



## Ricerca di Sistema elettrico

Definizione della procedura di analisi di rischio su sistemi di accumulo stazionario realizzati con tecnologie al sodio ad alta temperatura (sodio zolfo-nichel cloruro): completamento degli studi preliminari

M. Schiavetti, T. Pini, M. Carcassi

DEFINIZIONE DELLA PROCEDURA DI ANALISI DI RISCHIO SU SISTEMI DI ACCUMULO STAZIONARIO REALIZZATI CON TECNOLOGIE AL SODIO AD ALTA TEMPERATURA (SODIO ZOLFO-NICHEL CLORURO): COMPLETAMENTO DEGLI STUDI PRELIMINARI

M. Schiavetti, T. Pini, M. Carcassi (università di Pisa, Dipartimento di Ingegneria Civile e Industriale)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Studio dei fenomeni di invecchiamento, sicurezza e second life - Prove di sicurezza delle batterie

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Proisini

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Definizione della procedura di analisi di rischio su sistemi di accumulo stazionario realizzati con tecnologie al sodio ad alta temperatura (sodio-zolfo e sodio-nichel cloruro): studi preliminari*"

Responsabile scientifico ENEA: Cinzia Di Bari

Responsabile scientifico: Marco Carcassi

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 INTRODUZIONE ALL'ANALISI DEL RISCHIO.....	6
2.1 METODI PER L'INDIVIDUAZIONE DEI PERICOLI.....	7
2.1.1 <i>Analisi storica</i> .....	7
2.1.2 <i>What if analysis (che cosa succede se)</i> .....	7
2.1.3 <i>Check – list analysis</i> .....	7
2.1.4 <i>HazOp – Hazard Operability Analysis</i> .....	8
2.1.5 <i>FMEA – Failure Mode and Effect Analysis</i> .....	8
3 DESCRIZIONE DEL SISTEMA ANALIZZATO.....	9
3.1 PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DELLA CELLA ELEMENTARE.....	9
3.1.1 <i>Scarica</i> .....	10
3.1.2 <i>Carica iniziale</i> .....	10
3.1.3 <i>Caratteristiche costruttive della cella</i> .....	10
3.2 CARATTERISTICHE DEL MODULO BATTERIA.....	12
3.3 CARATTERISTICHE DELL'UNITÀ DI ACCUMULO.....	13
3.4 CARATTERISTICHE DI SICUREZZA.....	14
3.4.1 <i>Caratteristiche costruttive della cella</i> .....	14
3.4.2 <i>Caratteristiche di sicurezza del modulo e dell'unità di accumulo</i> .....	14
4 ANALISI STORICA DEGLI INCIDENTI.....	17
4.1 PRINCIPALI MODI DI GUASTO DI UNA CELLA/BATTERIA SODIO NICHEL CLORURO.....	17
4.1.1 <i>Guasti interni</i> .....	17
4.1.2 <i>Rottura delle guarnizioni</i> .....	18
4.1.3 <i>Danneggiamento del case</i> .....	19
4.1.4 <i>Guasti operazionali</i> .....	19
4.1.5 <i>Pericoli intrinseci alle sostanze utilizzate</i> .....	20
5 METODOLOGIA HAZOP.....	21
5.1 SCOPO DELLA PRESENTE ANALISI HAZOP.....	22
5.2 IDENTIFICAZIONE DELLE PARTI E DEI PARAMETRI DI RIFERIMENTO.....	23
5.3 APPLICAZIONE DELLE PAROLE GUIDA PER L'IDENTIFICAZIONE DELLE DEVIAZIONI.....	23
5.4 PRESENTAZIONE DELLE SCHEDE DI VALUTAZIONE UTILIZZATE PER L'ANALISI HAZOP.....	24
5.5 SEVERITÀ DEL DANNO.....	24
5.6 SCHEDE ANALISI HAZOP.....	24
6 RISULTATI HAZOP.....	36
7 CONCLUSIONI.....	37
8 ABBREVIAZIONI, ACRONIMI E DEFINIZIONI.....	38
9 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	39

## Sommario

Il presente documento riassume la metodologia ed i risultati di un'analisi dei pericoli effettuata attraverso l'applicazione della tecnica Hazard and Operability Analysis (HazOp) alle celle delle batterie Sodio-Nichel-Cloruro utilizzate nell'accumulo stazionario di energia. Lo studio è stato effettuato sfruttando le assunzioni e le analisi svolte durante lo svolgimento degli studi analoghi svolti per le celle Sodio-Zolfo [Errore. Il segnalibro non è definito.], ed utilizzando le informazioni disponibili in letteratura e sul web e la casistica incidentale di pubblico dominio relativa ad impianti di test o dimostrativi.

Lo scopo dello studio è quello di individuare le fenomenologie di base che possono produrre sequenze incidentali potenzialmente pericolose (incendio, esplosione e rilascio tossico).

Gli studi sono stati effettuati prendendo a riferimento l'unità cella nelle sue fasi di utilizzo.

## 1 Introduzione

Nel corso del PAR 2013 [1] è stato effettuato un primo approccio conoscitivo alle tecnologie di accumulo elettrochimico Sodio ad Alta Temperatura, utilizzate essenzialmente nell'accumulo stazionario: Sodio-Zolfo e Sodio-Cloruri metallici. Tale studio ha messo in evidenza che, sebbene siano ritenute "tecnologie consolidate" l'impiego su larga scala può porre problemi in termini di gestione del rischio di incidenti, legati sia alla reattività dei sistemi chimici impiegati che alla elevata temperatura di esercizio (dai 200°C ai 350°C). In particolare, pur essendo considerate "merci pericolose" (classificate in Classe ADR 4.3 con Numero UN 3292) non si dispone di informazioni adeguate sulle caratteristiche di incendio ed esplosione, di reazione al fuoco e sulle tecniche di estinzione.

Nel corso del PAR 2016 [2] è stata effettuata tramite analisi HazOp un'indagine preliminare sulle fenomenologie di base che possono produrre sequenze incidentali per le celle realizzate con tecnologia Sodio-Zolfo.

Sulla base delle attività previste dal Progetto 7 "SISTEMI DI ACCUMULO DI ENERGIA PER IL SISTEMA ELETTRICO", i temi da sviluppare nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e Università di Pisa, riguardano l'impostazione della analisi del rischio per la tecnologia Sodio-Nichel cloruro, andando, in questa prima fase, ad individuare, con l'ausilio di tecniche di analisi di rischio strutturate (ad. Es. HAZOP), la fenomenologia di base che può produrre sequenze incidentali potenzialmente pericolose (incendio, esplosione e rilascio tossico).

## 2 Introduzione all'analisi del rischio

Il termine "rischio" è un concetto probabilistico in funzione della frequenza di accadimento ( $f$ ) e della magnitudo ( $M$ ) relativi all'incidente considerato e la loro determinazione è detta "valutazione probabilistica del rischio":

$$R = f \times M$$

diverso dal comune significato che si dà a "pericolo" che invece è una proprietà intrinseca di causare danno.

La figura seguente mostra una generica applicazione della procedura di analisi di rischio ad un generico sistema o impianto.

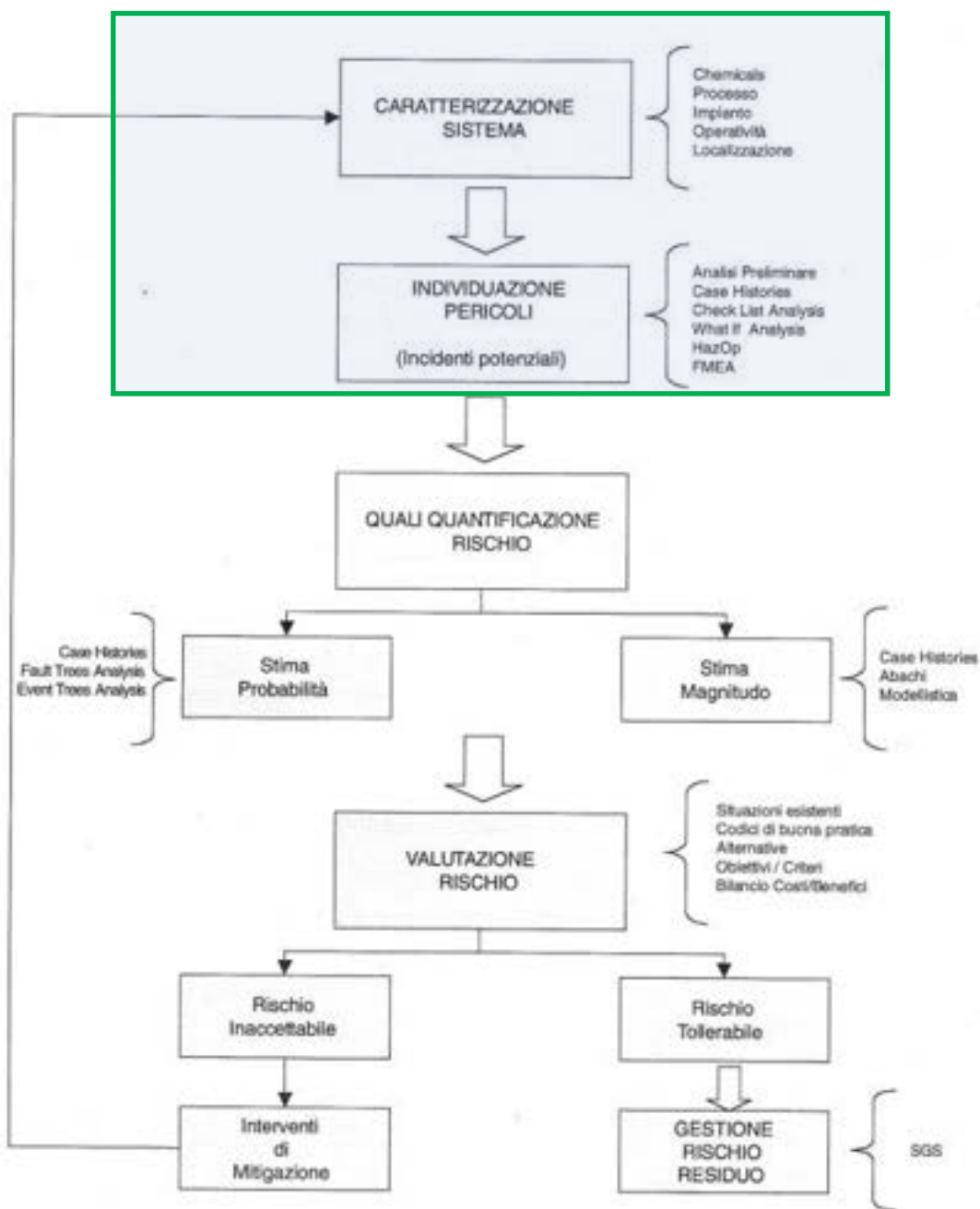


Figura 1. Schema di flusso della procedura di analisi del rischio

In una fase conoscitiva e preliminare degli studi inerenti la sicurezza delle batterie in applicazioni stazionarie, si riscontra una difficoltà allo stato attuale insormontabile nell'assenza di dati dettagliati dei sistemi e delle metodologie di gestione impiegate nonché di dati probabilistici e di frequenza per il fallimento e l'indisponibilità dei sistemi componenti un accumulo elettrico.

Per questi motivi il presente lavoro presenta l'applicazione di tecniche di analisi del rischio all'identificazione dei pericoli, allo scopo di dare dei riferimenti utili per prevedere e gestire le emergenze associate all'utilizzo di tali sistemi. Nella procedura di analisi del rischio descritta in Figura 1 le attività svolte nel presente studio sono rappresentate da quelle inserite nel quadrato con bordo verde.

## 2.1 Metodi per l'individuazione dei pericoli

Questa fase prevede la specificazione e la descrizione in dettaglio dei possibili pericoli rilevanti. Viene condotta secondo due modalità:

- METODI INDUTTIVI: studio della propagazione di un guasto da un livello di complessità inferiore per poi risalire a livelli superiori;
- METODI DEDUTTIVI: studio della propagazione di un guasto da un livello di complessità superiore fino ad arrivare all'analisi di strutture di base. I principali metodi deduttivi, di cui in seguito si darà una breve introduzione, sono:
  - Analisi storica;
  - What if;
  - Check list;
  - FMEA;
  - HazOp

Tutti i metodi citati si basano sull'ipotesi iniziale di un guasto di sistema e la successiva ricerca delle cause che lo hanno generato. Nel caso in cui ci fosse una elevata complessità di impianto/oggetto preso in considerazione, è preferibile suddividere il sistema in più parti indipendenti l'una dall'altra (sottoinsiemi). Per ognuno si passa all'identificazione degli eventi incidentali dovuti al verificarsi di un'anomalia di processo e relativo fallimento delle protezioni con conseguenze gravi.

### 2.1.1 Analisi storica

Il processo si basa sullo studio di eventi incidentali accaduti in passato che sono attinenti con il medesimo tipo di incidente da analizzare. Le informazioni sono raccolte da banche dati e sono informazioni attendibili visto il reale verificarsi dell'evento.

### 2.1.2 What if analysis (che cosa succede se)

È un'analisi basata sulla formulazione di domande a carattere ampio e strutturato secondo un approccio "brainstorming". Dalla formulazione delle domande, dalle successive risposte ed una volta individuate le parti deboli (elementi) dove esiste una probabilità che avvenga un incidente, è possibile dare suggerimenti sulla modifica delle apparecchiature, cambiamenti procedurali del processo o cambiamenti sulla politica amministrativa per aumentare il livello di sicurezza del sistema.

### 2.1.3 Check – list analysis.

Questo metodo deduttivo attua una serie di domande che, utilizzando conoscenze storiche su avvenimenti incidentali o ad elevato rischio e confrontandole con la situazione attuale, fornisce una valutazione sull'efficienza del sistema in esame. Questo tipo di analisi è applicabile con maggior profitto su sistemi di cui si ha una conoscenza molto buona e non è stato quindi giudicato tra i più indicati per il presente studio.

#### 2.1.4 HazOp – Hazard Operability Analysis.

È una tecnica che consente l'individuazione di potenziali rischi e problemi di operabilità dovuti a scostamenti dagli obiettivi progettuali e legati in particolar modo ai guasti nella fase operativa. Per guasti non si deve intendere solamente rotture meccaniche o malfunzionamenti delle apparecchiature ma tutte quelle cause che portano a delle deviazioni dai parametri standard di progetto.

In definitiva la tecnica HazOp si basa su una completa descrizione dell'impianto e sull'analisi sistematica di ogni sua parte od elemento; quest'ultima è condotta da un team di esperti aventi una grande capacità di immaginazione ed intuito utili per individuare sugli elementi le caratteristiche che ne definiscono il funzionamento al fine di prevedere deviazioni dal normale funzionamento che dalla sola analisi storica non si potrebbero ottenere.

#### 2.1.5 FMEA – Failure Mode and Effect Analysis.

È una tecnica qualitativa spesso affiancata ad HazOp dato il campo di applicazione complementare. Il suo studio è focalizzato sulle modalità di guasto di sistemi elettrici e meccanici (o loro singoli elementi) al fine di ottenere un opportuno controllo del sistema ed assicurare una corretta protezione dello stesso da eventuali problemi di esercizio oppure decidere se attivare degli interventi di manutenzione/modifica.

La completezza di questo metodo deduttivo è raggiunta quando, oltre ad analizzare selettivamente e singolarmente ciascun elemento, si valutano anche le eventuali conseguenze che questo può recare ad altri componenti. In tal modo è possibile ottenere un quadro completo su quali siano le cause di deviazione e come queste possano andare ad influenzare le prestazioni dell'intero sistema.

Tra le varie tecniche di analisi descritte, in analogia a quanto effettuato per l'analisi delle celle Sodio-Zolfo, è stata scelta l'applicazione per il presente studio dell'analisi HazOp, in quanto ha la flessibilità per essere applicata a tecnologie e sistemi dei quali si hanno informazioni non dettagliate, e può prendere in considerazione sia cause interne al sistema (fallimenti elettrici o meccanici interni), sia cause esterne al sistema (corto circuiti ed urti meccanici i cui effetti si ripercuotono sulla sicurezza del sistema).

L' HazOp è infatti un'analisi di rischio di tipo FUNZIONALE e non di sistema e quindi può essere applicata in modo molto efficace anche in fase molto preliminare del progetto (fase concettuale) e può adattarsi lungo lo sviluppo o l'evoluzione del progetto, guidando le scelte progettuali in termini di sicurezza e affidabilità oltre che di operabilità di impianto o di processo. Questo la rende una tecnica flessibile ed applicabile a qualsiasi livello del progetto anche quando le informazioni disponibili non hanno un dettaglio elevatissimo. Questa sua versatilità risulta inoltre particolarmente vantaggiosa quando si debba analizzare prototipi o esemplari unici e quindi dove non si disponga di alcun dato di esperienza pregressa.

### 3 Descrizione del sistema analizzato

Il sistema oggetto di analisi è un'unità batterie realizzata con tecnologia sodio nichel cloruro per uso stazionario.

La cella è l'unità elementare di cui si compone ogni sistema di batterie. Un modulo è costituito da un insieme di celle elementari connesse in configurazioni serie/parallelo per raggiungere il voltaggio e la capacità voluta ed incluse in un unico involucro "modulo", dotato di circuiteria per la trasmissione dei parametri elettrici e termici. Il sistema completo, batterie o pacco batterie, è l'insieme di più moduli, connessi in serie e/o parallelo, gestiti da un "Sistema di Gestione" (comunemente definito dall'acronimo BMS dall'inglese Battery Management System). La sicurezza dell'intero sistema, e la tipologia di eventi indesiderati che lo stesso potrebbe trovarsi a fronteggiare, sono dipendenti sia dalle caratteristiche elettrochimiche della cella impiegata sia dalle caratteristiche del sistema di gestione del pacco nonché dalle caratteristiche di impiego.

La batteria sodio-nichel cloruro (Na – NiCl<sub>2</sub>) analizzata, comunemente denominata ZEBRA, è una delle tipologie di batterie ai sali fusi. La caratterizzano alta densità energetica ed efficienza di carica/scarica e lunga durata di vita. L'elevata temperatura di funzionamento (intorno ai 300°C) rende questo tipo di batteria più adatto per l'accumulo stazionario. L'impiego delle batterie, nell'accumulo stazionario, permette di disaccoppiare le fasi di produzione ed utilizzo di energia, soprattutto nel caso di produzione da fonte rinnovabile.

I seguenti paragrafi descrivono il tipo di cella, la disposizione all'interno del pacco batterie ed i requisiti di sicurezza presi a riferimento per l'analisi.

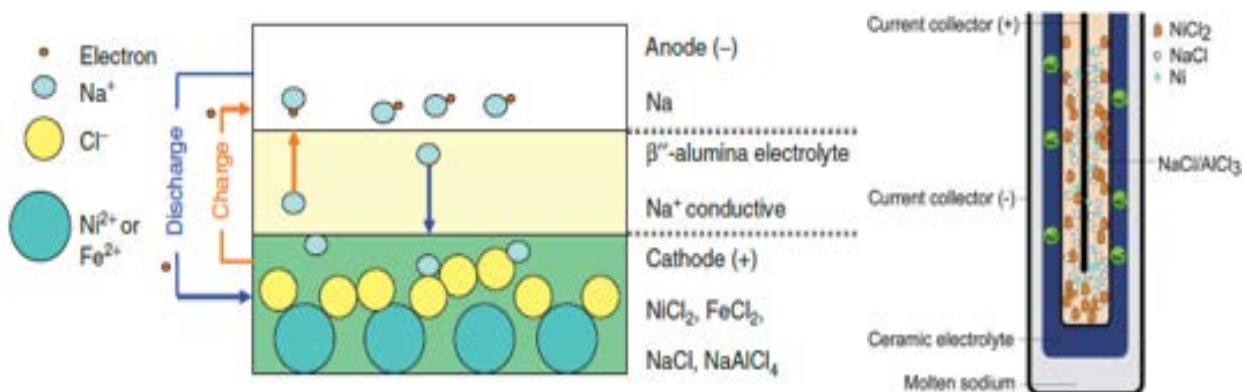


Figura 2. Schema di funzionamento di una cella elementare tipo ZEBRA [3,4]

#### 3.1 Principio di funzionamento della cella elementare

L'unità fondamentale di una batteria sodio-nichel-cloruro è la cella rappresentata in Figura 2.

I principali elementi costituenti la cella sono:

- Catodo (elettrodo positivo): Sali di Nichel, Ferro e Alluminio
- Anodo (elettrodo negativo): sodio, Na (allo stato liquido a batteria carica);
- Elettrolita e separatore:  $\beta$ -allumina (questi tipi di celle comprendono un elettrolita secondario all'elettrodo positivo costituito da Sodio Tetracloroalluminato allo stato liquido)

### 3.1.1 Scarica

Durante la scarica gli ioni sodio attraversano l'elettrolita per passare dall'elettrodo negativo a quello positivo. Con l'avanzare della scarica si forma cloruro di sodio liquido all'elettrodo positivo mentre gli ioni sodio all'elettrodo negativo diminuiscono. La conducibilità dell'elettrolita ceramico,  $\beta''$ -allumina, assume valori elevati per temperature dell'ordine dei 300°C. A 300 °C la conducibilità vale circa 0.25 ( $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) [Errore. Il segnalibro non è definito.]. La cella ha quindi bisogno di essere mantenuta ad alta temperatura durante l'esercizio, che in genere avviene a temperature comprese tra 270°C e 350°C. A queste temperature il sodio si trova allo stato fuso. L'elettrodo positivo in fase di scarica è costituito da Sali di Nichel dispersi in Sodio tetracloroalluminato. La scarica provoca la formazione del Nichel metallico e del cloruro di sodio. Essendo la temperatura di fusione del  $\text{NaAlCl}_4$ , pari a 158°C, esso si trova allo stato liquido alla temperatura di esercizio.

Le reazioni chimiche che avvengono durante la scarica e che generano la corrente sono [4]:

All'anodo:  $2 \text{Na} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + 2\text{e}^-$

Al catodo:  $\text{NiCl}_2 + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{NaCl}$

La reazione complessiva di cella è:  $\text{NiCl}_2 + 2\text{Na} \rightarrow \text{Ni} + 2\text{NaCl}$

La cella ha un voltaggio a circuito aperto pari a 2.59 V.

### 3.1.2 Carica iniziale

La cella "fredda" è inizialmente costituita da una miscela di sale (NaCl) e di metalli (Nichel, Ferro e Alluminio). La carica iniziale ossida i metalli e decompone il sale in ioni Sodio e Cloro, dove gli ioni cloro vanno a reagire con i metalli formando i sali  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{FeCl}_2$  [5], mentre gli ioni Sodio migrano all'anodo attraverso l'elettrolita-separatore  $\beta''$ -allumina.

L'energia elettrica fornita dall'esterno porta quindi alla formazione di sodio liquido all'elettrodo negativo e di sali di Nichel all'elettrodo positivo.

### 3.1.3 Caratteristiche costruttive della cella

Da un punto di vista strutturale la cella ha una forma prismatica, Figura 3.

La forma a 4 lobi, del separatore-elettrolita  $\beta''$ -allumina, viene preferita per massimizzare la superficie attiva e minimizzare la resistenza interna della cella.

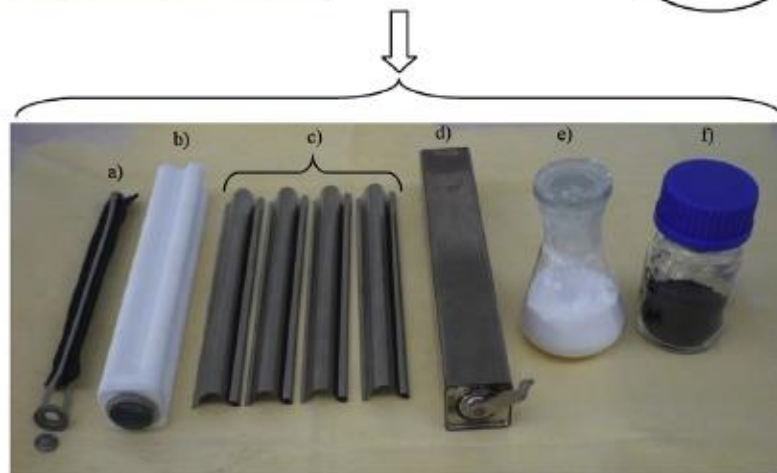
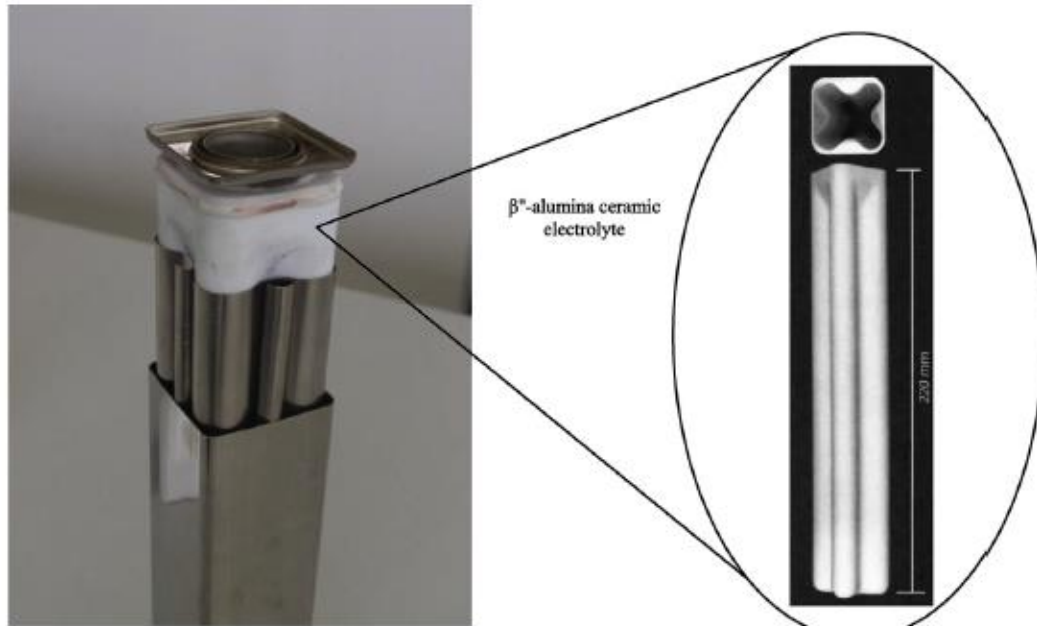
L'elettrodo positivo (catodo) è collegato ad un collettore di corrente formato da un conduttore di Nichel nella forma di una forcina. Il materiale inserito nel catodo è costituito da granuli di cloruro di sodio (NaCl) e di Nichel in forma metallica che vengono inseriti all'interno dell'elettrolita-separatore. L'elettrolita-separatore è circondato da un profilo in acciaio dolce avente una forma capace di avvolgere la  $\beta''$ -allumina (particolare c) di Figura 3).

Il contenitore della cella, che funge da elettrodo negativo, è formato da un case di acciaio saldato rivestito di Nichel. Un collare in  $\alpha$ -allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) viene "saldato" tra l'elettrolita-separatore ( $\beta''$ -allumina) e la copertura della cella attraverso una giunzione "glass sealant" in alluminoborosilicato, rendendo la cella chiusa ermeticamente.

Riassumendo la cella, raffigurata in Figura 4, è composta da:

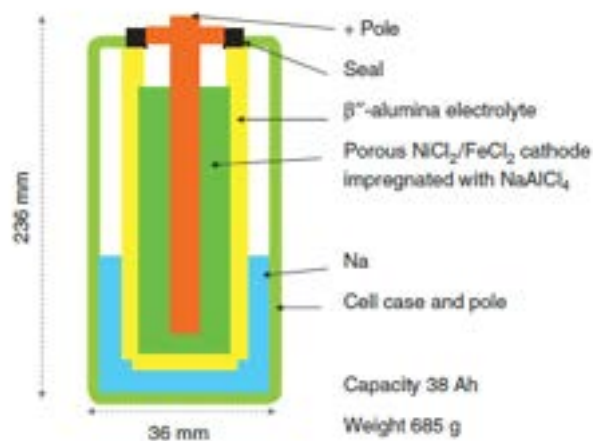
- una camera centrale contenente, prima della carica iniziale, granuli di cloruro di sodio (NaCl) e di Nichel e un elettrolita secondario nella forma di  $\text{NaAlCl}_4$  (elettrodo positivo), che include un collettore di corrente costituito da Nichel ed a forma di forcina (disposto lungo l'asse della cella);
- uno strato di  $\beta''$ -allumina che separa gli elettrodi;
- sodio fuso (a cella carica), che, assieme all'involucro della cella, costituito da un case in acciaio rivestito di Nichel, costituisce l'elettrodo positivo. (l'involucro è stagno per prevenire l'ingresso di umidità e la fuoriuscita di prodotti);

- guarnizioni/isolanti.



- a) Nickel current collector    b)  $\beta^{\prime}$ -alumina ceramic electrolyte    c) Mild steel profiles    d) Cell enclosure    e) Sodium-tetrachloroaluminate ( $\text{NaAlCl}_4$ )    f) Grain of sodium-chloride and metals

Figura 3. Elementi costitutivi di una cella  $\text{Na-NiCl}_2$



**Figura 4. Sezione del tipo di cella (ZEBRA) ML3**

La cella è chiusa ermeticamente per assicurare l'assenza di scambio di materia con l'esterno, tra cui l'ingresso di umidità. La maggior parte delle celle utilizza un collare in  $\alpha$ -allumina per isolare elettricamente i collettori di corrente di anodo e catodo, questo allo scopo di garantire una chiusura ermetica. Il collare è progettato per essere libero da stress alla temperatura di utilizzo, il materiale che lo costituisce è quindi in uno stato di compressione alla temperatura ambiente.

Le altre giunzioni presenti, tra il collare di  $\alpha$ -allumina e gli anelli di Nichel sono realizzate attraverso TCB (Thermal Compression Bonding) nelle quali i due materiali vengono legati tra loro a livello atomico applicando contemporaneamente temperatura e pressione.

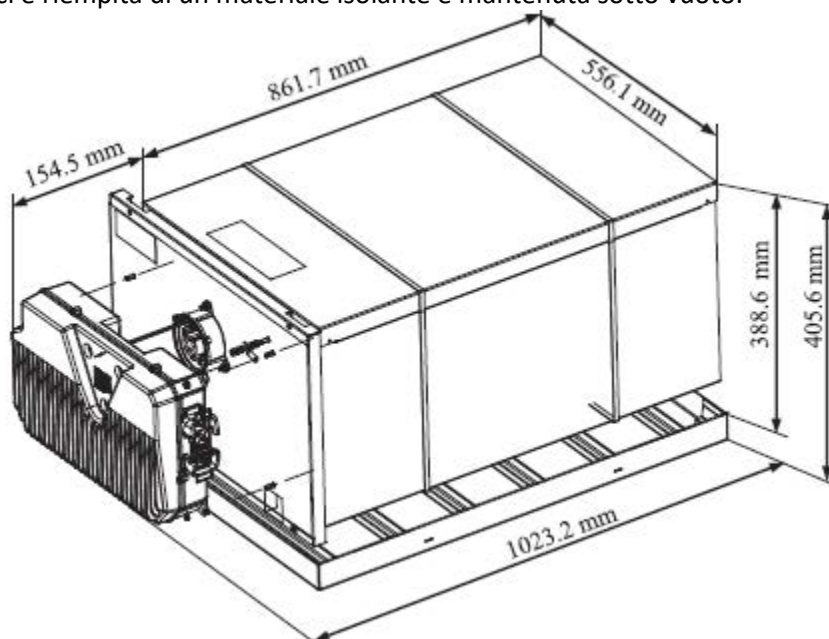
In Tabella 1 sono riassunte le principali caratteristiche di una cella [4].

**Tabella 1. Caratteristiche della cella Na-NiCl<sub>2</sub> [4]**

Tensione iniziale / media durante la scarica [V]	2.59 / 2.50
Tensione di fine scarica [V]	1.9 / 2.25 <sup>(*)</sup>
Capacità [Ah]	38
Regime di scarica tipico	Da 3 a 5 ore
Lato della sezione quadrata [mm]	31
Lunghezza [mm]	236
Peso [kg]	0.68
Volume [m <sup>3</sup> ]	0.0003
Energia specifica volumetrica [kWh/m <sup>3</sup> ] o [Wh/l]	280
Energia specifica ponderale [Wh/kg]	140
<sup>(*)</sup> funzione del regime di scarica	

### 3.2 Caratteristiche del modulo batteria

Il modulo, visibile in Figura 5, è composto da un contenitore metallico all'interno del quale sono posizionate le celle, collegate in serie o parallelo, ed un contenitore metallico esterno, l'intercapedine tra i due contenitori metallici è riempita di un materiale isolante e mantenuta sotto vuoto.



**Figura 5. Modulo di riferimento per le celle Na-NiCl<sub>2</sub>**

Le caratteristiche del modulo sono riassunte in Tabella 2.

**Tabella 2. Caratteristiche del modulo Na-NiCl<sub>2</sub>**

Potenza in scarica normale [kW]	7.8 (Tempo di scarica 3h)
Tensione c.c. nominale [V]	620 V (Connessione di 240 celle in serie)
Potenza di ricarica nominale [kW]	6
Energia elettrica immagazzinata [kWh]	23.5
Temperatura della batteria all'avvio [°C]	240 (ad inizio scarica)
Dimensioni [m]	0.862 L <sup>(*)</sup> x 0.556 P x 0.389 A
Peso [kg]	256
Calendar life / Life cycles	15 anni / 4500 cicli 80% DOD
(*) Lunghezza pari a 1.023 con il BMS integrato.	

Ogni modulo è protetto da un BMS che è in grado di segnalare il malfunzionamento della batteria attraverso una serie di allarmi e di intervenire disconnettendo il modulo interessato da un esercizio anomalo. I parametri tenuti sotto controllo sono temperatura, tensione e corrente.

### 3.3 Caratteristiche dell'unità di accumulo

L'unità di accumulo di riferimento ha una potenza nominale di 0.5 MW ed è formata dall'unione di 64 moduli in parallelo, ognuno con una potenza nominale di 7 kW. La struttura dell'unità ha elementi reticolati che sostengono i piani di carico realizzati in acciaio metallico rinforzato, Figura 6. Ogni unità ha le seguenti dimensioni:

- Lunghezza 6m;
- Profondità 2.5m;
- Altezza 2.9m.

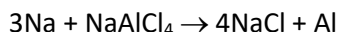


**Figura 6. Rappresentazione tridimensionale di un unità di accumulo composta da 64 moduli**

### 3.4 Caratteristiche di sicurezza

#### 3.4.1 Caratteristiche costruttive della cella

Contrariamente alle batterie Sodio-zolfo, le conseguenze di una rottura dell'elettrolita-separatore  $\beta''$ -allumina sono molto meno severe. Nel caso di rottura della  $\beta''$ -allumina, il sodio liquido, presente all'anodo e avente bassa viscosità, fluisce velocemente attraverso le fenditure venendo in contatto con l'elettrolita secondario (sodio tetracloroalluminato). In questa situazione il sodio reagisce principalmente con l'elettrolita secondario, invece che con il materiale presente all'anodo (Nichel o Sali di Nichel). La reazione principale che avviene è la seguente:



La reazione è moderatamente esotermica, rilascia 2/3 dell'energia normalmente rilasciata durante la normale reazione, mentre i prodotti sono solidi, non pericolosi, non corrosivi e con basse pressioni di vapore.

L'alluminio che si forma è inoltre solido nell'intervallo di temperature operativo. Il risultato è che alla frattura della  $\beta''$ -allumina, l'alluminio metallico che si forma, dalla reazione del sodio liquido con il sodio tetracloroalluminato, tende a riempire le fratture creando una barriera che previene la prosecuzione della reazione.

#### 3.4.2 Caratteristiche di sicurezza del modulo e dell'unità di accumulo

Di seguito vengono elencati i risultati di test sperimentali condotti sui moduli di batterie ZEBRA, secondo le indicazioni dello standard IEEE Std. 1679 "Recommended practice for the characterization and evaluation of emerging energy storage technology on stationary application" [5].

FIAMM SONICK, il produttore dei sistemi di accumulo Sodio Nichel Cloruro, ha pubblicato i risultati di test effettuati su celle e moduli, condotti secondo le direttive dello standard citato.

Nel test da shock di celle e moduli questi ultimi sono stati soggetti a una serie di 6 shock distribuiti sull'asse orizzontale e verticale. Le caratteristiche delle sollecitazioni sono: accelerazione di picco pari a 50 g applicata in forma di una semi-sinusoide, durata dell'impulso pari a 6 ms (vedi Figura 7). Alla conclusione dei test di shock la cella è stata caricata e scaricata con una corrente di 16A alla sua temperatura di funzionamento (273°C).

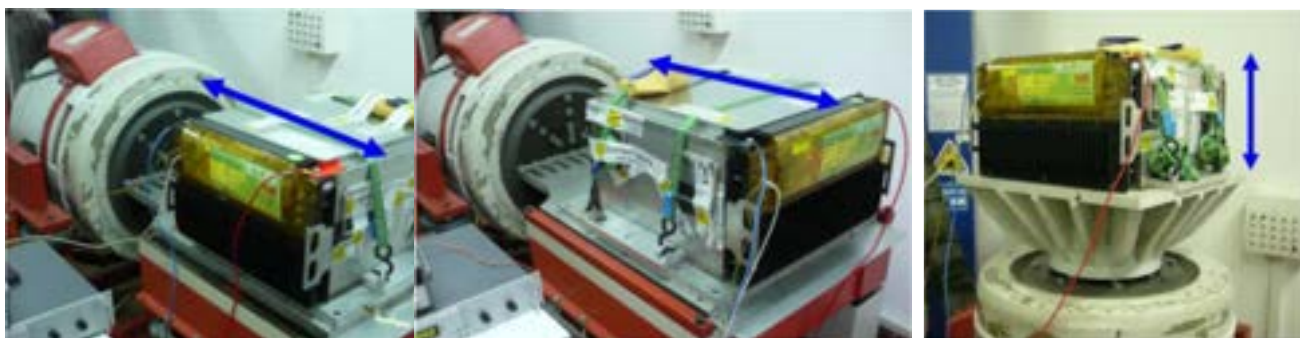


Figura 7. Module shock test [Errore. Il segnalibro non è definito.]

La cella ha sostenuto i test senza prendere fuoco e senza rilasciare materiale all'esterno. Lo stesso risultato è stato ottenuto applicando le sollecitazioni al modulo.

Nel test di immersione in acqua salata, una cella in pieno stato di carica, alla temperatura di funzionamento di 265°C, temperatura esterna al modulo pari a 35°C, viene immersa in 900 litri di acqua con contenuto di sale al 5%. Il battente idrostatico al di sopra della cella immersa è pari a 18 cm (vedi Figura 8).



**Figura 8. Test di immersione in acqua salata** [Errore. Il segnalibro non è definito.]

Durante il test sono state notate lo sviluppo di bolle, la temperatura del case è passata a 20°C con una temperatura dell'acqua pari a 17.5 °C. La batteria è stata rimossa dopo 3 ore di immersione, la struttura esterna non risultava danneggiata ma la funzionalità del modulo irreversibilmente persa.

Nel test di esposizione al fuoco un modulo completamente carico è stato mantenuto sospeso 40 cm al di sopra di una pozza di benzina in fiamme per 30 minuti. Il modulo ha sostenuto 30 minuti di esposizione alle fiamme senza prendere fuoco, rilasciare gas all'esterno o mostrare reazioni esotermiche (vedi Figura 9).



**Figura 9. Test esposizione alla fiamma** [Errore. Il segnalibro non è definito.]

Nel test di caduta un modulo completamente carico è stato fatto cadere da un'altezza di 9.8m su una barriera posta a 1 metro di altezza. La caduta è stata realizzata in modo che il modulo batteria colpisse la barriera in prossimità dell'asse centrale del lato lungo. L'impatto con la barriera ha provocato una penetrazione di circa 50 cm. Non è stata riscontrata evidenza di materiale fuoriuscito dalle celle, tuttavia immediatamente dopo l'impatto una leggera nuvola di fumo è stata vista fuoriuscire dal punto dove la barriera è penetrata all'interno del modulo. La portata del fumo in uscita è diminuita costantemente per poi annullarsi nel tempo di 2-3 ore dopo l'impatto (vedi Figura 10).



Figura 10. Test di caduta, attrezzatura ed effetti sul modulo [Errore. Il segnalibro non è definito.]

Test di corto circuito sono stati condotti su un modulo carico equipaggiato con BMS. Il modulo, posizionato all'interno di un'unità di accumulo avente disponibilità per ospitare 64 moduli collegati in parallelo, è stato modificato inserendo 2 celle il cui contenitore esterno è stato perforato. La posizione delle celle è stata scelta allo scopo di massimizzare la differenza di potenziale tra la cella perforata e quella adiacente. La rottura del separatore ( $\beta''$ -allumina) è stata quindi provocata nelle due celle attraverso l'applicazione di un potenziale inverso. Il risultato è quello di far fuoriuscire l'elettrolita liquido  $\text{NaAlCl}_4$  dai fori praticati nelle celle. I test sono stati condotti all'aperto ed è stata monitorata in 22 punti diversi l'eventuale presenza di HCl prodotto dal cortocircuito.

Durante il test è stata raggiunta una temperatura massima di  $1000^\circ\text{C}$  circa un ora dopo l'inizio del test. La massima temperatura esterna alla cella ha raggiunto i  $100^\circ\text{C}$ . L'analisi post-test ha mostrato che sia il case del modulo che il BMS erano in buone condizioni a fine test. I due strati di materiale isolante posizionati tra la parte interna ed esterna del case del modulo non hanno mostrato danni, solo lo strato isolante interno mostrava depositi di materiali fuoriusciti dalla cella. La parte interna del modulo tuttavia risultava essere estremamente danneggiata, con fuoriuscita di materiale interno presente su quasi tutte le celle. Anche se lo scenario provocato durante questo test ha una probabilità di accadimento, nel reale utilizzo, realmente bassa, è da notare come la tecnologia delle celle  $\text{NaNiCl}_2$  risulti sufficientemente sicura anche in condizioni estreme (vedi Figura 11).



Figura 11. Stato del modulo dopo i test di corto circuito [Errore. Il segnalibro non è definito.]

Test sismici e vibrazionali sono stati condotti investigando inizialmente con scansione di frequenza la frequenza caratteristica del sistema, per poi andare ad applicare le sollecitazioni ed infine ripetere la scansione in frequenza sul sistema (vedi Figura 12).

Dopo i test sismici l'unità di accumulo, in stato di scarica, è stata soggetta ad una simulazione di trasporto su strada per un ora. Dopo i test sismici non sono stati riscontrati danneggiamenti di alcun tipo, il risultato del test di trasporto su strada ha invece evidenziato danneggiamenti all'unità di "fire prevention control" e al trasformatore, questi danneggiamenti essendo evitabili adottando specifiche precauzioni durante il trasporto stesso.



Figura 12. Test sismico e test di trasporto su strada sull'unità di accumulo [Errore. Il segnalibro non è definito.]

## 4 Analisi storica degli incidenti

Alcuni esempi di sistemi di accumulo realizzati con batterie tipo ZEBRA sono elencate nella seguente tabella.

Tabella 3. – elenco di sistemi di accumulo realizzati con celle ZEBRA

Installazione	Luogo	Descrizione / Note
FIAMM energy storage island	Almisano Italia	Installato nel 2010 in combinazione con un impianto fotovoltaico da 181 kWp ha una capacità di immagazzinamento da 230 kWh.
Duke Energy Ranking Substation	North Carolina USA	Installato in combinazione con un impianto fotovoltaico da 1 MWp.
INES_CEA	France	
EDF_colombiers	France	
TERNA: Grid Services	Codrongianos, Sardegna Italia	4.15 MWh, potenza di scarica costante 1.2 MW
EDF en Guyana project	French Guyane South America	4.5 MWh, potenza di scarica 1.5 MW per 3 ore

Nessun evento di incendio è stato riportato nelle applicazioni sia stazionarie che automotive per questo tipo di batterie [Errore. Il segnalibro non è definito.].

### 4.1 Principali modi di guasto di una cella/batteria sodio nichel cloruro

I modi di guasto di una batteria ZEBRA possono essere riassunti nelle seguenti categorie:

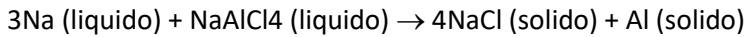
1. Guasti interni
2. Rottura delle guarnizioni
3. Danneggiamento del case
4. Guasti operazionali

#### 4.1.1 Guasti interni

Se le condizioni ambientali o operazionali escono fuori dal campo di funzionamento progettuale, possono verificarsi guasti interni alla cella. La situazione più critica si ha quando avviene la rottura dell'elettrolita ceramico ( $\beta$ "-allumina), impiegato per separare fisicamente gli elettrodi e permettere il passaggio degli ioni

sodio. Diversamente da quanto accade per le batterie Sodio/Zolfo, il contatto diretto tra materiali anodico, catodico ed elettrolita non porta a conseguenze gravi [Errore. Il segnalibro non è definito.].

In caso di rottura della  $\beta''$ -allumina il materiale anodico (sodio metallico liquido), essendo meno viscoso, attraversa le fratture ed entra nella camera dell'elettrodo positivo, venendo a contatto con il materiale catodico e con l'elettrolita fuso (tetracloroalluminato di sodio,  $\text{NaAlCl}_4$ ). Il sodio reagisce prima con l'elettrolita, secondo la reazione:



Tale reazione è leggermente esotermica, rilascia circa 2/3 dell'energia di reazione di funzionamento normale, e porta alla formazione di prodotti solidi e non corrosivi. Inoltre, l'alluminio che si forma dalla reazione crea una barriera fisica che ostacola il contatto diretto dei liquidi attraverso la fessura. Questo previene un indesiderato rilascio di energia ulteriore.

#### 4.1.2 Rottura delle guarnizioni

Nel caso in cui si verificasse la rottura delle guarnizioni che sigillano la cella (Figura 13), si verificherebbe la fuoriuscita di sodio liquido che, reagendo con l'ossigeno atmosferico, porterebbe alla formazione di ossido di sodio solido. Solitamente però il solido, bloccandosi nelle aperture della guarnizione, sigilla nuovamente la cella e impedisce ulteriori perdite di sodio. Se questo non accade, l'ossigeno penetra nello scompartimento dell'elettrodo negativo ossidando il sodio rimanente e portando al guasto della cella.

Se si rompe la chiusura interna, l'elettrolita liquido  $\text{NaAlCl}_4$  può uscire dalla cella e fluire nella batteria provocando il rilascio di una piccola quantità di fumo bianco, presumibilmente acido cloridrico  $\text{HCl}$ . Ciò porta al danneggiamento dell'area direttamente a contatto con l'elettrolita [8].

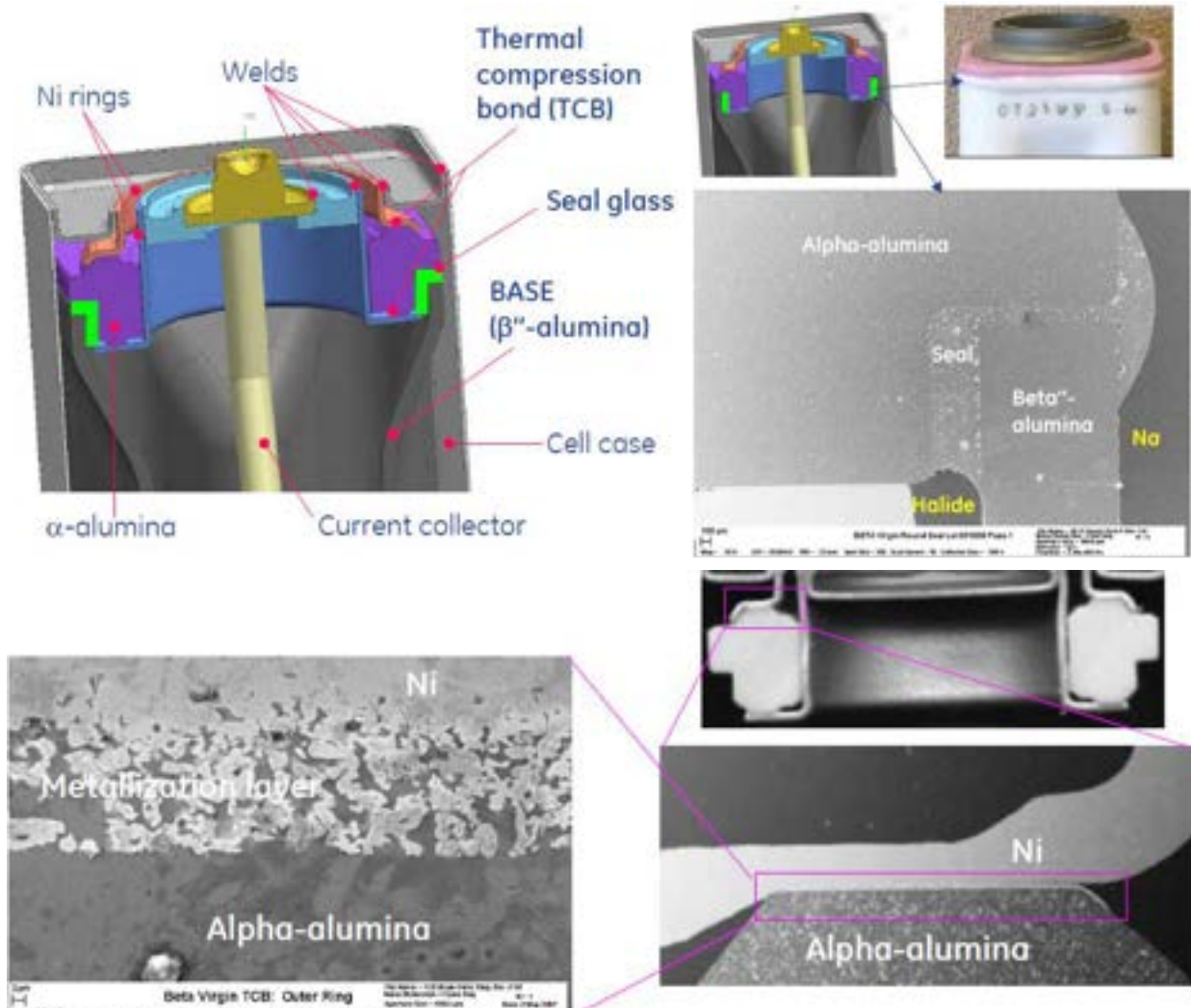


Figura 13. Rappresentazione delle giunzioni (Glass Seal e TCB )[9]

#### 4.1.3 Danneggiamento del case

Nelle celle ZEBRA si possono escludere danneggiamenti al case dovuti a cause interne: non ci sono materiali (come i polisolfuri per le celle sodio/zolfo) in grado di aggredire il case e compromettere la sua integrità. Si può assumere che, un evento in grado di danneggiare il case della cella, molto probabilmente provoca anche la frattura della  $\beta''$ -allumina, con le conseguenze descritte sopra. Nell'utilizzo stazionario delle batterie ZEBRA viene previsto uno strato aggiuntivo di protezione meccanica da eventi accidentali che potrebbero rompere il case [Errore. Il segnalibro non è definito.].

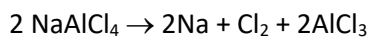
#### 4.1.4 Guasti operazionali

La normale reazione di carica della cella è:  $\text{Ni} + 2\text{NaCl} \rightarrow \text{NiCl}_2 + 2\text{Na}$

Quando tutto il cloruro di sodio è consumato la cella entra in sovraccarica. La sovraccarica continua come:

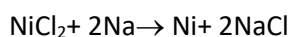


Se la carica continua, tutto il nichel del catodo si consuma e l'elettrolita si decompone:

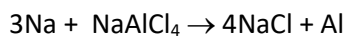


Già durante la prima fase di sovraccarica è molto probabile la rottura della  $\beta''$ -allumina. Le celle sono progettate per tollerare un certo grado di sovraccarica e per guastarsi prima che venga rilasciato il cloro.

La reazione di scarica in condizioni di normale funzionamento è:



La cella entra in sottoscarica quando tutto il nichel nel catodo si è separato dal cloro. Se la scarica continua si verifica la dissoluzione dell'elettrolita liquido:



Prolungate sottoscariche portano alla frattura della  $\beta''$ -allumina a causa dell'eccesso di alluminio e cloruro di sodio prodotti al catodo che non trovano sufficiente spazio. Si verificano inoltre correnti distribuite non uniformemente con conseguenti flussi localizzati in alcune regioni dell'elettrolita [Errore. Il segnalibro non è definito.].

4.1.5 Pericoli intrinseci alle sostanze utilizzate

La seguente Tabella 4 riassume i pericoli intrinseci delle sostanze utilizzate nella costruzione delle celle.

**Tabella 4. – Pericoli intrinseci delle sostanze coinvolte [10]**

Sostanza	% in peso del totale della cella	Pericoli associati ( Frasi di Rischio , R)
Sodio liquido Na	≤14.5%	<b>R 14/15:</b> Reagisce violentemente con l'acqua liberando gas infiammabili <b>R 34:</b> Provoca ustioni
Nichel (metallico)	≤4.5%	<b>R 40:</b> Possibilità di effetti cancerogeni <b>R 43:</b> Può causare sensibilizzazione a contatto con la pelle <b>R 48/23:</b> Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione <b>R 52/53:</b> Nocivo per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico
Cloruro di Nichel NiCl <sub>2</sub>	≤8.5%	<b>R 49:</b> Può provocare il cancro per inalazione <b>R 38:</b> Irritante per la pelle <b>R 61:</b> Può danneggiare i bambini non ancora nati <b>R 68:</b> Possibilità di effetti irreversibili <b>R 23/25:</b> Tossico per inalazione e ingestione <b>R 42/43:</b> Può provocare sensibilizzazione per inalazione e a contatto con la pelle <b>R 48/23:</b> Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione <b>R 50/53:</b> Altamente tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico
Fluoruro di sodio	≤0.4%	<b>R 25:</b> Tossico in caso d'ingestione <b>R 32:</b> A contatto con un acido sviluppa gas molto tossico <b>R 36/38:</b> Irritante per gli occhi e la pelle
Solfuro di Nichel	≤0.7% <sup>(1)</sup>	<b>R 49:</b> Può provocare il cancro per inalazione <b>R 43:</b> Può causare sensibilizzazione a contatto con la pelle <b>R 48/23:</b> Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione <b>R 68:</b> Possibilità di effetti irreversibili <b>R 50/53:</b> Altamente tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico
Ioduro di sodio	≤0.2%	<b>R 36/37/38:</b> Irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle <b>R 42/43:</b> Può provocare sensibilizzazione per inalazione e a contatto con la pelle
Sodio cloruro di alluminio (NaAlCl <sub>4</sub> )	≤14.5%	<b>R 14:</b> Reagisce violentemente a contatto con l'acqua <b>R 34:</b> Provoca ustioni
(1) Quantità massima teorica generata nell'utilizzo della cella		

Tra i pericoli intrinseci legati al sistema sono inoltre da ricordare l'alta temperatura (> di 270°C all'interno delle celle), ed il rischio di fulminazione caratteristico di tutti i sistemi che operano con alti voltaggi e/o correnti.

## 5 Metodologia HazOp

Originariamente tale metodologia fu sviluppata per processi e tecnologie nuove, ove si aveva disponibile una limitata esperienza di funzionamento; successivamente è stata applicata in maniera efficace in tutte le fasi di vita di un impianto: dal progetto esecutivo in poi. I risultati di un'analisi HazOp includono l'identificazione dei rischi e/o dei problemi operativi connessi con l'esercizio di un impianto/sistema e possono aiutare nell'identificazione di raccomandazioni circa modifiche progettuali od operative (procedurali), così come possono essere utili per l'identificazione di tutti quegli aspetti che necessitano di uno studio più approfondito.

La metodologia HazOp si basa su un'analisi sistematica dello schema di processo o di un P&Id di impianto, con l'intento di identificare ogni possibile deviazione dal funzionamento ordinario, definito in termini tecnici "intenzione", ossia il funzionamento settato sulla base di tutti i parametri di progetto/regolazione dell'impianto.

L'analisi viene condotta da specialisti e procede tramite un brainstorming finalizzato ad un'indagine rigorosa degli schemi progettuali. Per poter fare ciò occorre conoscere bene a livello funzionale l'impianto/sistema da analizzare, ed occorre poi applicare in maniera sistematica ad ogni parametro caratteristico della parte interessata (pressione, temperatura, portata, ecc.) tutte le "parole chiave" indicanti una condizione di deviazione dalle caratteristiche di progetto (es. parte 1, parola chiave "more" applicata al parametro "pressione" indica la condizione di deviazione che porta ad avere "alta pressione nella parte 1").

Nello specifico del presente studio l'analisi HazOp è stata utilizzata per l'identificazione dei pericoli.

Un pericolo ("Hazard") è definito come un evento, scatenato da una causa esterna o interna, che può generare condizioni dannose per l'uomo o per il sistema nel suo complesso. I pericoli, nel caso di un sistema di stoccaggio di energia ricaricabile, ricadono in una delle seguenti quattro categorie:

- Pericolo elettrico: esempi concreti di questo pericolo sono il corto circuito o la sovraccarica del sistema.
- Pericolo termico: elevate temperature, incendio etc.
- Pericolo meccanico: derivante da situazioni quali urti, penetrazioni del sistema batteria, cadute etc.
- Pericoli di sistema: risultante da eventi originati nel sistema del quale la batteria fa parte.

L'analisi è stata eseguita secondo la Norma CEI IEC 61882.

- Per facilitare l'esame, il sistema preso a riferimento è suddiviso in parti in modo che l'intento di progettazione per ciascuna parte possa essere adeguatamente definito. La dimensione della parte scelta dipende dalla complessità del sistema e dalla gravità del pericolo.
- L'intento di progettazione per una data parte di un sistema è espresso in termini di elementi che ne rappresentano le caratteristiche essenziali.
- Il team che conduce l'analisi HAZOP esamina ogni elemento (e/o caratteristica) per la deviazione dall'intento di progetto che può portare a conseguenze indesiderabili. La confidenza dell'identificazione di tutte le deviazioni dall'intento di progettazione viene raggiunta mediante un processo sistematico guidato dall'applicazione di "parole guida".
- Il diagramma di flusso riportato in figura 14 rappresenta le fasi di analisi.

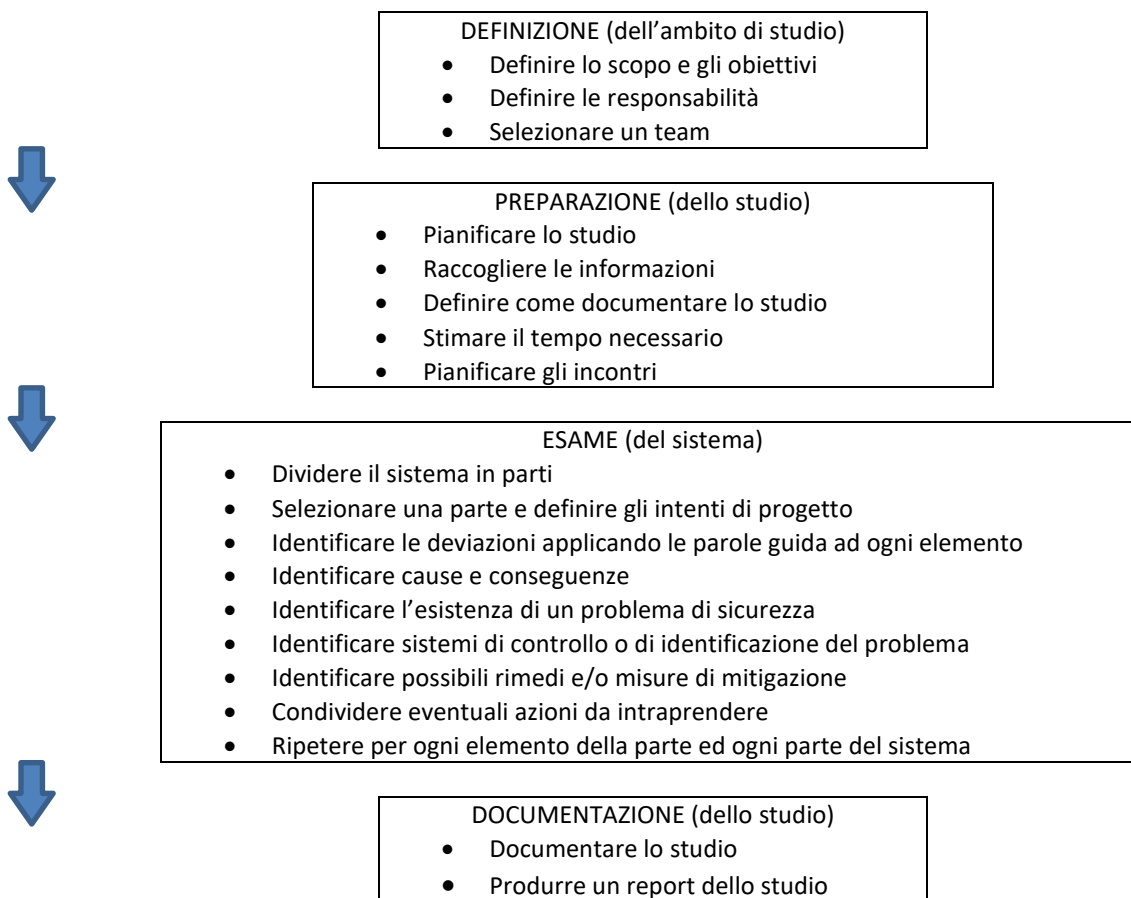


Figura 14. Schema a blocchi della metodologia HazOp

### 5.1 Scopo della presente analisi HazOp

Dal momento che un’analisi HazOp, per una sua corretta applicazione, necessita di uno scopo ben definito, è importante precisare che la finalità dell’analisi di sicurezza HazOp condotta per il sistema in esame è stata incentrata **sull’individuazione delle sequenze incidentali che possano avere ripercussioni sulla sicurezza interna ed esterna al sistema di accumulo**. Ove nell’analisi HazOp si fosse identificata una conseguenza “non rilevante” (si riporta la dicitura “Nessuna” nella colonna “Conseguenze”) ed è intesa “non rilevante” unicamente ai fini della sicurezza. Ripercussioni legate all’esercizio ed operatività del sistema non sono state valutate.

### 5.2 Identificazione delle parti e dei parametri di riferimento

Al fine di applicare la tecnica di analisi HAZOP alla cella, questa è stata suddivisa in parti, per ciascuna delle quali vengono identificati gli elementi che hanno influenza sul funzionamento del sistema. La suddivisione della cella in parti è riportata in, con i relativi elementi di riferimento.

Di ogni elemento vengono riportate inoltre le caratteristiche prese a riferimento per lo studio, applicando alle quali le parole guida si intende ricercare in modo sistematico le deviazioni dal normale funzionamento.

**Tabella 5. Suddivisione in parti della celle elementare**

Parte	Elementi	Caratteristiche
ANODO	Collettore di corrente (parte interna del case)	Densità di corrente
		Integrità
	Materiale anodico (sodio)	Stato fisico
		Quantità
ELETTROLITA	B-Allumina	Permeabilità al passaggio di ioni
	Tetracloroalluminato di sodio (NaAlCl <sub>4</sub> )	Quantità
		Stato fisico
CATODO	Collettore di corrente	Densità di corrente
	Materiale catodico (NaCl+Ni o NiCl <sub>2</sub> )	Composizione
GUARNIZIONI	Giunzione a-b allumina	Integrità
	TCB (Thermal Compression Bonding)	Integrità

### 5.3 Applicazione delle parole guida per l'identificazione delle deviazioni

Come precedentemente introdotto, ad ogni caratteristica dell'elemento considerato sono state applicate le parole guida, per l'ottenimento delle deviazioni dal funzionamento ordinario.

L'applicazione di tutte le parole guida ai vari parametri operativi caratteristici dell'elemento costituente la parte oggetto dello studio, ha consentito l'individuazione delle potenziali deviazioni, l'identificazione delle possibili cause ed infine delle potenziali conseguenze associate a tali deviazioni. Lo scopo è quello di evidenziare i punti critici del sistema.

#### 5.4 *Presentazione delle schede di valutazione utilizzate per l'analisi HazOp*

Tutte le informazioni sono state raccolte in una tabella che contiene le seguenti colonne per l'identificazione e successiva valutazione degli eventi incidentali:

- **Id#:** Identificativo della sequenza incidentale analizzata
- **Elemento:**
- **Caratteristica:**
- **Parola guida:** parola chiave utilizzata in riferimento al parametro sotto studio (Pressione, Portata, Livello, etc.) per determinare la deviazione;
- **Deviazione:** Deviazione dal normale esercizio del sistema;
- **Possibile causa:** Riporta le cause che possono concorrere al verificarsi della deviazione precedentemente identificata;
- **Conseguenza:** Descrive la conseguenza della sequenza incidentale considerata;
- **Severità del danno:** Indice qualitativo che indica il grado di severità dell'evento considerato;
- **Sistemi di sicurezza:** elenco di tutte le misure di protezione e sicurezza implementate sul sistema ed in grado di evitare o limitare i danni derivanti da una determinata deviazione dal normale funzionamento;
- **Commenti:** riporta eventuali commenti riguardanti incertezze o aspetti particolari inerenti la sequenza incidentale considerata;
- **REF#:** riferimento bibliografico ed assunzioni per la valutazione della sequenza incidentale;

#### 5.5 *Severità del danno*

Dato lo scopo del presente studio partendo da tale classificazione si è semplificato limitando l'assegnazione della severità a due sole categorie, la prima definita "BASSA" e comprendente tutti quegli eventi che non possono avere ricadute al di fuori della cella o del modulo e quindi per il pubblico, la seconda categoria definita "ALTA" comprende tutte quelle sequenze incidentali che hanno il potenziale di causare danno all'esterno del sistema.

#### 5.6 *Schede analisi HazOp*

I risultati che sono stati ottenuti dall'applicazione della metodologia HazOp al sistema di accumulo sono riportati nella seguente tabella.

Parte considerata		ANODO								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
1	Collettore di corrente (case)	Densità di corrente	LESS	Diminuzione della densità di corrente	Frattura della saldatura per stress meccanici, termici, fatica o vibrazioni	Diminuzione della conducibilità. Malfunzionamento della cella.	Bassa			
2			MORE	Aumento della densità di corrente	Corto circuito esterno	Produzione di calore per effetto Joule, incremento della temperatura interna alla cella, possibile perdita di contenimento e possibile rilascio di materiali attivi all'esterno	Bassa	<b>Protezione:</b> - Un sensore di corrente comandato dal microprocessore disconnette e protegge i moduli - Fusibili sono posti a protezione dei componenti critici	Test di corto circuito effettuati hanno dimostrato come la tecnologia delle celle NaNiCl2 risulti sufficientemente sicura anche in condizioni estreme	[Errore. Il segnalibro non è definito.]
3					Corto circuito esterno causato da inondazione	Produzione di calore per effetto Joule, incremento della temperatura interna alla cella, possibile perdita di contenimento e possibile rilascio di materiali attivi all'esterno	Bassa	<b>Protezione:</b> - Un sensore di corrente comandato dal microprocessore disconnette e protegge i moduli - Fusibili sono posti a protezione dei componenti critici	Test di immersione in acqua salata di un modulo carico alla temperatura di funzionamento hanno mostrato: sviluppo di bolle, temperatura del case passata a 20°C dagli iniziali 35 °C (con temperatura dell'acqua pari a 17.5 °C). La struttura esterna non risultava danneggiata ma la funzionalità del modulo irreversibilmente persa	[Errore. Il segnalibro non è definito.]
4					Fulminazione	Produzione di calore per effetto Joule, incremento della temperatura interna alla cella, perdita di contenimento, rilascio di materiali attivi all'esterno, incendio	Alta	<b>Protezione:</b> - Un sensore di corrente comandato dal microprocessore disconnette e protegge i moduli - Fusibili sono posti a protezione dei componenti critici	Le installazioni, se posizionate in aree caratterizzate da attività ceramiche elevate dovrebbero essere protette da strutture addizionali (parafulmine)	

Parte considerata		ANODO								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
5	Collettore di corrente (case)	Integrità	NO	Rottura del case	Urti meccanici/ penetrazioni durante il trasporto e installazione	Rilascio di sodio all'interno del modulo. La possibilità di originare un corto circuito risulta remota. Se l'ossigeno penetra nello scompartimento dell'elettrodo negativo ossida il sodio rimanente e porta al guasto della cella	Bassa	<b>Prevenzione:</b> - Controllo dello stato delle celle e dei moduli in fase di installazione <b>Protezione:</b> - la fuoriuscita di sodio liquido, reagendo con l'ossigeno atmosferico, forma ossido di sodio solido che tende a chiudere la frattura.	Stress e urti meccanici possono essere generati da: - urti/impatti durante il trasporto - impatti di veicoli - frane - onde sismiche (terremoti) Per quest'ultimo caso è importante conoscere la sollecitazione massima che le celle possono sopportare senza subire danni.	[Errore. Il segnalibro non è definito.]
6					Urti meccanici/ penetrazioni (impatto veicoli in movimento, frane)	Rilascio di sodio all'interno del modulo. La possibilità di originare un corto circuito risulta remota. Se l'ossigeno penetra nello scompartimento dell'elettrodo negativo ossida il sodio rimanente e porta al guasto della cella	Bassa	<b>Prevenzione:</b> - Controllo di qualità in fase di produzione della cella <b>Protezione:</b> - la fuoriuscita di sodio liquido, reagendo con l'ossigeno atmosferico, forma ossido di sodio solido che tende a chiudere la frattura.	[Errore. Il segnalibro non è definito.]	
7	Materiale attivo (sodio liquido)	Stato fisico	OTHER THAN	Presenza di sodio allo stato solido (T<97.72 °C)	Diminuzione della temperatura al di sotto dei valori operativi (per malfunzionamento del sistema di riscaldamento)	Nessuna	Bassa		L'esposizione delle celle a cicli ripetuti di riscaldamento/raffreddamento potrebbe portare a stress meccanici sulle giunzioni (glass sealant) aumentandone la probabilità di cedimento	
8				Presenza di sodio allo stato gassoso (T>882.85 °C)	Aumento incontrollato della temperatura a seguito di corto circuito interno in condizioni critiche (case cella perforato)	Test sperimentali hanno dimostrato che le temperature interne alla cella nelle condizioni citate possono raggiungere 1000°C	Bassa		Test di corto circuito effettuati hanno dimostrato come la tecnologia delle celle NaNiCl2 risulti sufficientemente sicura anche in condizioni estreme	[Errore. Il segnalibro non è definito.]
9				Incendio esterno	L'evaporazione del sodio incrementa la pressione interna alla cella e può indurre al cedimento delle guarnizioni rilasciando materiale reattivo all'interno del modulo.	Alta	<b>Prevenzione:</b> - Installazione a distanza di sicurezza da qualsiasi materiale combustibile <b>Protezione:</b> - Isolamento termico dei moduli			

Parte considerata		ANODO								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
10	Materiale attivo (sodio liquido)	Quantità	MORE	Sodio nell'anodo superiore alla quantità massima di esercizio	Sovraccarica della cella	Quando tutto il cloruro di sodio è consumato la cella entra in sovraccarica. Se la carica continua, tutto il nichel del catodo si consuma e l'elettrolita si decompone. Già durante la prima fase di sovraccarica è molto probabile la rottura della $\beta''$ -allumina. Se la sovraccarica continua si ha produzione di cloro gassoso.	Alta	Prevenzione: - Il BMS controlla il voltaggio durante la carica e stacca il pacco al raggiungimento dei parametri prefissati - Le celle sono progettate per tollerare un certo grado di sovraccarica e per guastarsi prima che venga rilasciato il cloro	Durante la prima fase di sovraccarica si ha il rilascio di sodio al catodo, l'aumento di volume che questo comporta può portare alla rottura della cella. La progettazione della cella deve essere fatta in modo che la rottura provocata dalla sovraccarica avvenga prima che inizi a prodursi cloro.	[Errore. Il segnalibro non è definito.]
11			OTHER THAN	Materiale diverso dal sodio presente all'anodo	Presenza di impurità	La presenza di impurità (potassio e altri metalli alcalini) all'interno del sodio può portare al passaggio di questi cationi verso il catodo danneggiando la $\beta''$ -allumina durante l'attraversamento. Il sodio che fluisce al catodo reagisce con il materiale catodico o l'elettrolita secondario generando:  1- calore (la reazione è moderatamente esotermica e rilascia circa 2/3 dell'energia rispetto alla reazione con il materiale catodico)  2- alluminio (solido alle temperature di esercizio) che tende a richiudere la frattura.	Bassa	<b>Protezione:</b> - il sodio reagisce principalmente con l'elettrolita secondario	I prodotti della reazione tra sodio e elettrolita secondario non sono gassosi o comunque hanno basse tensioni di vapore alle temperature di esercizio.	[Errore. Il segnalibro non è definito.]

Parte considerata		ELETTROLITA/SEPARATORE								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
12	β"-allumina	Permeabilità	LESS	Riduzione della permeabilità al passaggio di ioni sodio	Temperatura di esercizio inferiore a quella operativa (270 °C - 350 °C)	Aumento della resistenza interna della cella, riduzione dell'efficienza.	Bassa	Il BMS controlla la temperatura di esercizio delle celle		
13			MORE	Incremento della permeabilità al passaggio di ioni sodio	Temperatura di esercizio superiore a quella operativa (270 °C - 350 °C)	Aumento del tasso di reazione (scarica della cella) e feedback positivo sull'incremento di temperatura.	Alta	<p><b>Prevenzione:</b></p> <p>- Il BMS dovrebbe essere in grado di interrompere la scarica della batteria per temperature operative superiori a 350 °C.</p> <p><b>Protezione:</b></p> <p>- La compartimentazione del modulo limita la propagazione tra diverse zone dello stesso</p>	La dissipazione del calore generato all' interno del modulo è un fattore importante quantomeno per l'efficienza dello stesso, la progettazione del sistema di controllo della temperatura deve quindi tener conto anche di questo aspetto	

14					<p>Presenza di impurità nel sodio (frattura della <math>\beta''</math>-allumina)</p>	<p>La presenza di impurità (potassio e altri metalli alcalini) all'interno del sodio può portare al passaggio di questi cationi verso il catodo danneggiando la <math>\beta''</math>-allumina durante l'attraversamento. Il sodio che fluisce al catodo reagisce con il materiale catodico o l'elettrolita secondario generando:</p> <p>1- calore (la reazione è moderatamente esotermica e rilascia circa 2/3 dell'energia rispetto alla reazione con il materiale catodico)</p> <p>2- alluminio (solido alle temperature di esercizio) che tende a richiudere la frattura.</p>	Bassa	<p><b>Protezione:</b></p> <p>- il sodio reagisce principalmente con l'elettrolita secondario</p>	<p>I prodotti della reazione tra sodio e elettrolita secondario non sono gassosi o comunque hanno basse tensioni di vapore alle temperature di esercizio.</p>	[Errore. Il segnalibro non è definito.]
Parte considerata		ELETTROLITA/SEPARATORE								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
15	$\beta''$ -allumina	Permeabilità	MORE	Incremento della permeabilità al passaggio di ioni sodio	<p>Stress/urti meccanici da impatti o onde sismiche (frattura della <math>\beta''</math>-allumina)</p>	<p>La frattura della <math>\beta''</math>-allumina provoca la reazione diretta tra sodio e materiale catodico o elettrolita secondario generando:</p> <p>1- calore (la reazione è moderatamente esotermica e rilascia circa 2/3 dell'energia rispetto alla reazione con il materiale catodico)</p> <p>2- alluminio (solido alle temperature di esercizio) che tende a richiudere la</p>	Bassa	<p><b>Prevenzione:</b></p> <p>- Controllo integrità prima dell'installazione</p> <p>- Protezione delle unità contro gli urti (veicoli in movimento)</p> <p><b>Protezione:</b></p> <p>- il sodio reagisce principalmente con l'elettrolita secondario</p>	<p>Stress e urti meccanici possono essere generati da:</p> <p>- urti/impatti durante il trasporto</p> <p>- impatti di veicoli</p> <p>- frane</p> <p>- onde sismiche (terremoti)</p> <p>Per quest'ultimo caso è importante conoscere la sollecitazione massima che le celle possono sopportare senza subire danni.</p>	[Errore. Il segnalibro non è definito.]

						frattura.				
16					Stress termomeccanici (frattura della $\beta''$ -allumina)	<p>Ripetuti cicli termici e/o differenze di temperatura all'interno della cella possono generare stress meccanici e portare alla frattura della <math>\beta''</math>-allumina.</p> <p>La frattura della <math>\beta''</math>-allumina provoca la reazione diretta tra sodio e materiale catodico o elettrolita secondario generando:</p> <p>1- calore (la reazione è moderatamente esotermica e rilascia circa 2/3 dell'energia rispetto alla reazione con il materiale catodico)</p> <p>2- alluminio (solido alle temperature di esercizio) che tende a richiudere la frattura.</p>	Bassa	<b>Protezione:</b> - il sodio reagisce principalmente con l'elettrolita secondario	Il sistema di regolazione della temperatura dovrebbe mantenere in tutte le condizioni operative una distribuzione di temperatura tale che la differenza massima in direzione orizzontale e verticale rimanga all'interno di limiti prestabiliti.	[Errore. Il segnalibro non è definito.]
Parte considerata		ELETTROLITA/SEPARATORE								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
17	Tetracloroalluminato di sodio (NaAlCl <sub>4</sub> )	Quantità	LESS	Diminuzione della quantità di elettrolita secondario	Reazione tra elettrolita secondario e sodio liquido a seguito della frattura della $\beta''$ -	Vedi #15	Bassa	Vedi #15	Vedi #15	

					allumina					
18					Sovraccarica della cella $2 \text{ NaAlCl}_4 \rightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2 + 2\text{AlCl}_3$	Vedi #10	Alta	Vedi #10	Vedi #10	[Errore. Il segnalibro non è definito.]
19					Sovraccarica della cella $3\text{Na} + \text{NaAlCl}_4 \rightarrow 4\text{NaCl} + \text{Al}$	Prolungate sottoscariche portano alla frattura della $\beta''$ -allumina a causa dell'eccesso di alluminio e cloruro di sodio prodotti al catodo che non trovano sufficiente spazio.	Bassa	<b>Prevenzione:</b> - Il BMS è in grado di identificare lo stato di scarica e di interrompere l'utilizzo del pacco al raggiungimento dei limiti prefissati		[Errore. Il segnalibro non è definito.]
20		Stato fisico	OTHER THAN	Presenza di alluminio allo stato solido	Sovraccarica della cella	Vedi #19	Bassa			
21				Presenza di cloro allo stato gassoso	Sovraccarica della cella	Vedi #10	Alta	Vedi #10	Vedi #10	
<b>Parte considerata</b>		<b>CATODO</b>								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
22	Collettore di corrente	Densità di corrente	LESS	Diminuzione della densità di corrente	Frattura della saldatura per stress meccanici, termici, fatica o vibrazioni	Vedi #1	Bassa	Vedi #1		
23			MORE	Aumento della densità di corrente	Corto circuito esterno	Vedi #2	Bassa	Vedi #2	Vedi #2	
24					Corto circuito esterno causato da inondazione	Vedi #3	Bassa	Vedi #3	Vedi #3	
25					Fulminazione	Vedi #4	Alta	Vedi #4	Vedi #4	

Parte considerata		CATODO									
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #	
26	Materiale attivo (NiCl <sub>2</sub> )	Stato fisico	OTHER THAN	Presenza di impurità nella preparazione del materiale catodico	Mancato controlli di qualità nel processo di produzione	La presenza di impurità (potassio e altri metalli alcalini) all'interno del sodio può portare al passaggio di questi cationi verso l'anodo danneggiando la β"-allumina durante l'attraversamento. Il sodio dell'anodo, avendo inferiore viscosità, fluisce verso il catodo reagendo con il materiale catodico o l'elettrolita secondario generando:  1- calore (la reazione è moderatamente esotermica e rilascia circa 2/3 dell'energia rispetto alla reazione con il materiale catodico) 2- alluminio (solido alle temperature di esercizio) che tende a richiudere la frattura.	Bassa	<b>Protezione:</b> - il sodio reagisce principalmente con l'elettrolita secondario	I prodotti della reazione tra sodio e elettrolita secondario non sono gassosi o comunque hanno basse tensioni di vapore alle temperature di esercizio.	<b>[Errore. Il segnalibro non è definito.]</b>	
27						Sovraccarica della cella	Vedi #10	Alta	Vedi #10		
28				Presenza di sostanze allo stato gassoso	Incendio esterno	L'evaporazione delle sostanze incrementa la pressione interna alla cella e può indurre al cedimento delle guarnizioni rilasciando materiale reattivo all'interno del modulo.	Alta	<b>Prevenzione:</b> - Installazione a distanza di sicurezza da qualsiasi materiale combustibile  <b>Protezione:</b> - Isolamento termico dei moduli			
29				Formazione di Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	Sovraccarica della cella	Probabile rottura della β"-allumina	Bassa	Vedi #10	Vedi #10		
30				Precipitazione di alluminio metallico	Sovraccarica della cella	Vedi #19	Bassa	Vedi #19			
Parte considerata		GUARNIZIONI									

Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
31	Giunzione A/B allumina	Integrità	NO	Frattura della giunzione	Stress/urti meccanici da impatti o onde sismiche	La frattura della giunzione provoca la reazione diretta tra sodio e materiale catodico o elettrolita secondario generando:  1- calore (la reazione è moderatamente esotermica e rilascia circa 2/3 dell'energia rispetto alla reazione con il materiale catodico)  2- alluminio (solido alle temperature di esercizio) che tende a richiudere la frattura.	Bassa	<b>Prevenzione:</b> - Controllo di qualità in fase di produzione - Controllo integrità prima dell'installazione - Protezione delle unità contro gli urti (veicoli in movimento) <b>Protezione:</b> - il sodio reagisce principalmente con l'elettrolita secondario	Stress e urti meccanici possono essere generati da: - urti/impatti durante il trasporto - impatti di veicoli - frane - onde sismiche (terremoti) Per quest'ultimo caso è importante conoscere la sollecitazione massima che le celle possono sopportare senza subire danni.	[Errore. Il segnalibro non è definito.]
32					Stress termomeccanici	Ripetuti cicli termici all'interno della cella possono generare stress meccanici e portare alla frattura della giunzione.  La frattura della giunzione provoca la reazione diretta tra sodio e materiale catodico o elettrolita secondario generando:  1- calore (la reazione è moderatamente esotermica e rilascia circa 2/3 dell'energia rispetto alla reazione con il materiale catodico)  2- alluminio (solido alle temperature di esercizio) che tende a richiudere la frattura.	Bassa	<b>Prevenzione:</b> - Controllo di qualità in fase di produzione <b>Protezione:</b> - il sodio reagisce principalmente con l'elettrolita secondario	La prevenzione rispetto a questo tipo di evento è costituita da un'accurata progettazione della giunzione (stress analysis).	

Parte considerata		GUARNIZIONI								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
33	Giunzione A/B allumina	Integrità	NO	Frattura della giunzione	Corrosione da sodio liquido	<p>La corrosione della giunzione può portarla alla frattura.</p> <p>La frattura della giunzione provoca la reazione diretta tra sodio e materiale catodico o elettrolita secondario generando:</p> <p>1- calore (la reazione è moderatamente esotermica e rilascia circa 2/3 dell'energia rispetto alla reazione con il materiale catodico)</p> <p>2- alluminio (solido alle temperature di esercizio) che tende a richiudere la frattura.</p>	Bassa	<p><b>Prevenzione:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Controllo di qualità in fase di produzione</li> </ul> <p><b>Protezione:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- il sodio reagisce principalmente con l'elettrolita secondario</li> </ul>	La prevenzione rispetto a questo tipo di evento è costituita da un'accurata progettazione della giunzione.	
34	TCB (Thermal compression bonding) tra catodo e A-allumina	Integrità	NO	Frattura della giunzione	Stress/ urti meccanici da impatti o onde sismiche	L'elettrolita liquido NaAlCl <sub>4</sub> può uscire dalla cella e fluire nella batteria provocando il rilascio di una piccola quantità di fumo bianco, presumibilmente acido cloridrico HCl.	Alta	<p><b>Prevenzione:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Controllo di qualità in fase di produzione della cella</li> </ul> <p><b>Protezione:</b></p>	<p>Stress e urti meccanici possono essere generati da:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- urti/impatti durante il trasporto</li> <li>- impatti di veicoli</li> <li>- frane</li> <li>- onde sismiche (terremoti)</li> </ul> <p>Per quest'ultimo caso è importante conoscere la sollecitazione massima che le celle possono sopportare senza subire danni.</p>	[Errore. Il segnalibro non è definito.]
35					Stress termomeccanici	L'elettrolita liquido NaAlCl <sub>4</sub> può uscire dalla cella e fluire nella batteria provocando il rilascio di una piccola quantità di fumo bianco, presumibilmente acido cloridrico HCl.	Alta	<p><b>Prevenzione:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Controllo di qualità in fase di produzione della cella</li> </ul> <p><b>Protezione:</b></p>		[Errore. Il segnalibro non è definito.]
Parte considerata		GUARNIZIONI								

Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
36	TCB (Thermal compression bonding) tra anodo e A-allumina	Integrità	NO	Frattura della giunzione	Stress/ urti meccanici da impatti o onde sismiche	Rilascio di sodio all'interno del modulo. La possibilità di originare un corto circuito risulta remota. Se l'ossigeno penetra nello scompartimento dell'elettrodo negativo ossida il sodio rimanente e porta al guasto della cella	Bassa	<b>Prevenzione:</b> - Controllo di qualità in fase di produzione della cella <b>Protezione:</b> - la fuoriuscita di sodio liquido, reagendo con l'ossigeno atmosferico, forma ossido di sodio solido che tende a chiudere la frattura.	Stress e urti meccanici possono essere generati da: - urti/impatti durante il trasporto - impatti di veicoli - frane - onde sismiche (terremoti) Per quest'ultimo caso è importante conoscere la sollecitazione massima che le celle possono sopportare senza subire danni.	[Errore. Il segnalibro non è definito.]
37					Stress termomeccanici	Rilascio di sodio all'interno del modulo. La possibilità di originare un corto circuito risulta remota. Se l'ossigeno penetra nello scompartimento dell'elettrodo negativo ossida il sodio rimanente e porta al guasto della cella	Bassa	<b>Prevenzione:</b> - Controllo di qualità in fase di produzione della cella <b>Protezione:</b> - la fuoriuscita di sodio liquido, reagendo con l'ossigeno atmosferico, forma ossido di sodio solido che tende a chiudere la frattura.		

## 6 Risultati HazOp

In Tabella 6, di seguito riportata, si elencano le sole sequenze incidentali individuate caratterizzate da un livello di severità “ALTA” per come definita nel presente studio, assieme alle possibili cause iniziatrici della sequenza stessa.

**Tabella 6. Sequenze incidentali risultanti dall’analisi HazOp**

Descrizione della sequenza incidentale	Causa
Produzione di calore per effetto Joule, incremento della temperatura interna alla cella, perdita di contenimento, rilascio di materiali attivi all'esterno, incendio	Fulminazione
L'evaporazione del sodio incrementa la pressione interna alla cella e può indurre al cedimento delle guarnizioni rilasciando materiale reattivo all'interno del modulo.	Incendio esterno
Quando tutto il cloruro di sodio è consumato la cella entra in sovraccarica. Se la carica continua, tutto il nichel del catodo si consuma e l'elettrolita si decompone. Già durante la prima fase di sovraccarica è molto probabile la rottura della $\beta$ -allumina. Se la sovraccarica continua si ha produzione di cloro gassoso.	Sovra carica della cella (A meno che non sia progettata per guastarsi prima di iniziare a rilasciare cloro).
Aumento del tasso di reazione (scarica della cella) e feedback positivo sull'incremento di temperatura.	Temperatura di esercizio superiore a quella operativa (290 °C - 350 °C)
L'elettrolita liquido $\text{NaAlCl}_4$ può uscire dalla cella e fluire nella batteria provocando il rilascio di una piccola quantità di fumo bianco, presumibilmente acido cloridrico HCl.	Stress/ urti meccanici da impatti o onde sismiche Stress termomeccanici

L’analisi ha evidenziato che le cause che comportano rischi per la salute e per la sicurezza, sono legate prevalentemente ad eventi esterni; Fulminazione, Incendio esterno, Stress/Urti meccanici e Stress termomeccanici. Cause interne, come abusi che provocano sovraccariche, possono comportare rischi per la salute e per la sicurezza sono di minore probabilità in quanto il sistema può essere progettato per eliminare la produzione di Cloro.

In relazione all’eventuale fuoriuscita di sodio dalle celle derivante da eventi incidentali esterni, per quanto non sia da escludere una reazione dello stesso con l’ossigeno dell’aria presente all’interno della cella, le prove sperimentali effettuate, nelle quali si sono verificati sversamenti di materiale all’esterno delle celle, non hanno evidenziato, in seguito a tali sversamenti, particolari problemi di sicurezza.

Tuttavia, nel caso sia presente un sistema di “condizionamento” dei moduli per la rimozione del calore in fase di esercizio, sarebbe opportuno, in caso di accertato sversamento del sodio all’esterno delle celle, valutare se l’interruzione dell’asportazione del calore, e quindi dell’apporto di ossigeno internamente al modulo, sia benefico nel limitare il tasso di reazione del sodio fuoriuscito senza innalzare a livelli inaccettabili la temperatura delle celle non danneggiate (che dovrebbero essere comunque disattivate).

## 7 Conclusioni

La tecnica di analisi del rischio HazOp (Hazard and Operability Analysis) è stata applicata ad un sistema di accumulo stazionario di batterie sodio nichel cloruro (batteria commerciale ZEBRA), allo scopo di identificare cause e conseguenze, che comportano rischi per la salute e per la sicurezza.

L'applicazione della tecnica è stata preceduta da un'analisi storica degli incidenti che ha evidenziato come il record di sicurezza di questa tecnologia sia ottimo anche se il numero di applicazioni in ambito stazionario sia ancora limitato.

L'applicazione della tecnica HAZOP mostra che le cause che comportano rischi per la salute e per la sicurezza, sono legate prevalentemente ad eventi esterni; Fulminazione, Incendio esterno, Stress/Urti meccanici e Stress termomeccanici. Cause interne, come abusi che provocano sovraccariche, possono comportare rischi per la salute e per la sicurezza sono di minore probabilità in quanto il sistema può essere progettato per eliminare la produzione di Cloro.

L'evento incidentale con maggiori ripercussioni sulla sicurezza del sistema rimane il contatto diretto tra anodo e catodo, che può avvenire per frattura dell'elettrolita ( $\beta$ -allumina) o del thermal compression bonding. Tuttavia dati sperimentali confermano il contenimento delle sostanze prodotte durante questo evento e temperature limitate sia all'esterno del modulo che al suo interno anche nel caso in cui si raggiunga il migliaio di gradi centigradi per un tempo limitato, e non si verifica l'estensione dei danneggiamenti all'esterno del modulo.

In accordo ai dati disponibili in letteratura e ai test documentati, le batterie sodio nichel cloruro appaiono avere sicurezza intrinseca relativamente elevata durante il normale funzionamento e per deviazioni dal normale funzionamento sia interne sia dovute ad eventi esterni.

Come conclusioni generali possiamo affermare che::

- Il fallimento della cella, durante i test sperimentali reperiti in letteratura, non ha mostrato conseguenze catastrofiche,
- Le reazioni interne alla cella, in caso di contatto diretto tra anodo e catodo, vengono difficilmente attivate e comunque non si autosostengono facilmente,
- I costituenti della cella hanno basse tensioni di vapore alle temperature di esercizio, come anche alle temperature alle quali hanno probabilità di essere esposte in caso di incidente,
- Sono assenti fenomeni di corrosione interni alla celle,
- Le celle possono essere progettate fail safe sia quando sovraccaricate sia quando sottocaricate.

## 8 Abbreviazioni, acronimi e definizioni

ALARA	As Low As Reasonably Achievable, intervallo di rischio in cui si consiglia una valutazione della possibilità tecnica ed economica di riduzione del rischio con interventi di tipo progettuale e gestionale
BMS	Battery Management System (Sistema elettronico associate ad un pacco di batterie che controlla e gestisce in modo sicuro lo stato elettrico e termico controllando l'ambiente e che comunica lo stato della batteria al controllore del Sistema nel suo complesso (es: Vehicle Management System (VMS) e/o Energy Management System (EMS)).
Caratteristica	Proprietà qualitative o quantitative di un elemento alla quale viene applicata la parola guida per ricercare deviazioni verosimili, cause e conseguenze
CID	Current Interrupt Device
Conseguenza	Effetto di un evento incidentale, valutato ai fini della presente analisi HazOp esclusivamente in termini di rilascio (ubicazione, tipologia e portata/massa rilasciata).
Danno	Entità della conseguenza negativa a seguito del verificarsi di un evento incidentale. La sua valutazione può essere fatta tramite funzioni matematiche o in termini qualitativi tramite parere di esperti; può quindi essere espressa sia in termini quantitativi (giorni di infortunio, perdite economiche, vite perdute), sia in termini qualitativi
Elemento	Costituente della parte che serve ad identificare una o più caratteristiche della parte nella quale il sistema è stato suddiviso
Eventi Iniziatori	Evento (guasto, rottura, errore) che provoca una deviazione dal funzionamento ordinario di impianto, e che potrebbe dare origine ad una sequenza incidentale.
Funzionamento ordinario	Funzionamento dell'impianto/sistema secondo le specifiche del costruttore.
HAZOP	Hazard and Operability Analysis.
Parola guida	Parola che aiuta il processo sistematico di ricerca di deviazioni dal normale funzionamento della caratteristica dell'elemento considerato
Parte	Sezione del sistema presa a riferimento per lo sviluppo dell'analisi
Pericolo	Qualunque condizione di un sistema, dovuta a proprietà o qualità intrinseche delle sostanze in esso contenute, o derivante dalle condizione di funzionamento degli attrezzi, macchine, dispositivi ecc., potenzialmente in grado di causare danni ad un determinato target di riferimento (ambiente, popolazione o altro).
SOC	State of Charge (Capacità disponibile della batteria o sistema in uso, utilizzato per stimare la corrente di carica di una batteria in uso).
TCB	Thermal Compression Bonding

## 9 Riferimenti bibliografici

1. Cinzia 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.
2. M. Schiavetti, T. Pini, F. D'Errico, M. Carcassi, "Definizione della procedura di analisi di rischio su Sistemi di Accumulo Stazionario realizzati con tecnologie al Sodio ad alta temperatura (Sodio-Zolfo): studi preliminari, Report RdS/PAR2016/173 (Settembre 2017).
3. Dustmann C-H, Bito A., "Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Vol. 4, Amsterdam: Elsevier 2009, pp 324-333.
4. Karina B. Hueso, Michel Armand and Teófilo Rojo, "High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends, Energy & Environmental Science, 2013, 6, 734.
5. R. Benato, N. Cosciani, G Crugnola, S. Dambone Sessa, G. Lodi, C. Parmeggiani, M. Todeschini, "Sodium nickel chloride battery technology for large-scale stationary storage in the high voltage network", Journal of Power Sources 293 (2015) 127-136.
6. D. Trickett, Current status of Health and Safety Issues of Sodium/Metal Chloride (Zebra) batteries, NREL/TP-460-25553, November 1998.
7. R. Benato, S. Dambone Sessa, G Crugnola, M. Todeschini, A. Turconi, N. Zanon, S. Zin; "Sodium-Nichel chloride (Na-NiCl<sub>2</sub>) battery safety tests for stationary electrochemical energy storage, January 2016, DOI: 10.23919/AEIT.2016.7892756
8. A.K. Miraldi, S. Restello, "Sodium metal chloride battery safety in standby application", [www.gridedge.com.au](http://www.gridedge.com.au)
9. M. Rahmane, C. Iacovangelo, "Materials for advanced sodium metal halide batteries", GE Global research, Ceramic leadership summit, Baltimore MD (USA) 21-22 June 2010.
10. FIAMM SONICK "Battery Safety Data Sheet", FIAMM SONICK SA, Issuing date 01-07-2015.