il **Codice CER 16 06 05** ("Altre batterie ed accumulatori") e i seguenti Codici identificazione pericoli : HP3, HP4, HP5, HP7, HP13.

Le informazioni sulla composizione chimica sono le seguenti:

- **Rifiuti AREA 1.** Il rifiuto è una miscela solida contenente i composti che derivano dalla combustione delle batterie e quelli utilizzati per lo spegnimento dell'incendio. Sulla base di ragionevoli considerazioni chimiche, si stima possano essere costituiti da:
 - ossidi di metalli pesanti, tra cui Nichel e Cobalto;
 - ossidi di Litio e possibili Fluoruri metallici;
 - residui della combustione di materiali plastici
 - polvere inerte usata come agente estinguente e composti residui dall'estinzione.Il residuo è da considerare prevalentemente **cancerogeno**.

- **Rifiuti AREA 2.** Il rifiuto è costituito da batterie Litio-ione parzialmente combuste e dai materiali utilizzati per lo spegnimento dell'incendio. Il residuo è da considerare prevalentemente **infiammabile e cancerogeno**. Sulla base di ragionevoli considerazioni chimiche, si stima possano essere costituiti da:
 - residui della combustione e della polvere inerte usata come estinguente
 - materiale attivo delle batterie, incombusto
 - Litio metallico.
 - Solventi organici infiammabili

Tabella 18. Proprietà chimico-fisiche dei materiali ex-ante

Sostanza chimica	Numero CAS	Stato fisico in c.n.	PA/PM (g/mol)	Tfus (°C)	Teb (°C)	Densità (g/cm ³ a 25 °C)	Densità vapore (Aria=1)	Tensione di vapore	Punto infiammabilità (°C)	Limite inf infiamm %V	Limite sup infiamm %V	Temperatura autoaccensione (°C)	Temperatura di decomposizione (°C)	Reattività	Solubilità a 20 °C	pH soluzione a 20 °C
LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂	193214-24-3	Solido, polvere < 0,5 mm	34,18	> 1000	ndd		ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd
Grafite (Carbonio)	7782-42-5	Solido, polvere	12,01	3652 - 3697 °C		1,90	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd
Litio esafluorofosfato	21324-40-3	solido - polvere	151,91	200 dec	na		ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	200,00	ndd	ndd	ndd
Vinilene Carbonato	872-36-6	liquido	86,05	15 °C a 1010 hPa	162 °C a 1013 hPa		ndd	ndd	83,3 - vaso chiuso	ndd	ndd	355 a 1007,3 - 1013 hPa	ndd	ndd	515 g/l a 20,2 °C	ndd
Carbonato di propilene	108-32-7	liquido	102,09	-55,00	240,00		ndd	0,17 hPa a 20°C; 1,31 hPa a 50 °C	132 °C - vaso chiuso	1,80	14,30	ndd	ndd	ndd	solubile	7 a 200 g/ml
Carbonato di etilene	96-49-1	solido cristallino	88,06	35 - 38 °C	243-244 °C a 987 hPa	solido	ndd	ndd	143 °C - vaso chiuso	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ca. 88,1 g/l a 20 °C	5,5 - 7,0 a 88,1g/L a 25 °C
Carbonato di dimetile	616-38-6	liquido	90,08	2-4 °C	90,00	1,07	3,11	96 hPa a 37,8 °C; 24 hPa a 21,1 °C	16 °C - vaso chiuso	4,22	12,87	ndd	ndd	ndd	insolubile	ndd

L'intervento di raccolta dei rifiuti e di bonifica dell'AREA 1 è stato effettuato da personale strutturato, formato, informato ed addestrato in materia di bonifica; l'intervento è stato condotto da (almeno) due persone munito degli appositi DPI.

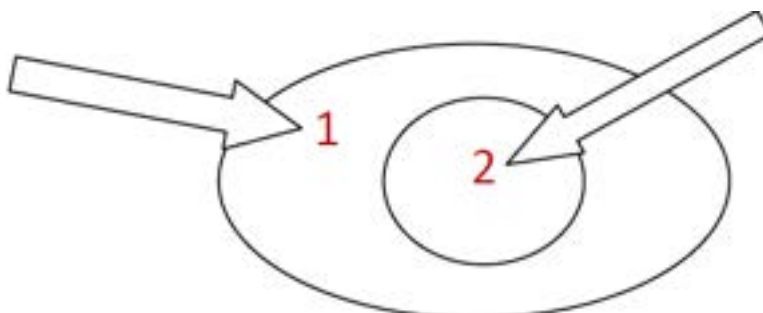
Il materiale utilizzato è il seguente:

- DPI III categoria
 - o mascherina monouso FFP3,
 - o tuta con cappuccio in tyvek monouso
 - o soprascarpe in tyvek monouso con suola antisdrucchiolo
 - o guanti monouso in nitrile (protezione chimica, e meccanica),
 - o occhiali a maschera di protezione (rischio chimico e meccanico);
 - o scarpe antinfortunistiche
- Materiali per campionamento
 - o Spatola a cucchiaio per la raccolta delle polveri
 - o Pinze per la raccolta dei residui degli involucri
 - o Contenitori con tappo per il campionamento
- Materiali per l'inertizzazione-
 - o SABBIA o TERRA o VERMICULITE (come prescritto nella SDS). Facendo riferimento alla Terra, almeno 3 sacchi da 25 litri.
- Materiali per la detergenza
 - o Detergente per laboratorio chimico (o per stoviglie),
 - o rotolo di carta assorbente (tipo scottex) o carta assorbente in fogli
- Materiali per la raccolta e il conferimento dei rifiuti:
 - o 1 scopa
 - o 1 paletta a raccogliere monouso
 - o 1 pala di metallo, che andrà poi lavata e ricondizionata
 - o sacchi per rifiuti pericolosi
 - o un paio di bidoncini per il conferimento
 - o bidoncino o contenitore per le batterie parzialmente combuste e per il carrello, che dovranno essere cosparse di terra.

I contenitori utilizzati per il conferimento sono stati tutti etichettati secondo la normativa vigente.

Le modalità di intervento sono state le seguenti:

- AREA 1 [19]
 - o Indossare i DPI
 - o Portare il materiale di Tabella 3 in Area 1
 - o Effettuare i campionamenti
 - o Spargere una adeguata quantità del materiale per l'inertizzazione
 - o Utilizzando la scopa e la paletta, raccogliere tutto materiale sversato spostandosi dalla periferia(1) verso l'interno(2)



- Il materiale raccolto va inserito nei sacchi di plastica e chiuso in modo da evitare apertura accidentale.
- Inserire i sacchi di plastica nei contenitori rigidi.
- AREA 2
- Inserire il rifiuto nell'apposito sacco di plastica, dopo aver inertizzato con sabbia o terra. NON USARE ACQUA. RIMUOVERE DALLA ESPOSIZIONE DIRETTA AL SOLE (Temperatura estiva in zona climatica centro Italia). Etichettare e avviare al conferimento.

Al termine dell'intervento si è provveduto a:

- Raccogliere tutti i materiali utilizzati per la raccolta in un solo punto
- in un sacco per rifiuti mettere la scopa, la paletta, l'eventuale carta utilizzata, i DPI monouso .
- Chiudere il sacco ed etichettarlo: questi materiali vanno conferiti insieme a quelli di cui ai punti precedenti.

4.3 Risultati della prova e discussione dei risultati

La prova di abuso ha portato alla esplosione e all'incendio del sistema di accumulo con proiezione di scintille e di materiali nell'intorno del punto di prova, propagazione di fiamme alla zona verde e alla parete parete in cemento armato. Nessun danno a persone. L'incendio è stato estinto con l'uso di un piccolo estintore a CO₂ e quindi risolto con un estintore a polvere. I residui del sistema di accumulo sono stati trattati con acqua nebulizzata che è stata utilizzata anche durante l'estinzione nell'area circostante per impedire la propagazione del fuoco.

La prova è iniziata come previsto, ma è stata sospesa per essere ripetuta il giorno seguente. Infatti, dopo la sovraccarica a 10 A per 4 ore la temperatura ha subito di un innalzamento da 33.0 °C fino a 45.6 °C a fronte di una temperatura ambiente di 32-34 °C e la tensione aumentava troppo lentamente. Per precauzione è stata sospesa la carica alla quinta ora di prova. Il monitoraggio di temperatura e tensione si è protratta fino al raggiungimento dei 30 °C. Lo SPI è stato comunque allertato. Il giorno seguente, pur tenendo conto del possibile mutamento della stabilità chimica del sistema, riprendendo la carica con una corrente 3 volte più elevata e raggiungendo la tensione desiderata in circa 20 minuti. Una mezzora dopo la corrente ha raggiunto un minimo per poi cominciare, imprevedibilmente, a risalire e oltrepassare, in una trentina di minuti, i 20 A e la temperatura di 55°C. A questo punto è stata interrotta l'alimentazione elettrica, ma la temperatura ha continuato la sua salita. Gli operatori hanno assistito al verificarsi di una fessurazione longitudinale del "case" del sistema di accumulo in corrispondenza della generatrice di una delle batterie cilindriche e l'emissione di gas incolore e non fiammeggiante. Dalla sala controllo veniva registrata la temperatura di 270 °C e, in contemporanea, un tonfo sordo ha annunciato l'esplosione e il subitaneo incendio, che è stato estinto in circa 20 minuti.

In Figura 18 si possono vedere: A, il sistema di accumulo prima della prova; B, l'incendio causato dall'*overvoltage*; C, il sistema nel corso dell'estinzione con Polveri ABC; D, il sistema dopo l'estinzione e lo stato dell'area di prova; E, residuo solido della prova.



Figura 18.

Da un'analisi dei risultati della prova, si ravvede che il minimo di corrente raggiunto dall'accumulatore potrebbe essere il segnale dell'inizio dei fenomeni irreversibili di *runaway*, un punto di non ritorno, ma anche un punto di allarme, giacché l'esplosione è avvenuta circa un'ora dopo, anche se in questo caso si è deciso di interrompere la prova dopo 40 minuti dal raggiungimento di quel valore.

Attraverso una adeguata progettazione dell'esperimento è stato possibile minimizzare i danni, riportando esclusivamente danni marginali alle cose.

L'intervento di emergenza di estinzione dell'incendio è andato a buon fine, sebbene la squadra di pronto intervento non abbia avuto il tempo necessario per intervenire a causa della rapida evoluzione del processo: le informazioni fornite al personale tecnico sono state sufficienti a renderli in grado di intervenire, come anche la disponibilità di mezzi di estinzione adeguati.

L'esplosione ha preceduto l'incendio in quanto sono stati ritrovati frammenti di materiale non combusto associabile ai contenitori cilindrici delle celle, sia in area prova (Figura 19A), che a distanza di circa 3 metri (Figura 19B). Le informazioni sulle misure di estinzione di incendi di cui al punto 13 della Scheda di Sicurezza (Figura 20) erano del tutto generiche e, quindi, non utilizzabili: in particolare l'estintore di Classe D (fuoco di metalli) è potenzialmente adatto solo ad incendi che coinvolgono sistemi al Sodio metallico..

Utili e congruenti le informazioni delle sezioni 6, 7, 14 e 15 della Scheda di Sicurezza (Figure da 20 a 25). Insufficienti i dati di composizione chimica di cui alla sezione 3 della SDS.



Figura 19.

13. FIRE FIGHTING MEASURES (not anticipated under normal use)

EXTINGUISHING MEDIA:

- ▣ Small fires: use D type fire extinguisher, inert gas (for instance blend of argon and nitrogen), CO₂, dry chemical powder or foam extinguishers
- ▣ Large fires: use large quantities of water for the surrounding fire and to prevent propagation. If water is used on live batteries, caution should be taken to avoid the electrical hazard that may be present.

SPECIAL FIRE FIGHTING PROCEDURES: Fire fighters should wear self-contained breathing apparatus.

Use approved / certified vapour respirator to avoid breathing toxic fumes. Wear protective clothing and equipment to prevent potential body contact with electrolyte solution. It is permissible to use any class of extinguishing medium, specified above, on these batteries or their packing material. Cool exterior of batteries if exposed to fire to prevent rupture.

PARTICULAR HAZARDS RESULTING FROM EXPOSURE TO THE SUBSTANCE/PREPARATION, TO COMBUSTION AND GAS PRODUCTS: The cell can spout vaporized or decomposed electrolyte fumes with fire when being heated over +100°C (+212°F) or disposed in fire. Solvents within the electrolyte are flammable liquids and must be kept away from any kind of ignition source.

Figura 20. Punto 13 della SDS della cella VL41M

6. STABILITY AND REACTIVITY – the battery system is stable when handled and stored according to section 4

MATERIALS TO AVOID: Oxidizing agents, acids, bases and reducing agents.

CONDITIONS TO AVOID: Avoid exposing battery to fire or high temperature. Do not disassemble, crush or short or install with incorrect polarity. Avoid mechanical or electrical abuse.

HAZARDOUS DECOMPOSITION PRODUCTS: Lithium hexafluorophosphate may react with water in the atmosphere and produce some traces of hydrogen fluoride, which do not worsen the gas toxicity. Thermal decomposition of the cell may produce release of electrolyte liquid and vapour, harmful materials, and dusts.

Figura 21. Estratto del punto 6 della SDS della cella VL41M





7. TOXICOLOGICAL INFORMATION

Risk of irritation occurs only if the cell is mechanically, thermally or electrically abused to the point of compromising the enclosure. If this occurs, irritation to the skin, eyes and respiratory tract may occur.

Figura 22. Estratto del punto 7 della SDS della cella VL41M

14. EXPOSURE CONTROLS AND PERSONAL PROTECTION* (not necessary under normal use)

Handle an opened battery only in a well ventilated place.

	Respiratory protection	In case of incident or after an abusive use, in case of a cell opening or a leak, use gas mask which covers the whole face and equipped with ABEK type filters or escape mask type Self-Contained Breathing Apparatus. Fire fighters should wear self-contained breathing apparatus.
	Hand protection	Use polypropylene, polyethylene, rubber or Viton gloves when handling leaking or ruptured cells.
	Eye protection	In case of incident or after an abusive use, in case of a leak or cell opening, wear safety glasses with protected side shields or a mask covering the whole face when handling leaking or ruptured cells
	Other	In the event of leakage or ruptured cells, wear a rubber apron and protective clothes.

*AFNOR pictograms

Figura 23. Estratto del punto 14 della SDS della cella VL41M

15. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES (not anticipated under normal use)

INDIVIDUAL PRECAUTIONS: Evacuate the employees from the contaminated area until fumes dispersal. In case of electrolyte leakage from a cell or battery, do not inhale the gas as possible. In case of skin or eye contact, inhalation or ingestion, follow the measures described in section 4.

ENVIRONMENTAL PRECAUTION: Avoid sewage, surface water and underground water contamination. Avoid ground and atmosphere contamination.

WAYS OF CLEANING: Using protective glasses and gloves, use absorbent material (sand, earth or vermiculite) to absorb any exuded material. Seal leaking battery (unless hot) and contaminated absorbent material in plastic bag and dispose of as Special waste in accordance with local regulations.

Figura 24. Estratto del punto 15 della SDS della cella VL41M

3. COMPOSITION, INFORMATION OR INGREDIENTS			
3.1 At cell level			
Component	CAS Number	EINECS/ELINCS	Content (wt. %)*
Lithiated metal Oxide	N/A	N/A	15-30
Organic Electrolyte	N/A	N/A	10-20
Carbon, as Graphite	7440-44-0	231-153-3	10-25
Copper	7440-50-8	231-159-6	1-30
Aluminium	7429-90-5	231-072-3	1-20
Stainless, Nickel and inert material	N/A	N/A	remainder

* Quantities may vary a little with cell model

Figura 25. Estratto del punto 3 della SDS della cella VL41M

5 Conclusioni

Ai fini della progettazione delle prove in campo, è stata effettuata la stima del bilancio di energia e del suo calore di combustione di una cella Litio-ione con tecnologia NCA, calcolando in modo approssimato, il calore di combustione, la temperatura adiabatica di fiamma e la pressione di esplosione che si sviluppano a seguito del *runaway*. Per una cella del peso di 1,1 kg, sono stati ottenuti i seguenti risultati: $Q_c \approx 9900$ kJ; $T_{ad,P} \approx 2061$ °C e $T_{ad,V} \approx 2031$ °C; $P_{max} \approx 2361$ Psi (16,29 MPa). Questi valori risultano essere compatibili con l'incendio e l'esplosione di combustibili gassosi.

La caratterizzazione dell'incendio e dell'esplosione risultano essere materia specifica del *Fire Engineering*. Essendo una cella Litio-ione un sistema complesso, la caratterizzazione necessita di specifici calcoli termochimici e cinetici, e di test di micro calorimetria e di calorimetria del fuoco, ai quali deve necessariamente affiancarsi l'analisi chimica qualitativa e quantitativa. Tali test dovrebbero essere ripetuti, per la stessa cella, in diverse condizioni sperimentali e, quindi, per il sistema di accumulo intero. Le prove di micro calorimetria e di calorimetria del fuoco dovrebbero essere effettuate seguendo gli standard di prova di altri materiali combustibili.

I dati ottenuti sono stati sufficienti per redigere le procedure per la conduzione in sicurezza delle prove e, inoltre, per caratterizzare i rifiuti prodotti nel corso delle prove. La procedura è applicata ad un caso studio costituito da prova di *Overvoltage* effettuata su un modulo batteria commerciale del peso di 18 kg al quale è stato rimosso il BMS. La prova di *overvoltage* ha portato alla esplosione e all'incendio del sistema di accumulo con proiezione di scintille e di materiali nell'intorno del punto di prova, propagazione di fiamme alla zona verde (l'esplosione ha preceduto l'incendio in quanto sono stati ritrovati frammenti di materiale non combusto associabile ai contenitori cilindrici delle celle, sia in area prova che a distanza di circa 3 metri) e alla parete in cemento armato. Il risultato è compatibile con lo scenario di guasto del BMS.

6 Riferimenti bibliografici

1. ¹ Kai-Hsiang Yen, Carl Wang and Mahmood Tabaddor, "A Method for Calculating Blast Pressure of Failed Lithium-Ion Cells with C-H-O Solvents", J. Chem. Chem. Eng. 6 (2012) 268-271.
2. N.J. Magnani et al., "Exploratory Battery Technology Development and Testing Report for 1988, SAND89-3039", Oct. 1989
3. C. Di Bari, "Aspetti di sicurezza di sistemi di accumulo ad alta temperatura e al Litio-ione per applicazioni nelle reti elettriche", Report RdS/PAR2013/192.
http://openarchive.enea.it/bitstream/handle/10840/6990/RdS_PAR2013_192_Aspetti%20sicurezza%20%20litio%20e%20alta%20temperatura.pdf?sequence=1.
4. C. Di Bari, "Aspetti di sicurezza di sistemi di accumulo ad alta temperatura e al Litio-ione per applicazioni nelle reti elettriche", Report RdS/PAR2013/192.
http://openarchive.enea.it/bitstream/handle/10840/6990/RdS_PAR2013_192_Aspetti%20sicurezza%20%20litio%20e%20alta%20temperatura.pdf?sequence=1.
5. J.M. Ohi, "Environmental, Health, and Safety Issues of Sodium-Sulfur Batteries for Electric and Hybrid Vehicles". Vol.1 settembre 1992. NREL, Colorado.
6. J. Mark, "Environmental, Health and Safety Issues of Sodium- Batteries for Electric and d Vehicles. Volume IV. In vehicle safety". NREL, 1992.
7. D. Trickett, "Current Status of Health and Safety Issues of Sodium/Metal Chloride (Zebra) Batteries", NREL/TP-460-25553, National Renewable Energy Laboratory, November 1998
8. C. Di Bari, M. De Francesco, PROCEDURA IN SICUREZZA DELL'APERTURA DI CELLE AL LITIO, Report RdS/PAR2013/193, Settembre 2014
9. S. J. Harris, Adam Timmons, William J. Pitz, "A combustion chemistry analysis of carbonate solvents used in Li-ion batteries", Journal of Power Sources 193 (2009) 855–858
10. N. Marotta, <http://www.dimnp.unipi.it/m.carcassi/materialeDidattico/Corso%202014-15%20Prev.%20Inc./2014%207%20Novembre/Carico%20incendio%20-%20Marotta%20-%2007.11.2014.pdf>, Università di Pisa, Dipartimento di Ingegneria Civile e Industriale.
11. P. Ribiere, S. Grugeon e altri, "Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry", Energy Environ. Sci., 2012, 5, 5271.
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2012/ee/c1ee02218k>
12. <http://www.vfv-vimercate.it/documenti/l'incendio.pdf>
13. <http://www.eng-ghm.com/Tesi/Tesi%20191-200.pdf>
14. F. Larsson, P. Andersson and B.E. Mellander, "Lithium-Ion Battery Aspects on Fires in Electrified Vehicles on the Basis of Experimental Abuse Tests". 11 April 2016, Batteries 2016, 2, 9; doi:10.3390/batteries2020009 (www.mdpi.com/journal/batteries).l
15. C. Mikolajczak e altri, "Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment", Fire Protection Research Foundation, Luglio 2011. Pg. 88 e seguenti.
16. IIT Kharagpur NPTEL Phase – II Web CoursesHome, "Module 5: Combustion Technology. Lecture 35: Adiabatic flame temperature calculation"
<https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=549d631ad3df3e311a8b4603&assetKey=AS%3A273658277236765%401442256626135>
17. "I prodotti della combustione",
<http://www.unimib.it/go/98230022/Home/Italiano/Personale/Sicurezza/Addetti-allemergenza/Corso-Antincendio>, https://www.unimib.it/upload/041-060_combustione.pdf
18. C. Di Bari, V. Sglavo: "Procedura di estinzione incendi di celle Litio-ione su scala di laboratorio", RdS/PAR2014/182
19. Università degli Studi di Padova, ISTRUZIONE OPERATIVA N. 06. SCHEDA INFORMATIVA SULLA GESTIONE DI SVERSAMENTI DI LIQUIDI/SOLIDI DI ORIGINE CHIMICA, Revisione 00 - Dicembre 2015.