



Ricerca di Sistema elettrico

Prove di incendio ed esplosione di celle litio-ione, con documentazione filmata delle prove su campo e con analisi termografica

C. Di Bari, F. Conigli, C. Manni, I. Morriello, F. Messale

PROVE DI INCENDIO ED ESPLOSIONE DI CELLE LITIO-IONE, CON DOCUMENTAZIONE FILMATA DELLE PROVE SU CAMPO E CON ANALISI TERMOGRAFICA

C. Di Bari, F. Conigli, C. Manni, I. Morriello, F. Messale (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Governo, Gestione e Sviluppo del Sistema elettrico Nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Studi sperimentali di sicurezza nell'applicazione dei sistemi di accumulo elettrochimico al litio

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

Si ringraziano, per essersi lasciati coinvolgere in questo progetto nonostante le importanti responsabilità e il loro carico di lavoro: Nicola Ranieri (Responsabile di ENEA ISER CAS) e tutta la squadra del Servizio Prevenzioni Incendi del Centro Ricerche Casaccia dell'ENEA.

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 TECNOLOGIE LITIO-IONE: SULLA SCELTA DEL SISTEMA DI ESTINZIONE	6
2.1 STATO DELL'ARTE E INQUADRAMENTO DEL PROBLEMA	6
2.2 SCELTA DELL'AGENTE ESTINGUENTE E DEL SISTEMA DI ESTINZIONE	9
3 COMPORTAMENTO A FUOCO DEL LITIO METALLICO E DEL LITIO	12
4 PROGETTAZIONE E REALIZZAZIONE DELL'IMPIANTO DI PROVA CON DOTAZIONE STRUMENTALE E DPI	12
4.1 STAZIONE DI PROVA	13
4.2 ATTREZZATURA DI CONTENIMENTO E SVILUPPO INCENDIO	13
4.3 ATTREZZATURE DI SPEGNIMENTO INCENDIO	13
4.4 ATTREZZATURE DI MONITORAGGIO E REGISTRAZIONE EVENTO	13
4.5 EQUIPAGGIAMENTO DEL PERSONALE	15
5 CONCLUSIONI	15
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	16
ALLEGATO. ESPLOSIONE ED INCENDIO: CLASSI DI FUOCO	17
7 ESPLOSIONE	17
8 INCENDIO	19
8.1 INFIAMMABILITÀ DI UNA SOSTANZA	21
8.1.1 <i>temperatura di infiammabilità</i>	22
8.1.2 <i>Temperatura di autoaccensione</i>	22
8.1.3 <i>temperatura d'ignizione</i>	23
8.1.4 <i>Campo di infiammabilità</i>	23
8.1.4.1 Natura del comburente	24
8.1.4.2 Temperatura	25
8.1.4.3 Pressione	25
8.1.4.4 Aggiunta di inerti	26
8.1.4.5 Ossigeno minimo	26
8.1.4.6 Energia minima di innesco	27
8.2 INFIAMMABILITÀ DI MISCELE	28
8.3 UNA ESPLOSIONE DEGENERATA IN INCENDIO: UN CASO STUDIO	29
8.4 CLASSI DI FUOCO ED ESTINZIONE DEGLI INCENDI	30
8.4.1 <i>Classi di fuoco</i>	30
8.4.2 <i>Estinzione dell'incendio</i>	30
8.5 AGENTI ESTINGUENTI	32
8.5.1 <i>Acqua</i>	33
8.5.2 <i>Gas inerti</i>	33
8.5.3 <i>Polveri</i>	34
8.5.4 <i>Schiuma</i>	35
8.5.5 <i>Idrocarburi alogenati (Halon)</i>	38
8.5.6 <i>Agenti estinguenti alternativi all'halon</i>	40
8.5.7 <i>Altri agenti estinguenti</i>	40

Sommario

Le tecnologie di accumulo a base di litio metallico e quelle a base di litio-ione comportano rischi di diverso tipo, anche collegati al diverso stato di ossidazione dell'elemento chimico.

Questa attività è dedicata, in particolare, ai rischi di esplosione ed incendio e alla realizzazione di prove in campo aperto di incendio ed esplosione.

Dopo una esplorazione delle caratteristiche del comportamento a fuoco e ad abuso termico del litio metallico e del litio ione, è stata fatta una *review* non esaustiva dei mezzi estinguenti generalmente adottati o provati sperimentalmente, su sistemi di questo tipo. Anche di dimensioni crescenti e in condizioni di carica diversa.

Sulla base delle informazioni raccolte, è stata effettuata la progettazione dell'impianto per prove di incendio ed esplosione di celle e batterie Litio-ione, prevedendone la loro documentazione filmata e l'analisi termografica ed è stato costruito il nucleo dell'impianto di prova che servirà per effettuare, in prima battuta, le prove di partecipazione al fuoco di litio metallico e di celle litio-ione e/o piccoli sistemi di accumulo. Sono state inoltre scelte ed acquisite tutte le attrezzature di monitoraggio ed acquisizione dei dati di prova ed i DPI di III categoria per l'equipaggiamento del personale che effettuerà tali prove.

Completa il rapporto, un Allegato sulle generalità di incendio ed esplosione, sulla classificazione dei fuochi e sui criteri generali di scelta degli agenti estinguenti, come accade nella pratica di prevenzione incendi.

Dall'analisi delle informazioni che sono state reperite, segue che sarà necessario sperimentare agenti estinguenti per le classi di fuoco A, B e C e l'acqua, normalmente presente nei magazzini di stoccaggio. La sperimentazione verrà effettuata nei prossimi anni, anche con l'obiettivo di predisporre procedure di informazione, formazione ed intervento di coloro che sono coinvolti nella gestione di sistemi di accumulo elettrochimici di nuova generazione. Tale attività dovrà essere estesa alle tecnologie ad alta temperatura a base sodio.

1 Introduzione

Il litio è presente, come specie chimica, in due fondamentali tecnologie di accumulo elettrochimico: quelle a base di litio metallico e quelle a base di litio ione.

In entrambi i sistemi la semi-coppia redox è la stessa ($\text{Li}^+ + 1e^- = \text{Li}^0$), ma, mentre nella tecnologia a Litio metallico, la presenza di Litio metallico è rilevabile e definita dalla composizione chimica della cella stessa, per quanto riguarda la presenza di Litio metallico è sovente esclusa, in quanto prevale, in massa, lo ione litio che va ad intercalarsi, con concentrazioni variabili a seconda dello stato di carica, tra i piani della struttura cristallina del materiale attivo catodico e tra i piani del materiale anodico, tipicamente carbonio grafítico.

Da un punto di vista della sicurezza e della protezione da incendio ed esplosione, occorre tenere presente che questi sistemi sono caratterizzati, appunto, da una elevata densità di energia accoppiata alla presenza di sostanze organiche infiammabili, ovvero di un elettrolita costituito da composti organici ossigenati e da composti contenenti fluoruri. Nei sistemi precedenti era presente un elettrolita acquoso, tutto questo ha creato un numero abbastanza grande di cambiamenti che riguardano la progettazione, lo stoccaggio e la manipolazione delle batterie che contengono celle litio ione.

Molti incidenti che hanno coinvolto la produzione di fiamme o di esplosioni e hanno coinvolto telefoni cellulari o computer portatili, sono state sono avvenuti. Come anche numerosi incidenti che hanno coinvolto pacchi batterie in veicoli o siti produttivi.

Condizioni di abuso meccanico possono comportare lo sviluppo di vapori di infiammabili dell'elettrolita che possono penetrare negli spazi circostanti una cella, creando possibili rischi di esplosione. Condizioni di abuso termico o elettrico possono dare luogo a diverse reazioni di decomposizione, fino ad innescare la decomposizione auto catalitica di tutti i componenti della cella con sviluppo di gas infiammabili all'esterno: si tratta del cosiddetto "runaway della cella", che consiste nella decomposizione delle sostanze in essa presenti con formazione di sostanze a basso peso molecolare e formazione ed elevata quantità di calore.

L'aumento di scala delle dimensioni dei sistemi di accumulo può comportare diversi meccanismi di guasto, rispetto alle dimensioni di una sola cella. Per questo motivo per valutare i rischi di batterie, pacchi batteria, sistemi di accumulo, pallet di celle stoccate, ecc., non è possibile effettuare un mero "scale up" delle informazioni di pericolo di una singola cella, ma è necessario effettuare prove sperimentali.

Le finalità di questo lavoro sono quelle di descrivere le attività di preparazione della suddetta attività sperimentale, da effettuare in campo aperto, sotto la diretta responsabilità della squadra di intervento antincendio del Servizio SPI del CR Casaccia, superando le criticità dovute ad un argomento per lo più sconosciuto che è quello della pericolosità delle tecnologie litio-ione e la loro suscettibilità al rischio incendio e il loro comportamento al fuoco e gettando le basi per sviluppare conoscenza specifica ed effettuare la scelta dei sistemi di estinzione.

L'attività di questo primo anno è stata caratterizzata dalla progettazione dell'impianto per prove di incendio ed esplosione di celle e batterie Litio-ione, prevedendone la loro documentazione filmata e l'analisi termografica, dalla realizzazione materiale del cuore di un piccolo impianto di prova, dall'acquisizione delle attrezzature di monitoraggio e dalla scelta ed acquisizione dei DPI di III categoria per l'equipaggiamento del personale che effettuerà tali prove. È stata individuata, all'interno del campo prove antincendio, l'area adatta alla specifica sperimentazione e ne è stato progettato il necessario adeguamento che si è in attesa di effettuare.

2 Tecnologie Litio-ione: sulla scelta del sistema di estinzione

2.1 Stato dell'arte e inquadramento del problema

Per i sistemi di accumulo realizzati con celle Litio-ione, ad oggi non esiste un *corpus* normativo che disciplini tutti gli aspetti di protezione dai rischi di incendio ed esplosione e risolva il problema dell'intervento in caso di emergenza. Due sono i principali scenari da prendere in considerazione: l'incendio generato dalla cella/batteria di per sé in condizioni di normale funzionamento o in condizioni di abuso (termico, meccanico, elettrico); la partecipazione al fuoco (fuoco esterno che investe la batteria).

Senza dubbio, conoscere le modalità di prevenzione e protezione dal rischio incendio adottate negli impianti di produzione, sarebbe la base di partenza, ma queste informazioni non sono rese note anche per questioni di segretezza brevettuale. Spesso le celle o le batterie sono accompagnate da una Scheda di Sicurezza (MSDS: *Material Safety Data Sheet*), non ancora resa obbligatoria per legge: i dati delle schede da noi esaminate sono spesso incoerenti o non adatti a risolvere casi pratici. Come, ad esempio, la progettazione dei locali batteria.

La conoscenza della chimica e della fisica dei sistemi, la identificazione delle sostanze infiammabili presenti in cella o che possono formarsi in condizioni di abuso, la loro quantificazione, lo stato di carica, consentono di quantificare l'energia che, potenzialmente, può svilupparsi in un incendio ovvero in una reazione esotermica di combustione. Queste informazioni, associate agli utilizzi specifici, consentono di ipotizzare "scenari incidentali" e, quindi, di valutare il rischio di incendio ed esplosione, e adottare le opportune misure di prevenzione e protezione, ovvero la realizzazione di un sistema di estinzione [1] del fuoco e della sensoristica necessaria per rientrare nel **tempo di intervento** del sistema di estinzione.

Esistono alcune Raccomandazioni dell'FAA per l'intervento in caso di incendio di batterie secondarie Litio ione utilizzate nei PC portatili, che prevedono sia l'impiego di acqua che quello di Halon1211 + acqua, normalmente presenti a bordo di un aereo di linea. Fermo restando che test condotti nel 2010 mostrano che l'HALON 1211 è efficace nei confronti delle Litio Ferro Fosfato, ma non lo è nel caso delle Litio-Cobalto. A livello navale, esiste l'indicazione per l'uso di acqua o di AFFF, cioè di schiuma acqua/tensioattivi fluoro sintetici. E' stato sperimentato anche l'impiego di Halon 1301, bandito come tutti gli Halon dal Protocollo di Montreal ma in deroga per quanto riguarda taluni usi specifici.

Studi recenti [2, 3, 4] mettono in evidenza che la gestione del rischio d'incendio manca di informazioni appropriate sia per quanto riguarda lo stoccaggio di grandi quantità di batterie/celle Litio ione che degli impianti di raccolta e trattamento delle batterie utilizzate o giunte a fine vita. La questione si estende naturalmente agli impianti di accumulo stazionario realizzati con questa tecnologia per i quali ancora non sono disponibili, a livello internazionale, indicazioni chiare sulle modalità di prevenzione del rischio incendio.

Gli studi sulla stabilità termica delle celle Litio ione, riguardano generalmente la caratterizzazione delle reazioni chimiche che possono innescare reazioni fuggitive indesiderate (*thermal runaway reactions*). Scarsi sono, invece, gli studi effettuati sulle proprietà combustibili delle varie tipologie di elettrolita [5] e dei gas emessi durante l'operatività (*vented gases*) o sul pericolo di incendio associato ai prodotti delle reazioni fuggitive.

La maggior parte di questi lavori sono stati effettuati dai ricercatori dei laboratori: SANDIA, FAA, CAA (*Civil Aviation Authority of the United Kingdom*), Naval Research Laboratory dalla società EXponent.

In particolare:

- SANDIA ha effettuato studi di base sull'infiammabilità dei gas sviluppati in condizione di normale funzionamento (*vented gas*) (*spark ignition tests* – test di accensione a scintilla) e ne ha caratterizzato la composizione chimica;

- FAA, CAA, il Naval Research Laboratory [6] e Exponent [7] hanno effettuato studi per valutare il potenziale rischio di incendio associato al trasporto e allo stoccaggio di batterie Litio ione e studi sull'efficacia di vari agenti estinguenti.

Si tratta di studi condotti su scala di laboratorio, ovvero su celle singole o relativamente basse quantità di celle (generalmente meno di 100), o su piccoli pacchi batterie come quelli utilizzati nei PC portatili.

Solo di recente si iniziano ad affrontare studi sulla configurazione e sui criteri di progettazione di sistemi estinguenti a *sprinkler* (con acqua o altri agenti) per le *commodities* Litio ione, aumentando così la scala di sperimentazione [8, 2].

Ma è ancora scarsa la quantità di pubblicazioni scientifiche che riguardano il comportamento al fuoco di batterie e sistemi di accumulo di dimensioni consistenti.

I motivi della scarsità dei dati, almeno negli Stati Uniti, sono, a parere di Exponent [4], i seguenti:

- ✓ le tecnologie Litio-ione sono in rapida evoluzione e molto diverse tra loro;
- ✓ negli USA la produzione di celle e batterie è piuttosto bassa, con conseguente limitazione dell'interesse alle prove;
- ✓ si dispone di pochi dati relativamente agli incidenti occorsi a celle e sistemi di accumulo Litio-ione: gli incidenti ci sono, ma difficilmente i dati vengono pubblicati;
- ✓ numerosi fattori diminuiscono il rischio incendio, come, ad esempio:
 - presenza di piccoli sistemi di accumulo: negli USA entrano celle e batterie di piccole dimensioni, prevalentemente utilizzate in apparecchiature elettroniche
 - generalmente sono imballate, da sole o insieme ai dispositivi elettronici che le contengono (il contributo al fuoco dell'imballo o del dispositivo, come abbiamo visto, è pari al 90% dell'energia totale disponibile)
 - il trasporto avviene secondo norme internazionali e, negli USA, celle e batterie vengono movimentate con un basso livello di carica

Poiché celle e batterie, negli USA, avviene prevalentemente per via aerea, i vari enti di ricerca o laboratori di consulenti hanno effettuato studi sperimentali di spengimento degli incendi, facendo riferimento agli agenti estinguenti presenti a bordo macchina, ovvero: Halon e ad acqua.

Raccomandazioni più recenti [9] sulla scelta degli agenti estinguenti, mettono a confronto l'intervento d'emergenza incendio, su batterie primarie al Litio e batterie secondarie al Litio-ione (Figura 1).

Tabella 1. Raccomandazione per la scelta degli agenti estinguenti (Fonte: [9])

	Primary Lithium	Lithium -ion
Fires involving batteries only	Lith-X Class D. No water	ABC dry chemical extinguisher or water
Fires involving batteries and other materials	ABC dry chemical extinguisher or water	ABC dry chemical extinguisher or water, according to combustible materials involved

Il comportamento al riscaldamento fino all'incendio, di sistemi di accumulo Litio-ione di grande dimensione (batterie da 50 Ah Li(NixCoyMnz)O2/Li4Ti5O12), è stato studiato [10] in diversi stadi di carica (0%, 50% e 100% SOC), trattando i dati con il SW MatLab ed ipotizzando un algoritmo che descrive il comportamento della fiamma durante l'incendio.

Altre informazioni degne di nota, sono le seguenti. Nel 2013 l'NFPA aveva messo in catalogo un corso online (EVT001) sulla sicurezza dei veicoli elettrici, indirizzato alle squadre d'emergenza antincendio americane: "Electric Vehicle Safety for Emergency Responders Online Course". Questo corso ora non c'è più e sembra essere stato sostituito da una formazione di più ampio respiro sull'intervento d'emergenza su

veicoli realizzati con combustibili alternativi: <http://catalog.nfpa.org/Alternative-Fuel-Vehicles-Training-Program-for-Emergency-Responders-Online-Training-P15552.aspx> .

E' del gennaio 2012 una guida del Dipartimento dei Trasporti degli USA [11]. A livello europeo citiamo le raccomandazioni¹ del dicembre 2012 relative al progetto europeo SMARTBATT:

*The objective of SmartBatt is to develop and proof an **innovative, multifunctional, light and safe concept of an energy storage system** which is integrated in the pure electric car's structure. The main challenges of this **smart integration** are the combination of lightweight design with a high safety level against all kinds of hazards, the optimization of functions and the intelligent design of interfaces to various on-board systems.*

i cui *partner* sono: AIT Austrian Institute of Technology GmbH, Axion Technologies Ltd, Fraunhofer IFAM, Fraunhofer LBF, Impact Design, Ricardo UK Ltd, SP Technical Research Institute of Sweden, Vehicle Safety Institute, Volkswagen Aktiengesellschaft.

Per concludere questa presentazione iniziale, si propongono alcuni filmati disponibili in rete che mostrano gli esiti di alcuni esperimenti che, anche se talvolta non sono stati effettuati con il dovuto metodo scientifico, possono suggerire gli scenari in cui ci si può trovare (Tabella 2 e Tabella 3).

Tabella 2. Possibili soluzioni per estinzione d'incendio di batterie

ESTINZIONE INCENDIO BATTERIE
http://www.youtube.com/watch?v=IsDrEwCGtro : Lithium Metal Experiment FAIL!!!
https://www.youtube.com/watch?v=pGaoyrNHqXg&list=PL5DA26EFE28EACB51&index=15 : Pile e batterie, precauzioni per l'uso
http://www.youtube.com/watch?v=SketcfJ2e64 : TUM CREATE Battery Lab Opening: Battery Abuse Demo
http://www.youtube.com/watch?v=SMY2_qNO2Y0 : Lithium Ion Battery Explosion due to overcharging
http://www.youtube.com/watch?v=gcd34tt8YPU : Tests on lithium battery fire
http://www.youtube.com/watch?v=naCb20Zuueo : Extract Lithium From a AA Battery
http://www.youtube.com/watch?v=kgNFpae1CR4 : Laptop turned on in fire, Lithium Ion flare ups
http://www.youtube.com/watch?v=dfQwYKgmfk4 : Explosions and fire at battery recycling plant in Trail, BC - TMTV News
http://www.youtube.com/watch?v=wv3op1I8b88
http://www.youtube.com/watch?v=HJrNCjVS0gk

Tabella 3. Dentro una batteria al litio

DENTRO UNA BATTERIA LITIO-IONE
http://www.youtube.com/watch?v=5MTUX7yVe0o : Inside a Lithium-ion battery
http://www.youtube.com/watch?v=2PjyJhe7Q1g : Lithium-ion batteries: How do they work?
http://www.youtube.com/watch?v=Lt6oKRQgoSc : LITHIUM BATTERIES HOW THEY MAKE THEM
http://video.mit.edu/watch/how-lithium-ion-batteries-are-made-59/ : How Lithium-Ion Batteries Are Made MIT Video
http://electronics.howstuffworks.com/everyday-tech/lithium-ion-battery1.htm : HowStuffWorks "How Lithium-ion Batteries Work"

¹ <http://smartbatt.eu/files/Recommendations%20for%20Rescue%20Teams.pdf>

2.2 Scelta dell'agente estinguente e del sistema di estinzione

Dagli studi esaminati, appare che gli incendi che possono riguardare celle Litio-ione sono, inizialmente, il risultato della combustione dei solventi organici che costituiscono l'elettrolita, ovvero di una fiamma idrocarburo/aria.

Nello scenario di partecipazione al fuoco, gli effetti dell'attacco della fiamma sono i seguenti:

- a) innesco ed incendio del materiale di contenimento (imballo + dispositivo): se la batteria non si surriscalda, ovvero se l'incendio viene estinto per tempo, difficilmente va in *runaway* (mancato surriscaldamento) o partecipa al fuoco (bassa concentrazione dell'ossigeno, comburente)
- b) se l'incendio non viene estinto in tempo, si corre il rischio di surriscaldamento della batteria, condizione questa in grado di iniziare il *runaway* della batteria
- c) se l'estinzione è scarsamente tempestiva ed avviene per solo soffocamento delle fiamme, ugualmente si corre il rischio di surriscaldamento e, quindi, di *runaway*

Esistono molti agenti estinguenti efficaci, ma occorre tenere presente che la natura elettrica delle batterie e specialmente le alte tensioni (V) associate alle batterie di grandi dimensioni o ai sistemi di accumulo, agenti estinguenti con elevata conducibilità elettrica possono non essere indicati.

Inoltre occorre tenere presente il potenziale re-innesco dell'incendio dovuto a reazioni di *runaway* che potrebbero partire dopo l'estinzione primaria a causa del surriscaldamento della cella: pertanto l'estinguente ottimale dovrebbe sospendere il potenziale di innesco delle superfici bollenti e d evitare l'afflusso di nuovo materiale infiammabili verso di esse.

Gli agenti estinguenti che si sono mostrati efficaci in test condotti su piccola scala o in scala di laboratorio, includono:

- **Gas inerti/soppressori di fiamma** : i dati sperimentali indicano che il soffocamento è efficiente nel sopprimere la fiamma, ma non raffredda le celle per prevenire la propagazione del *runaway* termico;
- **Anidride carbonica**: Exponent utilizza normalmente estintori a CO₂ per la soppressione di fiamme delle celle durante le sue prove sperimentali; non raffredda la cella e quindi non può inibire la propagazione del *runaway* termico;
- **Acqua**: numerosi fonti , hanno descritto l'efficacia di questo estinguente sia come agente di soffocamento delle fiamme che come agente di raffreddamento;
- **Halon**: utilizzato in varie condizioni sperimentali , anche perché legato alla autorizzazione in deroga del loro uso nel trasporto aereo Raccomandato da FAA.

In sintesi, in Tabella 4 e in Tabella 5 si confrontano i risultati degli studi esaminati.

Tabella 4. Riepilogo degli studi consultati

Quando	Chi	ESTIGUENTE	Procedure ed effetti	Note
2009	Navy Sea Systems command [9]	ACQUA (H ₂ O)	narrow angle	sperimentazione limitata
		AFFF (Schiuma acqua/fluoro sintetici)	narrow angle . Raffreddamento, soppressione di FIREBALLS, riduzione probabilità di <i>runaway</i>	
-	FAA	ACQUA (H ₂ O)		<p>Normalmente presenti a bordo aereo come estintori portatili.</p> <p><i>As a first choice, the FAA recommends the use of water to suppress fires involving notebook computers, because water will both extinguish flames and suppress thermal propagation. As a second choice, the FAA recommends using Halon 1211 to knock down flames, followed by deluge from available water sources (such as bottles of drinking water). Halon 1211 alone will not prevent re-ignitions of cells due to propagation of cell thermal runaway reactions.</i></p>
		Halon 1211 (Bromocloro difluoro metano: BrClF ₂ C)		
2010	FAA	HALON 1211	OK estinzione fuoco su entrambe; OK ferro fosfato: no reinnesco, No vent; Celle polimeriche Co: non capace a sopprimere il re-innesco.	Prove effettuate su celle Litio Ferro Fosfato e celle Litio Cobalto polimeriche in bustina
2004	Exponent	HALON 1301 (Bromotrifluorometano, BrF ₃ C)	Molto efficace: la T e il flusso di calore nella cella di prova rimangono bassi nel corso del test e ciò dimostra l'efficacia nella soppressione dell'incendio. "Thermal of individual cells and cell venting continued to occur after Halon 1301 was applied. Examination of all cells from Exponent's Halon 1301 tests showed that they had vented. However, with Halon 1301 present, this process did not result in flaming combustion."	<p><i>Halon 1301 (bromotrifluorometano) is a methane derivative. The bromine atom confers strong fire suppressant properties, while the fluorine atoms confer stability to the molecule and reduce its toxicity. Bromine atoms interfere with the free radical and chain branching reactions that are important in combustion.</i></p> <p><i>FAA style testing in suppressing lithium-ion cell and battery pack fires: sulle 18650 scariche e su batterie di pc portatili.</i></p>
2006	FAA	HALON 1301	Comportamento simile a quello osservato nell'esperimento precedente.	Prove effettuate su Celle 18650 cariche al 50% del SOC

Tabella 5. Effetti di diversi tipi di agenti estinguenti

Tipologia estingente	Data	Chi	Effetti	Note
ACQUA	RACCOMANDAZIONI FAA (aviazione civile)	FAA	<i>As a first choice, the FAA recommends the use of water to suppress fires involving notebook computers, because water will both extinguish flames and suppress thermal runaway propagation.</i>	Normalmente presente a bordo aereo come estintori portatili
HALON 1211: BRCLF2C		FAA	<i>As a second choice, the FAA recommends using Halon 1211 to knock down flames, followed by deluge from available water sources (such as bottles of drinking water). Halon 1211 alone will not prevent re-ignitions of cells due to propagation of cell thermal runaway reactions.</i>	Normalmente presente a bordo aereo come estintori portatili
ACQUA	2009	Navy Sea Systems command [9]		Narrow angle
AFFF: SCHIUMA ACQUA/FLUOROSINTETICI:	2009	Navy Sea Systems command [9]	Raffreddamento, soppressione di fireballs, riduzione probabilità di runaway	Narrow angle .
HALON 1211	2010	FAA	Litio Ferro Fosfato e Litio Cobalto polimeriche in bustina : OK estinzione fuoco su entrambe; OK ferro fosfato: no reinnesco, No vent; Celle polimeriche Co: non capace a sopprimere il re-innesco.	
HALON 1301	2006	FAA	Comportamento simile a quello osservato nell'esperimento precedente.	Celle 18650 cariche al 50% del SOC
HALON 1301: BRF3C	2004	Exponent	FAA style testing in Suppressing lithium-ion cell and battery pack fires: sulle 18650 scariche e su batterie di pc portatili. Molto efficace: la T e il flusso di calore nella cella di prova rimangono bassi nel corso del test e ciò dimostra l'efficacia nella soppressione dell'incendio.	<i>Halon 1301 (bromotrifluoromethane) is a methane derivative. The bromine atom confers strong fire suppressant properties, while the fluorine atoms confer stability to the molecule and reduce its toxicity. Bromine atoms interfere with the free radical and chain branching reactions that are important in combustion.</i> <i>"Thermal runaway of individual cells and cell venting continued to occur after Halon 1301 was applied. Examination of all cells from Exponent's Halon 1301 tests showed that They had vented. However, with Halon 1301 present, this process did not result in flaming Combustion."</i>

3 Comportamento a fuoco del Litio metallico e del Litio

La combustione del Litio in aria coinvolge le reazioni del metallo sia con ossigeno che con azoto, e queste reazioni sono influenzate dalla presenza di umidità. Il complesso delle reazioni è ben descritto in letteratura [12]: sono state descritti anche gli effetti di diversi sistemi estinguenti esistenti nel 1990.

Il Litio metallico brucia in aria con una fiamma bianca e brillante ed emette prodotti di combustione come ossido di litio, idrossido di litio, carbonato di litio. Il residuo della combustione consiste di ossido di litio, nitruri e idrossidi.

L'esperienza di ENEA-SPI nel settore, riporta che "I fuochi di litio raggiungono temperature molto elevate e possono essere spenti con facilità solo nella loro fase iniziale. L'agente estinguente Lith-X è l'unico raccomandato per queste reazioni. Agisce per soffocamento della fiamma, e poiché il litio sottostante mantiene temperature elevate la reignizione è sempre possibile se lo strato di protezione viene rimosso prima che il litio abbia raggiunto temperatura ambiente. Durante i fuochi di litio vengono prodotti densi fumi biancastri di ossidi caustici e soffocanti: per tale motivo occorre sempre indossare delle maschere con autorespiratore in presenza di fiamme evidenti. In caso di fuochi estesi, l'unica soluzione è attendere che l'incendio si estingua spontaneamente. In un ambiente sigillato l'ossigeno viene presto consumato dalla fiamma, rendendo impossibile la sopravvivenza umana."

Lo ione Litio, invece, produce una fiamma color cremisi dovuta alla eccitazione degli elettroni dell'orbitale 1s che possono andare ad occupare l'orbitale 2s: perdendo energia emettono luce della lunghezza d'onda corrispondente al salto energetico, ovvero il colore cremisi.

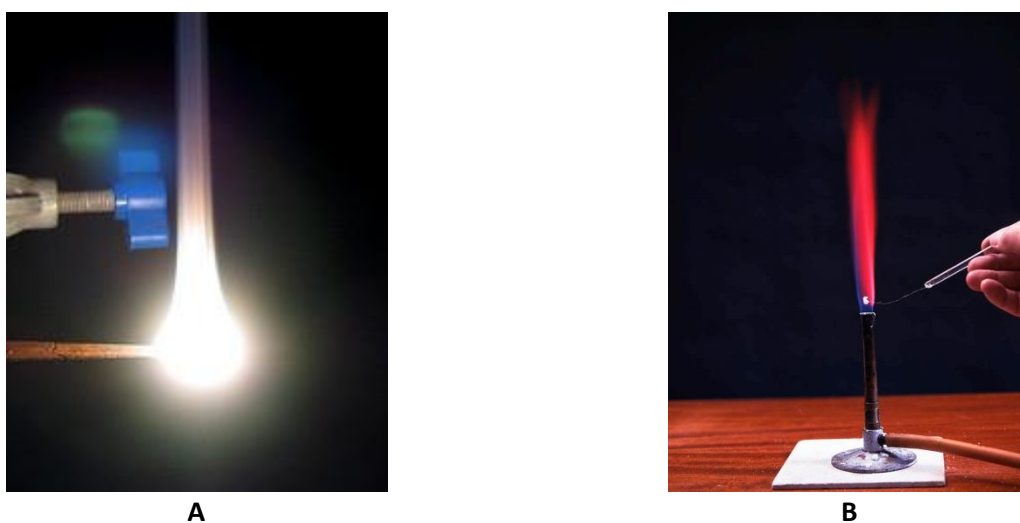


Figura 1. Il colore della fiamma del Litio metallico (A) e del Litio ione (B) (Fonte: <http://musicoftheperiodictable.com/lithium-revisited/>)

4 Progettazione e realizzazione dell'impianto di prova con dotazione strumentale e DPI

La parte sperimentale su campo è stata affidata ad un gruppo di lavoro composto da componenti le Squadre di Primo Intervento operanti nel Centro Casaccia. Gli stessi hanno le conoscenze ed esperienze necessarie ad affrontare tutte le varie tipologie di incidente che possono svilupparsi all'interno del Centro. Pur mancando dell'esperienza specifica sullo sviluppo di fuochi da litio, la loro professionalità permetterà loro di affrontare questa nuova esperienza.

E' stata effettuata la progettazione della stazione di prova ed, in parte, ne è stata effettuata la realizzazione. Vista la natura della sperimentazione e non avendo nessun tipo di esperienza specifica su questo tipo di

incendi, tutte le attrezzature previste avranno bisogno di un primo periodo di prova per verificare sul campo l'effettivo funzionamento e il corretto posizionamento.

Sono state acquisite le microcamere, una termocamera e l'attrezzatura necessaria per la gestione dei dati sperimentali. È stato effettuato il completo equipaggiamento del personale e completata la dotazione di agenti estinguenti "ad hoc".

E' in corso di espletamento la fase di individuazione dell'area di prova, la sua configurazione e delimitazione.

4.1 Stazione di Prova

All'interno del Centro Casaccia, è operativa un'area di esercitazione per lo spegnimento di incendi sviluppati da idrocarburi su vasche, da autovetture, da quadri elettrici, ecc.

Per effettuare le prove per la valutazione e l'analisi di incendi e/o esplosioni di celle litio-ione è stato pensato di dedicare una zona di questa area e realizzare le infrastrutture necessarie.

Tali infrastrutture consistono principalmente in tre macro componenti:

- attrezzatura di contenimento e sviluppo incendio;
- attrezzatura di spegnimento incendio
- attrezzatura di monitoraggio e registrazione evento.

La costruzione di tali attrezzature ci permetterà di fare le prove in un'area riservata, utilizzabile anche in futuro, ottemperando a tutti i canoni di sicurezza sia per gli operatori, sia per le infrastrutture limitrofe.

Per la progettazione esecutiva di dette attrezzature abbiamo tenuto presente, sia la fattibilità tecnico economica con le apparecchiature disponibili sul mercato, sia le variabili tecniche da valutare nel corso delle prove, proprio per la natura sperimentale delle stesse, non da ultimo la parte economica che deve rimanere nei limiti prefissati in fase di preparazione del Progetto.

4.2 Attrezzatura di contenimento e sviluppo incendio

È stato sviluppato un tavolo alto 75 cm, dove è posta una vasca metallica di contenimento dotata di fori di drenaggio, delle dimensioni di 90 x 100 cm (Figure 2 e 3). Sulla stessa è stato posizionato un piccolo circuito tubolare a forma di scorpione (Scorpion) che sarà usato per innescare l'incendio tramite flussaggio di gas Propano.

Lo Scorpion è stato costruito con tubi, zincati utilizzando la tecnologia idrica, sia per una maggiore economicità, sia soprattutto per una più semplice e rapida modifica delle geometrie e dei componenti, dovuti alle probabili diverse grandezze delle "batterie" e/o alla verifica sul campo di reazioni diverse a quelle ipotizzate. Da ultimo l'intercambiabilità degli ugelli di fuoriuscita del gas utilizzato per alimentare il fuoco di inizio incendio, confermano la grande versatilità di tutta l'attrezzatura. Lo Scorpion sarà collegato alla bombola di gas posizionata a distanza di sicurezza tramite un tubo metallico munito di una valvola di intercettazione.

4.3 Attrezzature di spegnimento incendio

Detta attrezzatura è costituita da ugelli/diffusori dei vari materiali estinguenti che verranno testati nel corso delle varie fasi sperimentali. Detti diffusori verranno posizionati presumibilmente sopra e/o lateralmente alla "batteria" incendiata. Sarà l'esperienza nel corso delle prove ad indicarci sia le posizioni, sia la sostanza più efficiente per un più rapido spegnimento dell'incendio.

Gli ugelli saranno fermati su dei tralicci metallici solidali al tavolo di base, saranno collegati sia alle bombole di estinguente, sia all'acqua di spegnimento sempre tramite tubi metallici, sufficientemente lunghi da permettere di operare sulle valvole di intercettazione in completa sicurezza dell'operatore preposto.

4.4 Attrezzature di monitoraggio e registrazione evento

Per poter monitorare l'andamento del fuoco e il successivo spegnimento abbiamo posizionato una struttura chiusa frontalmente da vetro e rinforzata da un pannello di plexglass. In modo da permette di

vedere direttamente l'evento in tutta sicurezza. In aggiunta alla visione diretta ci saranno una serie di videocamere e termocamere che permetteranno di registrare digitalmente il corso dell'evento da varie angolazioni. Le immagini saranno coadiuvate anche dal monitoraggio termico fornito da una serie di termocoppie posizionate nei vari punti delle celle testate.

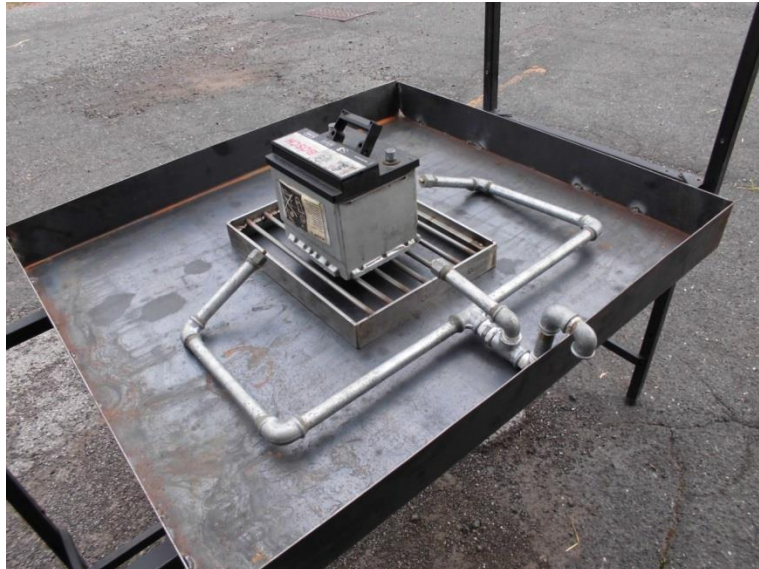


Figura 2. Vista laterale del banco prova incendio

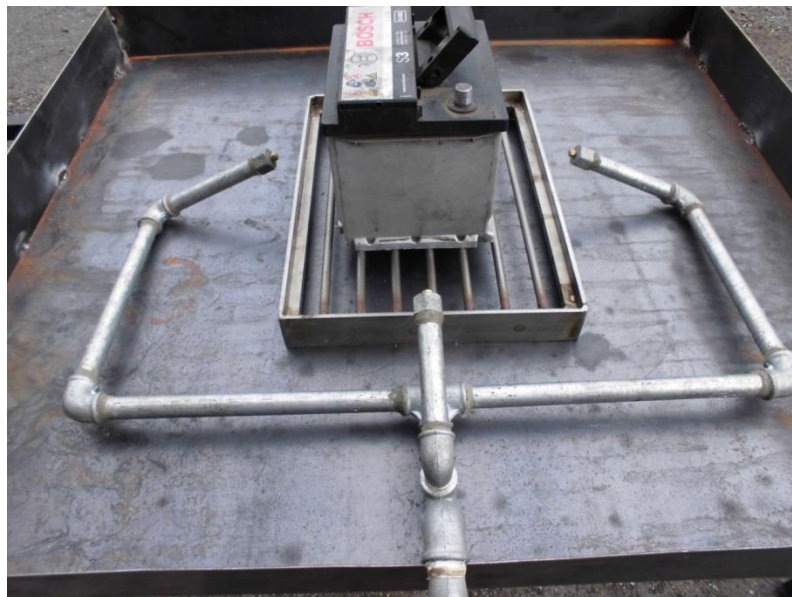


Figura 3. Vista del banco prova incendio

4.5 Equipaggiamento del personale

L'equipaggiamento del personale ENEA è quello previsto per le squadre d'emergenza antincendio secondo le norme tecniche e giuridiche specifiche, ed include l'uso di autorespiratori. Verranno sperimentate, se del caso, anche tute a contenimento completo, necessarie in presenza di fumi tossici o irritanti. Il personale utilizzatore deve essere adeguatamente addestrato e deve essere idoneo all'utilizzo di tali sistemi.



Figura 4. Equipaggiamento convenzionale con autorespiratore

5 Conclusioni

Benché esistano numerosi studi sulla stabilità termica delle celle Litio ione, questi riguardano generalmente la caratterizzazione delle reazioni chimiche che possono innescare reazioni fuggitive indesiderate (*thermal runaway reactions*). Scarsi sono, invece, gli studi effettuati sulle proprietà combustibili delle varie tipologie di elettrolita e dei gas emessi durante l'operatività (*vented gases*) o sul pericolo di incendio associato ai prodotti delle reazioni fuggitive.

I limiti della sperimentazione condotta su scala di laboratorio su una chimica e una configurazione di cella specifici ed è stata messa in evidenza la necessità di effettuare uno "scale up" delle conclusioni sperimentali, di ulteriori prove, di disporre di un *benchmark* con cui confrontare i risultati, di effettuare prove su celle con chimiche e configurazioni strutturali diverse.

I dati pubblicati riguardano ambiti molto specifici di utilizzo di queste tecnologie, come l'estinzione di incendi nel trasporto aereo in cabina passeggeri, dove possono accadere alle celle (in numero limitato: bassa quantità di materia ed energia) utilizzate in apparati elettronici e generalmente disponibili estintori ad Halon e ad Acqua; oppure, nel caso di aerei cargo che trasportano celle a Litio-ione e dispongono di estintori ad Halon. Solo di recente si iniziano ad affrontare studi sulla configurazione e sui criteri di

progettazione di sistemi estinguenti a *sprinkler* (con acqua o altri agenti) per le *commodities* Litio ione, aumentando così la scala di sperimentazione .

Questi dati sono stati indispensabili per la progettazione e realizzazione di un impianto di prova in campo aperto dove potranno essere sperimentati agenti estinguenti per le classi di fuoco A, B e C e l'acqua, normalmente presente nei magazzini di stoccaggio.

Le condizioni di prova dovranno includere i seguenti scenari: partecipazione al fuoco; abuso termico; cortocircuito. E dovranno essere effettuate in diversi stati di carica (SOC) dei sistemi di accumulo.

La sperimentazione verrà effettuata nei prossimi anni, anche con l'obiettivo di predisporre procedure di informazione, formazione ed intervento di coloro che sono coinvolti nella gestione di sistemi di accumulo elettrochimici di nuova generazione. Tale attività dovrà essere estesa alle tecnologie ad alta temperatura a base sodio.

6 Riferimenti bibliografici

1. B. Ditch & C. Wiecek (FM Global) "Flammability characterization of Li-ion Batteries in Bulk Storage", SUPDET 2013, February 26-March 1, Orlando (FL).
2. S. Grugeon (INERIS), "New techniques for safety investigation: towards an understanding of degradation processes". 5th International Congress on automotive Li ion batteries 2010. Darmstad, Germany, Aprile 2012.
3. 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 maggio 2012.
4. C. Mikolajczak e altri, "Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment", Fire Protection Research Foundation, Luglio 2011.
5. S. J. Harris, A. Timmons, W. J.Pitz, "A Combustion Chemistry Analysis of Carbonate Solvents Used in Li-ion Batteries," Journal of Power Sources, 193 (2009), pp. 855-858.
6. F. Williams, C. Winchester, "Lithium Battery Shipboard Safety," April 24, 2010.
7. C. J. Mikolajczak, D. Moore, "A study of passenger aircraft cargo hold environments," Exponent Failure Analysis Associates, Inc., May 2001.
<http://www3.nts.gov/events/2006/PhiladelphiaPA/Exhibits/350563.pdf>.
8. <http://www.youtube.com/playlist?list=PLIEPQwbNZGefa2b31kmsdBWwwwlXXi6RA>: 3 video di FM su estinzione incendio batterie.
9. D. Lisbona, T. Snee, "A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries", Process Safety and Environmental Protection, 89 (2011), pp.434-442.
10. Peifeng Huang, Qingsong Wang, Ke Li, Ping Ping & Jinhua Sun, "The combustion behavior of large scale lithium titanate battery", SCIENTIFIC REPORTS | 5 : 7788 | DOI: 10.1038/srep07788, 2015.
11. "Interim Guidance for Electric and Hybrid-Electric Vehicles Equipped With High Voltage Batteries", DOT HS 811 574, NHTSA of US Department of Transportation, January 2012.
12. R. A. Rhein, "Lithium Combustion: a Review", Naval Weapons Center China Lake, CA 93555-6001, Dicembre 1990.

ALLEGATO. ESPLOSIONE ED INCENDIO: CLASSI DI FUOCO

A cura di Cinzia Di Bari

7 Esplosione²

Il comportamento esplosivo di un materiale (1, se è esplodibile; 2, le condizioni in cui esplose) dipende da molte variabili, incluse: il suo stato fisico (solido, liquido o gas; polvere o nebbia), le sue proprietà fisiche (capacità termica, tensione di vapore, calore di combustione, ecc.), la sua reattività (chimica). Il tipo di incendio o di esplosione cui può dar luogo tale materiale dipende da numerosi fattori, tra cui:

- il modo in cui il materiale viene rilasciato
- il modo in cui il materiale è disperso e mescolato con l'aria
- quando e come il materiale viene innescato

I danni provocati da un incendio o da una esplosione sono la conseguenza dei meccanismi che li hanno provocati:

- onda di pressione, con esposizione al fronte dell'onda
- onda di calore con esposizione al calore
- fiamme, con esposizione al fuoco
- proiezione di materiali strutturali
- rilascio di sostanze nell'ambiente

L'onda di pressione (onda d'urto) è l'effetto principale di una esplosione.

Le esplosioni possono essere classificate in due gruppi (Figura 5): esplosioni fisiche e esplosioni chimiche. In Tabella 6 sono indicati alcuni esempi di esplosioni.

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. A questo primo gruppo appartengono:

- *vessel ruptures*
 - 📖 rottura improvvisa di un recipiente che contiene un materiale in pressione. La rottura può avere diverse cause, tra cui: corrosione, danno meccanico, esposizione ad alte temperature (come nel caso di partecipazione ad un incendio), *cyclical failure*;
- *boiling liquid expanding vapor explosion (BLEVE)*
 - 📖 avviene per rottura catastrofica di un recipiente che contiene **gas liquefatto** conservato ad una temperatura superiore alla sua normale temperatura di ebollizione. Alla rottura del recipiente segue il contatto tra il gas e l'ambiente e la conseguente rapida trasformazione di fase da liquido a vapore. La rapida espansione del vapore provoca l'eiezione della fase liquida e del contenuto del recipiente e la proiezione di frammenti del materiale che lo costituisce. Se il vapore è infiammabile, può aver luogo un incendio di tipo FIREBALL (fonte di fiamma sferico).
- *rapid phase transition explosions*
 - 📖 avviene quando un materiale esposto ad una fonte di calore subisce un rapido cambiamento di fase cui consegue un aumento del volume del materiale.

Una **esplosione chimica** è la conseguenza di una reazione chimica. Può trattarsi di

- reazione di combustione
- reazione di decomposizione
- altre reazioni veloci ed esotermiche.

² D.A.Crowl, UNDERSTANDING EXPLOSIONS. CCPS-AIChE, 2003.

Una esplosione chimica può avvenire in fase vapore, oppure in fase condensata (liquida o solida).

La reazione può essere uniforme o propagante.

Nel primo caso coinvolge tutta la massa di reazione, come nel caso di un reattore a miscelazione totale. Un esempio di esplosione provocato da una reazione uniforme è la *runaway reaction* o *thermal runaway* che avviene quando il calore rilasciato dalla reazione è maggiore del calore dissipato o rimosso e questo provoca un aumento incontrollato di T e P che può essere sufficiente a provocare la rottura del recipiente di reazione.

Nel secondo caso la reazione inizia in un punto per poi propagarsi all'intera massa di reazione, come la combustione di un vapore infiammabile all'interno di una condotta, l'esplosione di una nube di vapore, o la decomposizione di un solido instabile. Queste reazioni sono ulteriormente classificate in **detonazioni** e **deflagrazioni** a seconda della velocità assunta dal fronte di reazione all'interno della massa:

- detonazione: il fronte di reazione si muove all'interno della massa dei reagenti ad una velocità uguale o maggiore di quella del suono;
- deflagrazione: la velocità di propagazione del fronte di reazione è inferiore alla velocità del suono.

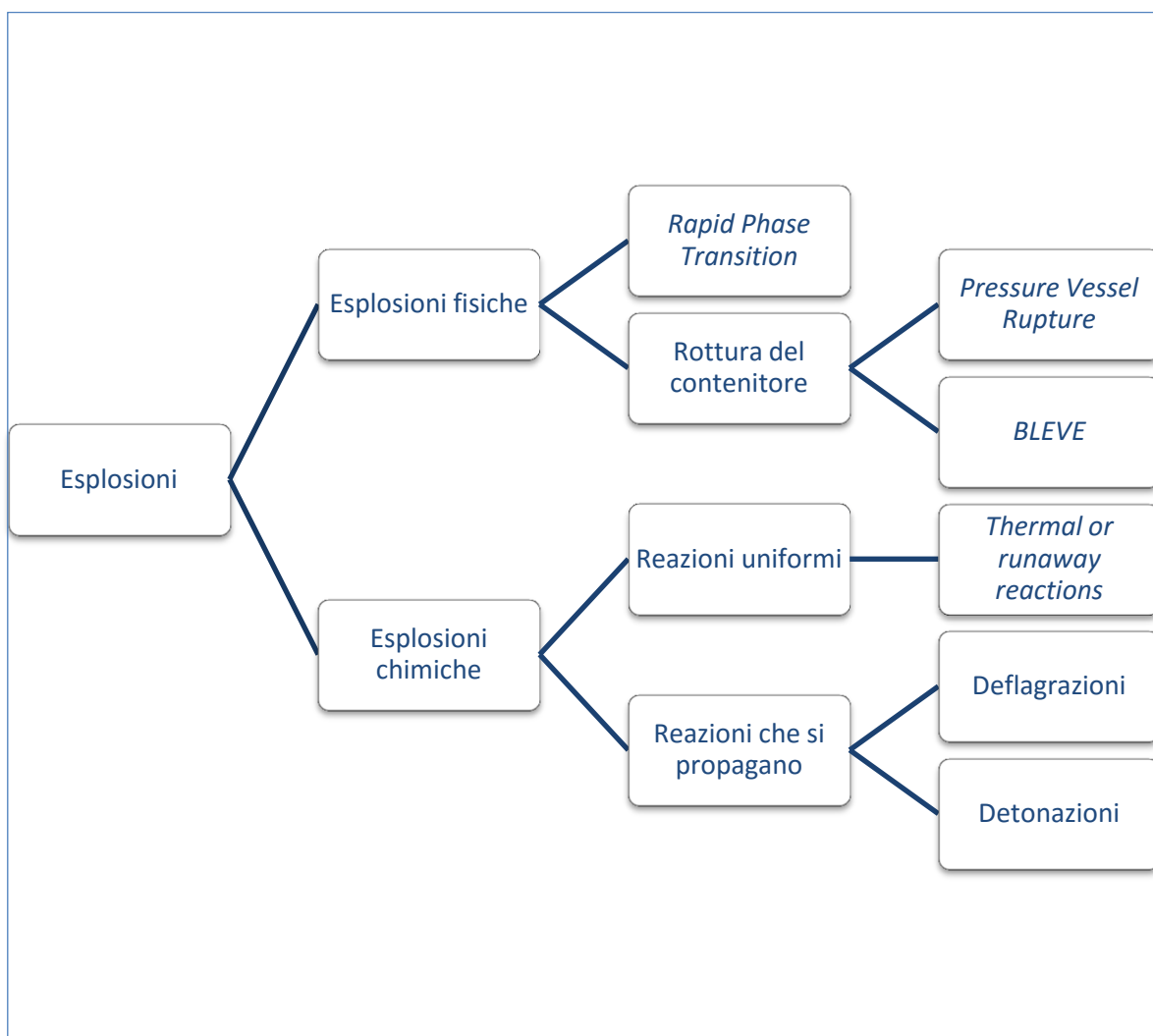


Figura 5. Classificazione delle esplosioni (D.A. Crowl)

Tabella 6. Esempi di vari tipi di esplosione

<i>Rapid Phase Transition</i>	Petrolio bollente pompato in un contenitore contenente acqua
	Apertura di una valvola di un pipeline, e contatto dell'acqua con petrolio bollente
BLEVE	Rottura di una cisterna che contiene propano
	Danno da corrosione di uno scambiatore di calore ad acqua bollente
<i>Pressure Vessel Rupture</i>	Rottura meccanica di un contenitore che contiene gas ad alta pressione
	Sovrapressurizzazione di un serbatoio (bombola, cisterna, ecc) contenente un gas
	Danno di un dispositivo di sfiato durante una sovrappressione
Reazioni uniformi	Runaway termico della massa di reazione all'interno di un reattore ad agitazione continua
Reazioni che si propagano	Combustione di vapori infiammabili in un serbatoio di combustibile liquido (innesco dell'incendio della fase vapore in equilibrio con la fase liquida)
	Combustione di vapori infiammabili in un pipeline (innesco dell'incendio della fase vapore in equilibrio con la fase liquida)

8 Incendio

L'INCENDIO può essere definito come la rapida ossidazione di materia combustibile con notevole sviluppo di fiamma, calore, fumo e gas caldi. Si tratta in pratica di una reazione chimica esoterma (combustione in atmosfera di ossigeno) tra un **combustibile** e un **comburente**, con una energia di attivazione che viene superata con l'**innesco** (Triangolo del fuoco, Figura 6) della miscela stessa, e produzione di sostanze chimiche a basso peso molecolare (**prodotti di combustione**), allo stato di gas o vapore, con una certa velocità di reazione. In particolare, l'innesco consente il raggiungimento, seppur locale, della temperatura di accensione caratteristica della miscela.

La fiamma è la parte visibile di un incendio ed è una miscela reagente di gas e solidi che emettono energia sotto forma di radiazioni visibili, infrarosse e in alcuni casi anche nell'ultravioletto. La struttura dello spettro di emissione di fiamma e l'intensità del fuoco dipendono dalla composizione chimica del materiale incendiato e dagli intermedi di reazione prodotti. Se la fiamma è sufficientemente calda (Temperatura di fiamma) i gas prodotti dalla combustione possono essere ionizzati e produrre un plasma.

Fire in its most common form can result in [conflagration](#), which has the potential to cause physical damage through [burning](#).

Ad esempio, nel caso di incendio di materiali organici come il legno, o nel caso di combustione incompleta di un gas, le particelle solide incandescenti di **particolato carbonioso**³ (in ambito tecnico anche indicato con il termine inglese di *soot*) producono il caratteristico colore rosso arancio della fiamma con uno spettro continuo.

³ **fuliggine** o **nerofumo** (detto anche nero di carbone o *carbon black* secondo la dizione inglese)

Tabella 7. Temperatura della fiamma generata dalla combustione di diverse sostanze chimiche

<ul style="list-style-type: none">• Typical temperatures of fires and flames<ul style="list-style-type: none">• Oxyhydrogen flame: 2000 °C or above (3600 °F)^[7]• Bunsen burner flame: 1,300 to 1,600 °C (2,400 to 2,900 °F)^[8]• Blowtorch flame: 1,300 °C (2,400 °F)^[9]• Candle flame: 1,000 °C (1,800 °F)• Smoldering cigarette:<ul style="list-style-type: none">• Temperature without drawing: side of the lit portion: 400 °C (750 °F); middle of the lit portion: 585 °C (1,100 °F)• Temperature during drawing: middle of the lit portion: 700 °C (1,300 °F)• Always hotter in the middle.• Temperatures of flames by appearance<p>The temperature of flames with carbon particles emitting light can be assessed by their color:^[10]</p><ul style="list-style-type: none">• Red<ul style="list-style-type: none">• Just visible: 525 °C (980 °F)• Dull: 700 °C (1,300 °F)• Cherry, dull: 800 °C (1,500 °F)• Cherry, full: 900 °C (1,700 °F)• Cherry, clear: 1,000 °C (1,800 °F)• Orange<ul style="list-style-type: none">• Deep: 1,100 °C (2,000 °F)• Clear: 1,200 °C (2,200 °F)• White<ul style="list-style-type: none">• Whitish: 1,300 °C (2,400 °F)• Bright: 1,400 °C (2,600 °F)• Dazzling: 1,500 °C (2,700 °F)

Se non sono presenti uno o più dei tre elementi della combustione sopra indicati (Tabella 7), questa non può avvenire e se l'incendio è già in atto si determina l'estinzione della reazione di combustione. Se la velocità della reazione di combustione esoterma, e, quindi la produzione del calore e dei prodotti a basso peso molecolare, supera un certo limite, il fenomeno assume la connotazione di una ESPLOSIONE. Le fonti di **innesco** possono essere: fiamme, scintille (corto circuito, accumuli di cariche elettrostatiche dovute anche a sfregamento tra particelle a bassa granulometria, corpi arroventati).



Figura 6. Triangolo del fuoco

Nell'evoluzione dell'incendio si possono individuare quattro fasi caratteristiche⁴, che si succedono nel tempo:

1. Fase Iniziale
2. Estensione
3. Incendio generalizzato
4. Estinzione

La durata della FASE INIZIALE dipende da diversi fattori che dipendono dalla natura fisico-chimica del combustibile (infiammabilità e velocità di propagazione della fiamma), dalla distribuzione del combustibile nell'ambiente e dalla geometria e volume dell'ambiente (che influenzano la velocità di propagazione della fiamma e del calore).

L'ESTENSIONE è caratterizzata da: ridotta visibilità a causa dei prodotti della combustione; produzione di gas tossici e corrosivi; aumento della velocità di combustione; aumento dell'energia e della temperatura di irraggiamento.

L'INCENDIO GENERALIZZATO - (*flash over*) è caratterizzato principalmente da: brusco aumento della temperatura; aumento della velocità di combustione; aumento dell'emissione di fumi e gas; autoaccensione di tutti i materiali combustibili (a causa del raggiungimento della loro temperatura di auto ignizione).

Raggiunta l'accensione completa dei materiali combustibili presenti nell'incendio, il fenomeno comincia a rallentare e la temperatura comincia a decrescere fino all'ESTINZIONE dell'incendio.

Il fenomeno è rappresentato schematicamente in Figura 7.

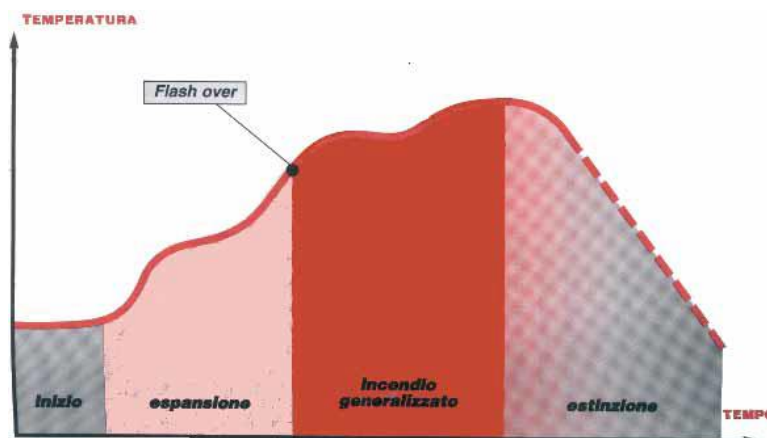


Figura 7. Fasi di un incendio

8.1 Infiammabilità di una sostanza⁵

Una sostanza infiammabile è caratterizzata da molteplici grandezze chimico-fisiche, tra le quali:

1. Temperatura di infiammabilità (o Punto di infiammabilità) [T]
2. Temperatura di autoaccensione [T]
3. Temperatura di ignizione [T]

⁴ G. Bozza (a cura di), PROTEZIONE ATTIVA ALL'INCENDIO, 2° MANUALE PER L'USO DEGLI ESTINTORI. Servizio Documentazione e Relazioni Pubbliche del Dipartimento dei Vigili del Fuoco · Roma. Luglio 2007

⁵ http://www.unipd-org.it/rls/Lineeguida/Esplosione/Esplosioni_Gas_Vapori_Polveri.pdf

4. Limite inferiore di infiammabilità (*Low flammability limit*, LFL) e Limite superiore di infiammabilità (*Upper flammability limit*, UFL), che definiscono il cosiddetto Campo di Infiammabilità⁶ [Concentrazione]
5. Energia minima di innesco

8.1.1 temperatura di infiammabilità

La **temperatura di infiammabilità** o **punto di infiammabilità** o **punto di fiamma** (in inglese *flash point*) di un combustibile è la temperatura più bassa alla quale si formano vapori in quantità tale che in presenza di ossigeno (aria) e di un innesco danno luogo al fenomeno della combustione.

8.1.2 Temperatura di autoaccensione

La **temperatura di autoignizione** (o **di autoaccensione**) (AIT) di un combustibile è la temperatura minima alla quale la sostanza inizia spontaneamente a bruciare in presenza di ossigeno, senza sorgenti esterne di innesco (come fiamme o candele). La stessa temperatura costituisce infatti innesco sufficiente alla combustione.

La AIT viene determinata sperimentalmente e dipende da tanti fattori, inclusi: natura chimica del combustibile, pressione, il volume del contenitore di prova, la presenza di materiali catalitici, le condizioni di flusso. Questo giustifica l'ampia variabilità dei valori pubblicati: se, per una data sostanza, esistono diversi valori in letteratura è indicato scegliere il più basso, in modo da garantire scelte progettuali conservative.

In generale:

- AIT aumenta con
 - o l'aumento della concentrazione del combustibile
- AIT diminuisce con
 - o l'aumento della P
 - o il volume del recipiente di prova
 - o le condizioni di flusso
 - o l'aumento della concentrazione di ossigeno
 - o la presenza di superfici catalitiche
 - o la presenza di sensibilizzanti di combustione (ad esempio, NO_x)

e sono possibili sia un ritardo dell'ignizione che un tempo di induzione, cioè, raggiunta la temperatura di autoaccensione, l'ignizione della miscela combustibile può non essere istantanea.

In Tabella 8 sono riportati i valori della temperatura di autoaccensione di alcuni materiali⁷:

⁶ I limiti inferiori e superiori di infiammabilità sono anche detti limite inferiore e superiore di esplosibilità (LEL e UEL).

⁷ D.A. Crowl

Tabella 8. temperatura di autoaccensione di alcune sostanze chimiche

	T di autoaccensione (°C)
Acetilene	305
n-Butano	408
Etano	472
Etilene	490
Idrogeno	500
Metano	632
Metanolo	574
propano	493
n-pentano	579
2-Pentano	420
Metil-etil-chetone	514

8.1.3 temperatura d'ignizione

La **temperatura d'ignizione** è la temperatura minima alla quale deve essere portata una sostanza combustibile perché si inneschi la sua combustione.

Il valore della temperatura d'ignizione viene usato per definire anche l'infiammabilità di una sostanza, infatti questa è tanto più infiammabile quanto più bassa è la sua temperatura d'ignizione. In Tabella 9, i valori per alcune sostanze.

Tabella 9. Temperatura di ignizione per alcune sostanze rappresentative

	T di ignizione
Carbon coke	500 °C
Oli minerali pesanti	340 °C
Benzina	90 °C
Fosforo giallo	30 °C

8.1.4 Campo di infiammabilità

Con **campo di infiammabilità** si intende l'intervallo di concentrazione percentuale massima e minima (cioè i **limiti di infiammabilità**) di un gas o del vapore di un liquido combustibile miscelato con un comburente (generalmente aria), tra i quali può avvenire la combustione in presenza di un innesco.

Il campo di infiammabilità è definito da un **limite superiore di infiammabilità (L_s)** e da un **limite inferiore di infiammabilità (L_i)**. Al di sotto del limite inferiore il gas non è abbastanza concentrato per infiammarsi, infatti benché un innesco possa produrre una reazione combustibile-comburente, la reazione non si propaga all'interno della miscela. Al di sopra del limite superiore, viceversa, l'atmosfera è ricca del gas ma scarsa di comburente. In realtà, anche al di fuori dei limiti di infiammabilità è possibile avere combustione: ad esempio un barile di benzina nell'aria può generare rapporti di miscela infiammabili, nonostante i limiti di infiammabilità superiore ed inferiore della benzina a pressione ambiente corrispondano a -7 °C e -40 °C, molto al di sotto della temperatura ambiente. Ciò è dovuto ai moti dell'aria, che "mescolano" la miscela aria/benzina, creando dei punti di disomogeneità ("*hot spot*") all'interno del sistema, che fungono da innesco per la reazione di combustione. In Tabella 10 sono presentati alcuni valori di limiti di infiammabilità.

Tabella 10. Limiti di infiammabilità di alcuni gas e vapori (a T e P ambiente; comburente: aria)

	Li, % vol	Ls, % vol		Li, % vol	Ls, % vol
Idrocarburi			Idrocarburi		
Metano	5	15	Etilene	2,7	37
Etano	3	12,4	Propilene	2,4	11
Propano	2,1	9,5	Acetilene	2,5	100
Butano	1,8	8,4	Benzene	1,3	7,9
Pentano	1,4	7,8	Toluene	1,2	7,1
Esano	1,2	7,4	Xilene	1,1	6,4
Eptano	1,0	6,7	Stirene	1,1	6,1
Alcoli			Eteri		
A. metilico	6,7	36	E. metilico	3,4	18
A. etilico	3,3	19	E. etilico	1,9	48
A. propilico	2,2	14	E. vinilico	1,7	27
A. butilico	1,7	12	Ossido etilene	3,0	100
			Ossido propilene	2,8	37
Aldeidi			Chetoni		
Acetaldeide	4,0	60	Acetone	2,6	31
Acroleina	2,8	31	Metiletil chetone	1,9	10
Acidi/Anidridi			Esteri		
A. acetico	5,4		Acetato metile	3,2	16
An. acetica	2,7	10	Acetato etile	2,2	11
An. ftalica	1,2	9,2	Acetato vinile	2,6	13,4
Ammine			Inorganici		
Metilammina	4,2	21	Ammoniaca	15	28
Dimetilammina	2,8	14,4	Idrazina	4,7	100
Trimetilammina	2,0	12	Idrogeno	4,0	75
Etilammina	3,5	14	Ossido di carbonio	12,5	74
Dietilammina	1,6	10	Solfuro di carbonio	4,0	44

Per una data specie chimica, i valori dei limiti di infiammabilità sono influenzati da:

- natura del comburente
- temperatura: aumenta il limite superiore e abbassa il limite inferiore;
- pressione: allarga i limiti rendendo più frequenti gli urti tra le molecole e quindi favorisce la combustione;
- presenza di gas inerti: abbassa il limite superiore;
- presenza di altri gas infiammabili.

8.1.4.1 *Natura del comburente*

Molti combustibili che non sono infiammabili in aria, possono invece accendersi e bruciare in ossigeno (es. alcuni idrocarburi alogenati). Per i gas e vapori il limite inferiore in ossigeno differisce di poco rispetto a quello in aria, mentre il limite superiore è molto più elevato. Con N₂O e con NO come comburenti l'intervallo di infiammabilità è meno esteso che con l'ossigeno. I valori con il cloro sono alquanto discordanti fra loro probabilmente per il fatto che le determinazioni sono estremamente più difficili che con gli altri comburenti (effetto di HCl che si forma e che modifica i limiti). Nella Tabella 11 sono riportati i limiti di infiammabilità di alcuni combustibili in miscela con diversi ossidanti, a 25 °C e pressione atmosferica.

Tabella 11. limiti di infiammabilità di alcuni combustibili in miscela con diversi ossidanti (T= 25°C, P atmosferica)

	Aria		O ₂		Cl ₂		N ₂ O		NO	
	Li	Ls	Li	Ls	Li	Ls	Li	Ls	Li	Ls
Metano	5	15	5,1	61	5,6	70	4,3	22,9	8,6	21,7
Etano	3	12,4	3	66	6,1	58	-	-	-	-
Etilene	2,7	36	2,9	80	-	-	1,9	40	-	-
Idrogeno	4	75	4	94	4	89	3	84	6,6	66

8.1.4.2 Temperatura

La temperatura (Tabella 12) influenza notevolmente le caratteristiche di infiammabilità, in quanto agisce sulla tensione di vapore, sulla velocità di reazione, sui limiti di infiammabilità, sulla velocità di propagazione della fiamma, sulla tendenza all'autoaccensione, ecc.

Solitamente, un aumento di temperatura produce un allargamento dell'intervallo di infiammabilità, cioè il limite inferiore si abbassa mentre quello superiore si alza. I limiti variano linearmente con la temperatura e l'effetto si fa sentire soprattutto sul limite superiore. Allargandosi l'intervallo di infiammabilità all'aumentare della temperatura, aumenta anche la quantità di inerte da aggiungere per rendere la miscela non infiammabile e quindi diminuisce l'ossigeno minimo.

Tabella 12. Etilene: limiti di infiammabilità a diverse temperature (P atmosferica)

Temperatura, °C	Li, % vol.	Ls, % vol.
25	2,7	37
100	2,5	43
250	2,2	58

8.1.4.3 Pressione

Anche la pressione influenza la velocità di reazione, la velocità di propagazione della fiamma e i limiti di infiammabilità. In generale pressioni più alte tendono ad allargare l'intervallo di infiammabilità, pressioni più basse a restringerlo. Con la riduzione della pressione, i limiti di infiammabilità si avvicinano tra loro: a livelli di pressione molto bassi la propagazione della fiamma può risultare talmente ostacolata che la miscela diventa non esplosiva.

Aumentando la pressione, invece, l'intervallo di infiammabilità si estende, soprattutto come conseguenza dell'innalzamento del limite superiore. In pratica, tuttavia, l'effetto della pressione sui limiti di infiammabilità non è sempre facilmente prevedibile, in quanto non si esercita sempre nello stesso senso ma è alquanto specifico di ciascuna miscela.

Nella Tabella 13 sono riportati i limiti di infiammabilità dell'etilene in aria, a diverse pressioni e a temperatura ambiente.

Anche in questo caso l'intervallo di infiammabilità si allarga, innalzandosi fortemente il limite superiore; il limite inferiore viene invece scarsamente influenzato.

Tabella 13. Etilene: limiti di infiammabilità in aria a diversi valore della pressione (T ambiente)

Pressione, °C	Li, % vol.	Ls, % vol.
1	2,7	37
5	2,6	48
10	2,5	58
15	2,4	64
20	2,3	69

8.1.4.4 Aggiunta di inerti

L'intervallo di infiammabilità di un gas o di un vapore con l'aria è sempre meno esteso di quello dello stesso combustibile con l'ossigeno; l'azoto presente nell'aria e che non reagisce chimicamente nella combustione, è dunque da considerare un diluente che diminuisce l'infiammabilità. La presenza di gas inerti (N₂, CO₂, ecc.) abbassa notevolmente il limite superiore di infiammabilità del combustibile, senza far variare sensibilmente quello inferiore. In tal modo il campo di infiammabilità si restringe sempre più; continuando nell'aggiunta dell'inerte fino a che i due limiti praticamente coincidono si delimita il "diagramma di infiammabilità" entro il quale tutti i punti corrispondono a miscele la cui composizione permette la propagazione della fiamma; al di fuori tutti i punti corrispondono a miscele non infiammabili (Figura 8)
 Un gas inerte è tanto più efficace nel diminuire l'infiammabilità quanto più è alto il suo calore specifico. Nella Tabella 14 sono confrontati i valori massimi di gas inerti da aggiungere all'aria per ridurre l'infiammabilità del metano e i loro calori specifici.

Tabella 14. Effetto di diversi gas inerti sull'infiammabilità del metano

Gas inerte	% in vol.	calore specifico, cal/mol °C
argo	51	5
elio	39	5
azoto	37	7
vapor d'acqua	29	8,1
anidride carbonica	24	8,9
tetracloruro di carbonio	13	19

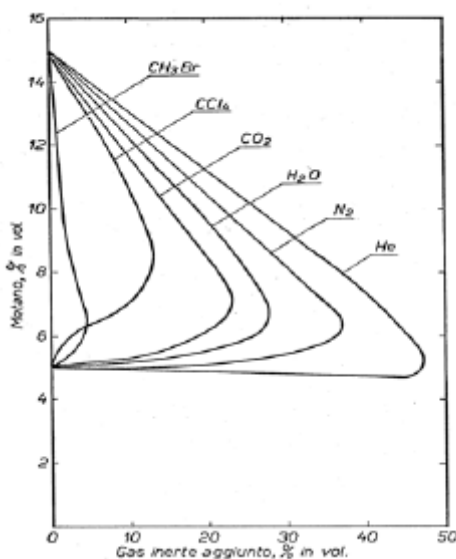


Figura 8. Influenza dell'aggiunta di gas inerti, vapore d'acqua e inibitori, sui limiti di infiammabilità di miscele metano-Aria.

8.1.4.5 Ossigeno minimo

Dal diagramma di infiammabilità è possibile determinare, con semplici considerazioni geometriche, la percentuale minima di ossigeno che consente ancora la propagazione della fiamma (MOC) (Figura 9). Tutte le miscele che giacciono sulle rette parallele al lato CN del triangolo (ossidante zero) hanno un contenuto costante di ossigeno (in quanto è costante la somma inerte +combustibile); la retta tangente al diagramma di infiammabilità è quella che dà la concentrazione minima di ossigeno. Al di sotto del valore critico dell'ossigeno minimo, nessuna miscela combustibile-aria-diluente risulta infiammabile.

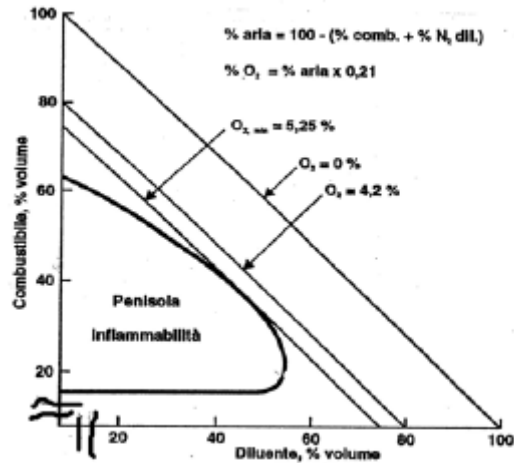


Figura 9. Determinazione grafica dell'Ossigeno minimo (MOC)

8.1.4.6 Energia minima di innesco

L'energia minima di innesco⁸ (MIE) o ignizione è definita (NFPA 68, 1998) come la minima quantità di energia termica rilasciata in un punto di una miscela combustibile che può causare una indefinita propagazione della fiamma da questo punto, in determinate condizioni di prova.

In generale, è possibile effettuare le seguenti affermazioni, molto utili a i fini pratici:

- per la maggior parte di gas, la MIE non inferiore a 0,10 mJ, benché si utilizza generalmente il valore di 0,25 mJ. Sostanze chimiche particolari, come l'idrogeno, hanno valori più bassi;
- per i gas infiammabili in aria, il più basso valore di MIE è quello relativo ad una concentrazione prossima a quella stechiometrica della miscela gas/aria e aumenta con la concentrazione del combustibile⁹;
- Per la maggior parte delle polveri infiammabili, un valore tipico per il MIE è di circa 10 mJ, con un'ampia variabilità in funzione del tipo di polvere, della dimensione delle particelle e di altri parametri;
- il MIE diminuisce con:
 - aumento della Temperatura
 - aumento della Pressione
- il MIE aumenta con:
 - aumento della concentrazione dei gas inerti

Il concetto più importante da ricordare è che l'energia per innescare la combustione di un gas o vapore infiammabile è molto bassa (Tabella 15). Un valore di 0,25 mJ rappresenta l'energia cinetica di una piccola moneta che urta su una superficie dopo essere lanciata da un'altezza di pochi millimetri.

L'energia elettrica statica scaricata da una persona ha un contenuto energetico di circa 20 mJ, diversi ordini di grandezza rispetto alle MIE.

Queste sono le ragioni per le quali l'eliminazione delle sorgenti di innesco costituisce il primo sistema di prevenzione di incendio ed esplosioni.

⁸ D.A. Crowl

⁹ Britton, 1999

Tabella 15. Energia minima di innesco per alcune sostanze chimiche

	Energia minima di innesco ¹⁰ (mJ)
Acetilene	0,020
1,3-Butadiene	0,125
n-Butano	0,260
Etano	0,240
Etilene	0,124
Idrogeno	0,018
Metano	0,280
Metanolo	0,140
Metil-acetilene	0,120
Metil-etil-chetone	0,280
n-Pentano	0,220
2-Pentano	0,180
Propano	0,250

8.2 Infiammabilità di miscele

L'infiammabilità di miscele gassose¹¹ allo stato attuale non è ancora completamente descritto e perciò è consigliato il loro studio sperimentale nelle condizioni più prossime a quelle delle situazioni reali.

Tra i metodi utilizzati per stimare i limiti di infiammabilità di miscele gassose vi è la "Regola di Le Chatelier" (Le Chatelier, 1891).

La stima risulta essere prossima ai valori sperimentali per molti idrocarburi semplici e si applica solo per la determinazione dei limiti di infiammabilità in aria.

Valgono le seguenti equazioni empiriche:

$$LFL_{mix} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{LFL_i} \right)^{-1}$$

$$UFL_{mix} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{UFL_i} \right)^{-1}$$

dove:

LFL_{mix} è il limite inferiore di infiammabilità (% in volume di combustibile in aria)

LFL_i è il limite inferiore di infiammabilità del componente i-esimo (% in volume di combustibile in aria)

UFL_{mix} è il limite superiore di infiammabilità (% in volume di combustibile in aria)

UFL_i è il limite superiore di infiammabilità del componente i-esimo (% in volume di combustibile in aria)

y_i è la frazione molare della specie i-esima nella miscela gassosa infiammabile: $y_i = \frac{n_i}{n_T}$, con

n_i , numero di moli del componente i-esimo

n_T , numero di moli totali dei componenti gassosi della miscela (Incluso il componente i-esimo).

¹⁰ Glassman, 1996

¹¹ D.A. Crowl

8.3 Una esplosione degenera in incendio: un caso studio

Viene presentato qui un caso di incidente¹² che ha interessato un reattore industriale discontinuo (Figura 10) in cui veniva effettuata una reazione esotermica.

In questo incidente si sono “susseguiti” tre eventi:

1. un *Thermal runaway* che ha provocato un tale innalzamento della pressione interna del reattore da causarne l'esplosione fisica,
2. la rapida evaporazione del liquido
3. la deflagrazione della nube di vapore formata dalle sostanze infiammabili e dall'aria

I danni che ne hanno conseguito sono :

- dall'onda di pressione correlata all'esplosione fisica del reattore (e da possibile “lancio” di frammenti di materiale del reattore)
- dall'onda di pressione e di calore e dalla espulsione di proiettili causati dall'esplosione della nube di vapore

La temperatura di processo veniva mantenuta da un sistema di raffreddamento ad acqua costituito da una serpentina immersa nella massa di reazione. I reagenti erano tutti infiammabili.

La temperatura operativa era maggiore delle temperature di ebollizione dei reagenti e perciò il reattore era pressurizzato per mantenere i reagenti allo stato liquido.

A causa di problemi operativi è stato interrotto il flusso di acqua di raffreddamento con un conseguente surriscaldamento della massa di reazione e l'aumento della velocità di reazione e della quantità di calore generata. Questo fenomeno ha portato al *runaway* termico della massa di reazione, caratterizzato da un aumento molto rapido della temperatura interna.

Anche la pressione all'interno del reattore ha subito un rapido aumento a causa dell'aumento delle tensioni di vapore dei reagenti liquidi e dell'innescò della reazione di decomposizione dei reagenti con produzione di sostanze a basso peso molecolare allo stato gassoso.

Il reattore era equipaggiato con un sistema di sfogo a molla sottodimensionato: la pressione interna del reattore ha superato la pressione massima cui poteva resistere il reattore e ne è conseguita la sua rottura catastrofica, violenta e improvvisa: un'esplosione!

La maggior parte della fase liquida presente all'interno del reattore in quel momento è passata rapidamente allo stato vapore (FLASH) a causa dell'improvvisa diminuzione di pressione.

Il vapore si è miscelato con l'aria formando una miscela infiammabile che è stata innescata dalla superficie bollente di un gas presente in un'area adiacente: ne è conseguita una esplosione della nube di vapore (Vapour cloud explosion, VCE).

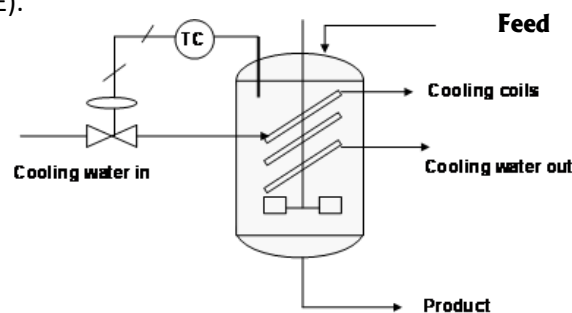


Figura 10. Reattore industriale discontinuo (<http://it.wikipedia.org/wiki/Miscelazione>)

¹² D.A. Crowl

8.4 Classi di fuoco ed estinzione degli incendi¹³

8.4.1 Classi di fuoco

Gli incendi, o i fuochi, secondo la Norma UNI EN 2:2005, vengono distinti in **cinque classi**, secondo lo stato fisico dei materiali combustibili:

- **Classe A:** incendi di materiali **solidi** con formazione di braci (carta, cartoni, libri, legna, segatura, trucioli, stoffa, filati, carboni, bitumi grezzi, paglia, fuliggine, torba, carbonella, celluloidi, pellicole cinematografiche di sicurezza, materie plastiche, zolfo solido, etc).
- **Classe B:** incendi di **liquidi** infiammabili e solidi che possono liquefare (petrolio, vernici, nafta, benzina, alcool, oli pesanti, etere solforico, glicerina, gomme liquide, resine, fenoli, zolfo liquido, trementina, ...) In funzione della **temperatura di infiammabilità** i liquidi combustibili vengono raggruppati in tre categorie:
 - o **Categoria A:** liquidi aventi temperatura di infiammabilità inferiore a 21°C
 - o **Categoria B:** liquidi aventi temperatura di infiammabilità compresa tra 21°C e 65°C
 - o **Categoria C:** liquidi aventi temperatura di infiammabilità oltre 65° e fino a 125°C.
- **Classe C:** incendi di **gas** infiammabili (metano, propano, g.p.l., cloro, gas illuminante, acetilene, idrogeno, cloruro di metile,).
- **Classe D:** incendi di **metalli** combustibili e sostanze chimiche contenenti ossigeno comburente (magnesio, potassio, fosforo, sodio, titanio, alluminio, electron (Al-Mg), carburi, nitrati, clorati, perclorati, perossidi).
- **Classe F:** incendi che interessano sostanze usate nella cottura (oli e grassi vegetali o animali) (Classe introdotta con la norma EN-2 del 2005).

Gli **incendi di natura elettrica** nelle apparecchiature in tensione, **un tempo definita «classe E»** - termine oggi inusuale. Rientrano in questa categoria gli incendi di trasformatori, armadi elettrici, quadri, interruttori, cavi, ed in generale utilizzatori in tensione.

8.4.2 Estinzione dell'incendio

Esaminando il "Triangolo del fuoco" di Figura 1, si può osservare che lo spegnimento dell'incendio¹⁴ avviene attraverso l'interruzione di questa triplice relazione, incluso lo sviluppo di calore dalla reazione esotermica di combustione. Ciò stante, i meccanismi di spegnimento di un incendio sono essenzialmente tre:

- **esaurimento del combustibile:** allontanamento o separazione della sostanza combustibile dal focolaio d'incendio;
- **soffocamento:** separazione del comburente dal combustibile o riduzione della concentrazione di comburente in aria;
- **raffreddamento:** sottrazione di calore fino ad ottenere una temperatura inferiore a quella necessaria al mantenimento della combustione.

¹³ "Sostanze estinguenti estintori e impianti fissi rev0". Ministero dell'Interno, Dipartimento dei Vigili del Fuoco del Soccorso Pubblico e della Difesa Civile, Direzione Centrale per la Formazione, Area I – Coordinamento e Sviluppo della Formazione. Versione 1.0 - Dicembre 2010

¹⁴ "Sostanze estinguenti estintori e impianti fissi rev0". Ministero dell'Interno, Dipartimento dei Vigili del Fuoco del Soccorso Pubblico e della Difesa Civile, Direzione Centrale per la Formazione, Area I – Coordinamento e Sviluppo della Formazione. Versione 1.0 - Dicembre 2010

praticamente si tratta di azioni di tipo fisico, espletate dalla maggior parte degli agenti estinguenti. A queste vanno aggiunte azioni di tipo chimico, effettuate sia a livello di inibizione della reazione combustione che della sua cinetica (anticatalisi). Nel complesso, le modalità di estinzione di un incendio sono quattro e consistono in azioni specifiche realizzate **anche** attraverso l'uso di agenti estinguenti:

- **Raffreddamento.** Consiste nella sottrazione di calore dalla combustione fino a ricondurre il combustibile a **temperatura inferiore a quella di "accensione"** (per evitare riaccensioni spontanee successive) e, se possibile, al di sotto della **temperatura di infiammabilità**. L'efficacia di questo effetto è data dal rapporto fra la quantità di calore prodotta dalla combustione e quella che si riesce ad asportare con l'estinguente.
- **Separazione.** Consiste nella eliminazione del contatto tra combustibile e comburente, oppure nella rimozione del combustibile dalla zona di combustione. Ciò può essere ottenuto mediante: intercettazione del flusso di un combustibile liquido o gassoso che fluisce in una condotta; rimozione di materiale combustibile solido non ancora coinvolto nell'incendio; impiego di schiuma antincendio, teli antifiamma, acqua ecc..
- **Soffocamento.** Consiste nell'abbattimento della concentrazione del comburente (generalmente l'ossigeno presente nell'aria) al di sotto di quella minima capace di sostenere una combustione (oltre il limite superiore di infiammabilità). L'effetto di soffocamento è realizzabile impedendo l'apporto di ossigeno alla combustione eliminando quindi una delle condizioni indispensabili per il mantenimento della combustione stessa. L'azione di soffocamento può anche avvenire per diluizione del comburente, cioè riducendo il tenore di ossigeno presente nell'atmosfera circostante l'incendio immettendo nell'ambiente un gas "estraneo" Anidride carbonica (CO₂), azoto (N₂).
- **Inibizione.** Si tratta di intervenire sul meccanismo radicalico della reazione di combustione e sulla sua cinetica, aumentando l'energia di attivazione (catalisi negativa o anticatalisi) e/o inibendo la formazione di radicali attraverso l'uso di polveri o idrocarburi alogenati.

8.5 Agenti estinguenti

La scelta dell'agente estinguente si effettua sulla base della classe di fuoco.

I principali agenti estinguenti sono:

- acqua
- gas inerti: azoto, anidride carbonica
- polveri
- schiuma
- idrocarburi alogenati (Halon)
- agenti estinguenti alternativi all'Halon

In Tabella 16 sono ricapitolati, per i principali agenti, i meccanismi di azione sul fuoco e sull'uomo. Segue una descrizione sommaria delle caratteristiche e delle modalità di uso di ciascun agente.¹⁵

Tabella 16. Principali agenti estinguenti e loro meccanismi di azione

ESTINGUENTE	EFFETTI SULL'UOMO (VEDI SDS)	TIPOLOGIA DI AZIONE			
		SEPARAZIONE	SOFFOCAMENTO	RAFFREDDAMENTO	INIBIZIONE CHIMICA
Acqua					
Anidride carbonica	Congelamento (e soffocamento)				
Polvere	Irritazione occhi e vie respiratorie				
Schiuma					
Idrocarburi alogenati	possibile formazione di sostanze tossiche per decomposizione				
Gas inerti					
Agenti estinguenti alternativi all'Halon					

LEGENDA				
Qualità dell' AZIONE ESTINGUENTE				
	BUONA	MEDIOCRE	NULLA	

¹⁵ "Sostanze estinguenti estintori e impianti fissi rev0". Ministero dell'Interno, Dipartimento dei Vigili del Fuoco del Soccorso Pubblico e della Difesa Civile, Direzione Centrale per la Formazione, Area I – Coordinamento e Sviluppo della Formazione. Versione 1.0 - Dicembre 2010.

8.5.1 Acqua

La capacità estinguente dell'acqua è legata principalmente all'azione di **raffreddamento** e **soffocamento** delle sostanze coinvolte nell'incendio.

L'acqua lanciata sulle sostanze che bruciano si riscalda e successivamente vaporizza, sottraendo il calore che si sviluppa dalla combustione (**raffreddamento**) e portando la temperatura delle sostanze coinvolte nell'incendio al di sotto delle loro rispettive temperature di infiammabilità.

L'azione di **soffocamento** si concretizza quando l'acqua vaporizza: in questa condizione il suo volume aumenta di circa 1700 volte rispetto a quello iniziale, determinando lo spostamento dell'aria e dei vapori infiammabili nella zona adiacente l'incendio.

L'acqua esercita altre azioni, come la **diluizione** delle sostanze infiammabili solubili in acqua in modo da sottrarle alla combustione e la **rottura**, per azione meccanica, del contatto tra combustibile e comburente effettuata dal getto d'acqua.

Le modalità di uso dell'acqua sono (Figura 11):

- lancio con getto pieno
- lancio con getto frazionato.



GETTO PIENO



GETTO FRAZIONATO

Figura 11. Modalità utilizzo acqua

In ogni caso, l'acqua deve essere erogata sul combustibile in fiamme in modo da raffreddarne la più ampia superficie possibile.

Quando possibile, al fine di incrementare la capacità estinguente dell'acqua, anziché getti di pieni è meglio utilizzare getti di acqua frazionata o nebulizzata, in modo da ripartire la quantità di acqua impiegata su una superficie maggiore, aumentandone così il potere di raffreddamento e quello di soffocamento conseguente alla formazione di vapore.

L'acqua finemente suddivisa in goccioline, infatti, aumenta la propria superficie e pertanto ha la possibilità di assorbire calore passando più facilmente allo stato di vapore.

8.5.2 Gas inerti

Sono classificati tali, in quanto non partecipano alla combustione, azoto e anidride carbonica. A questi si aggiungono argon e miscele di questi con l'anidride carbonica.

Trovano la loro più vasta applicazione nella difesa di ambienti chiusi.

Essenzialmente esercitano una azione di **soffocamento**, ovvero di sottrazione di ossigeno alla combustione riducendo la concentrazione dell'ossigeno dell'aria al di sotto dei limite oltre il quale non avviene la combustione.

L'anidride carbonica effettua anche azione di **raffreddamento**.

L'anidride carbonica è utilizzata sia come mezzo di estinzione negli estintori portatili e carrellati che come mezzo estinguente per impianti fissi. A temperatura e pressione ambiente, è un gas più pesante dell'aria (densità relativa rispetto all'aria circa 1,5 volte), perfettamente dielettrico e non lascia residui (è definito un

“Estinguente PULITO”). non è tossica per l'uomo, ma può diventare un asfissiante (provocando da perdita di conoscenza a morte) se, a seguito di una scarica riduce il contenuto dell'ossigeno dell'aria sotto il valore dei 15 % in volume, che è considerato il limite inferiore ammesso per la vita. Pertanto, l'accesso in ambienti chiusi ove sia stata scaricata anidride carbonica richiede l'impiego di autorespiratori, a meno che non si sia provveduto ad effettuare una preventiva ventilazione, avendo presente che l'anidride carbonica tende a stratificarsi a terra. Opportune precauzioni vanno assunte anche nel caso di impiego con estintori portatili.

L'azione di **soffocamento** si espleta per sostituzione al comburente e riduzione della percentuale di ossigeno nell'aria al di sotto dei limiti necessari alla combustione (circa il 18%).

L'azione di **raffreddamento** della CO₂ è dovuta al fatto che questo agente viene normalmente conservato allo stato liquido, sotto pressione. Al momento dell'utilizzazione si espande e vaporizza assorbendo calore dall'esterno e, di conseguenza, abbassando la temperatura del combustibile al di sotto della temperatura di accensione.

La rapida espansione della CO₂ provoca, in prossimità del punto di emissione, un brusco raffreddamento che può provocare la formazione di una fase solida e quindi una limitazione di visibilità nell'ambiente. E' necessario fare molta attenzione ad indirizzare il getto al fine di evitare ustioni da congelamento della pelle e shock termici su attrezzature e su recipienti metallici in pressione (infragilimento dei materiali metallici).

La CO₂ non può essere utilizzata con:

- sostanze ossigenate (ad esempio: cellulosa)
- metalli reattivi, come: sodio, litio, potassio, magnesio, titanio, zirconio in quanto possono ridurre la CO₂ a CO, infiammabile
- idruri metallici di arsenico e fosforo: sono riducenti e portano alla formazione di CO e composti di arsenico e fosforo pericolosi
- cianuri alcalini, dai quali si può formare acido cianidrico

8.5.3 Polveri

Le polveri estinguenti sono miscugli di particelle solide finemente suddivise costituite da sali organici o da altre sostanze naturali o sintetiche adatte ad essere scaricate direttamente sugli incendi, mediante l'impiego di gas propellenti in pressione attraverso appositi erogatori. Le polveri disponibili sono numerose, alcune universali e altre specifiche.

Le più diffuse sono quelle a base di:

- bicarbonato di sodio
- bicarbonato di potassio
- solfato di ammonio
- fosfato di ammonio

con additivi vari che ne migliorano l'attitudine all'immagazzinamento, la fluidità, l'idrorepellenza ed in alcuni casi la compatibilità con le schiume.

Nel caso di incendi in Classe D (metalli) si utilizzano polveri speciali come: Cloruro di sodio (NaCl) o Rame-sabbia, come il *Navy 1255 Powder*¹⁶ (presente nei nostri laboratori).

¹⁶ JOSEPH T. LEONARD e altri, "Use of Copper Powder Extinguishers on Lithium Fires". NRL/MR/6180--94-74-90. Naval Research Laboratory. July 8, 1994.

La durata dell'effetto estinguente delle polveri può essere limitato: incendi apparentemente spenti possono dar origine a nuove accensioni se non vi è stato un sufficiente raffreddamento a causa di braci che possono rimanere sotto le polveri.

I componenti usati nelle polveri sono generalmente non tossici di per sè; tuttavia la scarica di grandi quantità di polvere può causare difficoltà di respirazione durante e immediatamente dopo l'erogazione. Inoltre i granelli di polvere si depositano sulle parti umide del corpo recando particolare fastidio agli occhi. Grazie al loro potere riflettente proteggono gli operatori dall'irraggiamento termico, ma possono presentare alcuni inconvenienti nell'impiego per la loro opacità.

Le polveri a base di fosfatomonoammonico sotto l'azione del calore si decompongono lasciando un residuo (crosta) che impedisce il contatto con l'ossigeno prevenendo nuove riaccensioni. Notevole è la proprietà delle polveri di essere efficaci su impianti elettrici in tensione, anche ad elevati valori, ad eccezione di alcuni tipi polivalenti per Classi A B-C, che possono essere impiegati sino a valori di tensione di 1000 V (Quadri a Bassa Tensione). Tale limitazione deve essere comunicata a mezzo di adeguate etichette informative.

L'azione estinguente è dovuta ad una combinazione di diversi effetti:

- **soffocamento:** dovuto all'azione di copertura o stratificazione che effettua la polvere; questa, depositandosi sulle parti incendiate e su quelle incombuste, isola praticamente il materiale incendiato dal comburente e rende inattaccabile il materiale non combusto. In certe polveri, inoltre, dalla reazione chimica fra le sostanze di cui sono composte ed il focolaio di incendio si sviluppa anidride carbonica che esplica una azione di soffocamento sostituendosi all'ossigeno presente nell'aria;
- **raffreddamento:** dovuto all'abbassamento della temperatura del combustibile al di sotto della temperatura di accensione, sia per assorbimento di calore da parte dell'agente estinguente che per effetto della predetta reazione chimica;
- **catalisi negativa:** per effetto delle alte temperature raggiunte nell'incendio si ha una decomposizione delle polveri stesse con conseguente azione anticatalitica: i prodotti di decomposizione interagiscono con i radicali liberi H[·] e OH[·] formando strutture molecolari stabili, con conseguente rottura della catena di reazione e blocco definitivo dell'incendio.

8.5.4 Schiuma

Quando la **sostanza combustibile è liquida** ed ha un **peso specifico inferiore a quello dell'acqua** (incendi di idrocarburi), non si può utilizzare direttamente l'acqua come sostanza estinguente. In questi casi è necessario utilizzare l'acqua con l'aggiunta di sostanze particolari (liquido schiumogeno) e di un gas. L'agente estinguente così ottenuto è noto come **schiuma antincendio** e risulta essere più leggera della soluzione acquosa da cui deriva e di tutti i liquidi combustibili, pertanto galleggia sulla loro superficie formando una **coltre continua, impermeabile ai vapori, che separa il combustibile dal comburente**.

Le schiume antincendio sono aggregati complessi e instabili costituite da bolle di gas, racchiuse da pellicole liquide, che si ottengono dall'emulsione di un gas con una soluzione d'acqua e liquido schiumogeno.

Le schiume, in funzione della tipologia di gas e del modo con cui questo viene combinato con l'acqua e la sostanza schiumogena, si dividono in due categorie principali:

- **schiume chimiche:** il gas, generalmente anidride carbonica, è prodotto da una reazione chimica tra due sostanze mescolate insieme (solfato di alluminio e bicarbonato di sodio)
- **schiume meccaniche:** il gas, generalmente aria, viene emulsionato meccanicamente con la soluzione.

A queste due principali categorie, per i fuochi di classe A, recentemente si sono aggiunte le schiume bagnanti, ottenute aggiungendo agli schiumogeni sostanze tensioattive, analoghe a quelle costituenti i ben noti detergenti sintetici.

Le caratteristiche che determinano la capacità estinguente della schiuma sono legate, principalmente ai seguenti principi:

- Soffocamento: stendendosi sul pelo libero del liquido o sulle superfici dei solidi, impediscono all'aria di raggiungere i vapori infiammabili, esercitando così un'azione di soffocamento dell'incendio;
- raffreddamento e diluizione: per effetto dell'evaporazione dell'acqua contenuta nelle bolle;
- separazione: rimuove e blocca i vapori combustibili, prodotti dal liquido, dalla zona di combustione.

Per ottenere le schiume meccaniche attualmente sono disponibili sul mercato sei tipi fondamentali di liquidi schiumogeni:

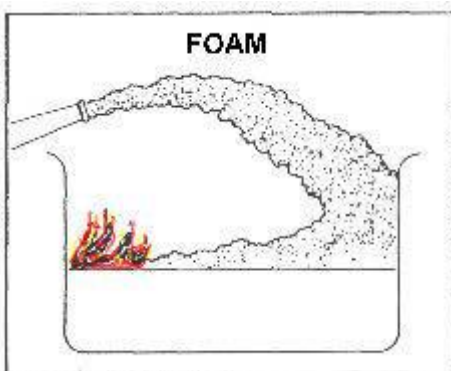
- a) **proteïnici**: abitualmente impiegati in soluzione al 6%, sono consigliati su incendi di idrocarburi e per ottenere risultati apprezzabili è necessario che vengano erogati per scorrimento. E' invece sconsigliata la loro applicazione su sostanze polari (acetone, alcoli, aldeidi, chetoni, eteri, ecc.);
- b) **sintetici**: abitualmente impiegati in soluzione al 3 ÷ 4% e talvolta anche al 6%, sono molto versatili, con alcune loro tipologie si ottengono eccellenti risultati nella preparazione di coltri di schiuma protettive (piste di atterraggio per aerei in emergenza) o per bloccare l'evaporazione di liquidi nocivi (es. ammoniaca liquida);
- c) **fluoroproteïnici**: questi schiumogeni presentano un'alta capacità estinguente su idrocarburi in tutte le situazioni, anche quelle termicamente più impegnative (es. incendi di esano, prodotto molto diffuso nei grandi complessi petroliferi). Nei confronti delle sostanze polari dimostrano una buona estinguibilità soprattutto su incendi di metanolo, acrilonitrile, ecc., ma in generale non possono competere con i prodotti "alcolresistenti";
- d) **schiumogeni per alcoli** o "alcolfoam" (A.F) o "alcol-resistenti" (A.R.): impiegati in soluzione al 6%, hanno notevole capacità estinguente su sostanze polari se applicati per versamento dolce; su idrocarburi hanno un discreto comportamento estinguente che diviene limitato se il prodotto viene applicato per caduta. La schiuma presenta una certa rigidità che ne riduce lo scorrimento;
- e) **filmanti** (o Fluorosintetici o **AFFF**): impiegati in soluzione al 3% o al 6%, secondo lo standard di fabbricazione. Costituiscono l'estinguente ad azione più rapida sugli incendi di idrocarburi. L'impiego tipico è perciò quello degli incendi in aeroporto e di altri casi analoghi di spargimenti di elevata estensione su superfici piane anche ingombre. Non presentano invece la necessaria stabilità per poter essere impiegati su sostanze polari. Questi schiumogeni, per la loro alta tensioattività in soluzione, possono meglio degli altri essere impiegati in normali impianti sprinkler ad acqua o altri nebulizzatori senza aspirazione di aria;
- f) **universali**: impiegati in soluzione a circa il 6% su sostanze polari e al 3-4% su idrocarburi, rappresentano la più efficace e recente realizzazione fra le schiume antincendi, per capacità estinguente e per forte versatilità quali l'estinzione di idrocarburi leggerissimi, l'impiego a media espansione con impianti sprinkler, ecc.

Le proprietà fondamentali delle schiume antincendio sono le seguenti:

- Concentrazione : Per concentrazione di una soluzione schiumogena si intende il rapporto tra il volume V_s di liquido schiumogeno adoperato e il volume totale V_t della miscela (acqua + liquido schiumogeno). Generalmente la concentrazione assume valori compresi tra l'1% e il 6%.
- Tempo di drenaggio o dimezzamento: Rappresenta il tempo necessario affinché un quantitativo iniziale di schiuma, riduca il suo volume di una certa quantità. Il fenomeno del drenaggio è dovuto alla gravità. Le quantità determinate nelle norme specifiche sono, in genere, relative al 25% ed al 50% del volume iniziale, e definiscono il Tempo di drenaggio del 25% ed il Tempo di drenaggio del 50%.
- Rapporto di espansione (r.e.): Il rapporto di espansione di una schiuma è dato dal rapporto tra il volume di schiuma ottenuto ed il volume iniziale di soluzione (acqua più liquido schiumogeno) utilizzato. In relazione ad esso, le schiume vengono classificate nelle norme specifiche come segue:
 - o schiume a bassa espansione: quando presentano un rapporto in volume tra miscela concentrata e schiuma prodotta non maggiore di 20
 - o schiume ad media espansione: quando presentano un rapporto in volume tra miscela concentrata e schiuma prodotta maggiore di 20 ma non maggiore di 200
 - o schiume ad alta espansione: quando presentano un rapporto in volume tra miscela concentrata e schiuma prodotta maggiore di 200.

Le schiume a bassa e a media espansione agiscono con azione superficiale ricoprendo e isolando il combustibile in fiamme con strati di spessore di alcuni centimetri per le prime e di 30 ÷ 50 cm per le seconde. Le schiume ad alta espansione esercitano invece un'azione volumetrica riempiendo totalmente lo spazio da proteggere. Proprio per questa loro caratteristica tali schiume possono essere vantaggiosamente utilizzate a scopo preventivo per saturare ambienti, ove si teme la raccolta di vapori nocivi od esplosivi. In entrambi i casi abbiamo una tipica azione di soffocamento e per la presenza di acqua un effetto secondario di raffreddamento.

- Fluidità: Sta ad indicare la capacità di una schiuma a dilagare e a richiudersi. La scorrevolezza aumenta col diminuire del rapporto di espansione e cresce all'aumentare delle dimensioni delle bolle.
- Stabilità: si distinguono quattro tipi di stabilità di una schiuma e precisamente:
 - o stabilità al drenaggio
 - o stabilità al calore
 - o stabilità agli inquinanti
 - o stabilità a rotture meccaniche del manto.
- Compatibilità con altri agenti estinguenti: Esprime la capacità della schiuma a conservare le sue caratteristiche anche in presenza di altri agenti estinguenti.



Il getto di schiuma erogato dall'apparecchiatura che la produce, deve essere possibilmente diretto sulla parete verticale sovrastante la superficie incendiata, in modo che, colando su di essa si adagi sul liquido infiammato (applicazione indiretta o dolce); in questo modo si evita il rimescolamento con il liquido combustibile (applicazione diretta o per caduta) ed una conseguente più lenta azione di soffocamento.

La schiuma rappresenta, quindi, l'unico mezzo sicuro per lo spegnimento di incendi di classe B, soprattutto nel caso di incendi di grandi quantità di combustibili liquidi, quando la superficie incendiata è molto vasta; infatti, adagiandosi sul liquido

infiammato e ricoprendone gradatamente la superficie, soffoca il fuoco e resta a copertura impedendo la riaccensione del combustibile.

8.5.5 Idrocarburi alogenati (Halon)

Gli idrocarburi alogenati, noti comunemente con il termine Halon, sono sostanze estinguenti ormai in disuso e vietati ai sensi delle norme vigenti¹⁷: la loro produzione è cessata dal 1° gennaio 1994 in quanto giudicati lesivi dell'ozono stratosferico e dannosi all'ambiente.

La terminologia "Halon" deriva da "Halogenated Hydrocarbon" trattandosi di composti costituiti da idrocarburi nella cui molecola gli atomi di idrogeno sono stati sostituiti con altrettanti di alogeni (Cloro, Fluoro, Bromo, Iodio).

La nomenclatura Halon ed il relativo sistema di numerazione identifica la composizione di un idrocarburo alogenato mediante un numero di 4 cifre che rappresenta, nell'ordine, il numero di atomi di carbonio, fluoro, cloro, bromo contenuti nella molecola. Una quinta cifra è per lo iodio.

Ad esempio la formula strutturale del l'Halon 1301 è costituita da 1 atomo di carbonio, 3 di fluoro, 0 di cloro, 1 di bromo e 0 di iodio.

I primi agenti estinguenti utilizzati furono il bromuro di metile (CH₃Br), il tetracloruro di carbonio (CCl₄) ed il clorobromometano (CH₂ClBr). Questi agenti estinguenti sono stati soppiantati per motivi di efficacia e minor tossicità da:

- bromotrifluorometano (CBrF₃) (Halon 1301)
- bromoclorodifluorometano (CBrClF₂) (Halon 1211)
- dibromotetrafluoroetano (C₂Br₂F₄) (Halon 2402)

In sostituzione degli Halon, venivano impiegati gli idroclorofluorocarburi (HCFC) anche se molto meno efficaci.

Attualmente è consentito l'uso degli idrofluorocarburi (HFC), dei perfluorocarburi (PFC) e, in alcuni settori particolari, degli Halon 1301 e 1211, ovvero negli usi critici consentiti di cui all'allegato VII della Decisione della Commissione 2003/160/CE. Gli impieghi autorizzati sono i seguenti:

- Halon 1301:
 - o negli aerei, per la protezione dei compartimenti dell'equipaggio, della gondola motore, degli scomparti merci, degli scomparti per il carico secco (dry bay) e per l'inertizzazione dei serbatoi,
 - o in veicoli militari terrestri e in navi da guerra per la protezione degli spazi occupati dal personale e dei compartimenti motore,
 - o per l'inertizzazione di spazi occupati in cui potrebbe verificarsi la fuoriuscita di liquidi e/o gas infiammabili, nel settore militare, petrolifero, del gas e petrolchimico e nelle navi mercantili esistenti
 - o per l'inertizzazione dei centri di comunicazione e di comando esistenti, con presenza di personale, delle forze armate o altri, indispensabili per la sicurezza del paese, per l'inertizzazione di spazi in cui possa esservi il rischio di dispersione di sostanze radioattive
 - o nel tunnel sotto la Manica e nei relativi impianti e materiale rotabile.

¹⁷ In Italia produzione, consumo, importazione, esportazione, detenzione e commercializzazione delle sostanze che riducono lo strato di ozono sono disciplinati dalla legge 28 dicembre 1993 n.549, modificata con legge del 16 giugno 1997 n.179. In particolare, a decorrere dal 31 dicembre 2008, è cessata la produzione, commercializzazione, importazione ed esportazione delle sostanze indicate nelle tabelle A e B della L.549/1993, fatte salve alcune sostanze utilizzate prevalentemente nell'industria sanitaria e farmaceutica. Le sostanze incriminate nelle citate tabelle corrispondono ad alcuni tipi di idrocarburi completamente alogenati contenenti fluoro, cloro e bromo (Halon) e taluni idrocarburi parzialmente alogenati della serie HCFC e HBFC.

- Halon 1211:
 - o in veicoli militari terrestri e in navi da guerra per la protezione degli spazi occupati dal personale e dei compartimenti motore
 - o negli estintori a mano e nelle apparecchiature antincendio fisse per i motori per l'uso a bordo degli aerei
 - o negli aerei per la protezione dei compartimenti dell'equipaggio, della gondola motore, degli scomparti merci e degli scomparti per il carico secco (dry bay),
 - o negli estintori indispensabili per la sicurezza delle persone, utilizzati dai vigili del fuoco,
 - o negli estintori utilizzati da militari e polizia sulle persone.

Vengono conservati allo stato liquido, sono facilmente vaporizzabili, non lasciano residui, sono dielettrici, non corrosivi, inalterabili e presentano punti di congelamento molto bassi.

Caratterizzati da una temperatura di ebollizione molto bassa, gli Halon esercitano la loro azione estinguente soprattutto per azione catalitica sulla combustione rallentandone la velocità. All'azione catalitica va aggiunto un effetto di soffocamento che si ottiene quando i vapori degli Halon, in virtù della loro notevole densità, spostano l'atmosfera comburente prossima al focolaio d'incendio.

Infine l'assorbimento di calore degli idrocarburi alogenati può abbassare la temperatura d'accensione.

Avendo, allo stato gassoso, densità maggiore dell'aria, stratificano sul pavimento.

L'elevata tensione di vapore favorisce, attraverso una rapida diffusione, la costituzione di una concentrazione omogenea all'interno di un locale.

Riguardo al grado di **tossicità** degli idrocarburi alogenati, che comunque si manifesta in ambienti confinati o qualora vengano raggiunte concentrazioni prossime ai valori limite, è bene distinguere la tossicità propria del prodotto tal quale (**Tossicità a freddo**) da quella dei prodotti di decomposizione (ad es. acido fluoridrico o acido bromidrico gassosi) che si formano nella fase di estinzione quando l'idrocarburo alogenato, al contatto con la fiamma raggiunge la temperatura di 400÷500°C (**Tossicità a caldo**).

La **tossicità a freddo** consiste nel fatto che, per esposizione oltre ai 15 minuti, queste sostanze hanno effetti narcotici sull'uomo ed agiscono sul sistema nervoso centrale quando vengono inalati. Tali effetti, rapidamente reversibili al cessare dell'esposizione, dipendono dalla concentrazione inalata e dal tempo di esposizione.

La **tossicità a caldo** si manifesta a seguito di una scarica allorché l'estinguente si decompone per effetto del calore dando origine a radicali attivi che bloccano la propagazione della combustione. Il grado di decomposizione dipende dal tempo di intervento e dalla temperatura raggiunta.

L'azione estinguente degli Halon è fondata sui seguenti meccanismi:

- catalisi negativa: gli alogeni interagendo con i radicali liberi li sottraggono al processo di reazione di combustione provocando il blocco della catena di reazione;
- soffocamento: tramite i vapori di idrocarburi alogenati che si sostituiscono al comburente, viene impedito il contatto tra combustibile e comburente determinando l'estinzione;
- raffreddamento: gli idrocarburi alogenati, assorbendo calore nel passaggio dallo stato liquido allo stato di vapore, riducono la temperatura del combustibile al di sotto della temperatura di accensione.

L'estinzione è influenzata dalla loro caratteristica di diffondersi rapidamente nell'atmosfera e quindi di penetrare all'interno di eventuali ostacoli.

Presentano, inoltre, una elevata dielettricità che ne consente l'utilizzo su apparecchiature elettriche sotto tensione.

Sono indicati principalmente per l'estinzione di focolai di classe B e C.

Sono invece poco efficaci sui focolai di classe A e addirittura controindicati **negli incendi di metalli**.

8.5.6 Agenti estinguenti alternativi all'halon

Nuovi estinguenti sostitutivi degli Halon definiti "clean-agent", sono sostanze impoverite dei componenti alogeni più pericolosi per l'ozono stratosferico (Tabella 17).

Tabella 17. Idrocarburi sostitutivi degli Halon

SIGLA	Nome della molecola	Formula bruta	Nome commerciale
FC-3-1-10	Perfluorobutano	C ₄ F ₁₀	CEA-410 ⁰ 3M
HBFC-22B1	Bromodifluorometano	CHF ₂ Br	è l' <i>Halon 1201</i>
HCFC Blend A	Diclorotrifluoroetano HCFC-123 (4,75%) Clorodifluorometano HCFC.22 (82%) Clorotetrafluoroetano HCFC-124 (9,5%) Isopropenil-1-metilcicloesene (3,75%)	CHCl ₂ CF ₃ CHClF ₂ CHClFCF ₃ -----	NAF S-III NORTH AMERICA FIRE GUARDIAN TECHNOLOGY (Safety Hi-tech)
HCFC-124	Clorotetrafluoroetano	CHClFCF ₃	FE-241 DUPONT
HFC-125	Pentafluoroetano	CHF ₂ CF ₃	FE-25 DUPONT
HFC-227ea	Eptafluoropropano	CF ₃ CHFCF ₃	FM-200 FIKE (Silvani)
HFC-23	Trifluorometano	CHF ₃	PF-23 Vesta oppure FE-13 DUPONT
IG-541	Azoto (52%) - Argon (40%) Anidride carbonica (8%)	N ₂ Ar CO ₂	INERGEN ANSUL (Wormald italiana)

Nella scelta fra *clean-agent* devono essere considerati anche parametri ambientali, quali l'ODP (potenziale di distruzione dell'ozono), l'ALT (tempo di permanenza nell'atmosfera terrestre) e il GWP (contributo all'incremento dell'effetto serra).

E' consentito l'utilizzo di idroclorofluorocarburi (HCFC) solo nel caso in cui abbiano valori massimi di GWP, ALT e ODP rispettivamente 4000, 42 anni e 0,065.

8.5.7 Altri agenti estinguenti

Per far fronte alle limitazioni imposte all'uso di Halon, le ricerche si sono indirizzate anche verso sistemi di ottimizzazione dell'applicazione di sostanze estinguenti note quali:

- **acqua nebulizzata:** realizzabile sia con mezzi fissi che con attrezzature mobili mediante l'erogazione con alta pressione; sono allo studio condizioni esatte di erogazione sia con acqua allo stato puro che con acqua additivata; l'uso di particolari additivi ne aumentano l'efficienza e conseguentemente l'autonomia di intervento delle squadre di soccorso;
- **water mist:** tecnica di erogazione di acqua additivata ad alta pressione; la finalità primaria è aumentare l'efficienza di estinzione con forti riduzioni di acqua di dilavamento e di risorse idriche necessarie; tale tecnologia è applicabile agli impianti fissi di estinzione;
- **twin agents:** tecnica già in uso da diverso tempo che tende a garantire l'efficacia propria della schiuma mediante l'azione simultanea della polvere chimica sulle fiamme sia durante la fase di

“attacco” che durante quella di mantenimento contro l’inevitabile deterioramento termico.
Utilizzata negli ambiti aeroportuali mediante carrelli bibombola per schiuma e polvere.

La ricerca di alternative si è spinta fino alla valutazione di sostanze diverse dalle tradizionali quali gli AEROSOL **estinguenti** di natura pirotecnica (Tabella 18).

Il prodotto primo che sviluppa aerosol estinguente è il **nitrate di potassio**.

La distinzione tra i vari aerosol estinguenti esistenti è fondata sulla differente miscelazione del “prodotto primo” con altre sostanze di ausilio.

Queste sostanze che caratterizzano le modalità di sviluppo e di azione, possono, se eccessive, produrre composti tossici.

L’azione estinguente avviene principalmente per anticatalisi dei sali di potassio e carbonati, ma può svilupparsi anche un’azione di soffocamento a seconda delle modalità di produzione dell’aerosol.

Tabella 18. Tabella esemplificativa della scelta degli agenti estinguenti (Fonte: “Sostanze estinguenti estintori e impianti fissi rev. 0” op. citata)

CLASSE DI INCENDIO	MATERIALI DA PROTEGGERE	SOSTANZA ESTINGUENTI						
		ACQUA GETTO	ACQUA NEBUL.	SCHIUMA	ANIDRIDE CARBON.	POLVERE	IDROC. ALOGEN.	
A	INCENDI DI MATERIALI SOLIDI COMBUSTIBILI, INFIAMMABILI ED INCANDESCENTI	Legnami, carta e carboni	EFFICACE	EFFICACE	EFFICACE	SCARSAMENTE EFFICACE	EFFICACE	SPENGONO L'INCENDIO
		Gomma e derivanti	EFFICACE	EFFICACE	EFFICACE	SCARSAMENTE EFFICACE	EFFICACE	SPENGONO L'INCENDIO
		Tessuti naturali	EFFICACE	EFFICACE	EFFICACE	SCARSAMENTE EFFICACE	EFFICACE	SPENGONO L'INCENDIO
		Cuoio e pelli	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	SCARSAMENTE EFFICACE	EFFICACE	SPENGONO L'INCENDIO
		Libri e documenti	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	SCARSAMENTE EFFICACE	EFFICACE	SPENGONO L'INCENDIO
		Quadri, tappeti pregiati e mobili d'arte	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	SCARSAMENTE EFFICACE	EFFICACE	SPENGONO L'INCENDIO
B	INCENDI DI MATERIALI E LIQUIDI PER I QUALI È NECESSARIO UN EFFETTO DI COPERTURA E DI SOFFOCAMENTO	Alcool, eteri e sostanze solubili in acqua	EFFICACE	EFFICACE	EFFICACE	SCARSAMENTE EFFICACE	EFFICACE	SPENGONO L'INCENDIO
		Vernici e solventi	VIETATO L'USO	EFFICACE	EFFICACE	SCARSAMENTE EFFICACE	EFFICACE	SPENGONO L'INCENDIO
		Oli minerali e benzine	VIETATO L'USO	EFFICACE	EFFICACE	SCARSAMENTE EFFICACE	EFFICACE	SPENGONO L'INCENDIO
		Automezzi	EFFICACE	EFFICACE	EFFICACE	SCARSAMENTE EFFICACE	EFFICACE	SPENGONO L'INCENDIO
C	INCENDI DI MATERIALI GASSOSI INFIAMMABILI	Idrogeno	VIETATO L'USO	SCARSAMENTE EFFICACE	VIETATO L'USO	EFFICACE	EFFICACE	SPENGONO L'INCENDIO
		Metano, propano butano	VIETATO L'USO	SCARSAMENTE EFFICACE	VIETATO L'USO	EFFICACE	EFFICACE	SPENGONO L'INCENDIO
		Etilene, propilene o acetilene	VIETATO L'USO	SCARSAMENTE EFFICACE	VIETATO L'USO	EFFICACE	EFFICACE	SPENGONO L'INCENDIO
D	INCENDI DI SOSTANZE CHIMICHE SPONTANEAMENTE COMBUSTIBILI IN PRESENZA DI ARIA, REATTIVE IN PRESENZA DI ACQUA O SCHIUMACCIN FORMAZIONE DI DROGENO E PERICOLO DI ESPLOSIONE	Nitrati, nitriti	SCARSAMENTE EFFICACE	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	EFFICACE
		clorati e perclorati	SCARSAMENTE EFFICACE	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	EFFICACE
		Alchilati di alluminio	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	EFFICACE	EFFICACE	SPENGONO L'INCENDIO
		Perossido di bario, di sodio e di potassio,	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	EFFICACE
		Magnesio Manganese	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	EFFICACE
		Sodio e potassio	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	EFFICACE
		Alluminio in polvere	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	VIETATO L'USO	EFFICACE
F	INCENDI DI GRASSI ED OLII CUCINA -RISTORANTI GRANDI COMUNITÀ	Cappe - filtri	VIETATO L'USO	SCARSAMENTE EFFICACE	EFFICACE	SCARSAMENTE EFFICACE	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	EFFICACE
		Condotti aspirazione	VIETATO L'USO	SCARSAMENTE EFFICACE	EFFICACE	PERMESSA PURCHE' EROGATA DA IMPIANTI FISSI	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	EFFICACE
		Piani cottura	VIETATO L'USO	SCARSAMENTE EFFICACE	EFFICACE	SCARSAMENTE EFFICACE	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	EFFICACE
	INCENDI DI APPARECCHIATURE ELETTRICHE SOTTO TENSIONE	Trasformatori	VIETATO L'USO	PERMESSA PURCHE' EROGATA DA IMPIANTI FISSI	VIETATO L'USO	EFFICACE	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	EFFICACE
		Alternatori	VIETATO L'USO	PERMESSA PURCHE' EROGATA DA IMPIANTI FISSI	VIETATO L'USO	EFFICACE	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	EFFICACE
		Quadri	VIETATO L'USO	PERMESSA PURCHE' EROGATA DA IMPIANTI FISSI	VIETATO L'USO	EFFICACE	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	EFFICACE
		Interruttori	VIETATO L'USO	PERMESSA PURCHE' EROGATA DA IMPIANTI FISSI	VIETATO L'USO	EFFICACE	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	EFFICACE
		Motori elettrici	VIETATO L'USO	PERMESSA PURCHE' EROGATA DA IMPIANTI FISSI	VIETATO L'USO	EFFICACE	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	EFFICACE
		Impianti telefonici	VIETATO L'USO	PERMESSA PURCHE' EROGATA DA IMPIANTI FISSI	VIETATO L'USO	EFFICACE	EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	EFFICACE

 VIETATO L'USO	 SCARSAMENTE EFFICACE	 EFFICACE
 EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	 SPENGONO L'INCENDIO	 PERMESSA PURCHE' EROGATA DA IMPIANTI FISSI