



Ricerca di Sistema elettrico

Definizione della procedura di analisi di rischio su Sistemi di Accumulo Stazionario realizzati con tecnologie al Sodio ad alta temperatura (Sodio-Zolfo): studi preliminari

M. Schiavetti, T. Pini, F. D'Errico, M. Carcassi

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

M. Schiavetti, T. Pini, F. D'Errico, M. Carcassi (Università di Pisa)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

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

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosinì

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *“Definizione della procedura di analisi di rischio su Sistemi di Accumulo Stazionario realizzati con tecnologie al Sodio ad alta temperatura (Sodio-Zolfo e Sodio-Nichel Cloruro): studi preliminari”*

Responsabile scientifico ENEA: Cinzia Di Bari

Responsabile scientifico Università di Pisa: Marco Carcassi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 INTRODUZIONE ALL'ANALISI DEL RISCHIO	6
2.1 METODI PER L'INDIVIDUAZIONE DEI PERICOLI.....	7
2.1.1 <i>Analisi storica</i>	7
2.1.2 <i>What if analysis (che cosa succede se)</i>	7
2.1.3 <i>Check – list analysis</i>	7
2.1.4 <i>HazOp – Hazard Operability Analysis</i>	8
2.1.5 <i>FMEA – Failure Mode and Effect Analysis</i>	8
3 DESCRIZIONE DEL SISTEMA ANALIZZATO	9
3.1 PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DELLA CELLA ELEMENTARE	9
3.1.1 <i>Scarica</i>	10
3.1.2 <i>Carica</i>	10
3.1.3 <i>Caratteristiche costruttive della cella</i>	10
3.2 CARATTERISTICHE DEL MODULO BATTERIA	13
3.3 CARATTERISTICHE DELL'UNITÀ DI ACCUMULO.....	14
3.4 CARATTERISTICHE DI SICUREZZA	15
3.4.1 <i>Caratteristiche costruttive della cella</i>	15
3.4.2 <i>Caratteristiche di sicurezza del modulo e dell'unità di accumulo</i>	16
4 ANALISI STORICA DEGLI INCIDENTI.....	18
4.1 PRINCIPALI MODI DI GUASTO DI UNA CELLA/BATTERIA SODIO ZOLFO	19
4.1.1 <i>Pericoli intrinseci alle sostanze utilizzate</i>	20
5 METODOLOGIA HAZOP	21
5.1 SCOPO DELLA PRESENTE ANALISI HAZOP	22
5.2 IDENTIFICAZIONE DELLE PARTI E DEI PARAMETRI DI RIFERIMENTO	23
5.3 APPLICAZIONE DELLE PAROLE GUIDA PER L'IDENTIFICAZIONE DELLE DEVIAZIONI.....	23
5.4 PRESENTAZIONE DELLE SCHEDE DI VALUTAZIONE UTILIZZATE PER L'ANALISI HAZOP	23
5.5 SEVERITÀ DEL DANNO	24
5.6 SCHEDE ANALISI HAZOP.....	24
6 RISULTATI HAZOP	34
7 CONCLUSIONI	35
8 ABBREVIAZIONI, ACRONIMI E DEFINIZIONI.....	36
9 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	37

Sommario

Il presente documento riassume la metodologia ed i risultati di un'analisi di pericoli effettuata attraverso l'applicazione della tecnica Hazard and Operability Analysis (HazOp) alle batterie Sodio-Zolfo utilizzate nell'accumulo stazionario di energia sfruttando le informazioni disponibili in letteratura e sul web e considerando la casistica incidentale di pubblico dominio relativa ad impianti di test o dimostrativi.

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

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

1 Introduzione

Il Ministero dello Sviluppo Economico ed ENEA hanno stipulato in data 23 dicembre 2016 un Accordo di Programma in base al quale è concesso il contributo finanziario per l'esecuzione delle linee di attività del Piano Triennale 2015-2017 della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale. ENEA ha stipulato un accordo di collaborazione con l'Università di Pisa all'Area C "Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica", Progetto 7 "SISTEMI DI ACCUMULO DI ENERGIA PER IL SISTEMA ELETTRICO"; Attività d1: *"Definizione di procedure di prova per analisi di sicurezza di sistemi di accumulo elettrochimico"*.

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

Pertanto, sulla base delle attività previste dal Progetto 7, i temi da sviluppare nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e Università di Pisa, riguardano l'impostazione della analisi del rischio per questa tecnologia, andando, in questa prima fase, ad individuare ,con l'ausilio di tecniche di analisi di rischio strutturate (ad. Es. HAZOP), la fenomenologia di base che può produrre sequenze incidentali potenzialmente pericolose (incendio, esplosione e rilascio tossico).

2 Introduzione all'analisi del rischio

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

$$R = f \times M$$

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

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

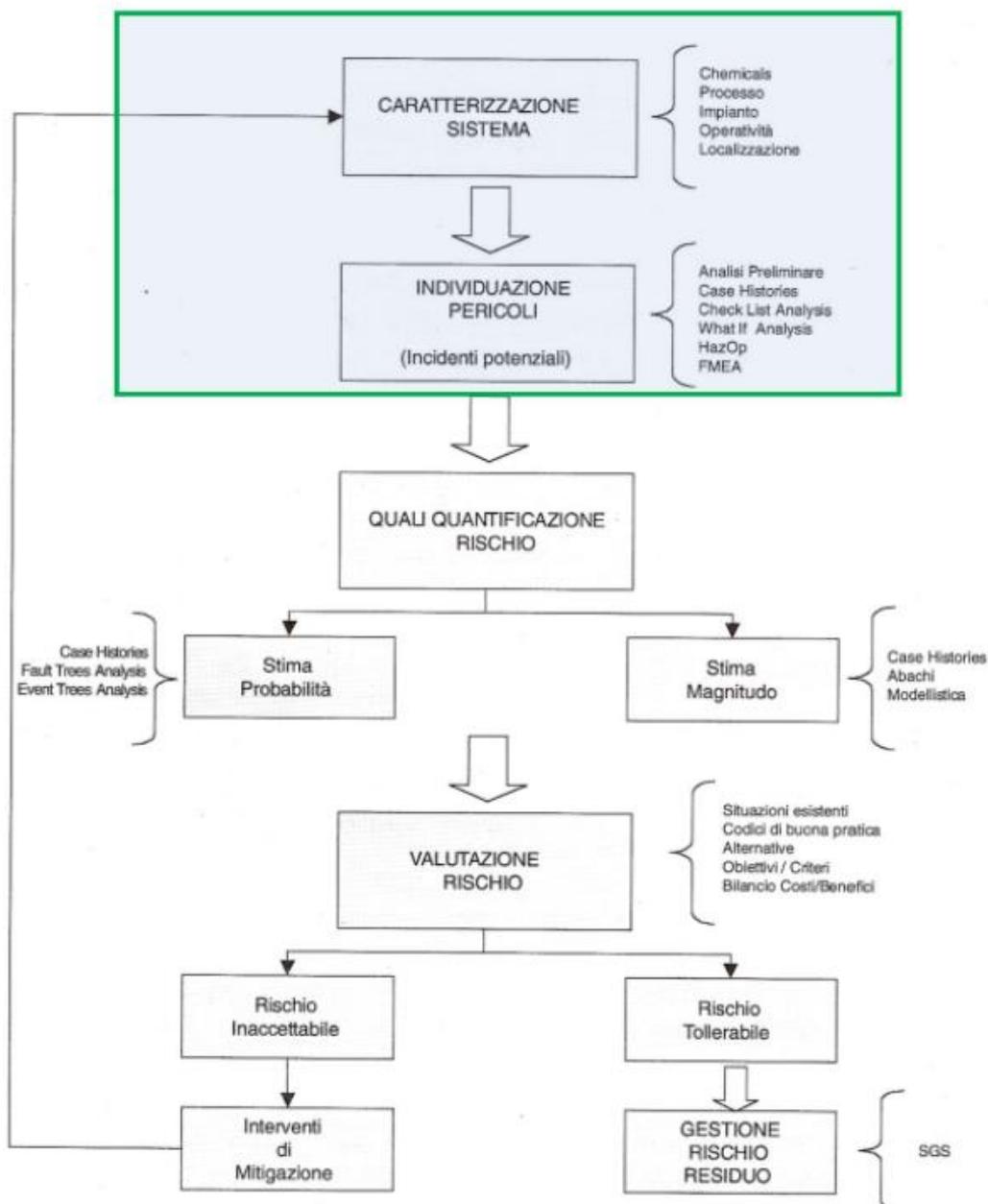


Figura 1. Schema di flusso della procedura di analisi del rischio

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

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

2.1 Metodi per l'individuazione dei pericoli

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

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

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

2.1.1 Analisi storica

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

2.1.2 What if analysis (che cosa succede se)

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

2.1.3 Check – list analysis.

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

2.1.4 HazOp – Hazard Operability Analysis.

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

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

2.1.5 FMEA – Failure Mode and Effect Analysis.

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

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

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

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

3 Descrizione del sistema analizzato

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

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

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

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

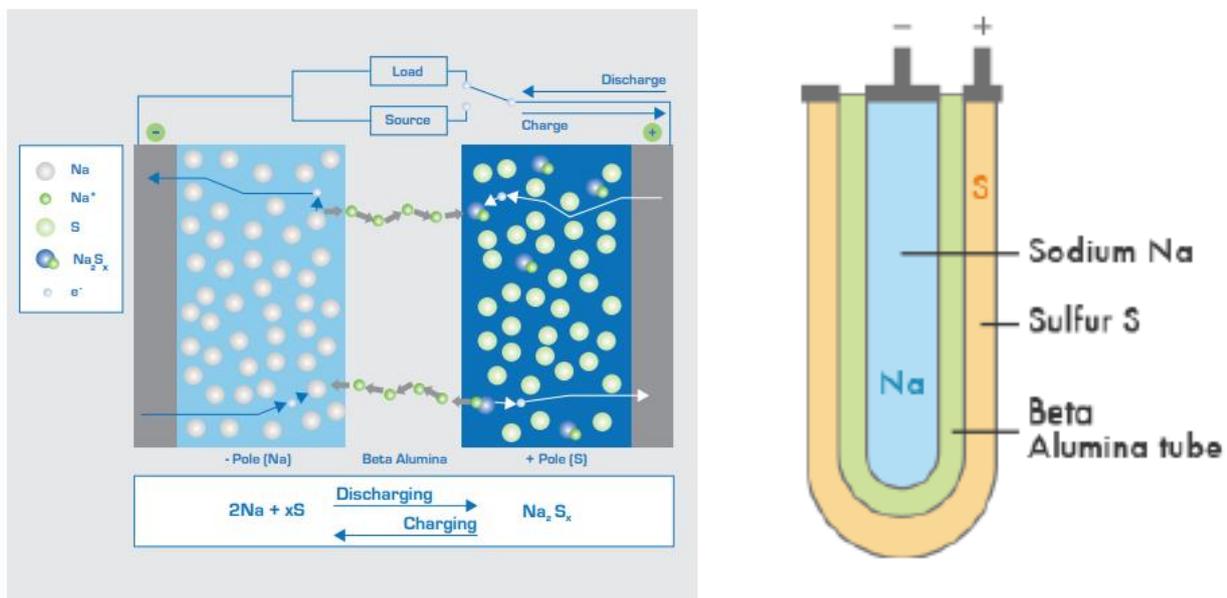


Figura 2. Schema di funzionamento di una cella elementare Na-S

3.1 Principio di funzionamento della cella elementare

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

I principali elementi costituenti la cella sono:

- Catodo (elettrodo positivo): zolfo, S (allo stato liquido);
- Anodo (elettrodo negativo): sodio, Na (allo stato liquido) ;
- Elettrolita e separatore: β -allumina

3.1.1 Scarica

Durante la scarica gli ioni sodio attraversano l'elettrolita per passare dall'elettrodo negativo a quello positivo. Con l'avanzare della scarica si formano polisolfuri di sodio all'elettrodo positivo mentre il sodio all'elettrodo negativo diminuisce. La conducibilità dell'elettrolita ceramico β -allumina assume valori elevati per temperature dell'ordine dei 300°C. A 350 °C la conducibilità vale circa 0.4 ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$). La cella ha quindi bisogno di essere mantenuta ad alta temperatura durante l'esercizio. L'alta temperatura di funzionamento fa sì che sodio e zolfo si trovino allo stato fuso separati dal materiale ceramico.

Le reazioni chimiche che avvengono durante la scarica e che generano la corrente sono [2]:

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

Al catodo: $x\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sx}^{2-}$

La reazione complessiva di cella è: $2 \text{Na} + x\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_x$ ($x= 3\div 5$)

Inizialmente si ha la formazione di pentasolfuro di Sodio Na_2S_5 . Alla temperatura di funzionamento, intorno ai 300°C, Na_2S_5 si trova allo stato liquido e, con lo zolfo liquido, forma una miscela di due fasi non miscibili. La tensione di scarica rimane costante finché sono presenti le due fasi liquide. Col proseguire della scarica lo zolfo libero si consuma e si va verso la formazione di una singola fase di Na_2S_x , come si vede dal diagramma di Figura 3. La conseguenza è una diminuzione della tensione. Si passa infatti dai nominali 2.08 V (fino a circa il 70% di scarica) ai circa 1.8 V di fine scarica. La reazione di scarica è fortemente esotermica. Questo costituisce un vantaggio per il mantenimento della cella alla temperatura di funzionamento ottimale ma uno svantaggio per la sicurezza. In caso di rottura dell'elettrolita si avrebbe la reazione diretta del sodio con lo zolfo che porterebbe al raggiungimento di temperature e pressioni interne troppo elevate.

3.1.2 Carica

L'energia elettrica fornita dall'esterno dà luogo alle reazioni inverse portando alla formazione di sodio all'elettrodo negativo e di zolfo a quello positivo.

3.1.3 Caratteristiche costruttive della cella

La cella analizzata è del tipo T5 del costruttore NGK. Di forma cilindrica, raffigurata in Figura 4, è composta da:

- una camera centrale contenente il sodio fuso (elettrodo negativo), che include un collettore di corrente (disposto lungo l'asse della cella);
- uno strato di β -allumina che separa il sodio dallo zolfo;
- zolfo fuso presente sotto forma di feltro di grafite, che, assieme all'involucro della cella, costituito da un case in alluminio rivestito internamente da una lega Fe-Cr 75, costituisce l'elettrodo positivo. (l'involucro è stagno per prevenire l'ingresso di umidità e la fuoriuscita di polisolfuri in atmosfera [3]);
- guarnizioni/isolanti.

La cella deve essere chiusa ermeticamente per isolare gli elettrodi dall'atmosfera esterna e prevenire l'ingresso di umidità ed allo stesso tempo evitare emissioni in atmosfera. La maggior parte delle celle utilizza un collare in α -allumina per isolare elettricamente i collettori di corrente di anodo e catodo, questo deve garantire una chiusura ermetica, in linea di principio dovrebbe essere libera da stress alla temperatura di utilizzo ed essere compressa alla temperatura ambiente.

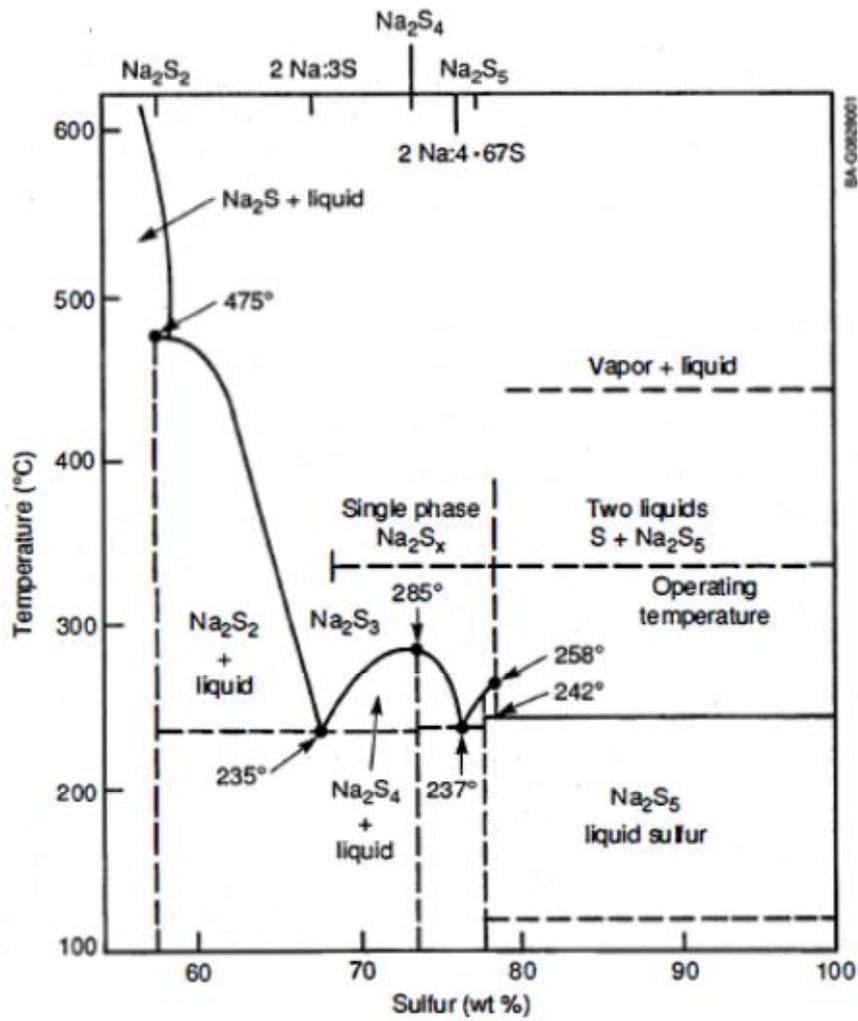


Figura 3. Diagramma di fase Na₂S/S

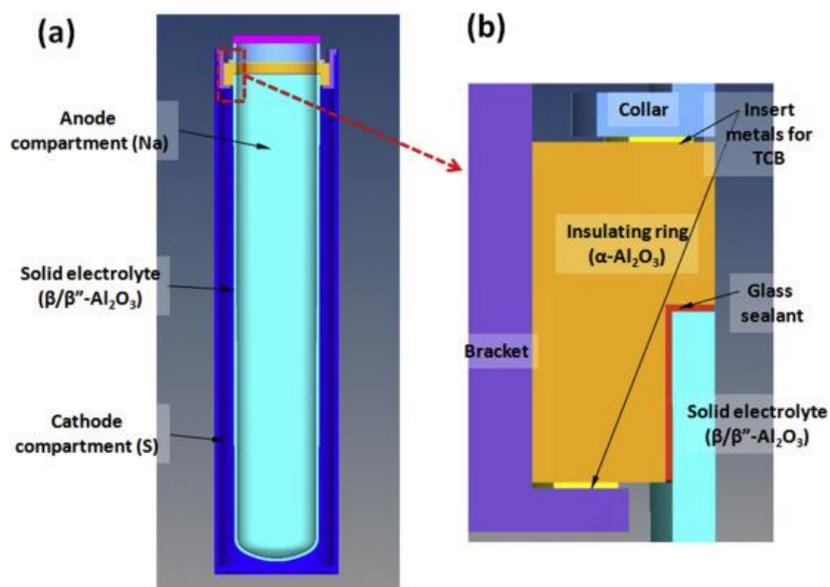


Figura 4. Schema di isolamento tipico per una cella cilindrica

Il collare in α -allumina viene “saldato” all’elettrolita attraverso una giunzione “glass sealant” in alluminioborosilicato che può contenere SiO_2 , Al_2O_3 e B_2O_3 con aggiunta di ossidi alcalini come Li_2O , K_2O , Na_2O , MgO ed altri [4]. La miscela di sostanze deve possedere tra le altre caratteristiche: un coefficiente di espansione termica simili a quelli dell’a e b-allumina, resistenza agli shock termici, resistenza alla corrosione da Sodio liquido, vapori di zolfo e dai polisolfuri, buona resistenza meccanica, alta temperatura di transizione [3].

Le altre giunzioni presenti sono realizzate attraverso TCB (Thermal Compression Bonding) nelle quali i due materiali vengono legati tra loro a livello atomico applicando contemporaneamente temperatura e pressione.

In Tabella 1 sono riassunte le principali caratteristiche di una cella T5 della NGK [2],[5].

Tabella 1. Caratteristiche della cella Na-S [6]

Tensione a circuito aperto [V]	2.08
Tensione di fine scarica [V]	1.82
Capacità [Ah]	632
Diametro [mm]	91
Lunghezza [mm]	515
Peso [kg]	5.3
Volume [m ³]	0.0033
Energia specifica volumetrica [kWh/m ³] o [Wh/l]	392
Energia specifica ponderale [Wh/kg]	248

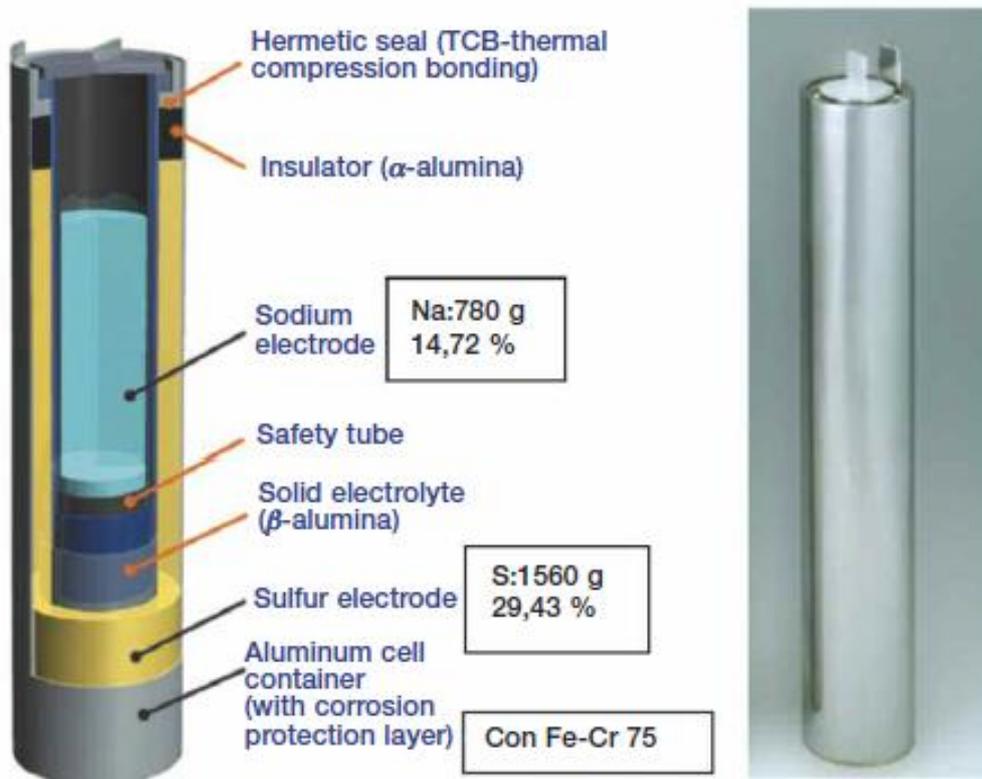


Figura 5. Schema e foto di una cella NaS T5

3.2 Caratteristiche del modulo batteria

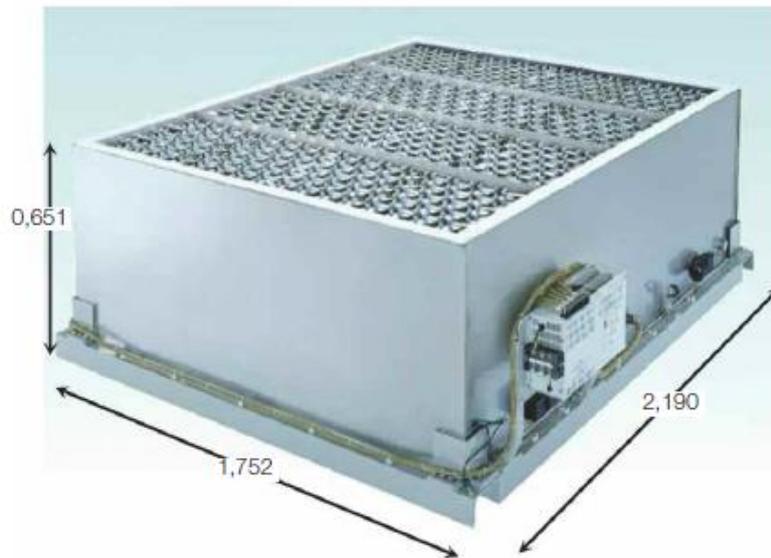


Figura 6. Modulo di riferimento da 30 kW

Il modulo, visibile in Figura 6, è composto da 224 celle per un totale di 30 kW di potenza nominale. Le celle sono suddivise in quattro blocchi, ognuno formato da 14 linee in parallelo di 4 celle in serie. Il modulo è isolato in vuoto e protetto da un involucro a doppio strato in acciaio inossidabile avente spessore di circa 1 mm. Negli spazi tra le celle è inserita sabbia secca avente i compiti di assorbire materiale attivo in caso di sversamento, contrastare la propagazione dell'incendio tra le celle e garantire capacità termica elevata.

Le caratteristiche del modulo sono riassunte in Tabella 2.

Tabella 2. Caratteristiche del modulo Na-S

Potenza in scarica normale [kW]	31.6
Tensione c.c. nominale [V]	32
Potenza di ricarica nominale [kW]	28.5
Energia elettrica immagazzinata [kWh]	227
Temperatura della batteria all'avvio [°C]	300
Dimensioni [m]	1.858 L x 1.592 P x 0.655 A
Peso [kg]	3000

Ogni modulo è inoltre protetto da un BMS, un dispositivo che disconnette il modulo se uno dei parametri di controllo risulta fuori dal campo nominale di funzionamento. I parametri tenuti sotto controllo sono temperatura, tensione e corrente. Il BMS è in grado di segnalare il malfunzionamento della batteria attraverso una serie di allarmi e di intervenire disconnettendo il modulo interessato da un esercizio anomalo.

3.3 Caratteristiche dell'unità di accumulo

L'unità di accumulo di riferimento ha una potenza nominale di 1.2 MW ed è formata dall'unione di 40 moduli da 30 kW ciascuno: 8 armadi contenenti 5 moduli ciascuno uniti all'armadio di controllo costituiscono l'unità di accumulo, Figura 6. Ogni unità ha dimensioni, (in m):

- Lunghezza 9.41;
- Profondità 4.80;
- Altezza 4.82.

Le pareti degli armadi sono realizzate in acciaio galvanizzato.

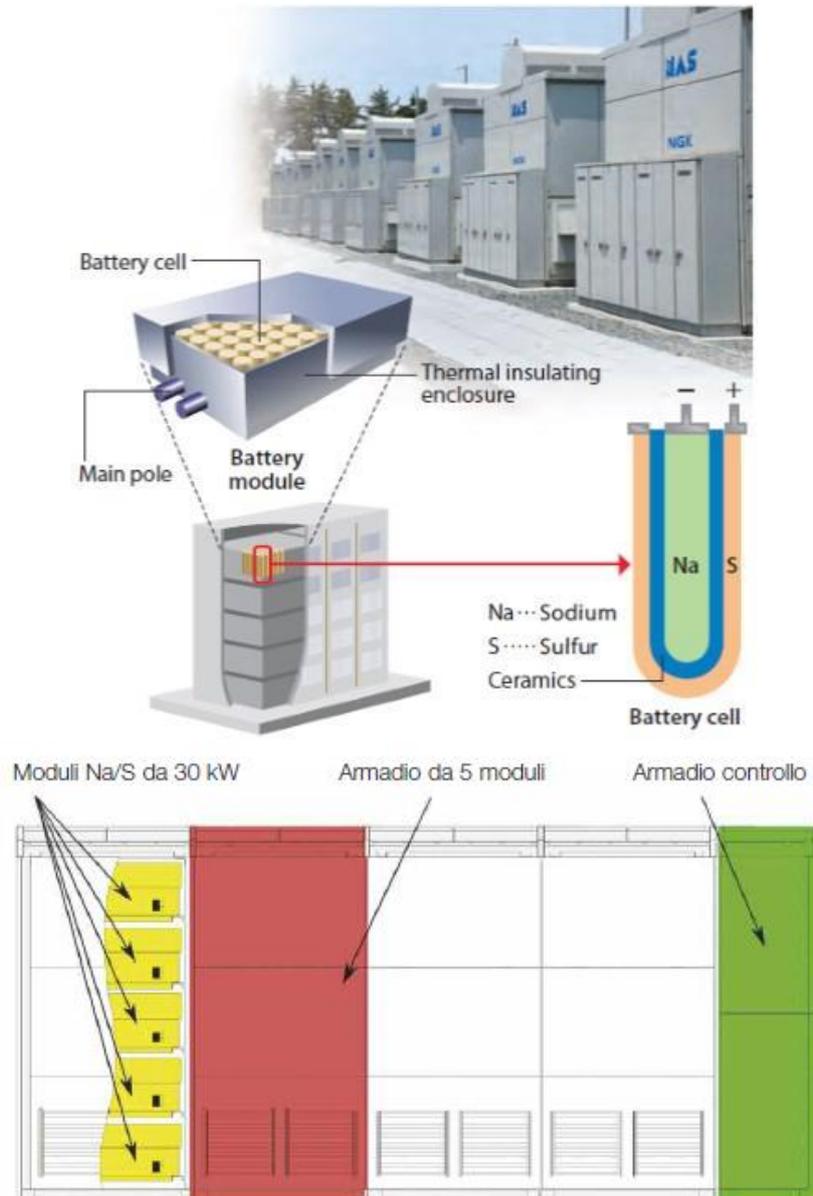


Figura 7. Unità di accumulo composta da 40 moduli

Per mantenere le condizioni operative necessarie al corretto funzionamento del sistema ogni modulo deve essere provvisto di un sistema di gestione della temperatura che include come minimo la presenza di resistenze per riscaldare le celle e isolanti termici per evitare la dispersione del calore [7].

3.4 Caratteristiche di sicurezza

3.4.1 Caratteristiche costruttive della cella

La sicurezza interna della cella è garantita dall'utilizzo del Safety tube all'interno della B-allumina, Figura 8. Il Safety tube permette di controllare la quantità di sodio e zolfo che potrebbero venire a contatto nel caso di danneggiamento dell'elettrolita. Esso è infatti costituito da un contenitore in acciaio avente un foro la cui area di passaggio limita il flusso massimo di sodio che raggiunge l'elettrolita. Come detto in precedenza, la reazione fortemente esotermica tra i due elementi provocherebbe il verificarsi di temperature e pressioni indesiderate.

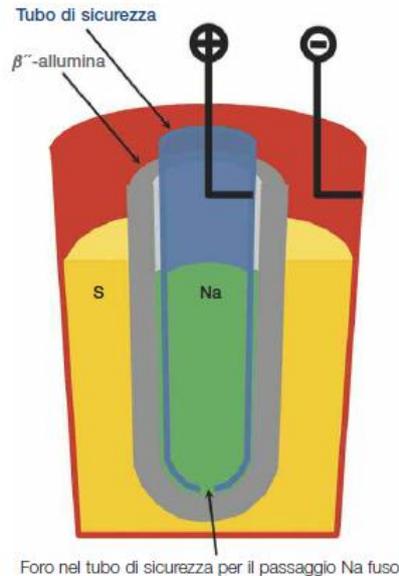


Figura 8. Schema di funzionamento del safety tube

Un altro evento da evitare è l'ingresso di umidità nella cella, essendo il sodio fortemente reattivo con l'acqua. Per questo l'involucro in alluminio è a tenuta stagna. La tenuta è importante anche per prevenire la fuoriuscita dei polisolfuri, corrosivi e nocivi, verso l'atmosfera. Il miglioramento dell'isolamento della singola cella effettuato dal produttore a seguito di eventi incidentali è mostrato in Figura 9

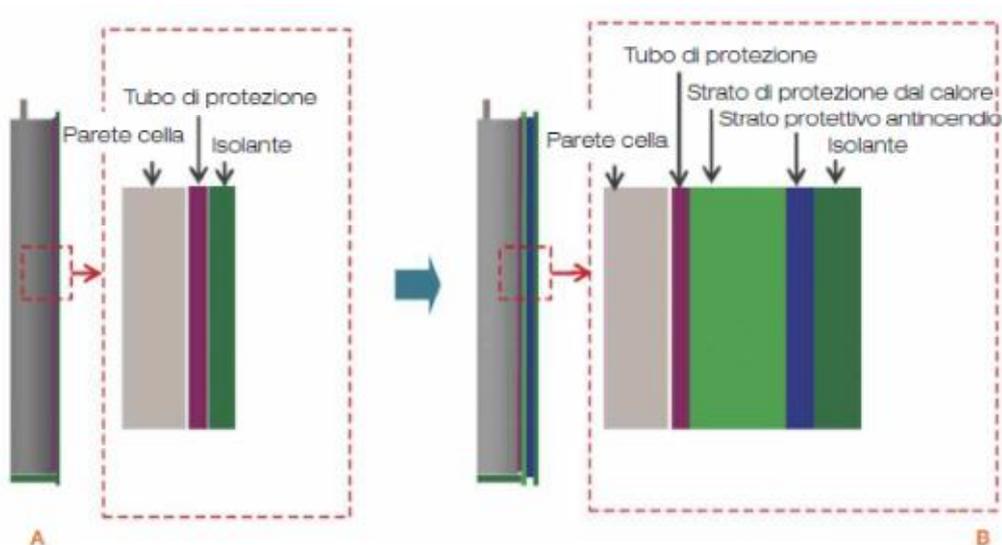


Figura 9. Protezioni presenti sul contenitore della cella (A) Cella standard, (B) Cella con incrementate protezioni antincendio

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

Come accennato in precedenza gli spazi tra le celle sono riempiti con sabbia secca per contrastare sversamenti di composti nocivi o la propagazione di un incendio tra celle. All'interno del modulo sono presenti pannelli resistenti al fuoco per evitare che un evento incidentale si propaghi tra gruppi di celle, Figura 10. Inoltre nelle parti superiore e inferiore di ciascun modulo è presente un pannello resistente al fuoco per evitare che un eventuale incendio coinvolga i moduli adiacenti, Figura 11.

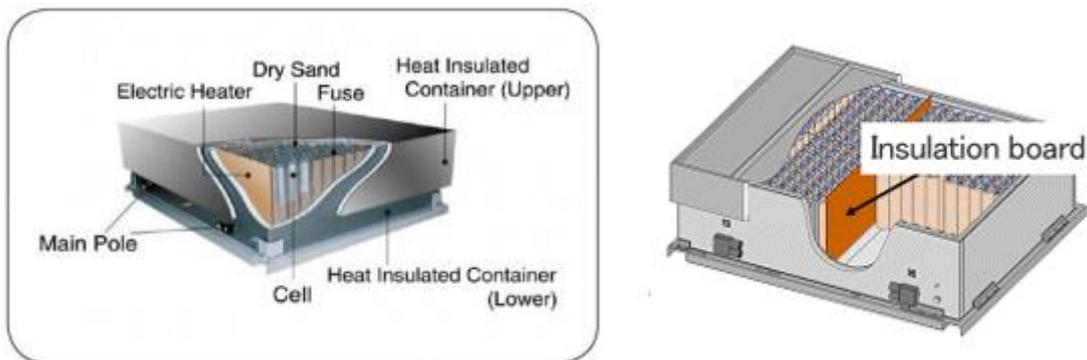


Figura 10. Sabbia secca e pannelli isolanti inseriti tra le celle del modulo

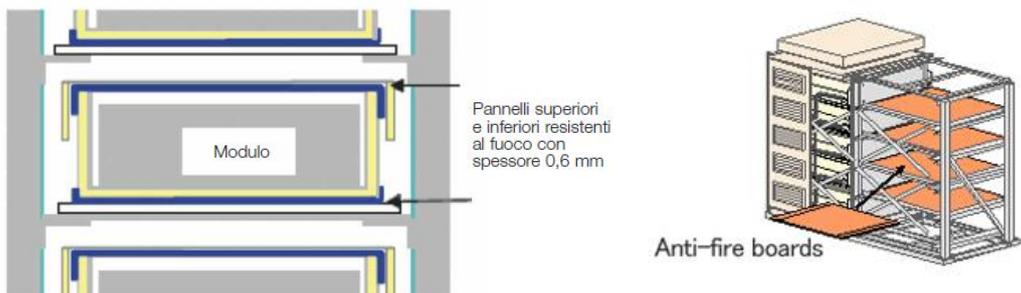


Figura 11. Pannelli resistenti al fuoco inseriti tra i moduli

Per quanto riguarda la protezione dalle sovracorrenti di corto circuito, ogni modulo viene realizzato prevedendo l'installazione di un fusibile ogni 4 celle, come indicato in Figura 12.

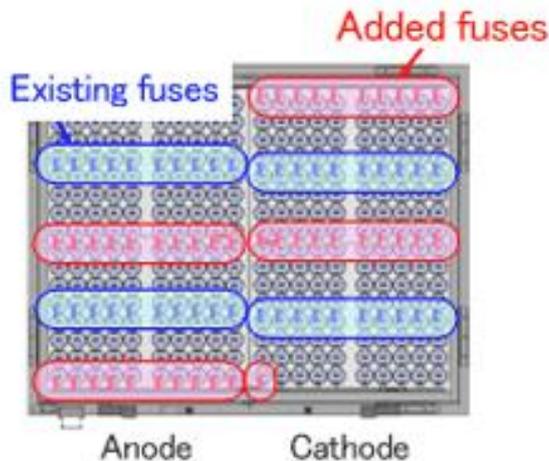


Figura 12. Disposizione fusibili all'interno del modulo

Infine le pareti in acciaio galvanizzato forniscono una protezione da penetrazioni meccaniche esterne e dalla fulminazione. La seguente tabella riassume i componenti di sicurezza presenti sulle celle, moduli e unità batteria.

Alcuni dei componenti di sicurezza elencati in Tabella 3 sono stati implementati a seguito di incidenti descritti nei seguenti paragrafi.

Tabella 3. Livelli di sicurezza di una batteria Na-S

Componente	Funzione
Livello cella	
Safety tube	<ul style="list-style-type: none"> controlla la reazione tra sodio e zolfo nel caso di rottura della β-allumina Evita la rottura dell'involucro di cella Limita la corrente di corto circuito (interrompendo il flusso di sodio)
Tubo protettivo in acciaio inossidabile	Limita la deformazione della cella in caso di guasto
Rivestimento interno all'involucro realizzato in lega di Alluminio Fe-Cr	Annulla la possibilità di corrosione dovuta alla formazione, durante la scarica, dei polisolfuri di sodio
Ulteriori strati resistenti d'isolamento termico e resistenti al fuoco nell'involucro della cella	Evitano che l'eventuale incendio di una cella si propaghi alle celle adiacenti
Livello modulo	
Fusibili (ogni 4 celle)	Interrompono la corrente di corto circuito
Conessioni tra celle	Limitano le sovratenzioni sulla singola cella
Riempimento del modulo con sabbia	<ul style="list-style-type: none"> Assorbe il materiale attivo in caso di sversamento Evita la propagazione del fuoco originato da una cella
Involucro termico con doppio strato di acciaio inossidabile di spessore 0.8-1mm il cui spazio interno è messo sotto vuoto (spazio nella doppia parete 3-6 cm)	<ul style="list-style-type: none"> Evita la fuoriuscita del materiale nell'ambiente Evita il contatto delle celle con l'ossigeno inibendo la combustione
Monitoraggio e controllo	<ul style="list-style-type: none"> Controlla carica e scarica Rileva guasti e fornisce allarmi Mette fuori servizio l'apparecchiatura se guasta
Compartimento del modulo con pannello avente caratteristiche di isolante elettrico	Evita che un eventuale corto circuito dovuto a sversamento del materiale fuso si estenda a tutto il modulo
Livello unità	
Pannelli resistenti al fuoco all'interno dell'unità nella parte superiore ed inferiore dei moduli	Evitano la propagazione del fuoco tra modulo e modulo per un dato tempo
Pareti in acciaio galvanizzato con spessore 2.3 mm dell'armadio contenente i moduli	Buona protezione dalle fulminazioni dirette nonché della penetrazione di proiettili derivanti da errata pratica venatoria o da vandalismi

4 Analisi storica degli incidenti

Tabella 4. – elenco degli incidenti coinvolgenti i sistemi di accumulo stazionario sodio-zolfo

Data	Fonte bibliografica	Descrizione dell'incidente
7 Febbraio 2005	8, 9	<p>Durante il test su un modulo sodio-zolfo al Komaki Plant (Komaki City, Aichi Prefecture), NGK INSULATORS, LTD, si è sviluppato un incendio.</p> <p>La causa è stata determinata in un difetto di assemblaggio degli elementi di isolamento all'interno del modulo durante la produzione. Per eliminare la possibilità che altri moduli incorressero nello stesso tipo di incidente il produttore ha rivisto le procedure di assemblaggio del modulo, incrementando le misure di protezione contro l'incendio ed inserendo una procedura di ispezione dei moduli prodotti.</p> <p>Vista la posizione non pericolosa del modulo questo è stato lasciato bruciare fino all'estinzione naturale, la temperatura del modulo è scesa al di sotto dei 180°C il 10 Febbraio alle 4 del pomeriggio, e sotto i 100°C (temperatura alla quale i materiali interni al modulo smettono di reagire), il 13 di Febbraio.</p>
15 Febbraio 2010		<p>Un Sistema di batterie sodio-zolfo ha preso fuoco nell'istallazione dell' Oyama Plant (Oyama City, Tochigi Prefecture) of Takaoka Electric Mfg. Co., Ltd. (Headquarters: Chuo-ku, Tokyo).</p> <p>Il tipo di batterie erano le prime costruite per assicurare un alto voltaggio in uscita, con tutte le celle del modulo connesse in serie.</p> <p>Gli altri incidenti elencati coinvolgono celle "standard" e quindi diverse da quelle coinvolte in questo incidente.</p>
settembre 2011	10,11	<p>Un Sistema di batterie di stoccaggio sodio zolfo prodotte dalla NGK appartenenti alla Tokyo Electric Power Company, Incorporated (Head Office: Chiyoda-ku, Tokyo) ed installate al Tsukuba Plant (Joso City, Ibaraki Prefecture) of Mitsubishi Materials Corporation (Head Office: Chiyoda-ku, Tokyo) ha preso fuoco.</p> <p>L'incendio è iniziato alle 7.20 del 21 di Settembre ed alle 3.55 del pomeriggio le autorità hanno dichiarato di avere il fenomeno sotto controllo. La temperatura del sistema è stata messa sotto controllo e solo alle 3.25 del pomeriggio del 5 Ottobre l'incendio è stato dichiarato definitivamente estinto.</p> <p>La Japan's Hazardous Materials Safety Techniques Association ha presieduto un team indipendente che ha valutato l'evento giungendo alle seguenti conclusioni:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. In uno dei moduli batteria, composti ognuno da 384 celle, si è avuto il fallimento di una cella che ha disperso materiale fuso all'esterno. 2. Il materiale fuso ha scorso tra la sabbia di riempimento creando un corto circuito tra le celle del blocco interessato e quelle del blocco adiacente 3. Dal momento che non erano previsti fusibili sui blocchi interni al modulo la corrente di corto circuito ha continuato a fluire a grandi intensità provocando il riscaldamento e la distruzione di altre celle che una dopo l'altra hanno preso fuoco 4. La combustione del modulo ha infine rilasciato calore e materiali incandescenti all'esterno dello stesso quando il suo case ha ceduto, questo ha portato alla diffusione dell'incendio ai moduli adiacenti.

		<p style="text-align: center;">Diagram 1 Cause of Fire</p> <p>La causa precisa del fallimento della prima cella non è stata comunque identificata anche a causa della completa distruzione del modulo dal quale l'incendio è stato originato.</p> <p>A seguito dell'incidente la ditta produttrice ha preso i seguenti provvedimenti per ridurre la probabilità di futuri incidenti simili:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Sono stati aggiunti fusibili tra le celle in modo da eliminare la possibilità che un corto circuito possa provocare un incendio 2. Pannelli isolanti sono stati posti tra i blocchi di un stesso modulo in modo che un eventuale fuoriuscita di Sali fusi non possa provocare un corto circuito tra blocchi adiacenti. 3. Pannelli isolanti sono stati posti tra i moduli e quelli adiacenti (sopra e sotto) per evitare che l'incendio di un modulo si propaghi agli altri estendendo le dimensioni dell'incendio. 4. Il sistema di controllo è stato potenziato per poter identificare eventuali incendi nel loro stato iniziale
--	--	---

4.1 Principali modi di guasto di una cella/batteria sodio zolfo

Il pericolo maggiore nella sicurezza delle celle sodio zolfo è costituito dalla possibilità di contatto diretto tra il sodio dell'anodo e lo zolfo del catodo. La reazione può raggiungere una temperatura di 2000 °C accompagnata dalla fusione dei materiali, sviluppo di vapori con incremento della pressione e distruzione della cella. Tale scenario può essere provocato da una frattura nell'elettrolita, β -allumina, che metterebbe in contatto diretto sodio e zolfo. L'unico modo per limitare i danni provocati da un tale incidente è quello di limitare l'apporto di reagenti nella zona di reazione, in particolare viene limitato l'apporto di sodio attraverso una restrizione al suo passaggio posizionata tra il serbatoio e la zona a contatto con l'elettrolita (β -allumina).

Uno scenario incidentale simile si può verificare in caso di cedimento della guarnizione che sigilla il collare di α -allumina con sul bicchiere dell'elettrolita (β -allumina).

Un importante funzione di sicurezza è insita nel contenitore in acciaio che contiene la cella, e che, oltre a costituire il collettore di corrente dell'anodo, rappresenta una barriera contro lo sversamento all'esterno dei prodotti (zolfo e polisolfuri) presenti al catodo. Il fallimento della funzione di isolamento del contenitore nei confronti di sversamenti può provocare corto circuiti all'interno del modulo e generare in questo modo problemi su altre celle.

4.1.1 Pericoli intrinseci alle sostanze utilizzate

La seguente Tabella 5 riassume i pericoli intrinseci delle sostanze utilizzate.

Tabella 5. – pericoli intrinseci delle sostanze coinvolte

Sostanza	Pericoli associati
Sodio liquido Na	Alta temperatura, tossico, brucia in aria (altamente reattivo), reagisce violentemente con lo zolfo liquido, reagisce in modo esplosivo con l'acqua
Zolfo liquido S	Alta temperatura, brucia in aria, reagisce violentemente con il sodio liquido
Polisolfuri di sodio Na ₂ S _x	Tossici, possono esplodere (instabili) a seguito di violenti stress meccanici o rapido riscaldamento
Ossido di sodio Na ₂ O ⁽¹⁾	Tossico, danneggia la pelle e le mucose
Idrossido di sodio NaOH ⁽¹⁾	Tossico, danneggia la pelle e le mucose
Diossido di zolfo o anidride solforosa SO ₂ ⁽¹⁾	Tossico
Acido solfidrico H ₂ S ⁽¹⁾	Tossico, letale in piccole dosi, esplosivo
Solfuro cromatico Cr ₂ S ₃ ⁽²⁾	Tossico
(1) Prodotto dall'interazione delle sostanze contenute nella cella con aria o acqua	
(2) Ioni di cromo si possono formare sull'elettrodo di zolfo per corrosione dello strato di protezione	

Tra i pericoli intrinseci legati al sistema sono inoltre da ricordare la temperatura (> di 300°C all'interno delle celle), e il rischio di fulminazione caratteristico di tutti i sistemi che operano con alti voltaggi e/o correnti.

5 Metodologia HazOp

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

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

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

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

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

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

L'analisi è stata come descritta dalla Norma CEI IEC 61882.

- Per facilitare l'esame, il sistema preso a riferimento è suddiviso in parti in modo che l'intento di progettazione per ciascuna parte possa essere adeguatamente definito. La dimensione della parte scelta dipende dalla complessità del sistema e dalla gravità del pericolo.
- L'intento di progettazione per una data parte di un sistema è espresso in termini di elementi che ne rappresentano le caratteristiche essenziali.
- Il team che conduce l'analisi HAZOP esamina ogni elemento (e/o caratteristica) per la deviazione dall'intento di progetto che può portare a conseguenze indesiderabili. La confidenza dell'identificazione di tutte le deviazioni dall'intento di progettazione viene raggiunta mediante un processo sistematico guidato dall'applicazione di "parole guida".
- Il diagramma di flusso riportato in figura 12 rappresenta le fasi di analisi.

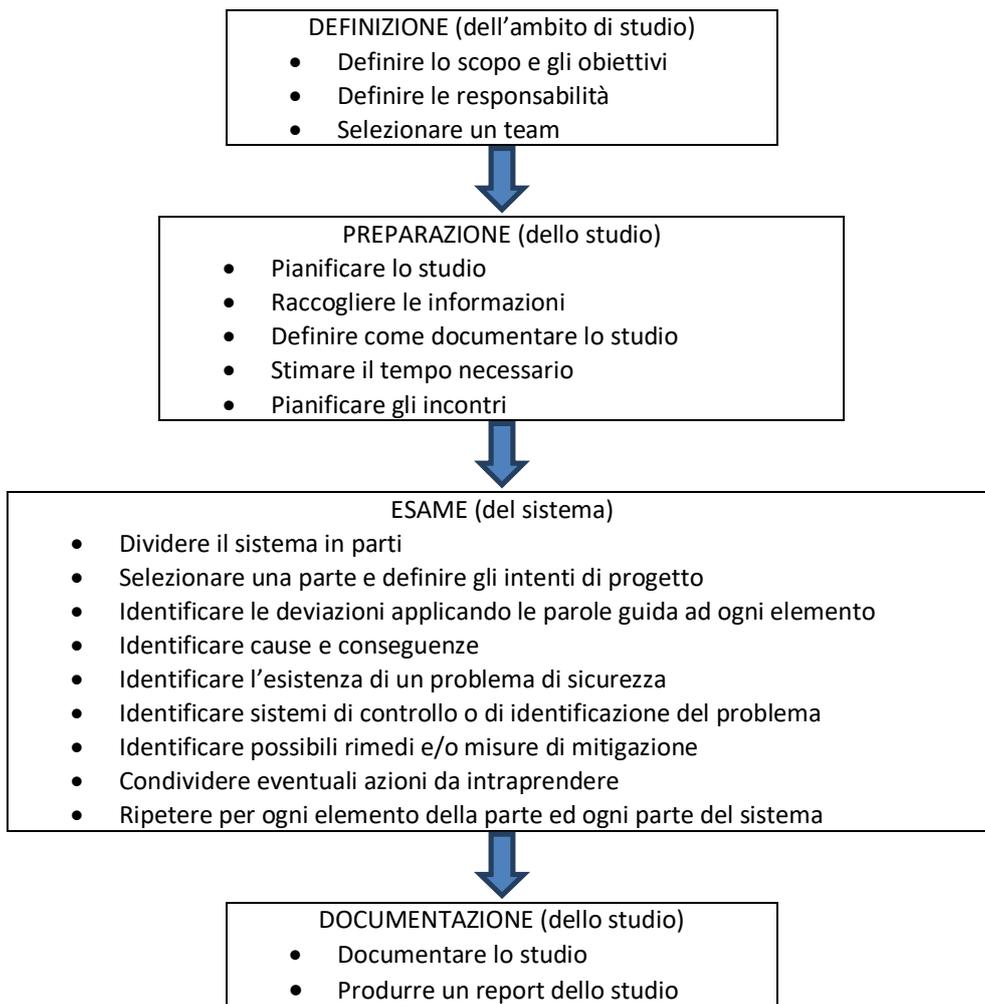


Figura 13. Schema a blocchi della metodologia HazOp

5.1 Scopo della presente analisi HazOp

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

5.2 Identificazione delle parti e dei parametri di riferimento

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

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

Tabella 6. Suddivisione in parti della celle elementare

Parte	Elementi	Caratteristiche
ANODO	Collettore di corrente	Densità di corrente
	Materiale anodico	Stato fisico
		Contenuto di Sodio
ELETTROLITA	B-Allumina	Permeabilità al passaggio di ioni
CATODO	Collettore di corrente	Densità di corrente
		Integrità
	Materiale catodico (Zolfo + polisolfuri)	Stato fisico
GUARNIZIONI	Giunzione a-b allumina	Integrità
	TCB (Thermal Compression Bonding)	Integrità
		Integrità

5.3 Applicazione delle parole guida per l'identificazione delle deviazioni

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

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

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

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

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

5.5 Severità del danno

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

5.6 Schede analisi HazOp

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

Parte considerata	ANODO									
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
1	Collettore di corrente	Densità di corrente	LESS	Diminuzione della densità di corrente	Frattura della saldatura per stress meccanici, termici, fatica o vibrazioni	Diminuzione della conducibilità. Malfunzionamento della cella.	Bassa			
2					Corto circuito esterno	Produzione di calore per effetto Joule, incremento della temperatura interna alla cella, perdita di contenimento, rilascio di materiali attivi all'esterno, incendio	Alta	Prevenzione: - Fusibili ogni 4 celle all'interno del modulo Protezione: - La sabbia tra le celle limita la propagazione ad altre celle - La compartimentazione del modulo limita la propagazione tra diverse zone dello stesso	Esistono ulteriori compartimentazioni tra diversi moduli nella stessa unità.	
3			MORE	Aumento della densità di corrente	Corto circuito esterno causato da inondazione	Produzione di calore per effetto Joule, incremento della temperatura interna alla cella, perdita di contenimento, rilascio di materiali attivi all'esterno, incendio	Alta	Prevenzione: - Fusibili ogni 4 celle all'interno del modulo	I moduli vengono testati attraverso immersione per 3 giorni in acqua, tuttavia non è chiaro se questi sono alimentati o meno durante il test. Inoltre non esistono garanzie che i moduli assemblati e collegati ad un quadro elettrico costituiscano un sistema esente da corto circuiti in caso di inondazione dell'intera unità.	
4					Fulminazione	Produzione di calore per effetto Joule, incremento della temperatura interna alla cella, perdita di contenimento, rilascio di materiali attivi all'esterno, incendio	Alta	Prevenzione: - Fusibili ogni 4 celle all'interno del modulo - Parete in acciaio galvanizzato del contenitore dell'unità	Le installazioni, se posizionate in aree caratterizzate da attività ceramiche elevate dovrebbero essere protette da strutture aggiuntive (parafulmine)	

ACCORDO DI PROGRAMMA MISE-ENEA

Parte considerata	ANODO									
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
5		Stato fisico	OTHER THAN	Presenza di sodio allo stato solido (T<97.72 °C)	Diminuzione della temperatura al di sotto dei valori operativi (per malfunzionamento del sistema di riscaldamento)	Nessuna	Bassa		L'esposizione delle celle a cicli ripetuti di riscaldamento/raffreddamento potrebbe portare a stress meccanici sulle giunzioni (glass sealant) aumentandone la probabilità di cedimento	
6				Presenza di sodio allo stato gassoso (T>882.85 °C)	Reazione incontrollata sodio/zolfo per frattura della B-allumina	Durante una reazione diretta tra sodio e zolfo la temperatura può raggiungere 2000 °C. In queste condizioni l'evento incidentale verrebbe esteso inevitabilmente a tutto il resto del modulo provocando incendio dello stesso.	Alta	Prevenzione: - Presenza del "safety tube" che limita il flusso di sodio alla zona di reazione nel caso di contatto fra anodo (sodio) e catodo (zolfo)		
7	Materiale attivo (sodio liquido)	Contenuto di Sodio	LESS	Sodio nell'anodo inferiore alla quantità minima di progetto	Sovrascarica della cella	Formazione di Na ₂ S ₂ solido al catodo, al raggiungimento del suo limite di solubilità nella miscela di polisolfuri il solido precipita sulla superficie dell'elettrolita diminuendo progressivamente il tasso di reazione, ed aumentando la resistenza interna della cella. Sovrascariche ripetute possono generare effetti di polarizzazione permanenti che riducono la vita utile della cella [12], [13].	Bassa	Prevenzione: - Il BMS interrompe la scarica al raggiungimento di un determinato DOD (Depth of Discharge)	Il profilo di scarica di una determinata cella all'interno del modulo è funzione della sua temperatura operativa. Perché le celle vengano utilizzate uniformemente è fondamentale una efficiente progettazione del sistema di gestione della temperatura. Il BMS potrebbe includere funzioni di equalizzazione delle celle.	[12], [13]
8			MORE	Sodio nell'anodo superiore alla quantità massima di esercizio	Sovrascarica della cella	Al raggiungimento di elevati stati di carica si ha un incremento dell'impedenza della cella dovuta alla bassa conducibilità dello zolfo del catodo [2].	Bassa	Prevenzione: - Il BMS interrompe la carica al raggiungimento di un determinato SOC (State of Charge)	L' aumento di impedenza interna viene di solito utilizzato come parametro per determinare l'interruzione della carica.	[2]

Parte considerata		ANODO								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
9	Materiale attivo (sodio liquido)	Contenuto di Sodio	OTHER THAN	Materiale diverso dal sodio presente all'anodo	Presenza di impurità	La presenza di impurità (potassio e altri metalli alcalini) all'interno del sodio può portare al passaggio di questi cationi verso il catodo danneggiando la B-allumina durante l'attraversamento [12]. La frattura della B-allumina provoca la reazione diretta tra sodio e zolfo durante la quale si possono generare temperatura fino a 2000 °C accompagnate da aumenti di pressione e possibile distruzione della cella e incendio del modulo.	Alta	<p>Prevenzione:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Controllo di qualità sulla purezza del sodio <p>Protezione:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Presenza del "safety tube" che limita il flusso di sodio alla zona di reazione nel caso di contatto fra anodo (sodio) e catodo (zolfo) - La sabbia tra le celle limita la propagazione ad altre celle - La compartimentazione del modulo limita la propagazione tra diverse zone dello stesso 	L'aumento di temperatura dovuto a una reazione diretta tra sodio e zolfo è governato da tre fattori: <ul style="list-style-type: none"> - quantità di reagenti disponibili - capacità termica del modulo - tasso di dissipazione caratteristico del modulo Dei tre fattori elencati solo il primo (limitazione della quantità dei reagenti) può essere utilizzato per controllare l'aumento di temperatura [14].	[14]
Parte considerata		ELETTROLITA/SEPARATORE								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
10	β-allumina	Permeabilità	LESS	Riduzione della permeabilità al passaggio di ioni sodio	Temperatura di esercizio inferiore a quella operativa (290 °C - 350 °C)	Aumento della resistenza interna della cella, riduzione dell'efficienza.	Bassa	Il BMS controlla la temperatura di esercizio delle celle		
11					Corrosione dell'acciaio del case	La presenza di impurità (Fe, Ni, etc.) all'interno del catodo di zolfo può portare alla precipitazione di solfati metallici che vanno a limitare la superficie utile della B-allumina.	Bassa	<p>Prevenzione:</p> Rivestimento interno realizzato in lega di alluminio-ferro-cromo (anticorrosione)		

ACCORDO DI PROGRAMMA MISE-ENEA

Parte considerata	ELETTROLITA/SEPARATORE										
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #	
12	β-allumina	Permeabilità	LESS	Riduzione della permeabilità al passaggio di ioni sodio	Formazione di Na ₂ S ₂ solido al catodo	Vedi #7	Bassa				
13			MORE	Incremento della permeabilità al passaggio di ioni sodio	Temperatura di esercizio superiore a quella operativa (290 °C - 350 °C)	Aumento del tasso di reazione (scarica della cella) e feedback positivo sull'incremento di temperatura. Inizio evaporazione zolfo e polisolfuri per T>440 °C.	Alta	<p>Prevenzione:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Il BMS dovrebbe essere in grado di interrompere la scarica della batteria per temperature operative superiori a 350 °C. <p>Protezione:</p> <ul style="list-style-type: none"> - La sabbia tra le celle limita la propagazione ad altre celle - La compartimentazione del modulo limita la propagazione tra diverse zone dello stesso 	La dissipazione del calore generato all'interno del modulo è un fattore importante quantomeno per l'efficienza dello stesso, la progettazione del sistema di controllo della temperatura deve quindi tener conto anche di questo aspetto [7].	[7]	
14			MORE	Incremento della permeabilità al passaggio di ioni sodio	Presenza di impurità nel sodio (frattura della B-allumina)	Vedi #9	Alta	Vedi #9	Vedi #9		
15			MORE	Incremento della permeabilità al passaggio di ioni sodio	Stress/urti meccanici da impatti o onde sismiche (frattura della B-allumina)	La frattura della B-allumina provoca la reazione diretta tra sodio e zolfo durante la quale si possono generare temperature fino a 2000 °C accompagnate da aumenti di pressione e possibile distruzione della cella e incendio del modulo	Alta	<p>Prevenzione:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Controllo integrità prima dell'installazione - Protezione delle unità contro gli urti (veicoli in movimento) <p>Protezione:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Vedi #9 	Stress e urti meccanici possono essere generati da: <ul style="list-style-type: none"> - urti/impatti durante il trasporto - impatti di veicoli - frane - onde sismiche (terremoti) E' importante conoscere la sollecitazione massima che le celle possono sopportare senza subire danni.		

Parte considerata										
ELETTROLITA/SEPARATORE										
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
16	β-allumina	Permeabilità	MORE	Incremento della permeabilità al passaggio di ioni sodio	Stress termomeccanici (frattura della B-allumina)	Ripetuti cicli termici e/o differenze di temperatura all'interno della cella possono generare stress meccanici e portare alla frattura della B-allumina. La frattura della B-allumina provoca la reazione diretta tra sodio e zolfo durante la quale si possono generare temperature fino a 2000 °C accompagnate da aumenti di pressione e possibile distruzione della cella e incendio del modulo.	Alta	Protezione: - Vedi #9	Il sistema di regolazione della temperatura dovrebbe mantenere in tutte le condizioni operative una distribuzione di temperatura tale che la differenza massima in direzione orizzontale e verticale non ecceda rispettivamente 25 °C e 20 °C [7].	[7]
Parte considerata										
CATODO										
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
17	Collettore di corrente (case + grafite)	Densità di corrente	LESS	Diminuzione della densità di corrente	Frattura della saldatura per stress meccanici, termici, fatica o vibrazioni	Vedi #1	Bassa	Vedi #1		
18					Formazione di strati isolanti di zolfo sulla grafite durante la ricarica	Riduzione della capacità della cella	Bassa		Accurata progettazione del catodo (distribuzione conduttività della grafite) per ottimizzare la distribuzione di corrente al catodo.	
19			MORE	Aumento della densità di corrente	Corto circuito esterno	Vedi #2	Alta	Vedi #2	Vedi #2	
20					Corto circuito esterno causato da inondazione	Vedi #3	Alta	Vedi #3	Vedi #3	
21					Fulminazione	Vedi #4	Alta	Vedi #4	Vedi #4	

ACCORDO DI PROGRAMMA MISE-ENEA

Parte considerata	CATODO									
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
22	Collettore di corrente (case + grafite)	Integrità	NO	Rottura del case	Urti meccanici/ penetrazioni durante il trasporto e installazione	Rilascio zolfo e polisolfati fusi all'interno del modulo, possibilità di generazione corto circuito interno al modulo.	Alta	Prevenzione: - Linee guida/ Procedure per il sollevamento, trasporto, stoccaggio - Controllo integrità prima dell'installazione Protezione: -Sabbia tra le celle -Compartimentazione del modulo		
23					Urti meccanici/ penetrazioni (impatto veicoli in movimento, frane)	Rilascio zolfo e polisolfati fusi all'interno del modulo, possibilità di generazione corto circuito interno al modulo.	Alta	Prevenzione: - Protezione delle unità contro gli urti (veicoli in movimento) Protezione: -Sabbia tra le celle -Compartimentazione del modulo		
24	Materiale attivo (zolfo liquido + polisolfuri)	Stato fisico	OTHER THAN	Presenza di zolfo allo stato solido (T<115.21 °C)	Diminuzione della temperatura al di sotto dei valori operativi (per malfunzionamento del sistema di riscaldamento)	Vedi #5	Bassa			
25				Reazione incontrollata sodio/zolfo per frattura della B-allumina		Vedi #6	Alta	Vedi #6		
26				Incendio esterno	L'evaporazione dello zolfo incrementa la pressione interna alla cella e può indurre al cedimento delle guarnizioni rilasciando materiale reattivo all'interno del modulo.	Alta	Prevenzione: - Installazione a distanza di sicurezza da qualsiasi materiale combustibile Protezione: - Isolamento termico dei moduli			
27				Formazione di Na ₂ S ₂	Sovrascarica della cella	Vedi #7	Bassa	Vedi #7	Vedi #7	

Parte considerata										
CATODO										
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
28	Materiale attivo (zolfo liquido + polisolfuri)	Stato fisico	OTHER THAN	Precipitazione di solfati metallici	Corrosione del case	Vedi #11	Bassa	Vedi #11		
29				Precipitazione di solfati di sodio	Diminuzione della temperatura al di sotto dei valori operativi (per malfunzionamento del sistema di riscaldamento)	Vedi #5	Bassa			
30		Contenuto di zolfo (elemento + polisolfuri)	LESS	Rottura del case	Urti meccanici/ penetrazioni durante il trasporto e installazione	Vedi #22	Alta	Vedi #22		
31					Urti meccanici/ penetrazioni (impatto veicoli in movimento, frane)	Vedi #23	Alta	Vedi #23		
Parte considerata										
GUARNIZIONI										
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
32	Giunzione A/B allumina	Integrità	NO	Frattura della giunzione	Stress/urti meccanici da impatti o onde sismiche	La frattura della giunzione provoca la reazione diretta tra sodio e zolfo durante la quale si possono generare temperature fino a 2000 °C accompagnate da aumenti di pressione e possibile distruzione della cella e incendio del modulo	Alta	<p>Prevenzione:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Controllo di qualità in fase di produzione - Controllo integrità prima dell'installazione - Protezione delle unità contro gli urti (veicoli in movimento) <p>Protezione:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Vedi #9 	<p>Stress e urti meccanici possono essere generati da:</p> <ul style="list-style-type: none"> - urti/impatti durante il trasporto - impatti di veicoli - frane - onde sismiche (terremoti) <p>Per quest'ultimo caso è importante conoscere la sollecitazione massima che le celle possono sopportare senza subire danni.</p>	

ACCORDO DI PROGRAMMA MISE-ENEA

Parte considerata										
GUARNIZIONI										
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
33	Giunzione A/B allumina	Integrità	NO	Frattura della giunzione	Stress termomeccanici	Ripetuti cicli termici all'interno della cella possono generare stress meccanici e portare alla frattura della giunzione. La frattura della giunzione provoca la reazione diretta tra sodio e zolfo durante la quale si possono generare temperature fino a 2000 °C accompagnate da aumenti di pressione e possibile distruzione della cella e incendio del modulo.	Alta	Prevenzione: - Controllo di qualità in fase di produzione Protezione: - Vedi #9	La prevenzione rispetto a questo tipo di evento è costituita da un'accurata progettazione della giunzione (stress analysis) [15].	
34					Corrosione da sodio liquido, vapori di zolfo o polisolfuri	La corrosione della giunzione può portarla alla frattura. La frattura della giunzione provoca la reazione diretta tra sodio e zolfo durante la quale si possono generare temperature fino a 2000 °C accompagnate da aumenti di pressione e possibile distruzione della cella e incendio del modulo.	Alta	Prevenzione: - Controllo di qualità in fase di produzione Protezione: - Vedi #9	La prevenzione rispetto a questo tipo di evento è costituita da un'accurata progettazione della giunzione.	
Parte considerata										
GUARNIZIONI										
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
35	TCB (Thermal Compress. Bonding)	Integrità	NO	Frattura della giunzione	Stress/ urti meccanici da impatti o onde sismiche	Rilascio di sodio o zolfo più polisolfuri all'interno del modulo. Possibilità di originare un corto circuito.	Alta	Prevenzione: - Controllo di qualità in fase di produzione della cella Protezione: - La sabbia tra le celle limita la propagazione ad altre celle - La compartimentazione del modulo limita la propagazione tra diverse zone dello stesso	Stress e urti meccanici possono essere generati da: - urti/impatti durante il trasporto - impatti di veicoli - frane - onde sismiche (terremoti) Per quest'ultimo caso è importante conoscere la sollecitazione massima che le celle possono sopportare senza subire danni.	

GUARNIZIONI											
Parte considerata	Id #	Elemento	Caratteristica	Parola guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
	36	TCB (Thermal Compress. Bonding)	Integrità	NO	Frattura della giunzione	Stress termomeccanici	Rilascio di sodio o zolfo più polisolfuri all'interno del modulo. Possibilità di originare un corto circuito.	Alta	Vedi #35		

6 Risultati HazOp

In Tabella 7, di seguito riportata, si elencano le sole sequenze incidentali individuate caratterizzate da un livello di severità "ALTA" per come definita nel presente studio, assieme alle possibili cause iniziatrici della sequenza stessa.

Tabella 7. Sequenze incidentali risultanti dall'analisi HazOp

Descrizione della sequenza incidentale	Causa
Produzione di calore per effetto Joule, incremento della temperatura interna alla cella, perdita di contenimento, rilascio di materiali attivi all'esterno, incendio	Corto circuito esterno
	Corto circuito esterno causato da inondazione
	Fulminazione
Durante una reazione diretta tra sodio e zolfo la temperatura può raggiungere 2000 °C. In queste condizioni l'evento incidentale verrebbe esteso inevitabilmente a tutto il resto del modulo provocando incendio dello stesso.	Reazione incontrollata sodio/zolfo per frattura della B-allumina
	Stress/urti meccanici da impatti o onde sismiche (frattura della B-allumina)
	Stress termomeccanici (frattura della B-allumina)
La presenza di impurità (potassio e altri metalli alcalini) all'interno del sodio può portare al passaggio di questi cationi verso il catodo danneggiando la B-allumina durante l'attraversamento [12]. La frattura della B-allumina provoca la reazione diretta tra sodio e zolfo durante la quale si possono generare temperatura fino a 2000 °C accompagnate da aumenti di pressione e possibile distruzione della cella e incendio del modulo.	Presenza di impurità nel sodio (frattura della B-allumina)
Aumento del tasso di reazione (scarica della cella) e feedback positivo sull'incremento di temperatura. Inizio evaporazione zolfo e polisolfuri per T>440 °C.	Temperatura di esercizio superiore a quella operativa (290 °C - 350 °C)
Rilascio zolfo e polisolfati fusi all'interno del modulo, possibilità di generazione corto circuito interno al modulo.	Urti meccanici/ penetrazioni durante il trasporto e installazione
	Urti meccanici/ penetrazioni (impatto veicoli in movimento, frane)
	Stress/ urti meccanici da impatti o onde sismiche
	Stress termomeccanici
L'evaporazione dello zolfo incrementa la pressione interna alla cella e può indurre al cedimento delle guarnizioni rilasciando materiale reattivo all'interno del modulo.	Incendio esterno
La frattura della giunzione provoca la reazione diretta tra sodio e zolfo durante la quale si possono generare temperature fino a 2000 °C accompagnate da aumenti di pressione e possibile distruzione della cella e incendio del modulo	Stress/urti meccanici da impatti o onde sismiche
	Stress termomeccanici
	Corrosione da sodio liquido, vapori di zolfo o polisolfuri

7 Conclusioni

La tecnica di analisi del rischio HazOp (Hazard and Operability Analysis) è stata applicata ad un sistema di accumulo stazionario di batterie sodio zolfo, allo scopo di identificare i pericoli connessi con l'utilizzo di questa tecnologia.

L'applicazione della tecnica è stata preceduta da un'analisi storica degli incidenti che ha evidenziato come la sicurezza di questa tecnologia sia stata incrementata a seguito dell'esperienza acquisita durante l'analisi e la gestione degli incidenti avvenuti.

L'evento incidentale con maggiori ripercussioni sulla sicurezza del sistema è senza dubbio il contatto diretto tra anodo e catodo, sodio e zolfo liquidi, che può avvenire per frattura dell'elettrolita (β -allumina) o del thermal compression bonding.

Tra le cause scatenanti di eventi incidentali che possono avere ripercussioni per il sistema sono state identificate le seguenti:

- Errori durante il processo di produzione, trasporto e stoccaggio
- Eventi esterni (inondazioni, fulminazioni, frane, onde sismiche)

Dal punto di vista della sicurezza risulta dunque cruciale il sistema di gestione della qualità durante le fasi che vanno dalla produzione delle celle all'installazione del sistema. Viene inoltre messa in evidenza l'importanza degli aspetti inerenti gli eventi esterni e quindi al siting del sistema.

8 Abbreviazioni, acronimi e definizioni

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

9 Riferimenti bibliografici

1. Cinzia Di Bari, "Aspetti di sicurezza di sistemi di accumulo ad alta temperatura e al Litio-ione per applicazioni nelle reti elettriche", Report RdS/PAR2013/192.
http://openarchive.enea.it/bitstream/handle/10840/6990/RdS_PAR2013_192_Aspetti%20sicurezza%20%20Litio%20e%20alta%20temperatura.pdf?sequence=1
2. Linden D., Reddy T.B.: Handbook of batteries. McGraw-Hill, Third Edition, 2002. (3)
3. Andriollo M., benato R., Dambone Sessa S.: 34.8 MW di accumulo elettrochimico di tipo Energy Intensive mediante celle secondarie sodio-zolfo (Na-S). Università di Padova, 2014.
4. J. Keeyoung, L. Solki, K. Goun, K. Chang-Soo, "Stress analysis for the glass joint of contemporary sodium sulfur batteries", Journal of Power Sources, 269 (2014) 773-783.
5. Kodama E., Kurashima Y.: Development of a compact sodium-sulphur battery. Power Engineering Journal, June 1999, p. 136-141.
6. Tamakoshi T.: Recent sodium sulfur battery applications in Japan. ESA 2001 Annual Meeting in Chattanooga, Tennessee, April 26-27, 2001.
7. J. Kee Min, c. Lee, "Numerical study on the thermal management system of a molten sodium-sulfur battery module, Journal of Power Sources, 210 (2012) 101-109. (5)
8. <http://www.ngk.co.jp/english/news/2005/0812.html>
9. <http://www.ngk.co.jp/english/news/2005/0210.html>
10. http://www.ngk.co.jp/english/news/2011/1028_01.html
11. http://www.ngk.co.jp/english/announce/111031_nas.html
12. E.J. Cairn, Comprehensive treatise on electrochemistry – "Rechargeable High-Temperature batteries", Lawrence Barkley Laboratories, University of California, February 1981.
13. Z. F. Hussien, L. W. Cheung , M. F. M. Siam and A. B. Ismail "Modeling of Sodium Sulfur Battery for Power System Applications", Faculty of Electrical Engineering, Universiti Teknologi Malaysia, ELEKTRIKA vol 9, n.2, 2007
14. J.M. Ohi, Environmental, Health and Safety Issues of Sodium-Sulfur Batteries for Electric and Hybrid Vehicles, Volume I: Cell and Battery Safety, NREL September 1992.
15. K. Jung, S.Lee, G. Kim, C.S. Kim, Stress analysis for the glass joints of contemporary sodium sulfur batteries" Journal of Power Sources 269 (2014) 773-782.

Gruppo di lavoro del Dipartimento DICl (Dipartimento di Ingegneria Civile e Industriale) dell'“Università di Pisa”

Prof. Marco Carcassi
 Prof. Francesco D'Errico
 Ing. Martino Schiavetti
 Ing. Tommaso Pini

Competenze:

Sicurezza industriale e nucleare.

In particolare, per quanto riguarda applicazione di tecniche di analisi del rischio (HazOp, What-it. FMEA, Fault tree ed Event tree) e la simulazione di scenari incidentali, il Gruppo è stato particolarmente attivo in diversi settori industriali e nucleari (impianti industriali, pipeline networks, stazioni di rifornimento carburanti alternativi, incidenti di natura radiologica/nucleare)

Esperienza ed attività lavorative del gruppo nel campo dell'Analisi del Rischio (negli ultimi 10 anni):

Periodo	Attività
2015 - in corso	Progetto europeo HYSEA ricerca pre-normativa sulle applicazioni e stoccaggi di idrogeno
Agosto 2016	What-if analysis procedura di avvio in emergenza AFO4 ILVA Taranto
2014-2015	Rapporto preliminare di sicurezza per richiesta Nulla Osta di Fattibilità secondo normativa “SEVESO” di un “impianto di deposito costiero di metano liquido (GNL)”.
2014	Corso di formazione in HazOp analysis for H-ON Consulting
2013 - 2014	Fault tree e Event tree per lo stabilimento Huntsman/Tioxide di Scarlino
2012 - 2013	“Analisi dei rischi relativa ad impianto di Deposito LNG, vaporizzazione e distribuzione di metano ai forni” (TEKEL) <ul style="list-style-type: none"> • Analisi HazOp , Fault tree ed Event tree analysis, simulazione scenari incidentali • Calcolo del rischio individuale e sociale in accordo alle normative svizzere
2012 - 2013	Progetto Hydrostore (Analisi della sicurezza in ausilio alla progettazione e realizzazione prototipi) <ul style="list-style-type: none"> • Analisi di sicurezza con tecnica HazOp su sistemi di stoccaggio idrogeno ed elettrolizzatori/fuel cell
2012 - 2013	ENCIO Test Facility – Revisione HazOp analysis ” per ENEL Ricerca.
2011	Analisi di verifica SIL per il progetto “GALP Sines Refinery IEC61511 Compliance Project” DAPOLLONIA
2010 - 2011	Analisi quantitativa di rischio delle stazioni di rifornimento metano autotrazione con deposito di metano liquido (GNL) e unità di rigassificazione in loco, ubicate nel comune di Asola (MN) e Calderara di Reno – Bologna (BO)
2009 - 2010	“Analisi di sicurezza dell’area sperimentale di Sesta (per ENEL Ricerca)” Analisi di sicurezza dell’impianto sperimentale di prova, in scala reale, di combustori per turbine a gas <ul style="list-style-type: none"> • Applicazione delle tecniche HAZOP e FMEA
2008	(Progetto Europeo HYSAFE) analisi di sicurezza di una stazione di rifornimento idrogeno