



Ricerca di Sistema elettrico

Aspetti di sicurezza di sistemi di accumulo ad alta temperatura e al Litio-ione per applicazioni nelle reti elettriche

Cinzia Di Bari

ASPETTI DI SICUREZZA DI SISTEMI DI ACCUMULO AL LITIO E AD ALTA TEMPERATURA PER APPLICAZIONI NELLE
RETI ELETTRICHE

Cinzia Di Bari (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Studi di sicurezza nell'applicazione dei sistemi di accumulo elettrochimico (alta temperatura e litio)

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Indice

1	SOMMARIO	4
2	INTRODUZIONE: GENERALITÀ SULLE TECNOLOGIE AD ALTA TEMPERATURA	5
2.1	CENNI STORICI	5
2.2	PRODUTTORI ED IMPIEGHI.....	6
2.3	SPECIFICHE TECNICHE	9
2.4	TRASPORTO	11
3	DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E DEI RISULTATI	12
3.1	PREMESSA	12
3.2	METODOLOGIA PER LA INDIVIDUAZIONE E LA STIMA DEI PERICOLI PER LA SALUTE UMANA, LA SICUREZZA E L'AMBIENTE	13
3.2.1	<i>Stima dei pericoli per la salute</i>	13
3.2.2	<i>Stima del contenuto energetico totale ed esempio di calcolo</i>	14
3.2.3	<i>Confronto tra sistemi di accumulo realizzati con diverse tecnologie</i>	15
3.2.4	<i>Esempio di stima dell'energia totale</i>	15
3.3	TECNOLOGIE DI ACCUMULO ELETTROCHIMICO AD ALTA TEMPERATURA: SISTEMI SODIO/ZOLFO	16
3.3.1	<i>Principali soluzioni costruttive</i>	16
3.3.2	<i>Composizione chimica e condizioni operative di una cella</i>	18
3.3.3	<i>Sulla sicurezza delle celle Sodio/Zolfo</i>	19
3.3.4	<i>Casistica incidentale</i>	23
3.4	TECNOLOGIE DI ACCUMULO ELETTROCHIMICO AD ALTA TEMPERATURA: SISTEMI SODIO/CLORURI METALLICI	23
3.4.1	<i>Principali tipologie costruttive</i>	24
3.4.2	<i>Composizione chimica e condizioni operative di una cella</i>	25
3.4.3	<i>Sulla sicurezza delle celle Sodio/Cloruri metallici</i>	26
3.4.4	<i>Casistica incidentale</i>	29
3.5	TECNOLOGIE DI ACCUMULO ELETTROCHIMICO AGLI IONI LITIO: STUDI SULLA SICUREZZA E CASISTICA INCIDENTALE	29
3.6	PRESENTAZIONE DEI RISULTATI	32
3.6.1	<i>Sistemi Litio-ione</i>	33
3.6.2	<i>Sistemi Na/S</i>	37
3.6.3	<i>Sistema Na/NiCl₂ (ZEBRA)</i>	40
3.6.4	<i>Tabelle comuni</i>	42
4	CONCLUSIONI.....	44
5	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	45
6	APPENDICE . NOTE SULLE ATTIVITÀ DI RICICLO E SMALTIMENTO DELLE BATTERIE NA/S E ZEBRA.....	47

1 Sommario

La produzione di energia elettrica generata da fonti rinnovabili è, a livello internazionale, sempre di più al centro delle politiche energetiche e ambientali. La discontinuità della produttività di queste fonti può essere affrontata e risolta attraverso la realizzazione di adeguati sistemi di accumulo (EES: Electrical Energy Storage), in grado di fornire l'energia elettrica quando richiesta.

Il problema diventa più consistente con l'aumentare delle dimensioni degli impianti di produzione, per i quali sembra promettente l'impiego di sistemi elettrochimici di accumulo. Tra le tecnologie disponibili, si annoverano quelle ad alta temperatura, basate su celle Sodio-Zolfo e Sodio-Cloruri metallici e quelle Litio-ione.

Le quantità di materia e di energia in gioco nei sistemi di accumulo su larga scala ed i conseguenti rischi per l'uomo, l'ambiente e la proprietà, andrebbero valutati in fase di progettazione preliminare del sistema di accumulo, tenuto conto delle specificità di utilizzo, di allocazione e di manutenzione.

A tal fine, sebbene le tecnologie ad alta temperatura siano ritenute "tecnologie consolidate" sotto la maggior parte dei punti di vista, l'impiego su larga scala può porre problemi in termini di gestione del rischio di incidenti o di mal funzionamenti, legati sia alla reattività dei sistemi chimici impiegati che alla elevata temperatura di funzionamento. A maggior ragione, questi problemi devono essere indagati per le tecnologie al Litio-ione, meno mature. In proposito, studi sistematici e sperimentazioni sulla identificazione dei pericoli (ad esempio, test di abuso) e sulla gestione del rischio (compresa l'individuazione di appositi sistemi di estinzione incendi) sono stati avviati di recente (2010) sia a livello internazionale che presso i Laboratori ENEA UTTEI-VEBIM.

In questo lavoro si propone un confronto tra le tecnologie ad alta temperatura (Na/S e Na/ NiCl₂) e tra queste e quelle Litio-ione in termini di impatto sulla salute sulla sicurezza dell'uomo e dell'ambiente.

Sulla base delle informazioni disponibili in letteratura e sul web, per le due principali tecnologie ad alta temperatura, si presentano: le principali differenze tra le tecnologie, comprese informazioni sulla gestione del loro ciclo di vita; la casistica incidentale di pubblico dominio relativa ad impianti o impianti dimostrativi; le caratteristiche di pericolo delle sostanze chimiche presenti in condizioni di normale funzionamento. Inoltre, si propone un metodo di stima del contenuto totale di energia, utile per la stima del cosiddetto "carico d'incendio", e la sua applicazione su alcuni esempi di sistemi di accumulo ad alta temperatura e Litio-ione, proponendo un parametro di confronto tra i sistemi in esame.

Questo studio ha carattere preliminare e si conclude con una appendice sui processi di riciclo e smaltimento delle batterie ad alta temperatura.

2 Introduzione: generalità sulle tecnologie ad alta temperatura

I due sistemi di accumulo con tecnologia ad alta temperatura attualmente in produzione sono basati su celle elettrochimiche Sodio /Zolfo (Na-S) e Sodio/Cloruro di Nichel (ZEBRA^{TM1}: Zero Emission Battery Research Activity [1] che operano a temperature elevate (300 – 700 °C) e basati sulla semicoppia Redox Na⁺/Na.

A queste temperature il sodio metallico è allo stato fuso (la temperatura di fusione si attesta intorno ai 95°C) e l'elettrolita ceramico (Beta allumina) è solido ma con elevata conducibilità elettrica.

La presenza di sodio, instabile all'aria e all'umidità (decompone l'acqua con formazione di calore e di idrogeno), le quantità di calore/energia coinvolte nell'elettrochimica dei sistemi in esame e il calore sensibile e latente di fusione da gestire in caso di sversamento in ambiente, sono fattori di criticità (pericoli) che possono esprimersi in rischi per l'uomo, l'ambiente e di perdite di produttività.

Tali rischi, una volta valutati, possono essere minimizzati (mai annullati!) attraverso una attenta progettazione delle celle, delle batterie e degli stessi sistemi di accumulo stazionario. In particolare, le soluzioni progettuali adottate per le batterie a tecnologia Na/S sono tali da garantire, sia in condizioni normali che in condizioni accidentali, la prevenzione dei corto-circuiti e la minimizzazione dell'interazione e dell'esposizione con i materiali reattivi. Alle celle ZEBRA viene invece associata una **tolleranza intrinseca** all'abuso dovuta ai seguenti fattori[2]:

- Nel caso di guasto dell'elettrolita, il sodio reagisce con l'elettrolita secondario, NaAlCl₄ con formazione di prodotti solidi: Al e cloruro di sodio che precipitano intorno al sito del guasto impedendo reazioni successive;
- Il sodio non reagisce con il nichel o con il cloruro di sodio 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

Negli anni, le celle sodio-zolfo hanno perso il loro "appeal" per gli usi *automotive* per lasciare il passo a sistemi "più leggeri", per seguire la strada dell'impiego in sistemi di accumulo stazionario. Le tecnologie ZEBRA vantano proprietà tali da essere utilizzabili sia nel settore EV che nella realizzazione di sistemi di accumulo stazionario.

Per l'uso stazionario, inizia la competizione con le tecnologie, più giovane, a base di sistemi Litio-ione.

2.1 Cenni storici

Le batterie con tecnologia ad alta temperatura a base sodio e Beta-allumina (*Sodium-Beta batteries* [2]) costituiscono una classe di batterie ricaricabili caratterizzate dall'impiego di Beta allumina come elettrolita, un materiale ceramico solido che ad alta temperatura aumenta la sua conducibilità rispetto agli elettroni.

Due sono le principali tecnologie: la cosiddetta sodio/zolfo (Na/S) introdotta a metà degli anni 70, e quella sodio/cloruri metallici il cui sviluppo è iniziato negli anni 80 ed è tuttora in corso e la cui rappresentante più nota è la batteria ZEBRA®.

Lo sviluppo della cella Na/S, annunciate per la prima volta dalla Ford Motor Company nel 1966, è stato possibile grazie alla scoperta della elevata conducibilità ionica, rispetto agli ioni sodio, della beta allumina, un materiale ceramico. La conducibilità ionica della beta allumina fu scoperta nel 1962 da by Joseph Kummer e Neil Weber nel Corso del loro lavoro sulle celle Sodio/Zolfo [3].

Nei 25 anni successivi, le celle Na/S sono state ulteriormente sviluppate e i due principali produttori di celle per veicoli elettrici, la ABB (Asea Brown Boveri) e la CSPL (Chloride Silent Power Limited) hanno apportato numerosi cambiamenti sia alla cella che alle batterie allo scopo di migliorarne la sicurezza.

¹ Inventata nel 1985 dal gruppo Zeolite Battery Research Africa Project diretto dal dr.J. Coetzer. *Council for Scientific and Industrial Research (CSIR) di Pretoria, Sud Africa*. Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Molten_salt_battery

La cella elettrochimica Na/cloruri metallici è stata brevettata nel 1975 da John J. Werth della *ESB Incorporated*². Lo sviluppo di questa cella ai fini dell'applicazione allo stoccaggio di energia elettrica ovvero per la realizzazione di batterie è iniziato nel 1978 grazie agli sforzi di Johan Coetzer del Council for Scientific and Industrial Research (CSIR) in Pretoria [4] (Sud Africa) che ha lavorato alla configurazione di un sistema con cloruro di ferro come elettrodo positivo ed immerso in un elettrolita liquido, sodio tetracloro alluminato, separato dall'elettrodo negativo mediante uno strato di beta-allumina.

Le batterie che utilizzano celle del tipo sodio/cloruro metallico (Na/ β -alumina/NaAlCl₄/metal dichloride) sono generalmente indicate come ZEBRA, nel riconoscimento della loro origine sud-africana e come acronimo di "Zero Emission Battery Research Activity."³

Lo sviluppo della tecnologia ZEBRA è continuato con il coinvolgimento dell'*Harwell Laboratory* e della *Beta Research and Development* in Inghilterra, e del CSIR e *Zebra Power Systems* in Sud Africa [5]. Ricerche indipendenti sono state effettuate dall'*Argonne National Laboratory*⁴.

Nel 1996 la produzione e lo sviluppo su scala pilota sono stati avviati in Germania da *AEZ Zebra Marketing*, con il marchio ZEBRA®.

Queste tecnologie divennero i candidati più importanti per risolvere le necessità di accumulo energetico manifestate dai mercati internazionali, ad iniziare dallo sviluppo delle auto elettriche. Ma a metà degli anni 90, specialmente negli USA, i costi non concorrenziali delle auto elettriche rispetto ai veicoli a combustione interna portarono ad una sospensione dei finanziamenti per le attività di ricerca e sviluppo delle batterie sodio-beta. Ciononostante, il Giappone ha continuato lo sviluppo dei sistemi Sodio-Zolfo e Sodio-Cloruri metallici indirizzandoli all'impiego stazionario. In generale, le informazioni pubblicate riguardano più diffusamente i sistemi Sodio/Zolfo.

2.2 Produttori ed impieghi

Le principali aziende che nel passato, hanno sviluppato e, in alcuni casi, prodotto su scala industriale celle e batterie Sodio-Beta sono elencate Tabella 1 [6].

Tra queste, NGK è il leader mondiale della tecnologia Na/S sviluppata per gli impieghi stazionari (Figura 1 e Figura 2), con numerosi impianti dimostrativi e produttivi in funzione (Tabella 2), fermo restando il promettente sviluppo delle tecnologie Sodio/Zolfo a film sottile (punto a.) e quelle con sodio drogato (punto b.):

- a. *Trans Ionic Corporation* (USA-Texas) attraverso la sua consociata, *Natrion Energy Corporation* [7], sta sviluppando una cella a film sottile [8] assolutamente competitiva rispetto alle NGK. Questi i vantaggi:
 - a. riduzione del 25-50 % delle dimensioni e del peso
 - b. Temperatura operativa tra i 25 e i 100 °C rispetto ai normali 350 °C
 - c. aumento della densità di energia e progettazione più flessibile della forma che può assumere anche configurazione planare
 - d. il costo è simile ad una batteria Na/alogenuro metallico (ad. es. ZEBRA) o Litio/Zolfo
- b. *Sumimoto Electric Industries* [9], LTD in collaborazione con l'Università di Kyoto [10] hanno messo a punto una cella Na-S con Na drogato che opera alla temperatura di 57 °C. La cella verrà immessa sul

² U.S. Patent #3877984, April 15, 1975. The patent was filed for on April 24, 1974, and makes reference to previous patents: #3663295 (May 1972, by Baker) and #3751298 (August 1973, by Senderoff). *The patent, entitled Alkali Metal-Metal Chloride Battery, is relatively broad, describing an alkali metal negative electrode, a selectively ionically conductive solid separator, a molten salt electrolyte, and a metal chloride positive electrode. Glass, β -aluminas, and other cation conductive ceramics are referenced, and antimony is the preferred positive electrode metal.*

³ Sudworth (1994), p. 95, indicates that the term refers to the location of early development work. Others familiar with the technology (e.g., Shemmans) indicate that the term is also officially an acronym ...

⁴ "For example, investigation of means of improving specific power and energy, via chemical additives and a tailored electrode morphology. See: Prakash, Redey, Nelson and Vissers (July 1996). "

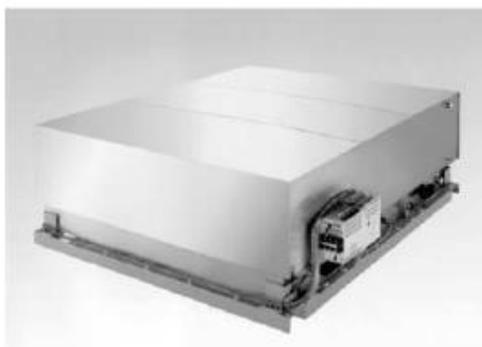
mercato nel 2015. Un altro brevetto piuttosto recente [11], della stessa industria, è quello relativo ad una cella che funziona ad 80 °C.

Per quanto riguarda la tecnologia Na/Cloruri metallici, l'azienda leader per gli impieghi *automotive* è MES-DEA che, insieme a FIAMM [12], il 1 febbraio 2010 hanno fondato la FZ Sonick SA, leader nella produzione di batterie ai sali fusi (Na/cloruro di Ni o Na/ cloruri Ni-Fe, cioè le ZEBRA) per soddisfare le esigenze del mercato della trazione elettrica, dell'accumulo dell'energia prodotta da rinnovabili e del back up di energia. Nel 2012 la FZ Sonick SA è diventata interamente di proprietà FIAMM.

A Stabio (Svizzera - Canton Ticino) nel 2010 MES DEA era operativa con uno stabilimento con 190 persone, una capacità produttiva di 90 MWh/anno e le previsioni di crescita della produttività fino a 170 MWh/anno entro il 2015. Sembra che verrà avviata in Italia un'unità produttiva per l'assemblaggio e la carica di queste batterie destinate al settore *telecom* e UPS.

Tabella 1. Principali aziende coinvolte nello sviluppo delle batterie Sodio-Beta (Fonte: Linden's HB)

Company	Abbreviation	Country	Primary application	Status
<i>Sodium/Sulfur</i>				
NGK Insulator, Ltd— Tokyo Electric Power Co.	NGK	Japan	Stationary	Active
Yuasa Corp.	YU	Japan	Stationary	Active
Hitachi Ltd.	HIT	Japan	Stationary	Active
Silent Power Ltd	SPL	U.K.	Motive	Terminated
Asea Brown Boveri	ABB	Germany	Stationary	Terminated
Ford Aerospace	FACC	U.S.	Motive and Stationary	Terminated
Eagle-Picher Technologies	EPT	U.S.	Aerospace	Dormant
<i>Sodium/Nickel-Chloride</i>				
MES-DEA SA	MES	Switzerland	Motive	Active



(a)



(b)

Figura 1. Batterie NGK per l'accumulo stazionario: a) modulo batteria da 50 kW (l_xh_xp = 1760 mm x 640 mm x 2200 mm) e b) sistema di accumulo integrato dimostrativo da 500kW/4 MWh che impiega 10 moduli batteria di tipo a) (Fonte: Courtesy of Tokyo Electric Power Ltd.)



Figura 2. Sistema di accumulo Sodio/Zolfo NGK operativo a Ohito, Giappone, in a load-leveling mode (6MW/48 MWh). Questa batteria è una delle due più grandi batterie sodio/zolfo mai costruite ed è operativa dagli inizi del 1998 (Fonte: Courtesy of Tokyo Electric Power Ltd.)

Tabella 2. Elenco delle batterie dimostrative NGK attive nel maggio 2000. Tutte le batterie hanno 8 ore di capacità di scarica alle date *power rating*. (Fonte: Linden’s Handbook of batteries. Courtesy of NGK Insulators, Ltd.)

Utility	Test site	Power, kW	Start date	Cell designation
Tokyo Electric Power Company	Kawasaki Electric Energy Storage Test Facilities	500	8/95	T4.1 (160Ah)
	Kawasaki Electric Energy Storage Test Facilities	250	12/95	T4.1 (160Ah)
	TEPCO New Energies Park	50	12/95	T4.2 (248Ah)
	Kawasaki Electric Energy Storage Test Facilities	200	6/96	T4.2 (248Ah)
	Tsunashima Substation	6000	3/97	T4.2 (248Ah)
	Kinugawa Power Station	200	1/98	T4.2 (248Ah)
	Ohito Substation	6000	3/98	T5 (632Ah)
Chubu Electric Power Company	TEPCO R&D Centers	200	9/99	T5 (632Ah)
	Electric Power Research & Development Center Odaka Substation	100	10/95	T4.1 (160Ah)
Touhoku Electric Power Company	Research & Development Center	1000	2/00	T5 (632Ah)
Hokuriku Electric Power Company	Research & Development Center	100	6/96	T4.1 (160Ah)
Kandenko	Engineering Research and Development Center	100	2/98	T4.2 (248Ah)
	Tsukuba Technology Research & Development Institute	50	5/98	T4.2 (248Ah)
Chugoku Electric Power Company	Technical Research Center	50	7/98	T4.2 (248Ah)
Okinawa Electric Power Company	Miyako Photovoltaic Power Generation System	200	9/98	T4.2 (248Ah)
Kansai Electric Power Company	Tatsumi Substation	200	11/98	T4.2 (248Ah)
Kyushu	Imajuku Substation	100	3/00	T4.2 (248Ah)
NGK Insulators, Ltd	Headquarters Office	500	6/98	T5 (632Ah)

2.3 Specifiche tecniche

Con riferimento alle tecnologie Sodio-Beta tradizionali, ovvero a quelle considerate “mature” intorno al 2000, in Figura 3 si mostrano alcune immagini di celle Na/S NGK e di una cella MES DEA Na/NiCl₂. Per quanto riguarda la tecnologia Na/S, le celle sono realizzate principalmente con due modalità costruttive: le celle ABB e NGK e la soluzione a catodo centrale messa a punto dalla CSPL di cui si parlerà più avanti.

Nelle tabelle successive si forniscono le specifiche tecniche delle principali celle e moduli batteria per uso stazionario (Tabella 3 e Tabella 4) e *automotive* (Tabella 5 e Tabella 6). Infine, in Tabella 7 si confrontano i dati raccolti nelle tabelle precedenti, per celle con Energia Specifica confrontabile e, per quanto riguarda le applicazioni mobili, Capacità confrontabili: si può osservare che la cella PB SPL (mm 44x45) ha un terzo della capacità di una ABB 04 (mm 35x220) a fronte di un peso pari ad un quarto di quest’ultima.



Figura 3. Moderne celle Sodio/beta: a) tre celle Sodio/Zolfo NGK (da sinistra a destra: T4.1, T4.2, T5.1) e b) cella Sodio/Nichel MES DEA, ML3. Per riferimento: la cella NGK più grande ha diametro 91 mm e altezza 515 mm; la cella MES ML3 ha sezione di 36 mm² e altezza di 232 mm. (Fonte: Photographs courtesy of Tokyo Electric Power Company and NGK Insulators, Ltd. (a) and MES-DEA SA (b)).

Tabella 3. Specifiche tecniche di celle Sodio/Zolfo per applicazioni stazionarie (Fonte: Linden’s Handbook, 2001)

Manufacturer	NGK	NGK	NGK	YU	HIT	SPL
Cell designation	T4.1	T4.2	T5	—	—	XPB
Capacity, Ah	160	248	632	176	280	30
Diameter, mm	62	68	91	64	75	44
Length, mm	375	390	515	430	400	114
Weight, g	2000	2400	5400	2700	4000	345
Energy density, Wh/L	285	340	370	240	300	345
Specific energy, Wh/kg	160	202	226	120	133	170
Power density, W/L	36	43	46	60	—	360

Tabella 4. Specifiche tecniche di moduli batteria Sodio/Zolfo giapponesi, per uso stazionario
(Fonte: Linden's Handbook, 2001)

Manufacturer	NGK	NGK	NGK	Yuasa	Hitachi
Battery designation	12.5 kW	25 kW	50 kW	25 kW	12.5 kW
Prime application*	LL; PS; PQ	LL; PS; PQ	LL; PS; PQ	LL	renew
Cell type	4.1	4.2	5	—	—
Number of cells	336	480	384	320	216
Capacity, Ah	2280	2272	3624	1408	290
Energy, kWh	105	211	421	100	100
Cell connection	(6Sx14P) x4S	(6S x 10P) x8S	(8S x 6P) x8S	(4S x 8P) x10S	72S x 3P
Voltage, V	48	96	128	80	144
Width	996	1435	2200	710	1800
Depth	1853	1940	1762	1371	1800
Height	510	520	640	1117	800
Weight, kg	1400	2000	3620	1700	1900
Specific density, Wh/kg	75	105	116	59	53
Energy density, Wh/L	112	145	170	92	40

*LL: utility-based load leveling; PS: peak shaving; PQ: power quality; renew: renewable energy hybrid

Tabella 5. Specifiche tecniche per celle Sodio/Beta progettate per applicazioni automotive.

Manufacturer	ABB	SPL	EPI	MES
Cell designation	A04	PB	—	ML3
Prime application ^a	EV	EV	Aero	EV
Chemistry	Na/S	Na/S	Na/S	Na/NiCl ₂
Capacity, Ah	38	10.5	55	32
Electrolyte shape ^b	cyl	cyl	cyl	cruc
Diameter, mm	35	44	36	36.5
Length, mm	220	45	240	232
Weight, g	410	120	590	715
Resistance, Ω	6	32	5	6-20
Specific energy, Wh/kg	176	178	150	116
Specific peak power, W/kg ^c	390	250	—	260

^aEV: electric vehicle; Aero: aerospace

^bcyl: cylindrical, cru: cruciform/fluted

^cat two-thirds open-circuit voltage and 80% DOD

Tabella 6. Specifiche tecniche per batterie Sodio/Beta per veicoli elettrici.

Manufacturer	ABB	SPL	MES
Battery designation	B17	HP	Z5C
Chemistry	Na/S	Na/S	Na/NiCl ₂
Cell type	A08	PB	ML3
Energy, kWh	19.2	27.7	17.8
Number of cells	240	1408	216
Cell connection	48S x 5P	(4-5S x 16P) x 20S	216S x 1p and 108S x 2p
Voltage, V	96	176	557 and 278
Dimensions, mm			
Length	730	728	755
Width	540	695	533
Height	315	365	300
Weight, kg	175	250	189
Specific density, Wh/kg	118	117	94
Energy density, Wh/L	155	171	147
Specific power, W/kg ^a	215	240	170

^aDefined at two-thirds open-circuit voltage and 80% depth-of-discharge.

Tabella 7. Specifiche tecniche di celle con tecnologia ad alta temperatura: uso stazionario e uso EV

	Uso	Uso EV		
	Stazionario	Na/S	Na/S	Na/S
Chimica	Na/S	Na/S	Na/S	Na/NiCl ₂
Produttore	NGK	ABB	SPL	MES
Tipologia	T4.1	A04	PB	ML3
Capacità (Ah)	160	38	10,5	32
Densità di energia (Wh/L)	285	-	-	-
Energia specifica (Wh/kg)	160	176	178	116
Densità di potenza (W/L)	36	-	-	-
Potenza specifica di picco (W/kg)	-	390	250	260
Peso (g)	2000	410	120	715
Diametro (larghezza) (mm)	62	35	44	36,5
Lunghezza (mm)	375	220	45	232
Volume (cm³)	1132	211,7	68,4	309,1 (sezione quadrata)

2.4 Trasporto

In merito al trasporto [13] su strada e ferrovia, le Batterie ZEBRA e tutte quelle che contengono sodio, Na/S incluse, sono classificate in Classe ADR 4.3 con Numero UN 3292 (Figura 4). Pertanto celle e batterie contenenti sodio metallico devono essere trasportate fredde (con il sodio solido), cioè scariche e non ancora attivate) ed etichettate ed imballate a secondo della modalità descritte in figura.

E' necessario osservare che, mentre i sistemi Na/S contengono sin da subito il sodio metallico, le ZEBRA non ancora attivate, contengono sodio sotto forma di NaCl giacchè il sodio metallico si produce solo a seguito dell'elettrolisi iniziale, che viene effettuata sul luogo di utilizzo. Questo potrebbe consentirne il trasporto in condizioni meno severe e, quindi, potrebbe portare all'attribuzione di altro codice UN.

III. Regulations for the carriage of specific dangerous goods

9. Zebra Battery - Batteries containing sodium

Classification (Chapter 3.2, Columns 1,2,3,4,15)

UN Number	3292
Name and description	batteries containing sodium or cells containing sodium
Class	4.3
Packing group	II
Transport category	2
Tunnel restriction code	E

Transported cold with sodium at solid state

- Cells shall consist of hermetically sealed metal casings which fully enclose the dangerous substances and which are so constructed and closed as to prevent the release of the dangerous substances under normal conditions of carriage.
- Batteries shall consist of cells secured within and fully enclosed by a metal casing so constructed and closed as to prevent the release of the dangerous substances under normal conditions of carriage.
- Packages shall be loaded on to closed or sheeted vehicles or into closed or sheeted containers.
- When handling packages, special measures shall be taken to ensure that they do not come into contact with water.

Type-approved packaging (Chapter 3.2, Column 8, in accordance with 4.1.4)

For cells:

Outer packagings with sufficient cushioning material to prevent contact between cells and between cells and the internal surfaces of the outer packaging and to ensure that no dangerous movement of the cells within the outer packaging occurs during carriage. Packagings shall conform to the packing group II performance level;

For batteries:

Batteries may be carried unpacked or in protective enclosures (e.g. in fully enclosed or wooden slatted crates). The terminals shall not support the weight of other batteries or materials packed with the batteries.

Additional requirement: Batteries shall be protected against short circuit and shall be isolated in such a manner as to prevent short circuits.

Marking and labelling (Chapter 3.2, Column 5, in accordance with 5.2.2)

Hazard label no. 4.3



Figura 4. Classificazione batterie Zebra.

3 Descrizione delle attività svolte e dei risultati

In questo capitolo, dopo una premessa sul concetto di sicurezza, ovvero di rischio, viene descritta la metodologia utilizzata per la stima dei pericoli per la salute e per la sicurezza, seguita da una descrizione delle tecnologie di accumulo elettrochimico ad alta temperatura, seguite da alcune note sulle tecnologie Litio-ione. In particolare vengono presentate: le principali soluzioni costruttive, la composizione chimica delle celle e le loro condizioni operative, informazioni sulla sicurezza integrate dagli esiti di studi specifici realizzati da enti pubblici americani, per concludere con alcuni casi di incidente.

Il Capitolo 3 termina con la presentazione dei risultati della applicazione della metodologia adottata e con la discussione dei risultati.

3.1 Premessa

Per impatto di una attività antropica (come può essere l'esercizio di un sistema di accumulo stazionario) sulla salute e sulla sicurezza dell'uomo e dell'ambiente, si intende la valutazione del rischio (*Risk Assessment*) per salute, sicurezza e ambiente associato al ciclo di vita di tale attività e, in particolare, al suo esercizio.

Il Rischio ($Risk = R$) è una grandezza che rappresenta la possibilità di ricevere un danno da un pericolo ed è determinato dalla composizione della probabilità (P) di accadimento del danno (ovvero del manifestarsi di un pericolo) e dalla sua entità (D):

$$R = P \times D$$

Il Pericolo (*Hazard*) è una caratteristica intrinseca della sostanza o dell'azione che possono provocare un Danno (*Harm*).

Valutare il rischio significa individuare i pericoli, descriverli e caratterizzarli, identificare i danni che conseguono alla "manifestazione" di ciascun pericolo, prevedere la probabilità di accadimento di tali danni e la loro entità: in sostanza, la valutazione del rischio generalmente coinvolge i seguenti stadi successivi: *Hazard Identification*, *Hazard Analysis*, *Risk Assessment* e *Risk* che richiedono, tra l'altro, la quantificazione di parametri come: ratei di guasto e durabilità delle celle e delle batterie; quantità, frequenza e posizione del possibile rilascio dei materiali pericolosi e dell'energia; durata dell'esposizione; stima della percentuale della popolazione che potrebbe essere esposta e relazione dose-risposta; stima quantitativa del rischio. E la valutazione deve essere effettuata sia nelle condizioni di normale funzionamento dei dispositivi che nei casi di eventi incidentali e di malfunzionamento, tenuto conto che, ipotizzato lo scenario di rilascio-conseguenze, anche se l'evento possa risultare a bassa probabilità di accadimento, ciò non esclude che possa avvenire: soluzioni tecniche e procedurali consentono di gestire i rischi e, di minimizzarli. Fino ad arrivare alla valutazione dell'accettabilità del cosiddetto rischio residuo su cui si basa l'attività dei *decision-maker*.

Esistono metodologie sofisticate di valutazione dei rischi, ma anche metodi semplificati con carattere di valutazione preliminare, talvolta esse fanno riferimento a norme tecniche di rilievo internazionale. Esistono norme giuridiche che obbligano gli imprenditori ad effettuare la valutazione del rischio: esposizione dei lavoratori dell'azienda (in Italia, fa riferimento il D.Lgs. 81/08) ed esposizione della popolazione che risiede nell'intorno di essa (in Italia si fa riferimento alle norme e atti in materia di Stabilimenti a rischio di incidente rilevante); tutela dell'ambiente (con l'applicazione del TU "Ambiente", ovvero il Decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152 come aggiornato dal D. Lgs. 46/2014).

Una Valutazione del Rischio formale è necessaria, caso per caso, considerando le elevate quantità di materia (sostanze chimiche pericolose) ed energia in gioco in un sistema di accumulo stazionario, che va trattato, a parere della scrivente, come un impianto chimico. Ne più e ne meno di quanto avrebbe dovuto fare NGK o si accinge a fare la SSE nel Regno Unito a seguito dell'input della HSE (vedi il § 3.3.5 di questo rapporto): tali eventi pongono l'attenzione sul fatto che le tecnologie considerate, pur essendo giudicate "mature", portino con sé pericoli noti di cui occorre tenere conto negli *scale up* delle tecnologie o in ogni nuova applicazione.

3.2 Metodologia per la individuazione e la stima dei pericoli per la salute umana, la sicurezza e l'ambiente

La metodologia impiegata per individuare i pericoli per la salute umana, la sicurezza e l'ambiente (*Health, Safety & Environment*: HSE) connessi all'uso di SA a base sodio (Na/S e ZEBRA) è basata sulla raccolta di informazioni secondo lo schema della Safety Review presentato per le tecnologie Litio-ione nell'Allegato 1 al Rapporto RDS/2012/095 [14], e sulla elaborazione di queste informazioni ai fini della stima della quantità di energia totale che può essere rilasciata in caso di incendio e della stima dei rischi per la salute.

In particolare, la stima dei pericoli per la salute è stata effettuata associando alle sostanze presenti nei SA esaminati nelle loro condizioni di normale funzionamento, l'indice di pericolo P_{score} che è parte integrante dell'algoritmo MoVaRisCh elaborato dalla ASL di Modena [15] per la valutazione dell'esposizione occupazionale. Mentre la stima della quantità di energia è stata effettuata secondo il modello presentato dalla NFPF nel 2011 [16]: i dati relativi alla quantità di energia, se riportati all'unità di potenza del sistema di accumulo, potrebbero essere utilizzati per confrontare tra loro, sotto il profilo dei rischi per la sicurezza, sistemi di accumulo realizzati con diverse tecnologie.

Per applicare la metodologia proposta, sono necessarie le seguenti informazioni: specifiche tecniche del sistema di accumulo; specifiche tecniche delle celle con cui esso è realizzato; tipologia della cella e sua composizione chimica %; peso totale della cella; scheda di sicurezza (redatta ai sensi del regolamento REACH e CLP) della cella: se questa non è completa (il che accade nella generalità dei casi), occorre acquisire le schede di sicurezza dei singoli materiali che costituiscono la cella. I dati vengono organizzati in tabelle per procedere poi alle successive elaborazioni.

3.2.1 Stima dei pericoli per la salute

Il Modello di Valutazione del Rischio Chimico denominato con un semplice acronimo "MoVaRisCh" è stato approvato dai gruppi tecnici delle Regioni Emilia-Romagna, Toscana e Lombardia in applicazione alle Linee Guida del Titolo VII-bis D.Lgs. 626/94, ora Titolo IX Capo I Decreto Legislativo 9 aprile 2008, n. 81 (D.Lgs. 81/08), elaborate dal Coordinamento Tecnico per la Sicurezza nei luoghi di lavoro delle Regioni e delle Province autonome. Si tratta di un algoritmo semplice che consente di effettuare la valutazione del rischio chimico per la salute dei lavoratori secondo quanto previsto dall'articolo 223 del D.Lgs. 81/08, indirizzato alle imprese Artigiane, Industriali, del Commercio e dei Servizi.

Si ricorda che, per l'esposizione occupazionale, il D.Lgs. 81/08 chiede di valutare i rischi per la salute e la sicurezza per le sostanze presenti sul luogo di lavoro e per quelle che si possono formare in caso di incidente.

Il P_{score} è attribuito alle singole sostanze sulla base delle loro proprietà tossicologiche, desunte dalla classificazione armonizzata (Regolamento CLP) o all'autoclassificazione delle sostanze e delle miscele (Frase H), pertanto si è proceduto ad acquisire le eventuali schede di informazione sulle batterie, messe a disposizione dai produttori e le Schede di Sicurezza delle sostanze in esse presenti redatte secondo la normativa vigente: REACH [17] e CLP [18].

Dall'attribuzione del P_{score} sono escluse le proprietà di pericolo fisico (incendio ed esplosione) e quelle cancerogene, alle quali la normativa vigente riserva una trattazione separata e la massima tutela del lavoratore esposto.

L'indice privilegia l'esposizione per via inalatoria e dermica e non tiene conto delle condizioni d'uso. Il Mo.Va.Ris.Ch. contiene la tabella completa di tali indici: la Tabella 27 contiene i valori che sono stati utilizzati da chi scrive.

Nel caso specifico di ambienti di lavoro in cui vengono prodotti, utilizzati e/o manipolati sistemi di accumulo elettrochimico, essi devono essere protetti dal rischio esplosione e incendio e possedere le autorizzazioni igienico sanitarie previste dalle norme vigenti in base alla loro destinazione d'uso.

A livello della valutazione dei rischi connessi all'esercizio di un sistema di accumulo stazionario di dimensioni "industriali" è necessario fare riferimento agli algoritmi utilizzati nel settore industriale per la prevenzione dei rischi di incidenti rilevanti, quali il *DOW F&E index* e le norme giuridiche in vigore: D.P.C.M. 31 marzo 1989 [19] e il D.M. 20 ottobre 1998 [20], potendo assimilare in prima approssimazione, a parere

della scrivente, un impianto di accumulo stazionario di energia realizzato con sistemi elettrochimici ad alta temperatura, ad un deposito di liquidi infiammabili e/o tossici, in quanto sono presenti sostanze pericolose allo stato liquido e ad alla temperatura di funzionamento pari a circa 300 °C.

3.2.2 Stima del contenuto energetico totale ed esempio di calcolo

Il metodo adottato per la stima del contenuto energetico di una cella è quello pubblicato dalla NFPR nel 2011 [21] basato sul fatto che una cella elettrochimica è un dispositivo in grado di convertire energia chimica in energia elettrica e, viceversa, di accumulare energia elettrica sotto forma di energia chimica. Il metodo è stato applicato su celle Litio-ione del tipo LCO (SONY 18650).

Pertanto il contenuto totale di energia di una cella elettrochimica è dato dalla seguente formula:

$$E_{tot} = E_{el} + E_{chim}$$

dove: E_{el} = energia elettrica accumulata
 E_{chim} = energia chimica

Durante il funzionamento della cella questo valore cambia in funzione del tempo (t) e della temperatura (T), dando luogo ad una equazione di forma più complessa.

L'energia elettrica accumulata (E_{el}) è misurabile ed è approssimativamente uguale alla Capacità (Q) espressa in Ah, per la tensione nominale V:

$$E_{el} \approx Q \times V \text{ (Joule)}$$

L'approssimazione è dovuta alle seguenti considerazioni:

- la Capacità Nominale dipende dall'invecchiamento della cella
- in generale, la Capacità Nominale per una cella Litio-ione assume che la scarica termina circa a 3V invece che a 0V. La carica residua è, però, generalmente bassa
- con l'uso e lo stoccaggio si assiste ad una diminuzione della capacità di una cella/batteria che diventa inferiore a quella nominale, nel tempo (t).

L'energia chimica associata alla cella (E_{chim}) è, invece, difficilmente misurabile in quanto è l'energia chimica presente sotto forma di legami chimici: misure di calorimetria a consumo di ossigeno [22] portano ad una sovrastima di E_{chim} . E' possibile però effettuare una stima di questa quantità tenendo conto che, nel caso di una cella equipaggiata con i dispositivi di comando e controllo, l'energia chimica totale è data dalla seguente equazione:

$$E_{chim} = E_{CEL} + E_P + E_{eq}$$

dove: E_{CEL} = energia chimica associata alla cella
 E_P = energia chimica associata al packaging, ovvero ai materiali di imballo/supporto
 E_{eq} = (E_p) energia chimica associata ai materiali di "equipaggiamento"

Nel caso di sistemi costituiti da più celle o da dispositivi che le utilizzano, occorrerà tenere conto dei componenti aggiuntivi: ad esempio, nel caso di un telefono cellulare che utilizza una batteria al litio, occorrerà includere nei calcoli anche il contributo "energetico" dell'oggetto, ovvero un quarto addendo.

Per semplificare le valutazioni, E_{CEL} viene posta uguale alla somma dei calori di combustione dei materiali combustibili (praticamente una determinazione del "carico" di incendio), così come effettuato dagli esperti della Exponent [23], i quali hanno valutato che gli altri contributi energetici, possono non essere trascurabili. In particolare è stato calcolato che, per un pc portatile, E_{tot} della sua batteria costituita da 6

celle (100% SOC) è pari a 3.500 kJ, mentre l'energia totale E_{tot} associata al pc stesso + quella del packaging della batteria è pari a circa 60.000 kJ, cioè circa 17 volte il valore della cella stessa. Il contributo del packaging può però diventare trascurabile nel caso della movimentazione di grandi quantità di batterie.

3.2.3 Confronto tra sistemi di accumulo realizzati con diverse tecnologie

Per un confronto in termini di sicurezza di sistemi di accumulo Na/S, ZEBRA, Litio-ione si propone di effettuare la stima dell'energia totale di sistemi di accumulo caratterizzati da valori di a) Potenza e b) Capacità simili, e di confrontare tali valori.

3.2.4 Esempio di stima dell'energia totale

A titolo di esempio, si riporta la valutazione effettuata da Exponent [23] per una cella LCO Sony 18650 e, poi, per un pallet di 10000 celle 18650 da 2Ah. A tal fine si ricorda che tra le sostanze che costituiscono una cella Litio-ione, le specie potenzialmente infiammabili o combustibili sono:

- elettrolita:** infiammabile
- separatoro polimerico:** combustibile
- leganti** utilizzati negli elettrodi: combustibili
- carbonio** (in genere grafite) che costituisce l'anodo: combustibile; può diventare infiammabile se le particelle sono di dimensioni molto piccole

Altre sostanze infiammabili che possono essere presenti, sono i gas che si formano, per decomposizione dei materiali della cella o altre reazioni indesiderate, durante il funzionamento oppure a seguito di abuso o mal funzionamento (*runaway* termico della cella): tra questi vi è idrogeno.

Poiché la stima è effettuata in condizioni di normale funzionamento delle celle, queste sostanze non vengono prese in considerazione.

In prima approssimazione, Exponent ha considerato solo l'energia chimica associata all'elettrolita e al separatoro polimerico. I dati ottenuti sono presentati in Tabella 8.

Tabella 8. Energia chimica associata.

n. 1 cella 18650 da 2 Ah				E_{tot} (100% SOC) \approx 280 kJ + 34 kJ = 314 kJ
				E_{tot} (50% SOC) \approx 280 kJ + 18 kJ = 298 kJ
$E_{chim} \approx E_{CEL}$	Sostanze combustibili	Quantità stimata	Calore di combustione (Q_c)	$E_{chim} = (20,92 \times 10) + (1,6 \times 42,66) \approx 280$ kJ
	Elettrolita: DEC (dietil carbonato)	10 g	20,92 kJ/g	
	Separatoro: PP (polipropilene)	1,6 g	42,66 kJ/g	
$E_{el} \approx Q \times V$	Q (100% SOC)	V = 3,8 Volt		$E_{el} = (2,5 \times 3,8) \text{ Wh} \times 3,6 \text{ kJ/Wh} \approx 34$ kJ
	2,5 Ah			
	Q (50% SOC)			$E_{el} = (1,3 \times 3,8) \text{ Wh} \times 3,6 \text{ kJ/Wh} \approx 18$ kJ
	1,3 Ah			
n. 1 Pallet costituito da 10000 celle 18650 da 2 Ah				$E_{tot} \approx (300 \times 10000) \text{ kJ} = 3000000 \text{ kJ} = 3 \text{ GJ}$

3.3 Tecnologie di accumulo elettrochimico ad alta temperatura: sistemi Sodio/Zolfo

Una batteria Na/S [24] 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.

La Tabella 9 elenca i principali vantaggi e svantaggi di questa tecnologia.

Tabella 9: Vantaggi e limiti della tecnologia Sodio/Zolfo. (Fonte: Linden’s Handbook of batteries. 3rd Edition, 2001)

Characteristic	Comments
<i>Advantages</i>	
Potential low cost relative to other advanced batteries	Inexpensive raw materials, sealed, no-maintenance configuration
High cycle life	Liquid electrodes
High energy and good power density	Low-density active materials, high cell voltage
Flexible operation	Cells functional over wide range of conditions (rate, depth of discharge, temperature)
High energy efficiency	80+% due to 100% coulombic efficiency and reasonable resistance
Insensitivity to ambient conditions	Sealed high-temperature systems
State-of-charge identification	High resistance at top of charge and straightforward current integration due to 100% coulombic operation
<i>Limitations</i>	
Thermal management	Effective enclosure required to maintain energy efficiency and provide adequate stand time
Safety	Reaction with molten active materials must be controlled
Durable seals	Cell hermeticity required in a corrosive environment
Freeze-thaw durability	Due to the use of a ceramic electrolyte with limited fracture toughness that can be subjected to high levels of thermally driven mechanical stress

3.3.1 Principali soluzioni costruttive

Nei 25 anni successivi al 1966, anno in cui la Ford Motor Company ha annunciato per la prima volta lo sviluppo di una cella Na/S, i due principali produttori di celle per veicoli elettrici, ABB (*Asea Brown Boveri*) e CSPL (*Chloride Silent Power Limited*) si sono dedicati alla ricerca e sviluppo di celle e batterie Sodio/Zolfo con migliori prestazioni in termini di sicurezza, secondo la filosofia indicata dal NREL [25]:

[...] the key [...] for the safe operation of Na/S batteries resides in the chemical, thermal, and structural integrity of the individual cells that make up the battery. Due to the large number of cells, the temperature-dependent nature of the chemical reactions, and the potential for cell-to-cell interactions, however, safety testing at the cell level cannot always be extrapolated to the battery level. (NREL, 1992)

Le soluzioni tecnologiche principali sono il frutto del lavoro di queste aziende e sono note come “cella ABB” e “cella CSPL”.

Una cella ABB A04 (Figura 4) ha una configurazione che è rimasta sostanzialmente inalterata dal 1985, in quanto la ABB [26] deviò la propria attività di R&D sull’ingegnerizzazione dell’interfaccia con il veicolo elettrico, essendo la realizzazione della propulsione veicolare il suo principale *target*. Risale al 1991 [27] 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 (Figura 5) è più piccola della cella ABB A04 e, sebbene la sua geometria sia rimasta essenzialmente inalterata, la sua configurazione interna si è evoluta nel corso delle varie generazioni progettuali [28], conseguendo miglioramenti prestazionali e di sicurezza. Essa contiene essenzialmente gli stessi componenti della ABB, ma ne differisce nella geometria: sodio liquido al centro, beta allumina, zolfo liquido esterno. Essa ha una capacità di 10 Ah e può assumere anche la forma tubolare. Diminuendo la sua capacità, il progetto CSPL consente di contenere minori quantità di sodio (14,5 g) e zolfo (25 g) a livello della cella e, similmente alla ABB, incorpora [30] importanti sistemi di sicurezza.

Il sodio in massa è immagazzinato in un tubo di sicurezza resistente alla corrosione, che ha un piccolo foro alla sua base. Il tubo di sicurezza si inserisce nel cilindro di Beta allumina in modo tale che la distanza anulare tra i due cilindri è molto piccola [31]. Un piccolo foro nel tubo di sicurezza mantiene il flusso di sodio liquido il più basso possibile, quel tanto che basta a mantenere la reazione elettrochimica. In questo modo si riduce al minimo indispensabile la quantità di sodio disponibile alla reazione con lo zolfo in caso di rottura dello strato di elettrolita, si diminuisce il flusso di sodio liquido nel punto di frattura dell'elettrolita; si riesce a proteggere l'involucro metallico e i collettori di corrente dalla corrosione dai polisolfuri di sodio che si formano ad alta temperatura [30], secondo il meccanismo descritto nelle pagine successive.

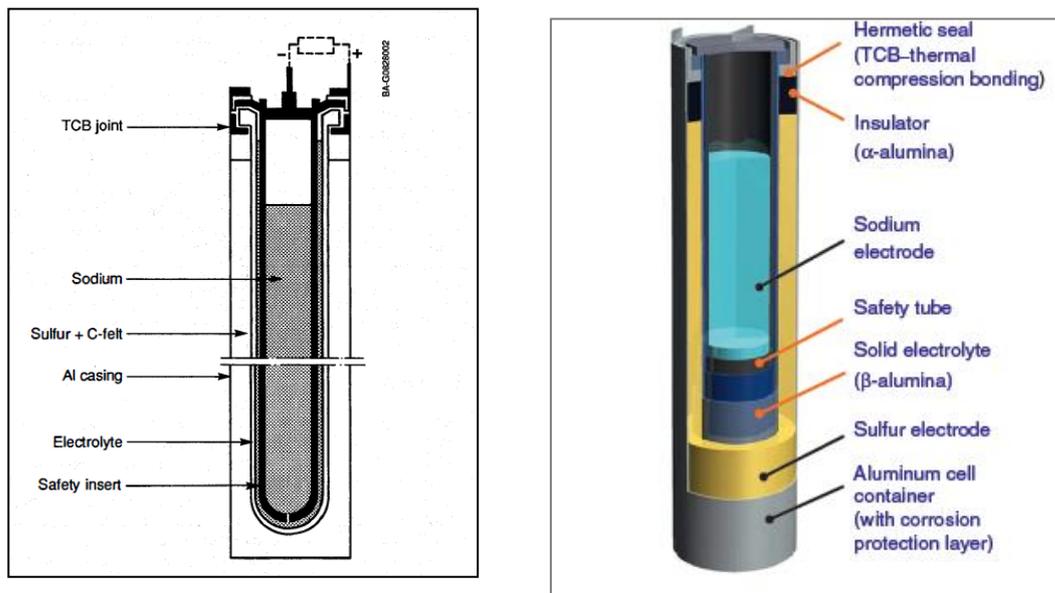


Figura 5. Cella ABB con tecnologia Na/S

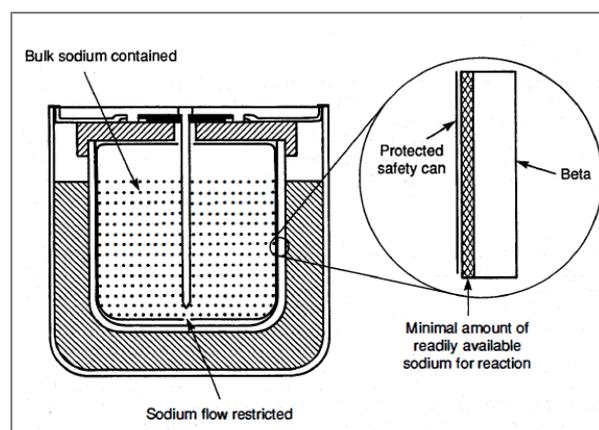


Figura 6. Cella CSPL con tecnologia Na/

3.3.2 Composizione chimica e condizioni operative di una cella

Una cella Sodio/Zolfo (cella Na/S) carica è costituita fondamentalmente dall'elettrolita ceramico solido (β -allumina), dagli elettrodi liquidi di sodio e zolfo e dal contenitore. La cella è generalmente di forma cilindrica e in essa l'elettrolita solido, beta-allumina, è saldato ad un cilindro esterno di alfa-allumina che consente l'isolamento elettrico.

Non essendo stato possibile risalire alla composizione percentuale di una cella Na/S si presenta in Tabella 10 la composizione media percentuale di una batteria realizzata con celle Na/S di tipologia ABB, come riportata in una *review* [32] sulla analisi del ciclo di vita dei principali tipi di batterie: la presenza di "vetro" nella tabella è dovuta all'utilizzo di sfere di vetro cave come isolante termico.

Tabella 10. Composizione chimica di batterie Sodio/Zolfo (Fonte: Argonne National laboratori, 2010)

Materials	Percentage ^b
Sulfur	12.5
Sodium	8
β -alumina	10.2
α -alumina	2.3
Steel	12.8
Aluminum	22.7
Graphite	2
Copper	3.4
Polypropylene	8
Glass	4.3
Sand	15.2
Miscellaneous	8.7

^a Source: Hittman Associates 1980.

^b ABB.

Le semireazioni di ossidoriduzione e la reazione totale sono schematizzate in Figura 7.

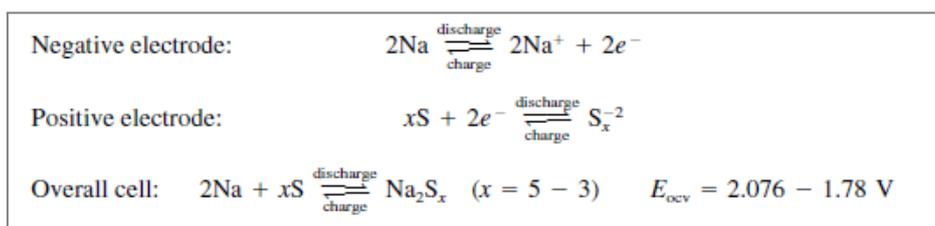
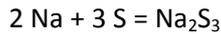


Figura 7. Reazioni elettrochimiche di una cella Na/S

Durante la maggior parte della fase di scarica, a 350°C coesistono due fasi liquide: Sodio + Na₂S₅, come evidenziato in Figura 8. La forza elettromotrice (FEM) della cella in queste condizioni è di 2,076 V che può raggiungere 1,74V in caso di formazione di trisolfuro disodico (Na₂S₃) a 285 °C, evidenziando la dipendenza del potenziale di cella dalla temperatura operativa che, a sua volta, condiziona la composizione chimica del polisolfuro di sodio che si forma.

L'energia specifica normalmente associata ad una cella Na/S, pari a 760 Wh/kg, è calcolata per la formazione di trisolfuro disodico (Na₂S₃) all'elettrodo positivo (285 °C), secondo la seguente reazione:



(T= 285 °C)

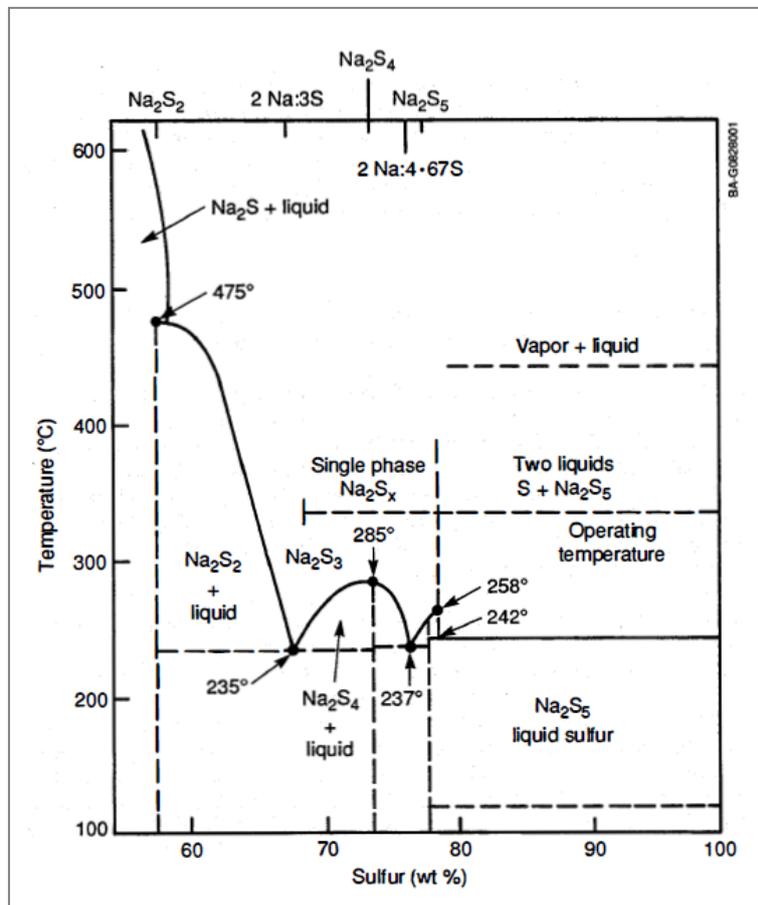


Figura 8. Stechiometria del polisolfuro di sodio in funzione della temperatura

3.3.3 Sulla sicurezza delle celle Sodio/Zolfo

E' necessario premettere che, come messo opportunamente in evidenza dal NREL(1992), gli studi di sicurezza effettuati a livello delle celle non possono sempre essere estrapolati alle batterie, nelle quali risulta fondamentale l'interazione tra le celle e lo smaltimento del calore sviluppato dal loro funzionamento singolo e in sincronia. Occorre inoltre distinguere tra le prove ed i comportamenti nelle condizioni di normale funzionamento e quelli osservati nel caso di abuso, ovvero di funzionamento anomalo.

Il primo lavoro pubblicato sulla sicurezza delle celle Sodio/zolfo risale al 1975: Hames e Tilley [33] definirono una "cella sicura" come una cella che "in tutte le condizioni possibili incluse quelle più improbabili, non consente ai reagenti di essere rilasciati all'esterno in caso di danneggiamento o di incidente".

Da questa definizione ne deriva che la sicurezza delle **batterie** Sodio-Zolfo dipende da quanto bene i pericoli, che sono intrinseci alla reattività dei materiali utilizzati nelle celle, siano gestiti in fase di progettazione delle celle e delle batterie da esse costituite: occorre perciò garantire il contenimento totale delle sostanze chimiche, il controllo della temperatura e l'integrità strutturale di celle e batterie.

Sudworth e Tilley [33] definiscono tre principi generali per la sicurezza di una cella Sodio/Zolfo:

- I. minimizzare la quantità di sodio immediatamente disponibile alla reazione, in caso di danneggiamento della Beta-allumina;
- II. tenere separate le masse dei reagenti e restringere il flusso di sodio in massa verso il sito di reazione, in modo da non consentire il contatto di quantità significative di sodio e zolfo;
- III. proteggere il contenitore esterno della cella contro la corrosione dai polisolfuri di sodio che si formano ad alta temperatura e, più in generale, assicurare il contenimento di tutti i reagenti e prodotti di reazione liquidi.

Questi tre principi sono soddisfatti contemporaneamente dalle soluzioni progettuali che, nel 1992 risultavano essere le più importanti: quelle della ABB e della CSPL, descritte a pagina 16 di questo rapporto.

L'identificazione dei pericoli insiti nella cella o riconducibili al suo utilizzo, parte dalla individuazione della sua composizione chimica. L'uso di sostanze reattive comporta, di per sé, un pericolo.

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 9); con quelle prodotte da reazioni primarie; con quelle provenienti da reazioni secondarie indesiderate (Tabella 11) 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 [25] 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*.

La **Beta allumina**, cioè l'elettrolita, separa i compartimenti che contengono il sodio liquido e la fase zolfo/polisolfuri di sodio: materiali estremamente reattivi e corrosivi che devono essere isolati uno dall'altro e dall'atmosfera. I compartimenti devono essere anche elettricamente isolati uno dall'altro. La conducibilità elettrica e la durabilità determinano in gran parte la selezione dei materiali e le tecniche di fabbricazione dell'elettrolita e, di conseguenza, i metodi di isolamento della cella sono limitati perché devono essere compatibili con le proprietà materiali dell'elettrolita.

Le **giunzioni** sono componenti critici della cella sia per questioni di affidabilità che di sicurezza, perché esse possono limitare la temperatura e la pressione massima che la cella può raggiungere. Se la giunzione si rompe, i reagenti possono fuoriuscire e attaccare il contenitore della cella con conseguente cortocircuitazione delle altre celle della batteria.

Sia sotto il profilo dell'efficienza della reazione elettrochimica e della Beta-allumina che sotto il profilo della sicurezza, è critico il mantenimento della **temperatura** operativa intorno ai 350 °C: ciò comporta l'impiego e la corretta manutenzione di sistemi di regolazione e controllo della temperatura sia a livello della cella che a livello di batteria o di sistema di accumulo. Inclusi i sistemi di smaltimento del calore in eccesso, prodotto anche semplicemente per effetto Joule o da corto-circuiti che vanno senz'altro prevenuti.

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

Tabella 11. 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			

Quanto detto fin qui sulla tecnologia Sodio/Zolfo è stato tratto, in prevalenza, da un interessante studio condotto dal NREL nel 1992 [25]. Lo studio sull'utilizzo delle batterie NaS nel settore *automotive*, concludeva che pur trattandosi di tecnologie in sé "mature" (buona **affidabilità** e **durabilità** per le celle CSPL e ABB, di per sé) nel caso dell'impiego nel settore della propulsione veicolare era necessario affrontare argomenti di sicurezza connessi all'aumento della scala di produzione e all'impiego specifico su un veicolo. Quindi: una tecnologia non troppo matura per la realizzazione a breve dell'auto elettrica e la necessità di effettuare studi ulteriori.

Ma, come è noto, questa tecnologia ha lasciato il campo *automotive* alle Sodio/Cloruri metallici, riservandosi l'impiego nell'accumulo stazionario.

Si ritiene comunque interessante sottolineare alcune delle conclusioni dello studio.

1. Il guasto di una cella all'interno di una batteria può comportare la corrosione e la rottura del contenitore della cella, particolarmente nel corso dei 5-10 anni di vita progettati per le batterie commerciali Na-S. Inoltre la distribuzione spaziale delle celle guaste ha effetti significativi sull'efficienza della batteria e conseguenze non determinabili sulla sua sicurezza: tutte le celle che costituiscono una batteria non solo dovrebbero avere caratteristiche uniformi ma dovrebbero invecchiare in modo omogeneo, perchè la sicurezza di una batterie Na-S dipende dal funzionamento termico ed elettrico di migliaia di celle singole e dai sistemi elettrici, termici e meccanici che controllano e contengono queste celle. Pertanto:
 - L'aumento della scala di produzione delle celle richiede, ai fini della sicurezza, l'aumento dei **controlli di qualità**.
 - Di particolare importanza è l'uniformità di invecchiamento delle celle all'interno di una batteria.
2. Per quanto riguarda le celle **ABB**, si dispone di molte **meno informazioni** sull'esito dei test di sicurezza, in quanto ABB sembra aver focalizzato la sua attività di ricerca sulla batteria nel suo complesso.
3. I test condotti dalla ABB e quelli richiesti dalle norme del TUV **non sono sufficienti** per l'accettabilità richiesta dagli standard di sicurezza americani per i veicoli (FMVSS: *Federal Motor Vehicle Safety Standards And Regulations*), per i seguenti motivi:
 - sono stati sottoposti a prova solo prototipi di batterie
 - le batterie erano studiate fuori dal veicolo
 - i test di sicurezza delle batterie consistevano nella simulazione del crash del veicolo, dell'incendio e attraverso l'immersione in acqua
 - ABB e TUV hanno fornito solo i risultati dei test, ma non i dati
 - I test ABB/TUV (decelerazione, deformazione, incendio, shock termico, cortocircuito) potrebbero essere le basi per valutare la sicurezza delle batterie in caso di evento incidentale catastrofico: sembrano più adatti per ottenere la conformità alle norme sul Trasporto Merci Pericolose che per ottenere la certificazione FMVSS di sicurezza del veicolo
4. E' necessario che la FMVSS sviluppi un programma di test adatti a valutare la sicurezza dei veicoli alimentati con batterie Na-S, [che, nel 1992 ancora non esisteva]: solo dopo aver definito un protocollo di prova andrà determinato il numero minimo di batterie richieste per i test distruttivi fuori e all'interno di un veicolo
5. La valutazione degli effetti dell'invecchiamento delle celle e del guasto di celle in diverse posizioni delle batterie, richiede la programmazione di studi a lungo termine (vita media batterie).
6. Se la sicurezza di una cella valutata in test di laboratorio mantenga la sua validità anche nel caso di una batteria, resta una criticità da risolvere con **ulteriori studi**.
7. Occorre tenere conto della percezione del rischio da parte degli utilizzatori finali, che porranno a confronto i veicoli elettrici con quelli con motori a combustione interna: i test di sicurezza sulle batterie da sole, saranno fondamentali per l'accettabilità. Come pure i test a lungo e breve termine e le prove di affidabilità dei sistemi rispetto ai loro guasti.

3.3.4 Casistica incidentale

Il 21 settembre 2011 a Tsukuba (Japan) [34], 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. Il sistema era realizzato con batterie NaS prodotte dalla NGK [35] Insulators che ne ha bloccato la produzione fino a completare le indagini delle cause d'incidente e la manutenzione delle 174 batterie già immesse sul mercato.

NGK ha ammesso [36] 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 breccia 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.”

Nel novembre 2011, a seguito della campagna di allerta-sicurezza realizzata da un ingegnere marino in pensione, Theo Nicolson, nel Regno Unito [36] è stato sospeso lo *start up* di un sistema di accumulo NaS di 1MW (costo 3,3 milioni di sterline), 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 esplosa a contatto con l'acqua (è un metallo alcalino) e, pertanto, devono essere ben protette dal contatto accidentale con umidità.

Nel caso in esame, il sistema di accumulo è posto alla distanza di pochi metri da serbatoi di oli combustibili, lubrificanti e prodotti chimici, un sito chimico sottoposto ad un regime autorizzativo stringente sia in materia di tutela dell'ambiente che di esercizio di attività produttive a rischio di incidente rilevante (il corpus normativo noto in Europa come “Direttiva Seveso”).

A fronte di tutto ciò la SSE ha concordato di sospendere lo *start up* dell'impianto di accumulo e di effettuare la valutazione dettagliata del rischio come richiesto dall' Health and Safety Executive (HSE), con riserva di autorizzazione all'esercizio. L'incidente di Tokyo ha confermato le ipotesi dell'ing. Nicolson e convinto le autorità a muoversi nella direzione da lui proposta, nonostante diverse assicurazioni sulla maturità della tecnologia.

3.4 Tecnologie di accumulo elettrochimico ad alta temperatura: sistemi Sodio/Cloruri metallici

Una batteria Sodio/Cloruri metallici è costituita, come già visto per le batterie Na/S, dai seguenti componenti:

- a. un certo numero di celle meccanicamente ed elettricamente interconnesse
- b. un sistema di isolamento termico
- c. un sistema di controllo e regolazione della temperatura e della carica.

Nelle **batterie**, le celle sono racchiuse in un contenitore a temperatura controllata, a doppia parete, sigillato, sottovuoto: la cura nella realizzazione del contenitore è fondamentale sia per la prevenzione del rischio di rilascio accidentale verso l'ambiente, che per la protezione delle celle stesse da pericoli esterni

[37]: infatti, incidenti che comportano danni al contenitore ne possono compromettere l'isolamento e le funzioni di contenimento, e se sufficientemente severi possono provocare la rottura delle celle.

3.4.1 Principali tipologie costruttive

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 e che rappresenta un elettrolita secondario, un elettrolita solido, e componenti accessori come il rivestimento e le giunzioni della cella. Esistono le tre seguenti opzioni progettuali che portano a otto tipi di celle-base:

1. il tipo di catodo (ferro, nichel o loro miscele)
2. la struttura dell'anodo (il sodio al centro o all'esterno)
3. 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 10 e Figura 11).

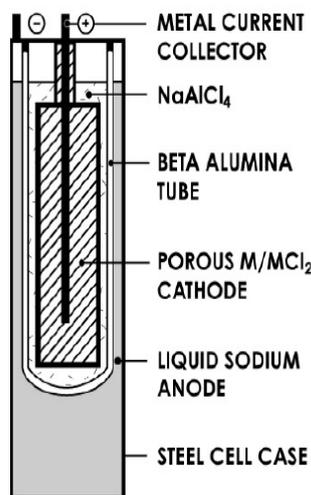


Figura 10. Cella Zebra: configurazione ad anodo centrale

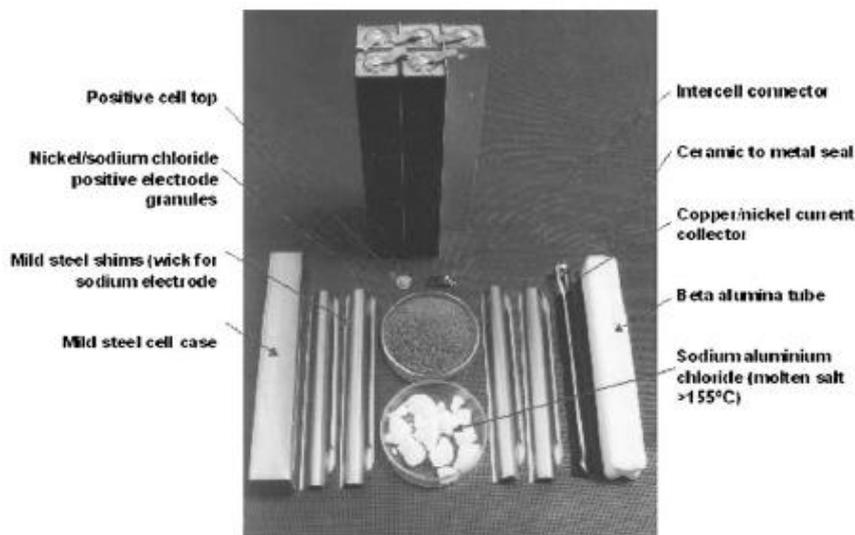


Figura 11. Componenti di una cella ZEBRA (Fonte: [38])

Nelle ZEBRA, come già anticipato, il sodio che costituisce l'elettrodo negativo è ottenuto durante la fase di carica iniziale per elettrolisi del cloruro di sodio: questo implica che, durante la fabbricazione e a fine vita non si deve manipolare sodio metallico.

Ma durante il funzionamento, il sodio metallico è comunque presente in fase liquida.

L'elettrodo positivo è fabbricato nello stato di scarica, a partire da una miscela di sale comune (NaCl) e metalli (nichel, o nichel e ferro con piccole quantità di alluminio) in forma di solido granulare sottile. La carica iniziale ossida il nichel o il miscuglio di Ni/Fe e decompone il sale comune in sodio e ioni cloro che vanno a combinarsi con i metalli ossidati a formare un elettrodo poroso di cloruro metallico.

Durante la scarica avviene la reazione inversa con produzione di NaCl e nichel metallico, seguito dal ferro in caso di sua presenza in miscela, e formazione di NaAlCl₄ (T fus = 157 °C) che serve per condurre gli ioni sodio attraverso l'elettrolita primario (B allumina).

Il contenuto di una cella ZEBRA è racchiuso in un contenitore di acciaio inossidabile: ciò rende improbabile, durante il normale funzionamento, l'esposizione a nichel e/o suoi composti e al sodio metallico.

Durante il normale funzionamento, essendo completamente sigillate, le celle non emettono o scaricano all'esterno gas o vapori, anche perché contengono materiali caratterizzati da bassa tensione di vapore nel range di temperature di funzionamento.

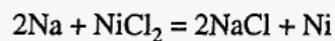
3.4.2 Composizione chimica e condizioni operative di una cella

Una cella Sodio/Nichel cloruro, carica e alla temperatura operativa (250-300 °C), è costituita fondamentalmente dall'elettrolita ceramico solido (β-allumina), dall'anodo (sodio liquido), da un elettrolita secondario (NaAlCl₄, liquido) e dal catodo (Cloruro di nichel - NiCl₂, solido). L'elettrolita secondario, tetracloroalluminato di sodio è aggiunto all'elettrodo Ni/NiCl₂ per trasportare gli ioni sodio Na⁺ dalla superficie della β-allumina verso la zona elettrodica.

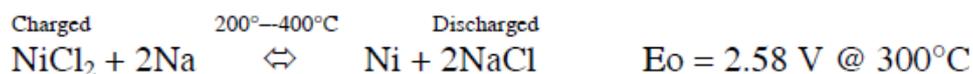
La cella **Sodio/Nichel cloruro**, nella notazione elettrochimica, può essere schematizzata come segue:



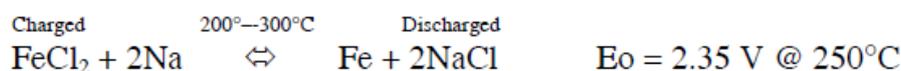
Ad essa corrisponde la seguente reazione di ossido-riduzione (d'equilibrio):



Il potenziale standard della cella (E^0_{CELLA}) e lo schema generale dei processi in fase di carica e scarica, sono i seguenti:



Nel caso di catodi misti NiCl₂-FeCl₂ (come nel caso delle ZEBRA) si aggiunge la reazione seguente:



Per una cella ZEBRA è stato possibile reperire una Scheda di Sicurezza (SDS), conforme solo in parte alla normativa europea, dalla quale risulta la seguente composizione percentuale (Tabella 12) . Il redattore della SDS offre un intervallo di composizione chimica (come accade generalmente) diversificando, opportunamente, le condizioni di cella scarica e cella nelle condizioni di esercizio.

Tabella 12. Composizione chimica di una cella ZEBRA (Fonte: MSDS ZEBRA Battery) ⁵

<u>Potentially dangerous Constituents</u>	<u>% by Weight</u>	<u>CAS</u>	<u>EINECS</u>	<u>TLV (mg/m³)</u>	<u>Symbols</u>	<u>R Sentence</u>
Nickel (as metallic Ni)	9*-13	7440-02-0	231-111-4	1.5	Xn	R40 R43
Sodium (Na)	2-5*	7440-23-5	231-132-9	Not defined	F, C	R14/15 R34
Nickel Chloride (NiCl ₂)	5-13*	7718-54-9	231-743-0	0.05	T, N	R49-38-61-68-23/25-42/43-48/23-50/53
Sodium fluoride	< 0,5	7681-49-4	231-667-8	2.5	T	R25-32-36/38
Aluminium	< 0,1	7429-90-5	231-072-3	10	F	R10 R15
Nickel sulphide (as Ni ₃ S ₂)	< 0,7**	12035-72-2	234-829-6	0.1 (as Ni)	T	R49 R43 R48/23 R68 R50/53
Sodium Iodide	< 0,1	7681-82-5	231-679-3	10 3 inhalable dust	Xi	R36/37/38 R42/43
Sodium Aluminium Chloride (NaAlCl ₄)	13	7784-16-9	232-050-6	2 (as Al) 7,5 (C) as HCl (decomposition)	C	R14 R34
Ceramic fibres	< 0,5	142844-00-6	266-046-0	0,2 ff/cm ³	T	R49

*% present during charged state

** theoretical maximum % generated during battery use

3.4.3 Sulla sicurezza delle celle Sodio/Cloruri metallici

I pericoli di natura chimica, come sappiamo, sono connessi con le sostanze che costituiscono la cella in condizioni operative e da quelle prodotte sia dalle reazioni primarie che da quelle secondarie indesiderate. A questi va aggiunta l'energia chimica e fisica in gioco.

Come nel caso delle Sodio/Zolfo, la sicurezza delle celle è affidata sostanzialmente alla soluzione ingegneristica, ai sistemi di regolazione e controllo e ai dispositivi di contenimento, per la cui effettiva efficienza risultano critici i risultati di prove di abuso meccanico.

Pur potendo applicare le considerazioni di questo paragrafo all'intera classe di batterie sodio-cloruri metallici, ci occuperemo essenzialmente delle celle ZEBRA, per le quali è disponibile un ottimo studio del NREL e altri buoni riferimenti bibliografici.

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 (NaAlCl₄) 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

⁵ MSDS Zebra Battery, FZ Sonick:

<http://www.lfv-bgld.at/lfv/fileadmin/downloads/WSAA/Mitsubishi/MSDS%2016p%202010%20en.pdf>

Nello studio effettuato dal NREL nel 1998 nel quale, come già rimarcato, si lamenta la scarsa disponibilità al pubblico sia della casistica incidentale che degli studi di sicurezza sulle tecnologie ZEBRA, è stato effettuato ai fini dell'immissione sul mercato delle celle ZEBRA prodotte dalla AEG su scala pilota, con tecnologia a catodo misto Fe-Ni cloruri.

Nello studio sono state affrontate le questioni salute/sicurezza/ambiente relative alle ZEBRA, partendo da una panoramica sulle celle sodio-cloruri metallici, per poi entrare nello specifico delle celle Na/cloruri di Ni e Fe. Le valutazioni sono state effettuate tenendo conto anche delle possibili applicazioni stazionarie di queste tecnologie, oltre all'impiego specifico nella realizzazione dei veicoli elettrici (EV).

Un sommario dei risultati e alcune raccomandazioni concludono lo studio del NREL, tenuto conto del fatto che le valutazioni effettuate dal NREL, pur essendo condivise da esperti autorevoli, derivavano da studi sostanzialmente teorici basati sulla bibliografia dell'epoca.

Questa, una delle "Conclusioni":

*"La rassegna della letteratura disponibile e la discussione con fonti autorevoli, non rivela alcun argomento in materia di ambiente/salute e sicurezza (EH&S) che possa seriamente impedire l'uso di questa tecnologia (la ZEBRA) nei **veicoli** elettrici. Comunque l'autore di queste conclusioni raccomanda che tali conclusioni siano dimostrate attraverso prove sperimentali condotte dal NREL stesso, dall'ANL, SNL o altri laboratori istituzionali e non."*

Tra le "Conclusioni di carattere generale" si ritiene utile segnalare le seguenti:

1. Aspetti generali e prestazionali:
 - a. per il fatto che la cella è realizzata con cloruro di sodio (NaCl), che solo a seguito della "prima carica" diventa sodio metallico, il processo di fabbricazione non coinvolge la manipolazione e l'uso sodio metallico (con vantaggi per i rischi per la sicurezza e economici); ne consegue che le batterie possono essere trasportate in sicurezza e secondo le norme vigenti, senza rientrare nella classe dei sistemi contenenti sodio metallico;
 - b. sembra possibile il riciclo sicuro di celle e batterie;
 - c. grazie alla presenza di un sistema di gestione e controllo della temperatura e ai contenitori isolati, le batterie possono operare in un ampio intervallo di temperature ambientali.
 - d. le celle tollerano bene i cicli di gelo e disgelo (*freeze/thaw cycling*).
 - e. Nel caso in cui le batterie destinate ad un veicolo elettrico siano sottoposte a influenze esterne che simulano incidenti al veicolo, **sembra** che non siano presenti rischi aggiuntivi, fermo restando la necessità di confermare tale affermazione mediante prove sperimentali..
2. Sicurezza:
 - a. Nelle condizioni operative di cella, non si formano sostanze (come i polisolfuri di sodio nel caso dei sistemi Na/S) che possono provocare danni da corrosione alla cella.
 - b. Abuso elettrico: sotto-scarica. Le celle possono essere progettate in modo da guastarsi in sicurezza;
 - c. Abuso termico: esposizione ad alta temperatura: quando le celle sono esposte a temperature sufficientemente alte tali da compromettere l'integrità del sistema di contenimento, i pericoli per la salute, l'ambiente e la sicurezza che ne conseguono sembrano essere bassi (vedi: Raccomandazione n. 2 del prossimo elenco)
 - d. è stato mostrato che il guasto della cella non implica risultati catastrofici, in quanto la catena di reazioni chimiche che si può innescare a causa di un guasto, difficilmente si propaga. Ma se ciò dovesse accadere – e questo può dipendere dalla **progettazione del veicolo** – ha un impatto significativo sulla sicurezza.
 - e. Le sostanze che costituiscono la cella hanno bassa tensione di vapore alle temperature operative e alla maggior parte delle temperature alle quali è probabile che vengono esposte: questa affermazione può motivare la conclusione che, nel corso del funzionamento, le celle non producono sostanze gassose e, quindi, in condizioni normali la cella non può andare in sovrappressione.

- f. Nel caso di contatto accidentale tra le sostanze che costituiscono la cella e altre sostanze incompatibili, non può essere esclusa la formazione di prodotti chimici gassosi, e quindi, l'esplosione.

Tra le "Raccomandazioni" del NREL, si evidenziano le seguenti:

1. Gli sviluppatori delle ZEBRA dovrebbero:
 - a. riferire regolarmente i risultati del loro programma pilota, e raccogliere informazioni sugli incidenti *EH&S* avvenuti nel corso della loro attività allo scopo di:
 - i. identificare i pericoli ancora non noti e fornire informazioni su come mitigarne gli effetti o come eliminarli;
 - ii. fornire informazioni per mantenere aggiornata la valutazione del rischio.
 - b. così come raccomandato dal MIRA [39] (*Motor Industries Research Association*), determinare, per gli occupanti il veicolo e per il personale di emergenza, il rischio di esposizione a idrossido di alluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e acido cloridrico (HCl), sostanze che si possono formare a seguito della rottura di una cella.
2. Sembra che, in alcune circostanze, si possano sviluppare all'interno della batteria quantità significative di schizzi di materiali bollenti che, accoppiati alla compromissione della capacità di contenimento del sistema cella, potrebbe ridurre la capacità del sistema di prevenire il riscaldamento significativo di alcune porzioni esterne della batteria. Non è chiaro quali effetti potrebbe avere questo fatto sia sul veicolo elettrico che sulla sicurezza degli occupanti. Queste domande dovrebbero essere poste e ottenere risposte anche con il coinvolgimento dei costruttori dei veicoli elettrici.
3. AEG afferma che:
 - a. è molto improbabile che da una cella fessurata possa fuoriuscire sodio, poiché ogni trauma capace di provocare fessurazioni, franturerà in contemporanea l'elettrolita ceramico, facendo trasformare tutto il sodio in cloruro di sodio;
 - b. per quanto loro noto, in tutti i test condotti dal MIRA non vi è stato mai rilascio di sodio libero
 - c. sembra che sia improbabile il rilascio di sodio metallico dalle celle ZEBRA che operano in una batteria; comunque gli effetti di un tale evento (incidentale) rimangono da chiarire. In particolare, è necessario investigare (ovvero effettuare l'analisi di rischio completa [40]), anche attraverso una simulazione come quella effettuata per il sodio tetra cloro alluminato:
4. Nonostante queste affermazioni, deve essere indagato se esistono circostanze in cui la cella può rilasciare sodio metallico (cause di guasto e scenari incidentali) e quali gli effetti può avere il sodio rilasciato da una o più celle, su una batteria operativa.
5. Nel rapporto del NREL, benché i test effettuati dal MIRA diano risultati incoraggianti, non sono state esaminate le implicazioni di sicurezza relative all'impiego di sistemi di estinzione del fuoco con base acquosa.
 - a. Il test MIRA presenta dei limiti in quanto:
 - i. non chiarisce il numero di celle danneggiate su cui è condotto il test e la quantità di materia disponibile alla reazione con l'acqua;
 - ii. non è chiaro il tempo di intervento del mezzo estinguente, ciò il momento in cui esso viene utilizzato rispetto all'inizio dell'incendio;
 - b. Pertanto, il NREL raccomanda che il test venga ripetuto utilizzando il mezzo di estinzione quando la combustione è ancora visibile e nelle condizioni in cui la batteria risulti fortemente danneggiata.
6. Nel caso del test di immersione in acqua, sebbene in letteratura vi sia l'indicazione che "nessuna delle celle si apre", non si hanno sufficienti informazioni per considerare valido il test. È invece importante conoscere esattamente i parametri di test e i risultati completi in quanto il danneggiamento delle saldature o la frattura dell'involucro della cella può portare al contatto dell'acqua con il sodio.

7. Sono raccomandati test indipendenti da parte del NREL, ANL e altri laboratori del DOE per le nuove batterie a “catodo misto” (Ni e Fe).

3.4.4 Casistica incidentale

Non si è a conoscenza di eventi incidentali che abbiano coinvolto tecnologie Sodio/Alogenuri metallici.

3.5 Tecnologie di accumulo elettrochimico agli ioni litio: studi sulla sicurezza e casistica incidentale

L’aspetto fondamentale di questo argomento è la continua evoluzione dei sistemi Litio-ione. Si tratta di una tecnologia giovane, con una variabilità estrema in termini di geometria e, soprattutto, di composizione chimica. Questo argomento è stato affrontato nel corso delle attività del PAR 2013, Progetto A.3.2 , obiettivo d), per il quale è in corso di pubblicazione il rapporto finale [41], e ad esso si rimanda.

Lo studio sulla sicurezza delle tecnologie Litio-ione risale al 2011 [42]. Predisposto dalla società *Exponent Failure Analysis Associates* per *The Fire Protection Research Foundation* ,è stato un riferimento determinante per le attività già svolte da questo laboratorio [43] .

Lo studio Exponent del 2011 è stato completato [44] con una seconda parte pubblicata nel 2013, nella quale si presenta la caratterizzazione dell’infiammabilità delle batterie Litio-ione ai fini del loro stoccaggio: condizione davvero prossima alla ipotesi di impieghi stazionari, soprattutto per la quantità di materia in gioco.

Altri studi interessanti sono quelli presentati da: FM (2013) [45], il cui obiettivo era fornire raccomandazioni per lo sviluppo di sistemi antincendio (sprinkler) per i depositi di stoccaggio di batterie Litio-ione; alcuni lavori presentati dall’INERIS [46] sulle tecniche per la valutazione della sicurezza (2010) e sugli insegnamenti da trarre da incidenti che hanno visto coinvolte le batterie Litio-ione ai fini dello sviluppo di competenze specifiche per la gestione di grandi quantità di batterie al Litio-ione, nuove e usate (2012): significativa la dotazione strumentale dei laboratori INERIS per le prove di abuso ed incendio [47].

C’è da osservare un interesse crescente verso la gestione della salute e sicurezza sul lavoro (regolamentazioni OHS, a livello internazionale; D. Lgs. 81/08 e sue modifiche ed integrazioni) , ovvero alla identificazione e gestione dei pericoli cui sono esposti i lavoratori addetti all’industria di produzione e smaltimento dei sistemi Litio-ione e alla loro logistica: gli incidenti occorsi (alcuni dei quali già recensiti da Exponent nel rapporto del 2011) spesso hanno coinvolto lavoratori; ed è necessario mettere in evidenza che la produzione di questi dispositivi di accumulo avviene essenzialmente in Giappone, Cina e Corea del sud, paesi nei quali la sicurezza dei luoghi di lavoro non è garantita quanto in Europa, USA e Canada

Affrontare le problematiche di impatto EHS delle tecnologie Litio-ione, così come per tutte le nuove tecnologie, significa conoscere e affrontare i pericoli connessi alla gestione dell’intero ciclo di vita di queste tecnologie. A questo proposito si richiama lo studio di Mosher (2014) [48]. nel quale egli fa riferimento allo Standard 1910.1450 “*Occupational exposure to hazardous chemicals in laboratories*” [49]: del suo lavoro si presentano alcune immagini. In Figura 12 si evidenziano le “Cause di Guasto” (locuzione tipica delle metodologie di *Risk Assessment*) di queste tecnologie, mentre la Figura 13 propone alcuni *warning!* che noi condividiamo: tra questi, a testimonianza della immaturità delle tecnologie Litio-ione, si sottolinea il fatto che ancora non sono note tutte le potenziali cause di guasto e che l’utilizzo di batterie ricaricabili (secondarie) amplifica le problematiche di sicurezza.

In Figura 14 si presentano i “Modi di guasto” (eventi) e le loro conseguenze, che vanno dall’invecchiamento precoce alla esplosione: la figura rappresenta il lavoro sulla scelta dei sistemi di estinzione degli incendi per i sistemi Litio-ione in prova presso il laboratorio UTTEI VEBIM, anche in previsione delle prove di abuso che vi verranno condotte.

Si coglie l'occasione per sottolineare la differenza tra le parole "esplosione" ed "incendio", spesso utilizzate indifferentemente.

In particolare, le esplosioni possono essere classificate in due gruppi: esplosioni fisiche e esplosioni chimiche (Figura 15). Una **esplosione fisica** avviene a causa del rapido rilascio di energia meccanica, come nel caso del rilascio di un gas compresso, e non coinvolge reazioni chimiche. Una **esplosione chimica** è la conseguenza di una reazione chimica, ovvero di una reazione di combustione, una reazione di decomposizione oppure di altre reazioni veloci ed esotermiche, come le reazioni di *runaway* cui sono soggette le tecnologie Litio-ione. Una esplosione chimica può avvenire in fase vapore, oppure in fase condensata (liquida o solida). La reazione può essere uniforme o propagante.

Si presenta, infine, la storia di una successione di incidenti avvenuti all'interno dell'impianto che Electrochem ha inaugurato nell'agosto del 2008 [51] a Raynham (Massachusetts, USA) ed è culminata con l'incidente del 13 agosto 2009 [52]. Questi incidenti hanno portato all'azienda danni alle persone, danni materiali e economici e l'obbligo da parte delle autorità OSHA (*Occupational Safety and Health Agency*), di provvedere alla "messa a norma" dell'installazione.

Il 13 agosto 2009 gli addetti al riempimento manuale nella "camera a secco" sono stati esposti all'esplosione dovuta al *venting* di una batteria.

I Vigili del Fuoco hanno evacuato l'edificio, allontanando circa 130 operai: due operai sono stati portati in ospedale con ustioni e lacerazioni al viso e alle mani; altri sono stati soccorsi per l'inalazione dei fumi. Uno degli operai è stato sottoposto a chirurgia facciale.

Il comandante dei Vigili ha precisato che la realizzazione delle batterie Litio-ione deve essere fatta in ambienti a basso tasso di umidità e che il malfunzionamento dell'impianto di deumidificazione possono causare l'esplosione.

L'azienda ha recepito le raccomandazioni dell'OSHA ed ha provveduto ad installare dispositivi per l'aspirazione e l'allontanamento dei gas che possono provenire dalle batterie. Inoltre ha progettato la chiusura della stazione di riempimento manuale al fine di mantenere al suo interno il massimo della sovrapressione. L'azienda è stata sanzionata dall'OSHA per \$7,000.

Nel dicembre del 2008 un piccolo incendio; il 10 agosto 2009 una cella surriscaldata ha attivato l'allarme e la conseguente evacuazione dell'impianto: sanzioni di \$24,500 per 4 violazioni, una delle quali classificata grave.

Electrochem ha realizzato l'impianto di Raynham delocalizzando la precedente *facility* di Canton, dove fu sanzionata dall'OSHA per 27 serie violazioni delle norme in materia di tutela della salute e della sicurezza, dopo che l'esplosione di una batteria ustionasse un operaio: \$ 59,000 per esposizione a sostanze chimiche con pericolo di esplosione. La detonazione di 2 batterie, nel 2007 provocò danni alle strutture di Canton per \$10,000

È da mettere in evidenza che già nel 2008, a seguito dei primi incidenti di Raynham e delle esperienze fatte nel precedente sito di Canton, la *Electrochem* decise di assumere un *safety and environmental manager*, ottenendo il riconoscimento dello Stato e dell'OSHA come luogo di lavoro sicuro.

E' questa una testimonianza della scarsa conoscenza dei pericoli delle tecnologie Litio-ione?

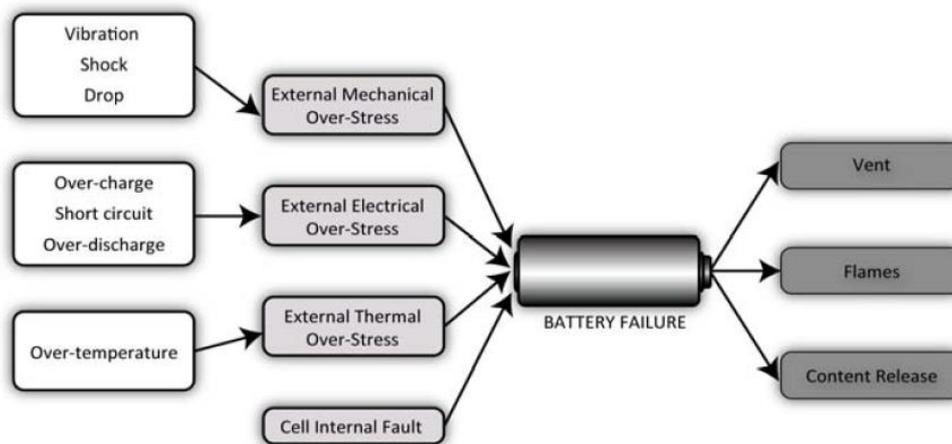


Figura 12. Cause di guasto (fonte: [48])

- **Lithium ion battery technology is complex**
- **Not all the potential failure causes are known**
- **Experience is lacking with large-format batteries**
 - Field experience
 - Real-world workplace exposure risk data
 - During storage
 - During handling
 - Failure/exposure detection
 - Incident response
 - Real-world environmental risk data
- **Standards and protocols are still in formative stages**
- **Secondary battery uses magnify the safety concerns**



Figura 13. (Fonte: [48])

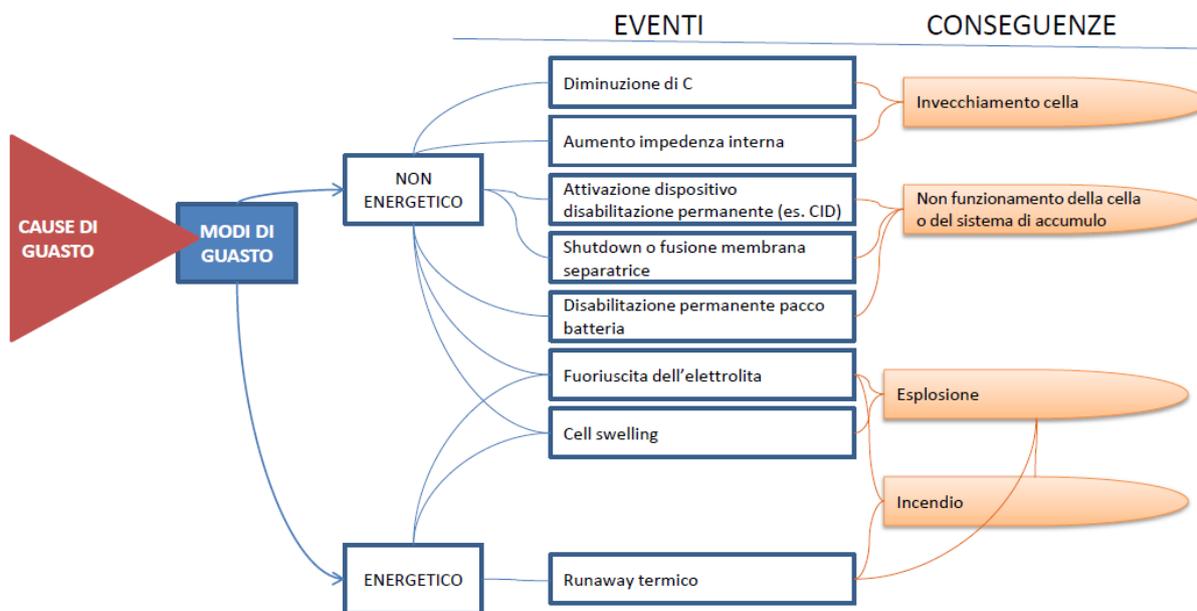


Figura 14. Modi di guasto (eventi) e conseguenze per celle con tecnologia Litio-ione

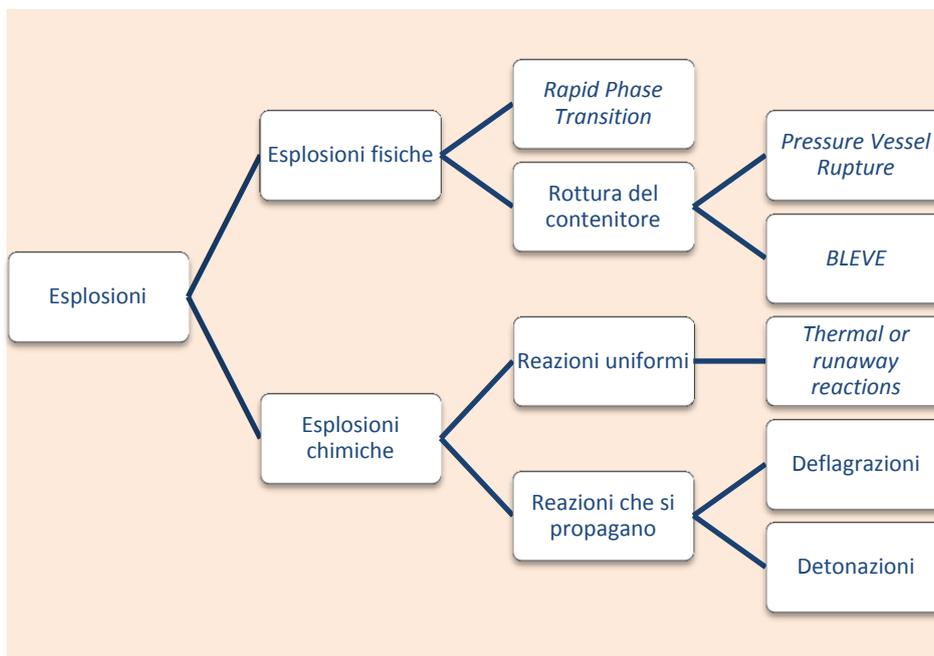


Figura 15. Classificazione delle esplosioni (Fonte: [50])

3.6 Presentazione dei risultati

In questo paragrafo, si presentano i risultati di una prima applicazione della metodologia presentata al §3.2, ai seguenti sistemi:

- 1) Sistema con tecnologia Litio-ione da circa 150 kW e 700V, costituito da 168 celle cilindriche VL41M con catodo a base di ossidi di nichel, cobalto e alluminio.
- 2) Sistema con tecnologia Na/S NGK da 50 kW costituito da 384 celle T4.1
- 3) Per il sistema a tecnologia ZEBRA: attività *in progress*.

3.6.1 Sistemi Litio-ione

Ad un sistema di accumulo stazionario di circa 700V, costituito da 168 celle cilindriche VL41M [53] con catodo a base di ossidi di nichel, cobalto e alluminio, può essere associato un contenuto energetico di circa 1,7 GJ e 52 kg di materiali infiammabili (Tabella 13), 29 kg di nichel, cancerogeno, legato all'ossido misto catodico, e una elevata quantità di materiali tossici.

Queste informazioni potrebbero far pensare ad una attribuzione del termine di "Impianto a rischio di incidente rilevante" per i siti di accumulo di energia ai quali, di conseguenza, andrebbe applicata la normativa di riferimento (Autorità competente: Ministero dell'Ambiente).

A. Dati di input

Dalle specifiche tecniche del costruttore (Figura 16, pagina 34) sono stati ricavati i dati necessari per i nostri calcoli, raccolti in Tabella 13.

Nella "Scheda informativa" delle batterie con tecnologia NCA il produttore fornisce dati di composizione definiti in un *range* piuttosto ampio (Tabella 14). La scheda non è una scheda di sicurezza conforme alle norme europee REACH e CLP, ma contiene comunque informazioni utili per la gestione in sicurezza del prodotto.

Su richiesta dei nostri laboratori è stato possibile ottenere le informazioni specifiche per le celle VL41M, necessarie per effettuare le valutazioni che ci siamo proposti di fare (Tabella 15).

In Tabella 16 sono forniti i dati per la quantità totale dei materiali attivi presenti nel SA da 150 kW.

B. Stima dei pericoli per la salute (P_{score})

Nella Tabella 17, per ciascuno dei materiali attivi, vengono fornite le seguenti informazioni: numero CAS, che ne consente la identificazione univoca; pittogrammi GHS, imposti dalle norme internazionali ed europee (CLP) di classificazione ed etichettatura delle sostanze pericolose, con l'avvertenza ad essi associata (l'avvertenza "Pericolo" viene attribuita a sostanze che presentano gravi rischi per la salute e/o la sicurezza e/o l'ambiente); le indicazioni di pericolo (Frase H) e i relativi consigli di prudenza (Frase P); il P_{score} determinato sulla base delle indicazioni di pericolo, per i soli rischi per la salute:

Tra tutte queste sostanze, il l'ossido misto catodico contiene Nichel e pertanto ad esso il produttore ha **attribuito** la frase H351, Cat.2: "sospettato di provocare il cancro": il nichel costituisce il 15,5% della composizione chimica di una cella VL41M. Va osservato l'ossido misto di litio, a parere di chi scrive, andrebbe incluso nella categoria "Composti di Nichel insolubili", classificati come "cancerogeno per via inalatoria" e ai quali è assegnato dall'ACGIH un valore limite di esposizione TWA = 0,2 mg/m³ (Tabella 18) e l'annotazione "A1, (i)" (Tabella 30). L'Alluminio, se presente in forma di polveri o filamenti sottili è infiammabile. Certamente infiammabile è il carbonato di dimetile, una delle sostanze che costituisce il mix dell'elettrolita: va osservato che per questi carbonati organici si dispone solo di autoclassificazione da parte dei produttori, effettuata sulla base di procedure regolamentate, ma che in realtà tali classificazioni, secondo l'esperienza di chi scrivere, sono da considerarsi generalmente incomplete e assolutamente provvisorie (e, spesso, vanno integrate da dati di letteratura scientifica).

In Tabella 18 sono forniti i valori limite ACGIH per l'esposizione professionale, a solo scopo indicativo.

L'indice P_{score} attribuito alle sostanze pericolose per la salute, ci da una quantificazione di questo pericolo, aggiungendo il carbonato di vinile e il LiPF₆ alle nostre attenzioni: infatti, al composto catodico e al carbonato di vinile vanno rispettivamente i valori 8 e 7; al litio-esafuorofosfato si attribuisce 5,75 in virtù della sua capacità corrosiva e della reattività con acqua.

	VL 41M	VL 27M
Electrical characteristics		
Nominal voltage (V)	3,6	3,6
Average capacity C/3 after charge to 4.0 V/cell (Ah)	41	27
Minimum capacity C/3 after charge to 4.0 V/cell (Ah)	39	25
Specific energy after charge to 4.0 V/cell (Wh/kg)	136	124
Energy density after charge to 4.0 V/cell (Wh/dm ³)	285	252
Specific power (30s peak 50% DOD) (W/kg)	794	987
Power density (30s peak 50% DOD) (W/dm ³)	1667	2000
Mechanical characteristics		
Diameter (mm)	54.3	54.3
Height (mm)	222	163
Typical weight (kg)	1.07	0.77
Volume (dm ³)	0.51	0.38
Voltage limits		
Charge (V)	4.0 (4.1 for peak)	
Discharge (V)	2.7 (2.3 for peak)	
Current limits		
Max continuous current (A)	150	110
Max peak current during 30 s (A)	300	300

Figura 16. Specifiche tecniche cella VL41M (Fonte: Saft)

Tabella 13. Specifiche tecniche della celle Li-NCA e del SA

Caratteristiche cella VL41M	Tipologia	NCA	
	Tensione nominale	3,6 V	
	Capacità media dopo carica a 4,0V	41 Ah	
	Energia specifica dopo carica a 4,0 V	136 Wh/kg	
	Potenza specifica	794 W/kg	
	Volume	0,51 dm ³	
	Peso	1,1 kg	
Di cui	Materiali polimerici		0,13 kg
	LiPF6		0,044 kg
	Elettrolita (carbonati alchilici misti)		0,18 kg
Caratteristiche del SA	Tensione nominale (SOC 50%)	730V	
	Capacità nominale	2675 Ah	
	Numero celle	168	
	Volume	1600 dm ³	
	Potenza	≈ 150 kW ⁶	

⁶ 794W/kg x 1,1kg/cellex168 celle

Tabella 14. Dati di composizione di una cella VL41M (Fonte: [54])

Sostanza	CAS	Composizione percentuale (wt. %)
Lithiated metal Oxide	N/A	15-30
Aluminium	7429-90-5	1-20
Carbon, as Graphite (Charcoal activated)	7440-44-0	10-25
Copper	7440-50-8	1-30
Organic electrolyte	N/A	10-20
Stainless, Nickel and inert materials	N/A	remainder
Glicole etilenico	<i>"Depending on the type of battery system, it may contain either a glycol ethylene based coolant or a refrigerated coolant"</i>	

Tabella 15. Composizione chimica di una cella VL41M (Fonte: dati del produttore)

Sostanza		CAS	Composizione normalizzata a 1,1 kg (kg)
Catodo e Anodo	Nickel	7440-02-0	0,17
	Cobalt	7440-48-4	0,03
	Lithium	7439-93-2	0,03
	Aluminium	7429-90-5	0,14
	Graphite	7782-42-5	0,21
	Cuivre	7440-50-8	0,17
Separatore	Materiali polimerici	-	0,13
Elettrolita	Litio esafluorofosfato	21324-40-3	0,044
	Vinylene Carbonato	872-36-6	0,044
	Carbonato di propilene	108-32-7	0,044
	Carbonato di etilene	96-49-1	0,044
	Carbonato di dimetile	616-38-6	0,044

Tabella 16. Quantità di materiali attivi per il SA da 150 kW

Sostanza	Quantità (kg)
Nickel	28,56
Cobalt	5,04
Lithium	5,04
Aluminium	23,52
Graphite	35,28
Cuivre	28,56
Materiali polimerici	21,84
Litio esafluorofosfato	7,39
Vinylene Carbonato	7,39
Carbonato di propilene	7,39
Carbonato di etilene	7,39
Carbonato di dimetile	7,39

Tabella 17. Informazioni sulla classificazione ed etichettatura dei prodotti chimici⁷ e attribuzione del Pscore (esposizione professionale)

	Sostanza (Nome e Formula molecolare)	CAS	Pittogrammi GHS	Avvertenza	Indicazioni di pericolo (H)	Consigli di prudenza (P)	P _{score}
Catodo e Anodo	LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂	193214-24-3		Pericolo	H317, Cat. 1 H351, Cat. 2	P280	8,00
	Alluminio	7429-90-5		Attenzione	H228, Cat. 2 H400, Cat. 1	P210 P273	-
	Carbone/grafite	7782-42-5		Attenzione	H319 H335	P261 P305 + P351 + P338	3,25
	Rame	7440-50-8		Attenzione	H410, cat. 1	P273 P501	-
Elettrolita	LiPF ₆ (Litio esafluorofosfato) ⁸	21324-40-3		Pericolo	H314, Cat. 1B	P280 P305 + P351 + P338 P310	5,75
	C ₃ H ₂ O ₃ 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	P273 P280 P305 + P351 + P338 P312	7,00
	C ₄ H ₆ O ₃ Carbonato di propilene	108-32-7		Attenzione	H319, Cat. 2	P305 + P351 + P338	3,00
	C ₃ H ₄ O ₃ Carbonato di etilene	96-49-1		Attenzione	H315, Cat. 2 H319, Cat. 2 H335, Esposizione singola, Cat. 3	P261 P305 + P351 + P338	3,25
	C ₃ H ₆ O ₃ Carbonato di dimetile	616-38-6		Pericolo	H225, cat. 2	P210	-
Altre	Glicole etilenico	107-21-1		Attenzione	H302, cat. 4	-	2,00

Tabella 18. Alcuni valori limite esposizione professionale⁹

Sostanza	TLV					
	Fonte		Annotazioni	TWA (mg/m ³)	STEL (mg/m ³)	Organi bersaglio
LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂	(2)	Ni, composti inorganici insolubili	A1, (i)	0,2		cncr (plmn)
	(2)	Co e composti inorganici	A3, IBE	0,02		asm, sscv, fnpl
	(2)	Mn e composti inorganici	*, A4, (j), (i)	0,02 0,1		ssnc
Alluminio	(2)	Al e composti insolubili	A4, J	1		pnmc, irrt respr, nrts

⁷ Schede di Sicurezza (MSDS) delle singole sostanze, reperite sul sito web di Sigma –Aldrich

⁸ Dalla SDS (Sezione 7): Si idrolizza rapidamente. Sensibile all'aria e all'umidità. Con formazione di Acido fluoridrico.

⁹ Valori limite provenienti da:

- 1) SDS (Sezione 11)
- 2) ACGIH 2013

Carbone/grafite	(2)	Grafite tutte le forme, escluso le fibre di grafite	(J)	2		pnmc
Rame	(2)	Polveri e nebbie (come Cu)	-	1		irrt, gstr, ffmt
		Fumi		0,2		
F6LiP Litio esafluorofosfato	(2)	Fluoruri (come F)	A4, IBE	2,5		
C3H2O3 Vinylene Carbonato	(1)	nd	nd	nd	nd	nd
C4H6O3 Carbonato di propilene (PC)	(1)	nd	nd	nd	nd	nd
C3H4O3 Carbonato di etilene (EC)	(1)	nd	nd	nd	nd	nd
C3H6O3 Carbonato di dimetile (DMC)	(1)	nd	nd	nd	nd	nd
Glicole etilenico	(2)	Glicole etilenico	A4 (aerosol)		C100	irrt rspr e oclr

C. Stima dei pericoli per la sicurezza (energia totale)

Applicando i calcoli presentati nel § 3.2, si hanno i risultati riassunti in Tabella 19.

Dividendo il valore di E_{tot} ottenuto per il SA da 150 kW, per questo ultimo valore si ottiene il valore dell'energia totale per unità di potenza per celle VL41M, che è pari a $\approx 0,11$ GJ/kW e potrebbe costituire un buon parametro di confronto tra diverse tipologie di tecnologie.

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 (dietil 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 41 Ah	V = 4 Volt		$E_{el} = 41 \text{ Ah} \times 4 \text{ V} \times 3,6 \text{ kJ/Wh} = 590,4 \text{ kJ}$
SA costituito da 168 celle VL41M				$E_{tot} = 9.900 \text{ kJ/cella} \times 168 \text{ celle} = 1.663.200 \approx 1,7 \text{ GJ}$

3.6.2 Sistemi Na/S

Si presenta la valutazione di un SA integrato dimostrativo NGK da 500 kW/4MWh (Figura 1 (b) di pagina 7) che impiega 10 moduli batteria da 50 kW (Tabella 5, pagina 10): ogni modulo batteria è costituito da 384 celle T4.1 con tecnologia ad alta temperatura Na/S da 160 Ah. Per le specifiche tecniche della cella si fa riferimento alla Tabella 4.

A questo sistema può essere associato un contenuto energetico totale di circa 8,8 GJ e 700 kg di materiali infiammabili (Tabella 20), per i quali si depone verso l'attribuzione del termine di "Impianto a rischio di incidente rilevante" per i siti di accumulo di energia a base Na/S ai quali, di conseguenza, andrebbe applicata la normativa di riferimento (Autorità competente: Ministero dell'Ambiente).

La presenza del sodio liquido in questi sistemi pone l'accento sui rischi per la sicurezza: il sodio è inodore e, come altri metalli alcalini, è estremamente reattivo, tanto che in natura, non esiste allo stato metallico proprio grazie a questa sua reattività (forte riducente); il sodio liquido ha bassa viscosità e penetra rapidamente nelle fessurazioni microscopiche e in altri difetti strutturali dei materiali di contenimento.

Il calcolo dell'energia chimica viene effettuato prendendo in considerazione: sodio; zolfo. La temperatura interna alla cella a regime è posta pari a 350 °C.

A. Dati di input

Per effettuare la stima della quantità di materia e della quantità di energia, non essendo di pubblico dominio sia la specifica tecnica della cella T4.1 che la scheda di sicurezza, si utilizzano i dati di composizione chimica media di una cella Na/S richiamati in una pubblicazione e messi a disposizione dalla ABB per celle Na/S sviluppate nel 1980 per l'impiego veicolare (Tabella 9).

Rapporti del NREL forniscono informazioni sui pericoli dei seguenti ACP presenti o che si formano in condizioni operative. Per quanto riguarda le SDS, è stato possibile reperire solo quella relativa ad una ZEBRA prodotta da FA Sonick.

In Tabella 20 sono elencati i dati di specifica tecnica, in Tabella 21 i dati chimico-fisici e, infine, in Tabella 22 i dati termochimici utilizzati. Non è stato considerato il polisolfuro di sodio Na₂S₄ presente durante il funzionamento della cella e di cui si tratta a pagina 18.

Tabella 20. Specifiche tecniche del sistema di accumulo Na/S

		Cella T4.1	Modulo batteria 50 kW (384 celle)	SA 500 kW (3840 celle)
Peso (kg)		2	3620	
Quantità di material (kg)	Composizione % ¹⁰			
	Na	8	0,16	289,6
	S	12,5	0,25	452,5
Capacità (Ah)		160	3624	
Tensione nominale (V)		-	128	
Energia specifica (Wh/kg)		160	116	

Tabella 21. Dati chimico fisici utilizzati (Fonte: Wikipedia.en)

	Sodio (Na)	Zolfo (S)	Acqua (H ₂ O)
Peso atomico o molecolare (uma)	23	32	18
Stato di riferimento a 25°C e 1 atm	solido	solido	liquido
T_{fus} (K)	371	388	273
T_{ev} (K)	-	-	373
ΔH_{fus}^o (kJ/mol)	2,6	1,7	-
ΔH_{ev}^o (kJ/mol)	-	-	40,68
c_p (J/kg × K)	1230	710	4183

¹⁰ Tabella 10, pagina 18.

Tabella 22. Dati termochimici utilizzati¹¹

Reazione	Dato termochimico	Valore
$4Na_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2Na_2O_{(s)}$	ΔH_f° (kJ/mol)	- 414,2
$2Na_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow Na_2O_{(s)} + H_{2(g)}$	$\Delta H_{reazione}^\circ$ (kJ/mol)	-184 (¹²)
$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$	ΔH_f° (kJ/mol)	- 258,8
$S_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)}$	ΔH_f° (kJ/mol)	- 296,8

B. Stima dei pericoli per la salute (P_{score})

La stima non è stata fatta con la stessa accuratezza dei sistemi Litio-ione (§ 3.6.1, lettera B.) solo per ragioni di tempo, ma i dati raccolti sono quelli necessari ad effettuarla. Per alcuni degli agenti chimici pericolosi di Tabella 23 (quelli certamente presenti a batteria “fedda”), in Tabella 24 vengono forniti: numero CAS, classificazione di cancerogenicità, indicazioni di pericolo (Frase H) distinte in “pericoli per la sicurezza” e “pericoli per la salute e pericoli per l’ambiente”: la presentazione dei dati dovrà essere organizzata come in Tabella 17.

Per questa tecnologia si mostra una prevalenza dei rischi per la sicurezza rispetto a quelli per la salute. Sulla base dei dati raccolti in Tabella 24, la β -allumina è un cancerogeno riconosciuto (fibra ceramica) e al sodio metallico è attribuito un P_{score} pari a 5,75.

C. Stima dei pericoli per la sicurezza (energia totale)

Considerando che le reazioni elettrodiche avvengono a 350 °C in presenza di Na e S allo stato liquido, si ritiene di dover integrare l’equazione presentata al § 3.2 con un contributo E_q dato dal calore ceduto all’ambiente dal processo di solidificazione delle due specie alla loro temperatura di fusione, e dal calore relativo al raffreddamento da 350°C a 25 °C. Si utilizzerà, pertanto la seguente equazione:

$$E_{tot} = E_{el} + E_{chim} + E_q$$

nella quale:

$$E_{el} \approx Q \times V \text{ (Joule)}$$

$$E_{chim} = E_{CEL} + E_p + E_{eq} \approx E_{CEL}$$

$$E_q \cong \left\{ \left[\Delta H_{fus_{Na}}^\circ + c_{p,Na}(350^\circ C - 25^\circ C) \right] \times n_{Na} + \left[\Delta H_{fus_S}^\circ + c_{p,S}(350^\circ C - 25^\circ C) \right] \times n_S \right\}$$

ed n è il numero di moli di sostanza.

Per quanto riguarda E_{CEL} , si utilizzano il calore di combustione relativo alla combustione totale di sodio e zolfo allo stato solido e formazione di ossido di sodio Na_2O e anidride solforosa SO_2 , secondo le reazioni mostrate in Tabella 22. Tutte le reazioni considerate sono esotermiche alla temperatura ambiente.

¹¹ [http://en.wikipedia.org/wiki/Standard_enthalpy_change_of_formation_\(data_table\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Standard_enthalpy_change_of_formation_(data_table))

¹² <http://www.chemguide.co.uk/inorganic/period3/elementsreact.html#top>

Tabella 23. Agenti chimici pericolosi (Fonte: NREL)

Na/S ¹³ battery	ZEBRA ¹⁴
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

Tabella 24. Cella Na/S

Sostanze	CAS	Canc	Indicazioni di pericolo (Frase H) per la sicurezza ¹⁵	Frase H ¹⁶ salute e ambiente		P _{max}
Sodio metallico, solido	7440-23-5	-	260	EUH014	314, 1B	5,75
Zolfo, solido in polvere	7704-34-9	-	228	315		2,50
Beta allumina	142844-00-6	R45 i	-	350i		canc

Tabella 25. Stima dell'energia totale per un sistema Na/S

Modulo 50 kW				$E_{tot} \cong (6,8 + 0,3 + 1,7) GJ = 8,8 GJ$
$E_{chim} \approx E_{CEL}$	Sostanze combustibili	Quantità stimata (n = numero di moli)	Calore di combustione (Q _c)	$E_{chim} =$ $= 412,2 kJ / (mol) \times 12591/2 mol + + 296,8 kJ / mol \times 14141 mol \cong 6,8 GJ$
	Sodio	12591	$\Delta H_f^\circ \div 2$	
	Zolfo	14141	ΔH_f°	
E_q				$E_q \cong 275,7 MJ$
$E_{el} \approx Q \times V$	Q = 41 Ah	V = 4 Volt	$E_{el} \cong 1,7 GJ$	

3.6.3 Sistema Na/NiCl₂ (ZEBRA)

Attività *in progress*. E' in corso l'acquisizione dei dati completi relativi a una cella ZEBRA e ad un sistema di accumulo realizzato con essa, pertanto viene presentata solo la parte relativa alla stima dei pericoli per la salute. Si osserva la presenza di composti inorganici del nichel, classificati come cancerogeni: Nichel metallico, cloruro di nichel. E, anche qui, di β-allumina, cancerogeno riconosciuto (fibra ceramica). Il P_{score} assume valori elevati per Nichel (8,00), cloruro di nichel (9,50) e Ni₃S₂ (8,00).

¹³ NREL, 1992

¹⁴ NREL, 1998

¹⁵ Catalogo "Prodotti chimici, metalli e materiali per la ricerca", Alfa Aesar, 2013-2015

¹⁶ Catalogo "Prodotti chimici, metalli e materiali per la ricerca", Alfa Aesar, 2013-2015 5

A. Dati di input

Tabella 26. Composizione % media di una cella ZEBRA scarica¹⁷

Composizione media %	
Al	<0,1
Ni	13
NiCl ₂	5
Ni ₃ S ₂ (max generato teoricamente)	< 0,7
Na	2
NaAlCl ₄	13
NaF	<0,5
Fibre ceramiche	< 0,5
Nal	<0,1

Tabella 27. Cella Na/Cloruri di Ni e Fe

Sostanze	CAS	Canc	Frase H ¹⁸ sicurezza	Frase H ¹⁹ salute e ambiente											P _{max}							
				317	351	372	319	335	314, 1B	301	331	334	350i	360D		372	341	317	315	400	410	
Nichel	7440-02-0	-	228	317	351	372																8,00
Iron nanopolvere 10-30 nm; fe core/ feo shield	7439-89-6	-	228	319	335																	3,35
Sodio metallico, solido	7440-23-5	-	260, EUH014	314, 1B																		5,75
Nickel Chloride (NiCl ₂)	7718-54-9	R45	-	301	331	334	350i	360D	372	341	317	315	400	410								9,50
Sodium fluoride	7681-49-4	-	EUH 032	301	315	319																3,00
Aluminium powder 0,07 micron	7429-90-5	-	250, 261																			-
Nickel sulphide (as Ni ₃ S ₂)	12035-72-2	R45, cat.1,	-	350i, Carc. 1B	372 STOT RE1	341	400	410	317													8,00
Sodium Aluminium Chloride (NaAlCl ₄)	7784-16-9	-	-	314, 1C																		5,50
Ceramic fibres (Beta allumina)	142844-00-6	R45	-	350i																		
Ferro cloruro (II)	7758-94-3		-	302	315	318																4,50

B. Stima dei pericoli per la salute (Pscore)

(In progress)

C. Stima dei pericoli per la sicurezza (energia totale)

(In progress)

¹⁷ Fonte: MSDS <http://www.lfv-bgld.at/lfv/fileadmin/downloads/WSAA/Mitsubishi/MSDS%2016p%202010%20en.pdf>

¹⁸ Catalogo "Prodotti chimici, metalli e materiali per la ricerca", Alfa Aesar, 2013-2015

¹⁹ Catalogo "Prodotti chimici, metalli e materiali per la ricerca", Alfa Aesar, 2013-2015

Tabelle comuni

Utili per l'esplicitazione delle informazioni di Tabella 17, Tabella 18, Tabella 24 e Tabella 27.

Tabella 28. Indicazioni di pericolo (Frase H) utilizzate e relativo P_{score}

Frase H	Significato	P score ²⁰
Pericoli fisici		
EUH014	Reagisce violentemente con l'acqua	Non assegnato
EUH 032	A contatto con acidi libera gas molto tossici	
225	Liquido e vapori facilmente infiammabili	
228	Solido infiammabile	
250	Spontaneamente infiammabile all'aria.	
252	Autoriscaldante in grandi quantità; può infiammarsi.	
260	A contatto con l'acqua libera gas infiammabili che possono infiammarsi spontaneamente	
261	A contatto con l'acqua libera gas infiammabili.	
Pericoli per la salute		
301	Tossico se ingerito.	2,25
302	Nocivo se ingerito	2,00
311	Tossico per contatto con la pelle	4,50
314	Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari. (Specificare categoria da SDS)	6,25 ÷ 5,50
315	Provoca irritazione cutanea.	2,50
317	Può provocare una reazione allergica cutanea. (Specificare categoria da SDS)	6 ÷ 4,50
318	Provoca gravi lesioni oculari	4,50
319	Provoca grave irritazione oculare	3,00
331	Tossico se inalato	6,00
332	Nocivo se inalato	4,50
334	Può provocare sintomi allergici o asmatici o difficoltà respiratorie se inalato. (Specificare categoria da SDS)	9,00 ÷ 8,00
335	Può irritare le vie respiratorie.	3,25
341	Sospettato di provocare alterazioni genetiche	8,00
351	Sospettato di provocare il cancro	8,00
360D	Può nuocere alla fertilità o al feto	9,50
372	Provoca danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta	8,00
373	Può provocare danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta	
STOT RE 2	Tossicità specifica per organi bersaglio - esposizione ripetuta Categoria di pericolo 2	
Pericoli per l'ambiente		
400	Molto tossico per gli organismi acquatici.	Non assegnato
410	Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata	
411	Tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata	
Cancerogeni		
350i	Può provocare il cancro se inalato.(Cat 1 o 1B: specificare da SDS) (già R45) Concentrazione nel preparato ≥ 0,01 %	Non assegnato
350	Può provocare il cancro	

²⁰ Modello di Valutazione del Rischio Chimico (MoVaRisCh) approvato dai gruppi tecnici delle Regioni Emilia-Romagna, Toscana e Lombardia in applicazione alle Linee Guida del Titolo VII-bis D.Lgs. 626/94, ora Titolo IX Capo I Decreto Legislativo 9 aprile 2008, n. 81 (D.Lgs. 81/08), proposte dal Coordinamento Tecnico per la Sicurezza nei luoghi di lavoro delle Regioni e delle Province autonome.

E' una modalità di analisi che attraverso un percorso informatico semplice consente di effettuare la valutazione del rischio chimico per la salute dei lavoratori secondo quanto previsto dall'articolo 223 del D.Lgs. 81/08.

<http://www.ausl.mo.it/dsp/flex/cm/pages/ServeBLOB.php/L/IT/IDPagina/1783>

Tabella 29.

Fraasi R	Significato	P score ²¹
R45 i	Cancerogeno Categoria 1 per inalazione (i)	Non assegnato
R45	Cancerogeno	
R48/23	Tossico: pericolo di gravi Danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione.	7,35
R40, canc cat.1	Cancerogeno per inalazione (H350i)	Non assegnato
R40	Cancerogeno cat. 2 e categoria 3 (H351)	

Tabella 30. Decodifica dei Consigli di prudenza (P)

Consigli di prudenza
P210 Tenere lontano da fonti di calore/scintille/fiamme libere/superfici riscaldate. - Non fumare
P261 Evitare di respirare la polvere
P273 Non disperdere nell'ambiente.
P280 Indossare guanti/ proteggere gli occhi/ il viso
P305 + P351 + P338 IN CASO DI CONTATTO CON GLI OCCHI: sciacquare accuratamente per parecchi minuti. Togliere le eventuali lenti a contatto se è agevole farlo. Continuare a sciacquare.
P310 Contattare immediatamente un CENTRO ANTIVELENI o un medico.
P312 In caso di malessere, contattare un CENTRO ANTIVELENI o un medico.
P501 Smaltire il contenuto/contenitore in un impianto d'eliminazione di rifiuti autorizzato

Tabella 31. Annotazioni e sigle utilizzate

Annotazione ²² ,		Organi bersaglio	
A1	Cancerogeno riconosciuto per l'uomo	(plmn)	polmone
A3	Cancerogeno riconosciuto per l'animale con rilevanza non nota per l'uomo	asm	asma
A4	Non classificabile come cancerogeno per l'uomo (per insufficienza dati)	cncr	cancro
IBE	Sostanza con indicatore biologico di esposizione	ffmt	febbre da fumi metallici
J	Frazione respirabile misurata secondo Nota 4	fnpl	funzione polmonare
(aerosol)	Aerosol	gstr	gastrointestinale
(i)	Frazione inalabile misurata secondo Nota 3	irrt	irritazione
*	Adozione/revisione 2013	nrts	neurotossicità
(j)	Valori con proposta di modifica in corso	oclr	oculare
		pnmc	pneumoconiosi
		rspr	respiratorio

²¹ Modello di Valutazione del Rischio Chimico (MoVaRisCh) approvato dai gruppi tecnici delle Regioni Emilia-Romagna, Toscana e Lombardia in applicazione alle Linee Guida del Titolo VII-bis D.Lgs. 626/94, ora Titolo IX Capo I Decreto Legislativo 9 aprile 2008, n. 81 (D.Lgs. 81/08), proposte dal Coordinamento Tecnico per la Sicurezza nei luoghi di lavoro delle Regioni e delle Province autonome.

E' una modalità di analisi che attraverso un percorso informatico semplice consente di effettuare la valutazione del rischio chimico per la salute dei lavoratori secondo quanto previsto dall'articolo 223 del D.Lgs. 81/08.

<http://www.ausl.mo.it/dsp/flex/cm/pages/ServeBLOB.php/L/IT/IDPagina/1783>

²² Una annotazione è una segnalazione che compare quale componente del TLV nella colonna dedicata alle Annotazioni.

4 Conclusioni

Le tecnologie di accumulo elettrochimico ad alta temperatura del tipo Na/S e Na/cloruri metallici, spesso denominate ZEBRA, sono state presentate dal punto di vista delle loro problematiche di sicurezza, verificando la scarsa presenza di informazioni di pubblico dominio per le tecnologie sodio-cloruri metallici.

E' stata proposta una metodologia di stima dei pericoli per la salute e per la sicurezza (rischio incendio ed esplosione) basata sulla documentazione della composizione chimica dei sistemi di accumulo, della classificazione ed etichettatura delle sostanze pericolose (effettuata secondo la normativa vigente) presenti nelle celle elettrochimiche che li costituiscono, delle specifiche tecniche e dei calori di combustione associati alle sostanze chimiche combustibili, al fine di calcolare il carico di incendio nel caso peggiore (*worst case*). La metodologia è stata applicata ad un sistema Litio-ione NMC e ad un sistema Na/S, rilevando che nel primo caso una importante incidenza dei rischi per la salute dovuti al Nichel, rispetto al caso delle tecnologie Na/S, per le quali i rischi per la sicurezza sono di importanza fondamentale.

Per poter confrontare le diverse tecnologie di accumulo proposte per la realizzazione di sistemi di accumulo statico, sono comunque necessari ulteriori approfondimenti ed è raccomandabile di affiancare le attività di confronto in termini prestazionali, anche la verifica dell'applicabilità di norme a tutela dell'ambiente e, dal punto di vista dell'impatto sulla salute umana, le norme di applicazione della Direttiva Seveso sulla prevenzione dei rischi di incidenti rilevanti. E, quindi, di sottoporre gli impianti di accumulo in fase di progettazione preliminare o di *scale-up*, ad un team di esperti di analisi di rischio.

5 Riferimenti bibliografici

1. Dustmann C-H, Bito A. Safety. In: J. Garche, C. Dyer, P. Moseley, Z. Ogumi, D. Rand and B. Scrosati, "Encyclopedia of Electrochemical Power Sources", Vol 4. Amsterdam: Elsevier; 2009.pp. 324–333.
2. Linden's Battery Handbook , Capitolo 40. III Edizione. 2001.
3. Sudworth (1998), p. 1
4. Sudworth (1998), p. 1
5. Wedlake et al. (1988), p. 159
6. "Linden's Battery Handbook" , Capitolo 40, III Edizione. 2001.
7. http://www.transionics.com/tech_NaS_batteries.html
8. http://www.transionics.com/NaS_battery.pdf
9. http://global-sei.com/tr/staticFile/77/rakcat&DESTINATION=TLVL03_E&HAKKO_NO=76&TECHNICAL_CD=349.htm
10. <http://www.physicsforums.com/showthread.php?t=478604>; <http://nextbigfuture.com/2011/03/low-temperature-molten-salt-battery-ten.html>
11. US Patent Application Publication: US 2012/0115002 A1 del 10 maggio 2012: "Continuation of application No. PCT/JP2011/061610".
12. Comunicato stampa FIAMM del 1 febbraio 2010.
13. EUROBAT, "Explanatory Notes for the internal and cross-border transportation of new batteries by road", Approved by CEM on 4 February 2013. http://www.eurobat.org/sites/default/files/eurobat_transportation_guide_adr_2011_slim_fit.pdf
14. C. Di Bari, "Hazard evaluation di celle Litio-ione ed elaborazione di un modello di raccolta dati per Safety Review di sistemi di accumulo", Report RdS/2012/095.
15. MODELLO DI VALUTAZIONE DEL RISCHIO CHIMICO – MOVARISCH. Aggiornamento del 4 settembre 2013. <http://www.ausl.mo.it/dsp/flex/cm/pages/ServeBLOB.php/L/IT/IDPagina/1783>
16. Celina Mikolajczak e altri, " Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment", Fire Protection Research Foundation, Luglio 2011.
17. Regolamento (CE) N. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH): <http://reach.sviluppoeconomico.gov.it/testo-del-regolamento>
18. Regolamento 1272/2008/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele (CLP).
19. D.P.C.M. 31 marzo 1989, recante: "Applicazione dell'art. 12 del decreto del Presidente della Repubblica 17 maggio 1988, n. 175, concernente rischi rilevanti connessi a determinate attività industriali".
20. D.M. 20 ottobre 1998, recante: "Criteri di analisi e valutazione dei rapporti di sicurezza relativi ai depositi di liquidi facilmente infiammabili e/o tossici".
21. Celina Mikolajczak e altri, " Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment", Fire Protection Research Foundation, Luglio 2011. Pg. 88 e seguenti.
22. Babrauskas V, Grayson SJ(eds), "Heat Release in Fires", E&FN Spon, New York, 1992.
23. Celina Mikolajczak e altri, " Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment", Fire Protection Research Foundation, Luglio 2011. Pg. 88 e seguenti.
24. J.M. Ohi, "Environmental, Health, and Safety Issues of Sodium-Sulfur Batteries for Electric and Hybrid Vehicles". Vol.1 settembre 1992. NREL, Colorado.
25. J. Mark , "Environmental, Health and Safety Issues of Sodium- Batteries for Electric and d Vehicles. Volume IV. In vehicle safety". NREL, 1992.
26. J. Rasmussen, "Personal communication", Beta Power Inc., Oct. 11, 1990.
27. W. Fischer, "Status and Prospects of Sodium-sulfur High Energy Batteries," Proceedings, 26 th IECEC, vol. 6 , 80 -87, Aug. 1991.
28. Molyneux et al., "Development and Testing of Sodium Sulfur Batteries for Electric Vehicle Applications," Proceedings, 22 nd IECEC, 975 -982 , Philadelphia, PA, Aug. 1987 .

29. N.J. Magnani et al., "Exploratory Battery Technology Development and Testing Report for 1988, SAND89-3039", Oct. 1989.
30. J. Rasmussen, "Personal communication", Beta Power Inc., Oct. 11, 1990.
31. J.L. Sullivan and L. Gaines: "A review of battery life-cycle analysis: state of knowledge and critical needs". Argonne National Laboratory. Ottobre 2010
32. J.L. Sudworth and A.R. Tilley, "The Sodium Sulfur Battery", Chapman and Hall, London, 1985.
33. <http://www.dailyenewsmove.com/it/batterie/i-dubbi-sulla-sicurezza-delle-batterie-sodio-zolfo>
34. Comunicato stampa della NGK Insulators LTD, 7 giugno 2012: "Cause of NAS Battery Fire Incident, Safety Enhancement Measures and Resumption of Operations".
<http://www.ngk.co.jp/english/news/2012/0607.html>
35. John Robertson, "Danger of Lerwick battery fire forces SSE to halt connection", November 25th, 2011
<http://www.shetlandtimes.co.uk/2011/11/25/danger-of-lerwick-battery-fire-forces-sse-to-halt-connection>
36. Dustmann and Tilley (1996), p. 114.
37. J.L. Sudworth, J. of Power Sources 100 (2001), pp. 149-163
38. <http://www.mira.co.uk/>; <http://www.miratechnologypark.com/>
39. C.N. Ashtiani, "Battery Hazard Modes and Risk Mitigation Analysis", USABC, Agosto 2007.
40. C. Di Bari, M. De Francesco, "Sviluppo di una metodologia di apertura in sicurezza di batterie al litio a fine vita", Report RdS/PAR2013/XXX. In corso di pubblicazione.
41. Celina Mikolajczak e altri, "Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment", Fire Protection Research Foundation, Luglio 2011.
42. C. Di Bari, 095/2012; C. Di Bari, 096/2012
43. R. Thomas Long Jr., Jason A. Sutula, Michael J. Kahn: "Lithium Ion Batteries Hazard and Use Assessment. Phase IIB. Flammability Characterization of Li-ion Batteries for Storage Protection", The Fire Protection Research Foundation, Aprile 2013.
44. Benjamin Ditch, Christopher Wiczorek: "Flammability Characterization of Li-ion Batteries in Bulk Storage", SUPDET 2013, Orlando, FL
45. Sylvie Grugeon, "New techniques for safety investigation: Towards an understanding of degradation processes", 5th International Congress on automotive Li Ion Batteries 2010, Darmstadt, Germania.
46. G. Marlair (INERIS), D. Lisbona (HSL): "Protection issues pertaining to large storage of new and used lithium-based batteries". High Challenge Storage Protection Workshop, NFPA/FPRF, Paris, 27 May 2012.
47. Gary A. Mosher (Exponent): "Workplace hazards of the Green industry Lithium Ion batteries", OSHA Safety day at Waubensee Community College. 19 marzo 2014.
48. https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_id=10106&p_table=STANDARDS
49. D.A. Crowl, UNDERSTANDING EXPLOSIONS. CCPS-AIChE, 2003.
50. <http://www.massmac.org/newsline/0808/article05.htm>
51. <http://www.wickedlocal.com/raynham/news/x57972342/Electrochem-pays-6-000-OSHA-fine-for-Raynham-explosion>
52. <http://www.houseofbatteries.com/documents/VL41M.pdf>
53. Synerion Battery Information Sheet: <http://www.saftbatteries.com/solutions/support-services/documentation>

6 Appendice . Note sulle attività di riciclo e smaltimento delle batterie Na/S e ZEBRA.

Nel 1992 Corbus²³ affermava, per quanto riguardava le batterie Sodio/Zolfo, che il riciclo e lo smaltimento dovevano essere affrontati come parte integrante del processo di commercializzazione di [veicoli elettrici alimentati con] batterie di questo tipo, ritenendo che “l’uso di batterie Na/S” e, in generale, la propulsione elettrica dei veicoli “comporta importanti benefici ambientali, e lo smaltimento delle batterie non deve inficiare tali benefici”.

Ovviamente si condivide appieno questa affermazione e la si estende alle problematiche di sicurezza, in un più ampio concetto di Valutazione del Ciclo di Vita che dovrebbe essere inclusa nelle valutazioni costo-benefici.

In generale, devono essere fatte diverse considerazioni di carattere tecnico-economico, nonché normativo, per selezionare le tecnologie più adatte. Alcune di queste valutazioni sono le seguenti: costo del processo e identificazione dei *by-products* e dei prodotti di scarto, valore economico dei prodotti recuperati, ampiezza dei mercati, impatto ambientale del processo di smaltimento, fattibilità chimica (cinetica e termodinamica della reazione), permessi d’esercizio e norme applicabili, eccetera. Molto interessanti le procedure per la valutazione di un processo di smaltimento adottate dal NREL e riportate nella figura a pagina successiva (Procedura normativa (RCRA-USA) per potenziali processi di trattamento delle batterie Sodio/Zolfo in smaltimento).

1. Batterie Sodio-Zolfo

Le batterie Na-S, oltre al sodio e allo zolfo, contengono a fine vita polisolfuri di sodio molto corrosivi. Inoltre, esse sono costruite con acciaio al cromo, e implicano il problema dello smaltimento anche di cromo.

1.1 Il rapporto del NREL (1992) sullo smaltimento delle Na/S

Tenuto conto che la normativa in vigore negli Stati Uniti, relativa allo smaltimento dei rifiuti (RCRA, Resource Conservation and Recovery Act), Corbus affronta (NREL, 1992) i requisiti cui devono sottostare il riciclo e lo smaltimento delle batterie Na/S anche in vista dei trend futuri della norma. Parliamo della situazione nel 1992. Nello studio l’autore assume che lo smaltimento, incluso il recupero/riciclo dei materiali, delle batterie Na/S potrebbe coinvolgere quantità elevate di materiali.

I potenziali **metodi di smaltimento** delle batterie Sodio/Zolfo, possono essere divisi in tre categorie:

- (1). trattamento e smaltimento (ad esempio: incenerimento)
- (2). recupero/riciclo (ad esempio, conversione chimica a prodotti utilizzabili)
- (3). riciclo/riutilizzo Diretto dei materiali (ad esempio, nessun trattamento intermedio dei materiali pericolosi)

Lo studio del NREL (1992) esclude a priori l’incenerimento sia per motivi economici che per la cattiva immagine che tale processo ha sulla popolazione, che diminuirebbe l’accettabilità dei veicoli elettrici:

Although incineration is an environmentally acceptable method of disposing of spent Na/S batteries, it was excluded from further consideration because of the high costs associated with it. The one U.S. company licensed to dispose of batteries charges approximately \$30-\$35 per kg for disposal [6] . (Incineration may be reconsidered if incineration costs for Na/S batteries can be lowered significantly and if recycling costs for Na/S batteries end up being higher than those reduced incineration costs.)

²³ D. Corbus, NREL/TP-262-4680, 1992

Incineration also has a bad image with the general public and hence could potentially detract from public acceptance of Na/S batteries.

TP-4680

1. Determine hazardous characteristics of battery constituents *before* recycling/reclamation procedure.
 - a. Ignitability, corrosivity, reactivity, and toxicity (per RCRA definitions). Includes performing the TCLP to determine chromium concentrations.
2. Determine hazardous characteristics of battery constituents *after* recycling/reclamation procedure.
 - a. Ignitability, corrosivity, reactivity and toxicity (per RCRA definitions). Includes performing the TCLP to determine chromium concentrations.
3. Estimate the amount of recycled products for a high and low Na/S battery usage scenario.
4. Determine if there is a potential market for the recycled products so that classification as a recycling process under RCRA can be justified.
5. Conduct preliminary estimate of the economics for the recycling process so that classification as a recycling process under RCRA can be justified.
6. Evaluate any potential environmental impacts of the recycling process (e.g. hazardous air emissions or process residues).
7. If the final products are a hazardous waste, determine the following:
 - a. Can the products be directly reused?
 1. In the manufacturing process of Na/S batteries.
 2. In other manufacturing processes.
 - b. Is reclamation required before reuse (e.g. to remove chromium)?
8. If the final products are not a hazardous waste, will they
 - a. Be disposed of on land (i.e. landfilled)
 - b. Reused in a manufacturing process.

Nel giugno del 1990, nell'ambito di un Workshop internazionale sulle batterie Sodio/Zolfo, sponsorizzato dal DOE e dall'EPRI (Electric Power Research Institute), i convenuti si sono espressi fortemente a favore dello sviluppo di processi di smaltimento basati sul recupero/riciclo²⁴. Sono stati esaminati numerosi processi chimici di trattamento che includono il recupero/riciclo dei materiali delle batterie esauste, benché da un punto di vista ambientale/regolamentare, più ci si riesce a spingere verso il riciclo/riutilizzo diretto, meglio è.

Comunque, i processi di riciclo diretto non portano a prodotti facilmente commercializzabili, e questo uno dei motivi a favore dei processi di recupero/riciclo.

²⁴ P.G. Patil, G.L. Henriksen, D.R. Vissers, and C. Christianson, "Shipping, Use, and Disposal/Recycle Considerations for Sodium/Beta Batteries in EV Applications," Proceedings of the Beta Battery Workshop, Chester, England, June 12-14, 1991, EPRI GS-7163, pp. 38-14.

Ad esempio:

the approximate market value for sodium tetrasulfides is \$760 per metric ton, and the annual production rate is less than 1000 metric tons [7]²⁵.

Sodium tetrasulfides could be produced from a direct recycling process for Na/S batteries. In comparison, the approximate market value for sodium dithionite is \$1370 per metric ton and the annual production is about 50,000 metric tons [7]. Sodium dithionite could potentially be produced from a reclamation/recycle process for Na/S batteries.

Given the small market size for sodium tetrasulfides, any direct recycling process for sodium tetrasulfides would likely overwhelm the market and greatly reduce the market value of the product. However, a reclamation/recycle process that produced sodium dithionite would have a much greater market. In addition, the existing market value is nearly twice that of sodium tetrasulfide.

1.2 Classificazione di pericolo dei prodotti di smaltimento delle batterie Sodio/Zolfo secondo la normativa US nel 1992

Il Sodio solido²⁶ è considerato un rifiuto pericoloso a causa delle sue caratteristiche di reattività. I solfuri di sodio²⁷ sono classificati come reattivi e sono elencati in **40 CFR Part 261.23(a)**. I polisolfuri di sodio²⁸, essendo corrosivi, sono classificati come rifiuti pericolosi.

Sodio e zolfo liquidi (ad esempio ad elevata temperatura) hanno caratteristiche di pericolo che non si prendono in considerazione perché queste sostanze saranno smaltite come solidi a temperatura ambiente, benché alcune fasi dei processi di trattamento li vedano in fase liquida.

Cromo e composti del cromo potrebbero essere considerati pericolosi a causa della loro tossicità:

"The chromium standard²⁹ is the only concentration-based standard applicable to Na/S battery disposal.... Testing for chromium is conducted by using the TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) method, and the maximum concentration must not exceed 5.0 mg/L"

La Tabella A riassume queste informazioni.

Nel 1992 i **Sandia National Laboratories**³⁰ avevano valutato, tra i possibili e quelli in corso di sviluppo, quattro potenziali processi finalizzati allo smaltimento di batterie Na-S esauste:

- a) recupero dei polisolfuri di sodio;
- b) ossidazione a solfato di sodio, cloruro di sodio e zolfo;
- c) recupero di sodio e zolfo;
- d) ossidazione in ambiente acido e seguente reazione di Claus con formazione di zolfo e solfato di sodio.

I processi, all'inizio della fase di sviluppo, sono brevemente descritti nella Tabella B.

E' stato stabilito che:

- ogni batteria dovrebbe essere smontata e suddivisa nelle singole celle;
- la batteria dovrebbe essere scaricata e raffreddata;

²⁵ R. Jungst, Sandia National Laboratories, Memorandum to D. Corbus, April 27, 1992.

²⁶ D. Paterson, Methods, Information, Communications Exchange (i.e., MICE Hotline), personal communication, December 3, 1991.

²⁷ J. Fricke, "Recycling of Batteries - The View of the European Battery Industry," in Proceedings of the Third International Seminar on Battery Waste Management, Deerfield, Florida, Nov. 4-6, 1991. Florida Educational Seminars.

²⁸ R. Kirk and D.P. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 21. John Wiley and Sons, 1983.

²⁹ U. S. Environmental Protection Agency, 40 CFR Part 148, "Land Disposal Restrictions for Third Scheduled Wastes; Final Rule," Federal Register, June 1, 1990.

³⁰ S.L. Lott, Presentation to Na/Beta Battery Reclamation Sub-Working Group, Washington D.C., May 29-30, 1991.

- nel caso del processo di recupero di sodio e zolfo, dovrebbe, invece, essere completamente caricata, quindi raffreddata e smontata.

1.2.1 Recupero dei polisolfuri

Il tetrasolfuro di sodio Na_2S_4 è l'unico polisolfuro prodotto in quantità significative negli USA³¹, in quantità non molto elevata. Stime preliminari mostrano che la quantità di Na_2S_4 prodotta da un impianto di trattamento di 10000 batterie/anno sarebbe in eccesso rispetto alla domanda del mercato (1992)³². Dunque sembra difficile giustificare il recupero di questa sostanza che, essendo classificata come rifiuto pericoloso, è anche proibito il conferimento in discarica. Se, invece, fosse individuato un mercato per questa sostanza, allora una analisi costi-benefici potrebbe rivelarsi favorevole.

1.2.2 Recupero di sodio e zolfo

Questo processo consiste nel recupero diretto del sodio (ad esempio per estrazione diretta del sodio dalla cella) e recupero dello zolfo per estrazione dalla matrice della batteria seguita da trattamento per produrre zolfo elementare. Il processo viene effettuato sulla batteria carica e non sottosta alle regole dell'RCRA in quanto i prodotti possono essere riutilizzati dai produttori di batterie Sodio-Zolfo o in altri processi.

Si tratta del migliore tra i processi esaminati, sia dal punto di vista ambientale che normativo.

Se si dovesse provvedere alla rimozione di cromo prima del reimpiego di sodio e zolfo, allora il processo, probabilmente, dovrebbe ottenere le autorizzazioni RCRA.

Poiché il sodio è considerato un rifiuto pericoloso, non può essere conferito in discarica dopo essere stato estratto.

Lo svantaggio di questo processo è che le celle devono essere caricate prima del trattamento: alcune celle, spesso, a fine vita non sono più funzionanti e, perciò, non possono essere caricate.

Le celle in questo stato richiedono trattamenti speciali poiché il sodio è in parte presente legato allo zolfo, come polisolfuro.

1.2.3 Ossidazione a sodio solfato, sodio cloruro e zolfo.

Benché il prezzo per i prodotti è basso, sembra esistere un mercato per questi materiali tra i quali il più pregiato è il solfato di sodio. Nella peggiore delle ipotesi, poiché questi prodotti non sono classificati come rifiuti pericolosi, questi potrebbero essere conferiti in discarica se non reimmessi sul mercato.

1.2.4 Ossidazione in ambiente acido e processo Claus con formazione di zolfo e solfato di sodio.

Il solfato di sodio e lo zolfo possono essere riutilizzati in altri processi industriali: sembra esserci un mercato, ma va valutato se le sostanze debbano essere purificate prima del loro utilizzo. Inoltre il solfato di sodio non è un rifiuto pericoloso e può essere conferito in discarica se non riutilizzato.

Obiettivi futuri sullo smaltimento delle batterie Na/S

E' necessario verificare se le batterie sodio-zolfo esauste siano o meno pericolose dal punto di vista della tossicità (uomo e ambiente).

A ciò deve seguire una accurata ricerca della regolamentazione applicabile.

Poiché le tecnologie di trattamento delle batterie esauste sono in continuo sviluppo, è necessario che queste siano sottoposte ad una attenta valutazione ambientale e regolamentare, che includa anche una analisi costi-benefici, ivi incluso l'eventuale impatto sulla regolamentazione, come ad esempio l'adeguamento della stessa ai casi specifici.

I costi di smaltimento comprendono quelli necessari alla eliminazione dei prodotti che risultano pericolosi nell'ambito della regolamentazione RCRA e quelli relativi ai permessi d'esercizio.

³¹ R. Kirk and D.P. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 21. John Wiley and Sons, 1983

³² S.L. Lott, Presentation to Na/Beta B attery Reclamation Sub-Working Group, Washington D.C., May 29-30, 1991.

Le considerazioni relative allo smaltimento e riciclo dovranno essere incluse nell'attività di ricerca e sviluppo delle future celle, sia a livello di nuove tecnologie che rispetto alla selezione dei materiali.

TABELLA A. Classificazione dei rifiuti chimici associati allo smaltimento di batterie Na/S

	Nonhazardous ^a	Neutralize	Recycle
Low carbon steel	X	--	?
Aluminum	X	--	?
Stainless steel	X	--	?
Copper	X	--	?
Ceramic insulation	X	--	--
Sodium	--	X	X
Sodium polysulfides	--	X	X
Chromium compounds	--	EPA Toxic? ^b	?
Sulfur	X	--	X
Alumina	X	--	--
Graphite	X	--	--

^a Processing methods for breaking down batteries may make it unfeasible (i.e. either uneconomical or environmentally unacceptable) to recycle non-hazardous battery materials such as aluminum, steel, and copper.

^b Compare to EPA standard of 5.0 mg/liter using toxic characteristic leachate procedure (TCLP) test method.

TABELLA B. Descrizione di quattro potenziali processi di trattamento esaminati dai Sandia National Laboratories. (Fonte: NREL, 1992)

Treatment Process	Description
Recovery of Polysulfides	The sodium polysulfide is recovered by crushing the cells. Excess sulfur is added to oxidize any Na_2S_3 to Na_2S_4 , followed by dissolving the sodium polysulfide in water. The aqueous solution is dried to a powder product and drummed for shipment. An alternative process would be to add excess sodium to the sodium polysulfide to reduce the Na_2S_3 to Na_2S . [The preliminary regulatory ranking of this process is second or fourth, depending on whether a market exists for the product — see text for discussion.]
Recovery of Sodium and Sulfur	The battery is charged prior to disassembly of the cells. Although as many as 10% of the cells cannot be recharged, 90% of the cells will be charged. The individual cells are heated to 100° C and the sodium is removed. After removal of the sodium, the outer cell can is removed and the sulfur is hydrotreated to form H_2S . The hydrogen sulfide is oxidized to elemental sulfur via the Claus process. (The preliminary regulatory ranking of this process is first or second, but see text for discussion of possible shortcomings.)
Oxidation to Form Sodium Sulfate, Sodium Chloride, Sulfur	The battery is fully discharged to form Na_2S_3 . (Battery discharge will not give 100% Na_2S_3 for all cells — some cells will be electrically and isolated and this will have to be addressed.) The cell cases are breached and sodium hypochlorite (bleach) is added to oxidize the polysulfide to sodium sulfate and sulfur. After filtering, a solution of sodium sulfate and sodium chloride is produced. (The preliminary regulatory ranking of this process is second or third — see text.)
Acidic Oxidation and Claus Process to Form Sodium Sulphate	The battery is fully discharged to form Na_2S_3 (see comment on battery discharge in above process). The cell cases are breached, and sulfuric acid is added to the Na_2S_3 to form hydrogen sulfide and elemental sulfur. The hydrogen sulfide is oxidized to elemental sulfur via the Claus process. (The preliminary regulatory ranking of this process is second or fourth — see text.)

2. Batterie Sodio-Alogenuri metallici: le ZEBRA

Per quanto riguarda le ZEBRA³³ sembra che i produttori abbiano completamente risolto le problematiche di fine vita, giungendo a certificare il processo e da ritenerlo efficace dal punto di vista dei costi.

Il processo parte dalla raccolta e dal disassemblaggio delle batterie esauste o guaste.

Il contenitore, che è in acciaio, e il materiale di coibentazione, silice, vengono riciclati attraverso specifici processi.

Le celle contengono, invece, Ni, Fe, sale e materiale ceramico: queste sostanze sono aggiunte al processo di fusione per la produzione dell'acciaio. Ni e Fe contribuiscono alla produzione del materiale, mentre il sale e il materiale ceramico sono utili per produrre lo *slag*³⁴, scorie di utilità pratica nell'industria degli acciai.

³³ Cord-H. Dustmann, J. of Power Sources, 127 (2004). Pagg. 85-92

³⁴ *Slag is a partially vitreous by-product of the process of smelting ore, which separates the desired [metal](#) fraction from the unwanted fraction. Slag is usually a mixture of metal [oxides](#) and [silicon dioxide](#). However, slags can contain metal [sulfides](#) and metal [atoms](#) in the elemental form. While slags are generally used to remove waste in metal smelting, they can also serve other purposes, such as assisting in the [temperature control](#) of the smelting, and minimizing any re-oxidation of the final liquid metal product before the molten metal is removed from the furnace and used to make solid metal.* (Wikipedia)