



Ricerca di Sistema elettrico

Sistemi di accumulo elettrochimico sodio ad alta temperatura: test di sicurezza preliminari

Cinzia Di Bari

SISTEMI DI ACCUMULO ELETTROCHIMICO SODIO AD ALTA TEMPERATURA: TEST DI SICUREZZA PRELIMINARI

Cinzia Di Bari (ENEA)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Sviluppo di procedure di prova in grado di prevedere e valutare le situazioni di degrado e/o rischio legati all'uso ed al riuso delle batterie

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 STIMA DEI PERICOLI PER LA SALUTE UMANA, LA SICUREZZA E L'AMBIENTE	6
3 SISTEMI DI ACCUMULO SODIO-NICHEL CLORURO.....	9
3.1 PROVE DI ABUSO SU BATTERIE GE DURATHON	9
3.2 PROVE DI ABUSO EFFETTUATE SU BATTERIE FIAMM-SONIK	15
3.2.1 P1	15
3.2.2 P2	15
3.2.3 P3	16
3.2.4 P4	16
3.2.5 P5	17
3.2.6 P6	18
4 SISTEMI DI ACCUMULO SODIO-ZOLFO.....	19
4.1 PROVE DI ABUSO EFFETTUATE SU BATTERIE SODIO-ZOLFO	21
4.2 PROVE DI ABUSO E MODELLAZIONE EFFETTUATE SU CELLE SODIO-ZOLFO	23
5 CONCLUSIONI.....	25
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	26

Sommario

Lo scopo di questo lavoro era quello di prendere confidenza con i sistemi di accumulo basati sul sodio e sulla beta allumina, sistemi che funzionano ad alta temperatura ed hanno, alla base del loro funzionamento, composti chimici e reazioni proprie. Anche in questo caso, gli obiettivi del lavoro erano quelle di identificare i pericoli e individuare il cosiddetto “caso peggiore” (*worst case*), con la finalità di acquisire quelle informazioni che sono necessarie per la gestione di eventuali emergenze e per la gestione dei rifiuti finali, provenienti da prove di abuso o residue nel corso di una gestione di emergenza.

Purtroppo non è stato possibile eseguire le prove previste, per la difficoltà di reperire i dispositivi da sottoporre a prova. Ma è stato possibile realizzare uno studio preliminare alle prove, nel quale sono state raccolte informazioni relative a prove rese di pubblico dominio, accompagnate da informazioni sui risultati ottenuti, sulle condizioni di prova, su eventuali norme tecniche seguite per la realizzazione dei test. Le prove recensite sono state eseguite prevalentemente su moduli: un solo studio, finalizzato alla modellazione termica di una cella sodio zolfo, riporta informazioni su un test effettuato su una cella da 10 Ah.

Si rileva, inoltre, che sono in corso di emanazione alcune Norme Tecniche specifiche per la sicurezza delle tecnologie al sodio ad alta temperatura e che, comunque, riguardanti tutti gli accumulatori diversi da quelli al piombo. Il rapporto tecnico si articola in una parte introduttiva, un richiamo alla stima dei pericoli per la salute umana la sicurezza e l'ambiente effettuata dalla scrivente nel corso del PAR 2013, e due capitoli che riguardano le relative tecnologie nel quale si presentano dati di letteratura su alcuni test effettuati su quattro tipologie di batterie accompagnate da alcune tabelle di sintesi appositamente elaborate.

1 Introduzione

Così come fatto per i sistemi Litio-ione, lo scopo di questo lavoro era quello di prendere confidenza con i sistemi di accumulo basati sul sodio e sulla beta allumina, sistemi che funzionano ad alta temperatura ed hanno, la base del loro funzionamento, composti chimici e reazioni proprie. Anche in questo caso, le finalità del lavoro sono quelle di identificare i pericoli e individuare il cosiddetto “caso peggiore” (*worst case*), con la finalità di acquisire quelle informazioni che sono necessarie per la gestione di eventuali emergenze e per la gestione dei rifiuti finali, provenienti da prove di abuso o residue nel corso di una gestione di emergenza. A tal fine, un primo studio conoscitivo è stato fatto nel corso del PAR 2013 [1] - Progetto Accumulo. A seguire, nel PAR 2016 e 2017, è stato possibile affidare ad una istituzione universitaria, alcuni studi di approfondimento, sia del comportamento delle tecnologie rispetto all’abuso sia della applicazione di metodi formali di individuazione dei pericoli. Sull’argomento, sviluppato dal gruppo del professor Marco Carcassi - Università di Pisa - è stato prodotto un primo report sulle tecnologie sodio-zolfo[2] ed è in corso di pubblicazione[3] un analogo studio condotto sulle tecnologie sodio-alogenuri metallici, basati su immagini e caratteristiche provenienti dalla letteratura di pubblico dominio.

Il piano di prove previsto per questi accumulatori, consisteva innanzitutto nella apertura della batteria per vedere dal vivo come viene realizzata, prelevare alcuni campioni di celle e sottoporre a prova le celle fredde, dopo aver eseguito il test preliminari, anche basati sull’impiego dei raggi X. Come da nostro protocollo, avremmo effettuato -se possibile - una analisi chimica ex ante e post e impostato prove di calorimetria cono per la caratterizzazione del HRR, ovvero della tipologia di fiamma della cella fredda. Le prove di esposizione a fiamma sarebbero state effettuate all’aperto, nell’impianto FARO e sarebbero state precedute da prove condotte su sodio metallico. I dati sarebbero stati confrontati con dati di letteratura riguardante il comportamento termico dei principali composti chimici utilizzati all’interno di entrambe le tecnologie.

Purtroppo non è stato possibile acquisire/ acquistare batterie costituite dalle suddette tipologie di celle e, di conseguenza, effettuare le prove previste. Di fatto, la scrivente si è interfacciata con un produttore delle sodio-zolfo, ottenendo la risposta che le loro batterie erano state già caratterizzate dal punto di vista della sicurezza e che i risultati erano riassunti in una pubblicazione che verrà recensita in questo lavoro. Ottenendo tale risposta negativa, la scrivente ha ritenuto non opportuno interfacciarsi con i produttori delle batterie al sodio-alogenuri metallici, temendo di non ricevere in tempi brevi risposte e che comunque queste fossero negative.

In attesa di future opportunità di interlocuzione con i produttori o con gli importatori o gli utilizzatori finali, sono state raccolte informazioni relative a prove già effettuate e rese di pubblico dominio, accompagnate da informazioni sui risultati ottenuti, sulle condizioni di prova, su eventuali norme tecniche seguite per la realizzazione dei test. Essendo comunque considerate mature queste tecnologie, sono stati citati studi pubblicati da NREL, proprio per fare memoria della documentazione necessaria per impostare correttamente e interpretare le prove che si desiderava effettuare. Le prove sono state eseguite prevalentemente su moduli e non sulle celle, come sarebbe stata la nostra intenzione, anche per familiarizzare con studi sulla sicurezza eseguiti dal NREL [4, 5, 6, 7, 8] a partire dagli anni 90, cui si fa riferimento anche in uno studio preliminare effettuato dalla scrivente nel corso del PAR 2013 [1]. Come si vedrà nel seguito, un lavoro di modellistica di sicurezza presenta una prova effettuata su una cella da 10 Ah. Si rileva, inoltre, che sono in corso di emanazione alcune Norme Tecniche specifiche per la sicurezza delle tecnologie al sodio ad alta temperatura [9, 10] e che, comunque, le prove presentate, solo in alcuni casi fanno riferimento a norme tecniche riguardanti tutti gli accumulatori diversi da quelli al piombo.

Il rapporto tecnico inizia con un richiamo alla stima dei pericoli per la salute umana la sicurezza e l’ambiente effettuata dalla scrivente nel corso del PAR 2013 e si articola in due capitoli che riguardano le relative tecnologie nel quale si presentano dati di letteratura su alcuni test effettuati su quattro tipologie di batterie.

2 Stima dei pericoli per la salute umana, la sicurezza e l'ambiente

La metodologia impiegata per individuare i pericoli per la salute umana, la sicurezza e l'ambiente (Health, Safety & Environment: HSE) connessi all'uso di SA a base sodio (Na/S e ZEBRA) è quello adottato in [1] nel 2012.

E' utile avere una idea generale delle specifiche tecniche di queste tecnologie di accumulo, ad esempio nelle applicazioni automotive (Tabella 1)

	Uso	Uso EV		
	Stazionario	Na/S	Na/S	Na/NiCl ₂
Chimica	Na/S	Na/S	Na/S	Na/NiCl ₂
Produttore	NGK	ABB	SPL	MES
Tipologia	T4.1	A04	PB	ML3
Capacità (Ah)	160	38	10,5	32
Densità di energia (Wh/L)	285	-	-	-
Energia specifica (Wh/kg)	160	176	178	116
Densità di potenza (W/L)	36	-	-	-
Potenza specifica di picco (W/kg)	-	390	250	260
Peso (g)	2000	410	120	715
Diametro (larghezza) (mm)	62	35	44	36,5
Lunghezza (mm)	375	220	45	232
Volume (cm ³)	1132	211,7	68,4	309,1 (sezione quadrata)

Tabella 1. Specifiche tecniche per batterie Sodio alta temperatura in applicazioni stazionarie e automotive.
Fonte [1]

In particolare, la **stima dei pericoli per la salute** è stata effettuata **associando alle sostanze presenti nei SA esaminati nelle loro condizioni di normale funzionamento, l'indice di pericolo P_{score}** che è parte integrante dell'algoritmo MoVaRisCh elaborato dalla ASL di Modena [11] per la valutazione dell'esposizione occupazionale, che raggiunge il valore di 9,50 per le sostanze più pericolose e non è assegnato alle sostanze cancerogene o sospette cancerogene. Mentre la stima della quantità di energia che può essere rilasciata in caso di deviazioni dal normale funzionamento, ovvero di incidente, è stata effettuata secondo il modello presentato dalla NFPF nel 2011 [12]: i dati relativi alla quantità di energia, se riporti all'unità di potenza del sistema di accumulo, potrebbero essere utilizzati per confrontare tra loro, sotto il profilo dei rischi per la sicurezza, sistemi di accumulo realizzati con diverse tecnologie.

L'applicazione della metodologia proposta, richiede le seguenti informazioni, che ormai cerchiamo di acquisire all'inizio di ogni attività sperimentale:

- specifiche tecniche del sistema di accumulo;
- specifiche tecniche delle celle con cui esso è realizzato;
- tipologia della cella e sua composizione chimica %; peso totale della cella;
- scheda di sicurezza (SDS) (redatta ai sensi del regolamento REACH [13] e CLP [14]) della cella: se questa non è completa (il che accade nella generalità dei casi), occorre acquisire le schede di sicurezza dei singoli materiali che costituiscono la cella.

I dati vengono organizzati in tabelle per procedere poi alle successive elaborazioni.

Di seguito le attribuzioni dei P_{score} per le sostanze chimiche più importanti, presenti nelle celle Na-S e Na-alogenuri metallici. In Tabella 2, si riporta una stima della composizione percentuale delle sodio-zolfo, mentre in Tabella 3 si riportano la classificazione di pericolo delle tre sostanze più importanti e gli indici P_{score}

che, come già detto, forniscono una stima della pericolosità per l'esposizione occupazionale a queste sostanze.

Occorre fare attenzione nell'interpretazione di questi dati: ad esempio, nel caso della beta allumina, la classificazione di cancerogenicità per inalazione non è applicabile al composto solido, cioè in *bulk*, ma alle polveri, ad esempio. Tale morfologia è possibile riscontrarla in batterie danneggiate, nei residui della combustione incidentale, nella fase aeriforme che si forma nel corso di esplosione o incendio.

A seguire, in Tabella 4 si fornisce la composizione media percentuale di una cella sodio-nichel cloruro calda e, in Tabella 5, si riassumono le classificazioni di pericolo e gli indici P_{score} per la stessa tipologia di cella. Da rilevare valori elevati dell'indice P, dovuti la presenza di composti di Nichel. Valgono, in questo caso, le stesse osservazioni effettuate nel paragrafo precedente.

Ulteriori considerazioni, necessarie per risolvere i problemi di intervento in caso di emergenza, di bonifica delle aree contaminate e di conferimento in discarica di residui di batterie con busto danneggiate, necessitano analisi chimiche dei prodotti di combustione: residui solidi e fase aeriforme.

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

^a Source: Hittman Associates 1980.

^b ABB.

Tabella 2. Composizione media percentuale di una cella sodio-zolfo. Cit. [1]

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

Tabella 3. Indici di pericolo e P score per le principali sostanze delle celle sodio-zolfo. Fonte [1]

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

Tabella 4. Composizione media percentuale di una cella Zebra non attivata. Cit. [1]

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

Tabella 5. Indici di pericolo e P score per le principali sostanze delle celle Sodio - cloruro di Nichel/Ferro.

Fonte: [1]

3 Sistemi di accumulo Sodio-Nichel Cloruro

Questi sistemi sono utilizzati sia in Impieghi stazionari che di interesse automotive per veicoli soprattutto commerciali o destinati al trasporto pubblico. Denominate “batterie al sale” la produzione è effettuata da due aziende di grande calibro: GE Specialties (USA) e Fiamm-Sonik (Italia). Le forme delle batterie sono diverse, come pure le celle che le costituiscono.

Per quanto riguarda la composizione chimica si fa riferimento ad una composizione media percentuale prelevata da dati di letteratura per una cella fredda (Tabella 4). Per le reazioni chimiche di cella, in questo RT si fa riferimento al lavoro già citato numerose volte [1] e all’articolo di Miraldo [15]. In Figura 1 ricordiamo le modalità di funzionamento, tenendo conto che la temperatura operativa di queste celle va dai 250 °C ai 350 °C e che, prima della ATTIVAZIONE, il sodio è presente come Cloruro di Sodio

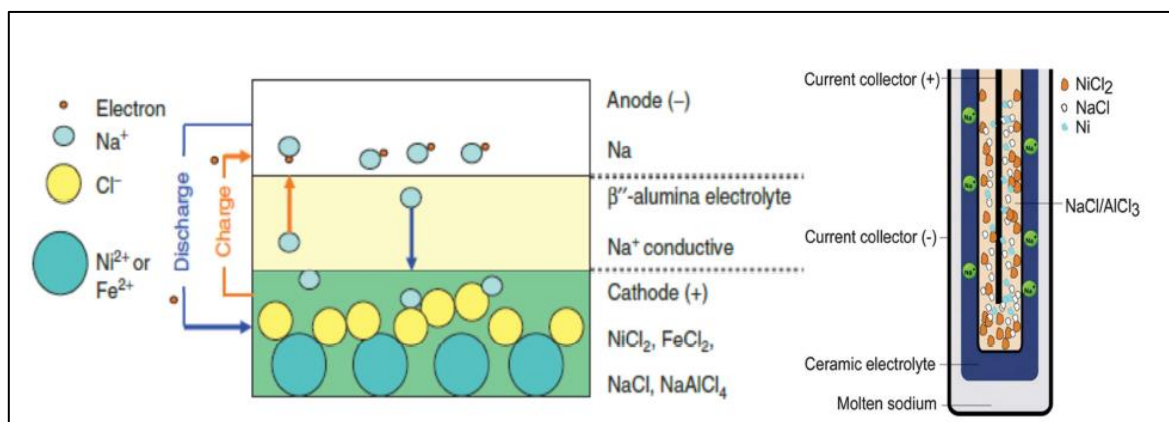


Figura 1. Schema di funzionamento di una cella Sodio-Nichel Cloruro [16, 17]

3.1 Prove di abuso su batterie GE Durathon

La soluzione costruttiva adottata dalla GE per le celle Durathon è rappresentata, per quanto riguarda i particolari di interesse per la sicurezza, in figura (Figura 2). Dettagli sulla loro struttura si possono trovare nel RT relativo allo studio effettuato quest’anno dall’Università di Pisa [18].

Si riportano i risultati delle prove presentate Chatwin [19] nel 2013, tenendo conto delle norme tecniche cui fanno riferimento le specifiche di prova (Tabella 6).

In Tabella 7 sono stati descritti i test effettuati, le condizioni di prova e l’esecuzione, gli effetti osservati.

La Tabella 8, invece contiene alcune immagini rappresentative delle prove con il riferimento (ID) alle prove descritte nelle tabelle precedenti.

Tutte le prove sono state effettuate a batteria attivata (calda).

Non sono forniti: i valori di stato di carica; temperature rilevate all’esterno e all’interno delle batterie, analisi chimica dei prodotti gassosi evoluti.

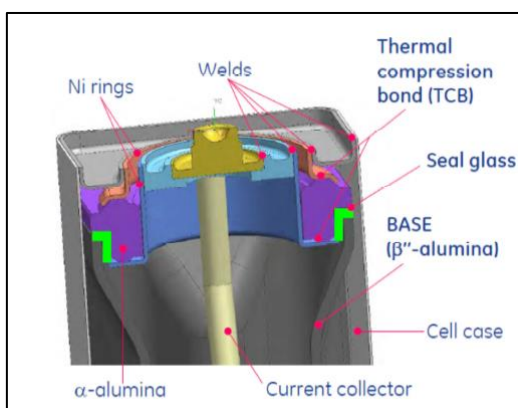


Figura 2. Particolari delle giunzioni

Abuso	ID Prova	Prova	Norma tecnica di riferimento
Termico	T1	Esposizione ad incendio di petrolio ed estinzione con acqua in pressione	UL 1973 [21] e UL 263 [22]
Meccanico	T2	Impatto di proiettili	Telcordia Technologies GR-487-CORE [23]
	T3	Impatto ad alta velocità nelle condizioni di installazione	
	T4	Impatto ad alta velocità nelle condizioni di trasporto	
	T5	Test di penetrazione di una barra, seguita da esposizione ad acqua	
	T6	Impatto accidentale nelle condizioni di uso	<i>Nessun riferimento</i>
Elettrico	T7	Overcharge	UL 1973
	T8	Cortocircuito	
Altro	T9	Immersione in acqua salata	SAE J2464

Tabella 6. Tipologie di prove effettuate da Chatwin e riferimento normativo

Tabella 7. Quadro sinottico delle condizioni di prova, tipologia di stress applicato ed effetti osservati




ID Prova	Prova	Condizioni di prova	Esecuzione della prova e Tipo di stress provocato	Effetti osservati
T1	Esposizione ad incendio di petrolio ed estinzione con acqua in pressione	<ul style="list-style-type: none"> - Fiamma prodotta dalla combustione di petrolio - distanza della fiamma dal fondo della batteria: 610 mm - tempo di esposizione: 35 minuti (il 17% in più rispetto ai rigli requisiti dello standard di riferimento) - caratteristiche della manichetta ad acqua: 76 mm di diametro 	<p>Dopo l'esposizione a fiamma la batteria è stata innaffiata per un minuto, con acqua ad alta pressione proveniente da una manichetta da 76 mm.</p> <p>Il testo è stato considerato superato se nessuna parte della batteria supera la distanza di 1 m dalla stessa.</p> <p>L'esposizione alla fiamma e la seguente esposizione all'acqua in pressione, provoca un severo indebolimento meccanico della batteria.</p>	<p>La batteria era completamente avvolto dalle fiamme per 35 minuti. A seguito dell'estinzione della fiamma di petrolio, tutti i più piccoli fuochi secondari presenti sulla batteria si sono rapidamente estinti da soli. Durante l'uso della manichetta di estinzione la batteria è stata spinta indietro dalla pressione dell'acqua, rispetto al supporto che la reggeva.</p> <p>Nessun componente della batteria e del suo contenitore si è separato o rotto. Non è avvenuta nessuna esplosione. La batteria non ha provocato un aumento del fuoco e le fiamme superficiali si sono auto estinte non appena è stato estinto l'incendio del petrolio.</p>
T2	Impatto di proiettili	-Calibro dei proiettili impiegati: 2,06 mm, 5,56 mm, 7,62 mm e 12,7 mm	I quattro tipi di proiettili sono stati esplosi sulla batteria successivamente, uno dopo l'altro.	Nessun effetto per il calibro 2,06 mm. Il contenitore esterno della batteria è stato penetrato dagli altri proiettili, fino a raggiungere le celle, con emissione di una piccola quantità di fumo. Non è stato provocato alcun incendio non controllato o esplosione.
T3	Impatto ad alta velocità nelle condizioni di installazione	<ul style="list-style-type: none"> - Tre batterie, sono state sottoposte la prova di impatto, in vari stati di funzionamento: <ul style="list-style-type: none"> - batteria fredda imballata (condizione di trasporto) 	La velocità di impatto è stata raggiunta facendo cadere la batteria da un'altezza di 10 m sopra la sezione trasversale del palo telefonico. In questa situazione, la batteria viene sollecitata da una forza di circa 4,000 G.	La batteria è stata, in ogni caso, scalfita dall'impatto. Nessuna delle componenti saldate dell'involucro di metallo si è rotto o criticato. In nessun caso la batteria ha mostrato un innalzamento della temperatura.
T4	Impatto ad alta velocità nelle condizioni di trasporto	<ul style="list-style-type: none">- Batteria fredda non imballata (condizione di trasporto senza imballaggio) - batteria attivata (condizione di funzionamento) - velocità di impatto: 48 km/h - utilizzo di pali telefonici 		
T5	Test di penetrazione di una barra, seguita da esposizione ad acqua	<ul style="list-style-type: none"> - Dimensioni della barra: diametro 20 mm - profondità di penetrazione: 200 mm (in eccesso rispetto alla norma di riferimento) 	L'abuso provoca la penetrazione di celle multiple. Dopo la rimozione della barra dalla batteria, il sodio liquido può reagire con l'aria esterna. Una volta che inizia questa reazione,	Dopo un periodo molto lungo, le reazioni del sodio esposto hanno provocato piccole fiamme fuoriuscire dalla batteria. L'aggiunta di acqua ha



			l'introduzione di acqua all'interno dell'apertura, accelera le reazioni ¹ non desiderate.	provocato la formazione di una grande quantità di vapore e diminuito il fumo. ² .
T6	Impatto accidentale nelle condizioni di uso	- Altezza di caduta: 2,1 m - posizione della batteria: BMS rivolto verso il basso (punto di impatto)	Dopo la caduta, la batteria è stata messa sottosopra, per orientare in maniera impropria e celle che la costituivano. La tipologia di testo provoca un significativo danno meccanico del BMS ed un danno minore al contenitore.	L'impatto ha provocato un danno significativo al BMS, provocandone il guasto. Non è stata osservata nessuna perdita di materiale e innalzamento della temperatura superficiale della batteria. No incendio, No esplosione.
T7	Overcharge	- Overvoltage: il 45% in più rispetto al valore richiesto dalla norma UL 1973 - disattivazione delle protezioni elettroniche interne (altro parametro in più rispetto alla norma di riferimento)	La batteria Durathon è elettronicamente protetta dall'incremento della tensione, proteggendo così le singole celle. Dopo l'attivazione della batteria ogni sistema di protezione sono disattivato ed è stato raggiunto il 145% della tensione nominale.	La batteria ha resistito all'abuso ripetuto per quattro volte. Nessun fenomeno particolare osservato.
T8	Cortocircuito	Applicazione di un cortocircuito a bassa impedenza	L'applicazione dell'impedenza ai terminali, con conseguente passaggio della corrente massima dei terminali all'interno della batteria.	Il BMS è intervenuto disconnettendo la batteria dal carico elettrico.
T9	Immersione in acqua salata	- Concentrazione della soluzione salina: 3,5% in sale marino - diametro della vasca: approssimativamente tre volte la larghezza della batteria - profondità della vasca: tale da lasciare un battente superiore, batteria immersa, di 152 mm - durata del test: 2,5 ore	In questa condizione, ovvero in presenza di una soluzione conduttiva e con la batteria completamente immersa, attraverso gli interstizi l'acqua salata entra completamente a contatto con il BMS. Inoltre si verifica un cortocircuito bassa impedenza tra tutte le superfici conduttive.	La batteria è stata completamente immersa nella soluzione di sale marino. Il BMS è intervenuto immediatamente disconnettendo i terminali dalle celle. L'acqua di mare venuta in contatto con i terminali interni della batteria ha prodotto un cortocircuito localizzato, che ha scaricato la batteria nel corso del test. Durante l'immersione, è stata osservata la vigorosa formazione bolle per almeno un'ora sulla superficie della batteria. Seguita dalla diminuzione della produzione di bolle al termine della esposizione, durata due ore. La batteria, al termine della prova, è stata lasciata in acqua salata per altri 30 minuti. No incendio, No esplosione.

¹ il sodio decompone l'acqua a freddo, con sviluppo di idrogeno.

² nessuna analisi chimica è disponibile

Tabella 8. Riepilogo delle immagini disponibili

ID Prova	Prova e didascalia	Immagine
T2	Impatto di proiettili: esito della perforazione del contenitore con proiettili di vario calibro	 <p>A close-up photograph of a metal container, likely a transformer or electrical cabinet, showing significant damage from bullet impacts. The surface is covered in numerous small, circular holes. Handwritten markings on the metal include '50', '5.56 mm', '7.62 mm', '9.3 mm', 'M855', and 'M808'. The container is mounted on a wooden pallet outdoors in a snowy environment.</p>
T3	Impatto ad alta velocità nelle condizioni di installazione: set di prova	 <p>A photograph showing a metal container being hoisted by a crane in an open field. The container is suspended by a cable and is being moved across the landscape. The ground is covered with snow and patches of brown earth. In the background, there are some structures and a clear sky.</p>
T4	Impatto ad alta velocità nelle condizioni di trasporto: uso di pali telegrafici	 <p>A photograph showing a metal container being transported on a telegraph pole. The container is suspended from a wire that runs across the top of the pole. The pole is supported by two tall wooden posts. A person is visible in the foreground, standing near the base of the pole. The background shows a snowy landscape and mountains under a blue sky with clouds.</p>

<p>T5</p>	<p>Test di penetrazione di una barra, seguita da esposizione ad acqua: perforazione con barra e morfologia del foro risultante</p>	 <p>The top photograph shows a person's hands using a tool to pierce a metal block. The block is mounted on a wooden base with blue supports. The bottom photograph shows the resulting hole in the metal block, with a label '3' and a circular mark around the hole.</p>
<p>T9</p>	<p>Immersione in acqua salata: set di prova</p>	 <p>The photograph shows a large black tub filled with water, placed on a wooden pallet. A metal structure is suspended above the tub, and a red flag is attached to it. The setup is outdoors in a dry, open field.</p>

3.2 Prove di abuso effettuate su batterie FIAMM-SONIK

Le prove [24], effettuate secondo la norma IEEE 1679, sono enumerate in Tabella 9. A seguire, le prove si presentano in sintesi, corredate da immagini.

Abuso	ID Prova	Prova	Norma tecnica di riferimento
Termico	P1	Esposizione ad incendio di benzina	IEEE 1679 del 2010 [25]
Meccanico	P2	Shock test	
	P3	Test di caduta	
	P4	Test sismici e vibrazionali	
Elettrico	P5	Cortocircuito	
Altro	P6	Immersione in acqua salata	

Tabella 9. Prove eseguite su batterie Fiamm Sonik. Fonte: [24]

3.2.1 P1

Nel **test di esposizione al fuoco** un modulo completamente carico è stato mantenuto sospeso 40 cm al di sopra di una pozza di benzina in fiamme per 30 minuti. Il modulo ha sostenuto 30 minuti di esposizione alle fiamme senza prendere fuoco, rilasciare gas all'esterno o mostrare reazioni esotermiche (vedi Figura 3).



Figura 3. P1. Esposizione a fiamma

3.2.2 P2

Nel **test da shock di celle e moduli** questi ultimi sono stati soggetti a una serie di 6 shock distribuiti sull'asse orizzontale e verticale. Le caratteristiche delle sollecitazioni sono: accelerazione di picco pari a 50 g applicata in forma di una semi-sinusoidale, durata dell'impulso pari a 6 ms (vedi Figura 4). Alla conclusione dei test di shock la cella è stata caricata e scaricata con una corrente di 16A alla sua temperatura di funzionamento (273°C). La batteria ha sostenuto i test senza prendere fuoco e senza rilasciare materiale all'esterno. Lo stesso risultato è stato ottenuto applicando le sollecitazioni al modulo.

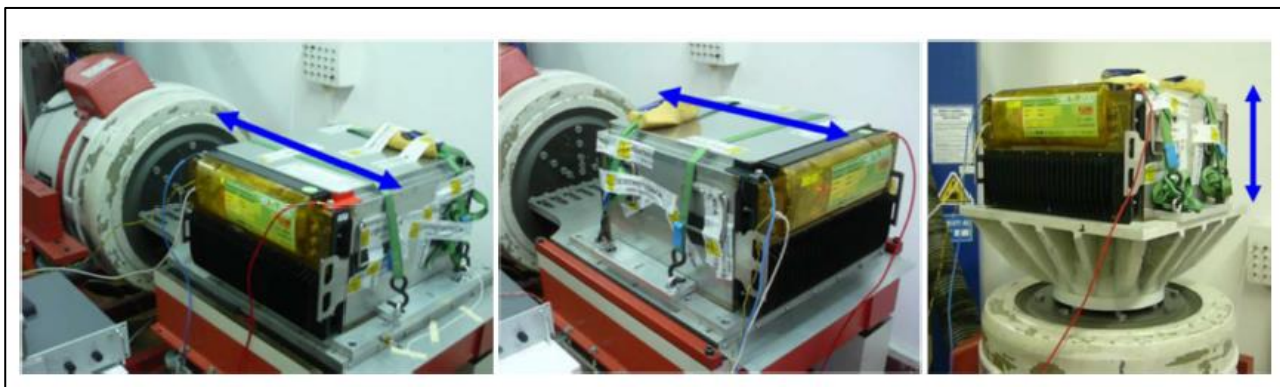


Figura 4. P2. Shock test

3.2.3 P3

Nel **test di caduta** un modulo completamente carico è stato fatto cadere da un'altezza di 9.8m su una barriera posta a 1 metro di altezza. La caduta è stata realizzata in modo che il modulo batteria colpisse la barriera in prossimità dell'asse centrale del lato lungo. L'impatto con la barriera ha provocato una penetrazione di circa 50 cm. Non è stata riscontrata evidenza di materiale fuoriuscito dalle celle, tuttavia immediatamente dopo l'impatto una leggera nuvola di fumo è stata vista fuoriuscire dal punto dove la barriera è penetrata all'interno del modulo. La portata del fumo in uscita è diminuita costantemente per poi annullarsi nel tempo di 2-3 ore dopo l'impatto (vedi Figura 5).



Figura 5. P3. test di caduta

3.2.4 P4

Test sismici e vibrazionali sono stati condotti investigando inizialmente con scansione di frequenza la frequenza caratteristica del sistema, per poi andare ad applicare le sollecitazioni ed infine ripetere la scansione in frequenza sul sistema (vedi Figura 6). Dopo i test sismici l'unità di accumulo, in stato di scarica, è stata soggetta ad una simulazione di trasporto su strada per un ora. Dopo i test sismici non sono stati riscontrati danneggiamenti di alcun tipo, il risultato del test di trasporto su strada ha invece evidenziato danneggiamenti all'unità di "fire prevention control" e al trasformatore, questi danneggiamenti essendo evitabili adottando specifiche precauzioni durante il trasporto stesso.



Figura 6. P4. Test sismici e vibrazione

3.2.5 P5

Test **di corto circuito** sono stati condotti su un modulo carico equipaggiato con BMS. Il modulo, posizionato all'interno di un'unità di accumulo avente disponibilità per ospitare 64 moduli collegati in parallelo, è stato modificato inserendo 2 celle il cui contenitore esterno è stato perforato. La posizione delle celle è stata scelta allo scopo di massimizzare la differenza di potenziale tra la cella perforata e quella adiacente. La rottura del separatore (β "-allumina) è stata quindi provocata nelle due celle attraverso l'applicazione di un potenziale inverso. Il risultato è quello di far fuoriuscire l'elettrolita liquido NaAlCl_4 dai fori praticati nelle celle. I test sono stati condotti all'aperto ed è stata monitorata in 22 punti diversi l'eventuale presenza di HCl prodotto dal cortocircuito. Durante il test è stata raggiunta una temperatura massima di 1000°C circa un ora dopo l'inizio del test. La massima temperatura esterna alla cella ha raggiunto i 100°C . L'analisi post-test ha mostrato che sia il case del modulo che il BMS erano in buone condizioni a fine test. I due strati di materiale isolante posizionati tra la parte interna ed esterna del case del modulo non hanno mostrato danni, solo lo strato isolante interno mostrava depositi di materiali fuoriusciti dalla cella. La parte interna del modulo tuttavia risultava essere estremamente danneggiato, con fuoriuscita di materiale interno presente su quasi tutte le celle. Anche se lo scenario provocato durante questo test ha una probabilità di accadimento, nel reale utilizzo, realmente bassa, è da notare come la tecnologia delle celle NaNiCl_2 risulti sufficientemente sicura anche in condizioni estreme (vedi Figura 7).



Figura 7. P5. Stato del modulo dopo test di cortocircuito.

3.2.6 P6

Nel **test di immersione in acqua salata**, una cella in pieno stato di carica, alla temperatura di funzionamento di 265°C, temperatura esterna al modulo pari a 35°C, viene immersa in 900 litri di acqua con contenuto **di sale al 5%**. Il **battente idrostatico al di sopra della cella immersa è pari a 18 cm** (vedi Figura 8). Durante il test sono state notate lo sviluppo di bolle, la temperatura del case è passata a 20°C con una temperatura dell'acqua pari a 17.5 °C. La batteria è stata rimossa dopo 3 ore di immersione, la struttura esterna non risultava danneggiata ma la funzionalità del modulo irreversibilmente persa.



Figura 8. P6. Immersione in acqua salata

4 Sistemi di accumulo Sodio-Zolfo

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

Il suo funzionamento in scarica è rappresentato in figura seguente (Figura 9) [26].

Le celle presenti in una batteria NGK, sono di varie misure: nel caso di una cella NGK-T5; la figura (Figura 10) fornisce uno schema costitutivo ed alcuni valori percentuali di composizione chimica a cella calda.

Si distinguono:

- 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)
- guarnizioni/isolanti.

La cella è 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.

Il collare in α -allumina viene "saldato" all'elettrolita attraverso una giunzione "glass sealant" in alluminoborosilicato 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. La miscela di sostanze deve possedere tra le altre caratteristiche: un coefficiente di espansione termica simili a quelli dell' α e β -allumina, resistenza agli shock termici, resistenza alla corrosione da Sodio liquido, vapori di zolfo e dai polisolfuri, buona resistenza meccanica, alta temperatura di transizione.

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.

La sicurezza interna della cella è garantita dall'utilizzo del *Safety tube* all'interno della β -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.

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 11.

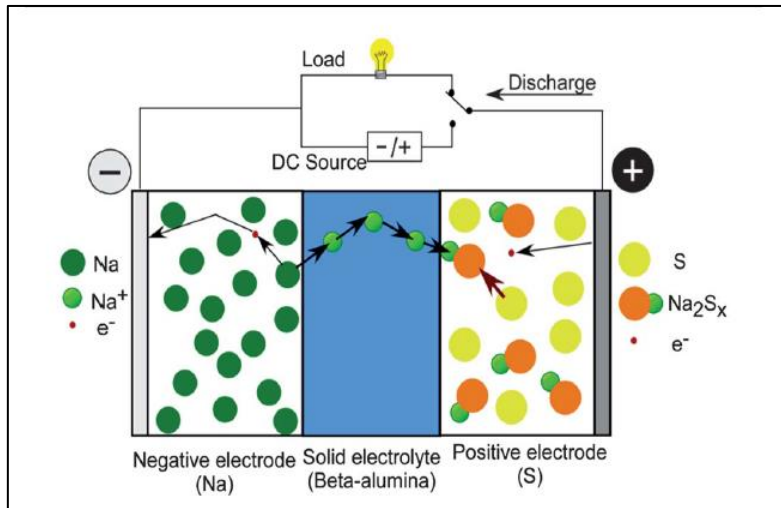


Figura 9. Schema di funzionamento di una batteria sodio zolfo durante la scarica. Fonte: [27]

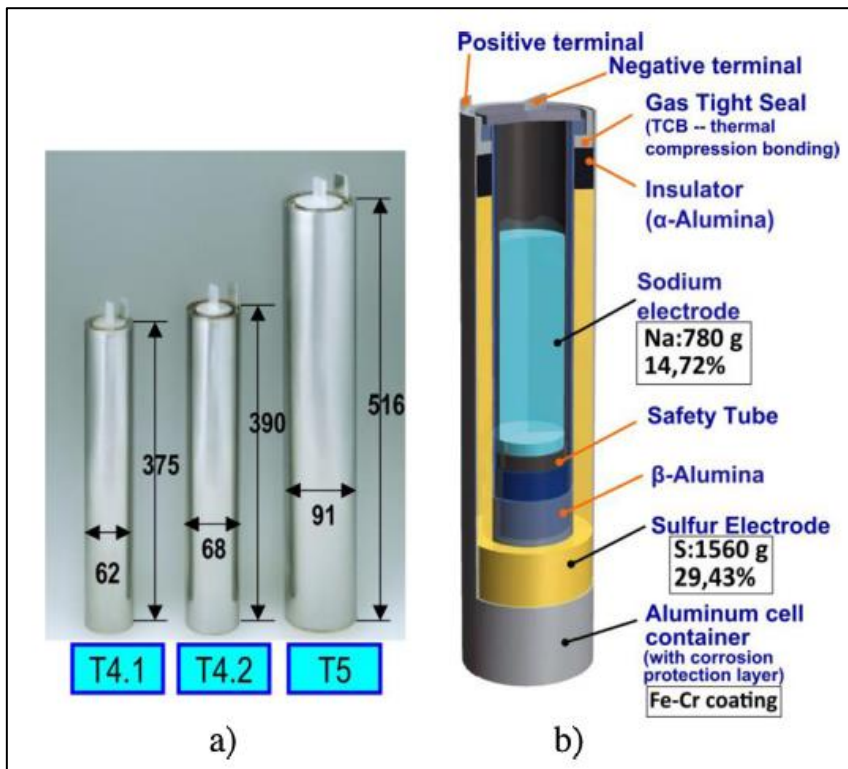


Figura 10. Diverse tipologie di celle NGK (a) e spaccato di una cella (b)). . Fonte [24]

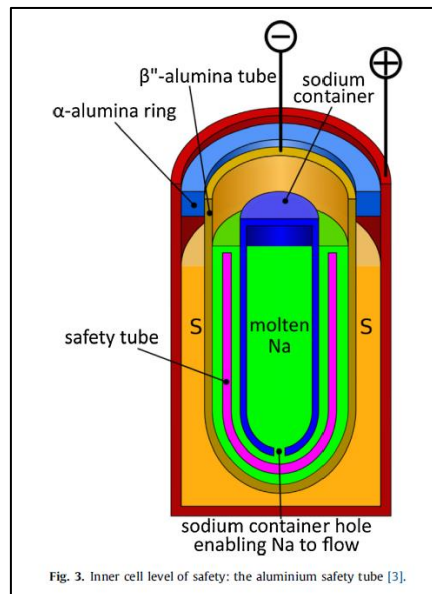


Figura 11. Tubo di sicurezza in alluminio. Fonte [29]

4.1 Prove di abuso effettuate su batterie Sodio-Zolfo

Si riporta una sintesi dei risultati delle prove effettuate su moduli NGK destinati al mercato italiano. Negli ultimi anni sono stati eseguiti numerosi test sui moduli batteria più utilizzati, come il modello E50 [29], anche a causa di un importante incidente avvenuto in Giappone nel 2011.

Le batterie Na-S sulle quali sono state effettuate le prove qui brevemente recensite (Figura 12), sono state adeguate alle necessità del committente, diminuendo le celle per le unità di volume, aumentando la quantità di sabbia tra una cella all'altra e aggiungendo dei fogli di carbonio resistenti al fuoco all'interno del modulo. Le modifiche richieste hanno consentito di ottenere una migliore resistenza all'abuso rispetto alle batterie standard.



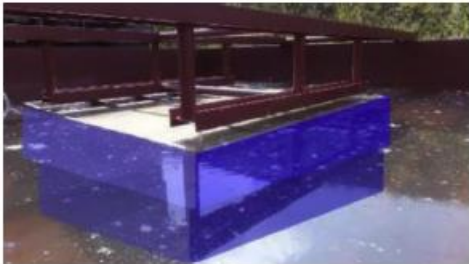

Table 4 Safety tests performed by NGK on the new module.			
Test	Purpose	Figures	Results
External short circuit	To Confirm safety against external short circuit		<ul style="list-style-type: none"> - No damages - No substance leakage - Sound connection status - Correct operation of protections
Exogenous fire	To Confirm safety against exogenous fire		<ul style="list-style-type: none"> - Exposed to fire for more than 60 min - With outer temperature about 890°C - No module fire or explosion - No substance leakage
Flooding	To Confirm safety against flood		<ul style="list-style-type: none"> - Immersed in water for more than 12h - No module fire or explosion - No substance leakage
Fall	To Confirm safety against fall		<ul style="list-style-type: none"> - Collided part of module enclosure was deformed - No module fire or explosion - No substance leakage

Figura 12. Prove effettuate su batterie NGK customer made. Fonte: [29]

4.2 Prove di abuso e modellazione effettuate su celle Sodio-Zolfo

Di particolare interesse è uno studio del 2015 [30] nel quale viene proposto la modellazione della sicurezza di celle Sodio-Zolfo, nel quale viene simulata la frattura dell'elettrolita solido con conseguente fuoriuscita di sodio liquido, valutando il comportamento del tubo di contenimento, del livello di carica e del materiale di riempimento. Il modello è stato validato attraverso prove sperimentali su celle Na-S.

Un test di *overvoltage* è stato effettuato su una cella da 10 Ah, per produrre la rottura dell'elettrolita ceramico e registrare il comportamento termico della cella. Il Modello di comportamento, così validato, è stato applicato anche ad una cella di 300 Ah (Figura 13).

Safety test procedure

A safety test was conducted to evaluate the temperature characteristics in the event of an electrolyte fracture. Cells undergoing single cell safety tests were each equipped with a thermocouples spot welded on the external cell case surface 10 mm above the base and on the sodium electrode. The cells were equipped with 3 mm diameter aluminum current leads attached to the sulfur electrode, cell case and sodium seal via nickel shims. The cells were located on refractory bricks inside safety ovens, where their temperatures and voltages were recorded throughout the safety test on a data logger. The ambient temperature in the oven was also recorded to ensure the accuracy of the logged cell temperatures. [...] The cells were heated linearly to 350 C over 14 h prior to testing and then, were subjected to an electrical cycle to ensure that they were intact and that adequate sodium wetting of the electrolyte was achieved prior to the safety tests. The cells were then recharged prior to individual safety testing at a temperature of 350 ± 5 C, using the following procedure:

STEP 1 - Cells were charged to (2.9 V/0.450 A) the charge limit.

STEP 2 - Charge voltage was increased at 5 V increments in 1 min steps.

STEP 3 - On failure, 10 A were passed for 10 s in the charge direction.

STEP 4 - The cell was left in the open circuit condition for 10 min.

STEP 5 - After 10 min, 10 A were passed for 2 min in the charge direction, and then, 10 A were passed for 2 min in the discharge direction. Step 5 was repeated.

STEP 6 - The cell was left in the open circuit condition to cool.

The cell seal and case temperatures were monitored throughout the test, with the time for the cell to attain its maximum temperature, T_{max} , recorded. The cell voltage and current were also logged throughout the test, and Figura 14 shows a schematic diagram of the typical temperature characteristics expected during a single cell safety test.

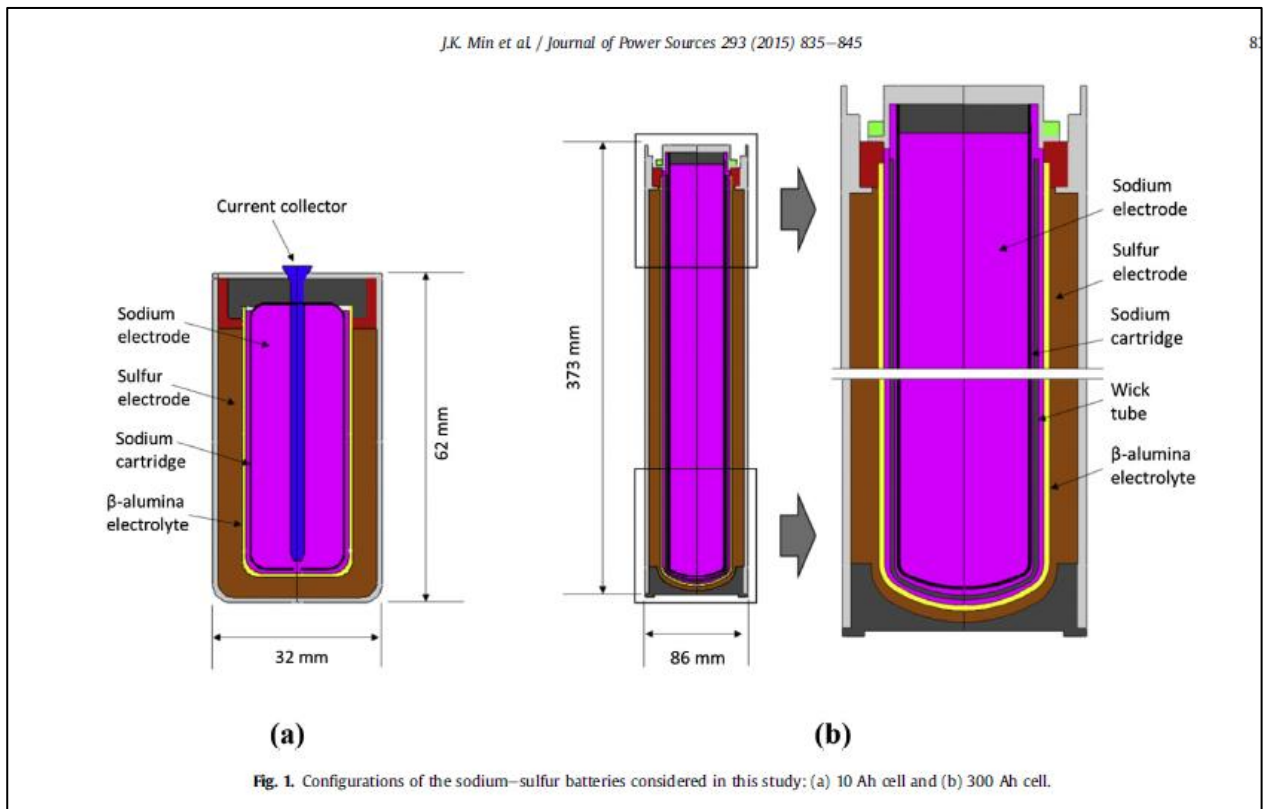


Figura 13. Configurazione delle celle sodio zolfo analizzate nello studio: (a) 10 Ah; (b) 300 Ah. Fonte [30]

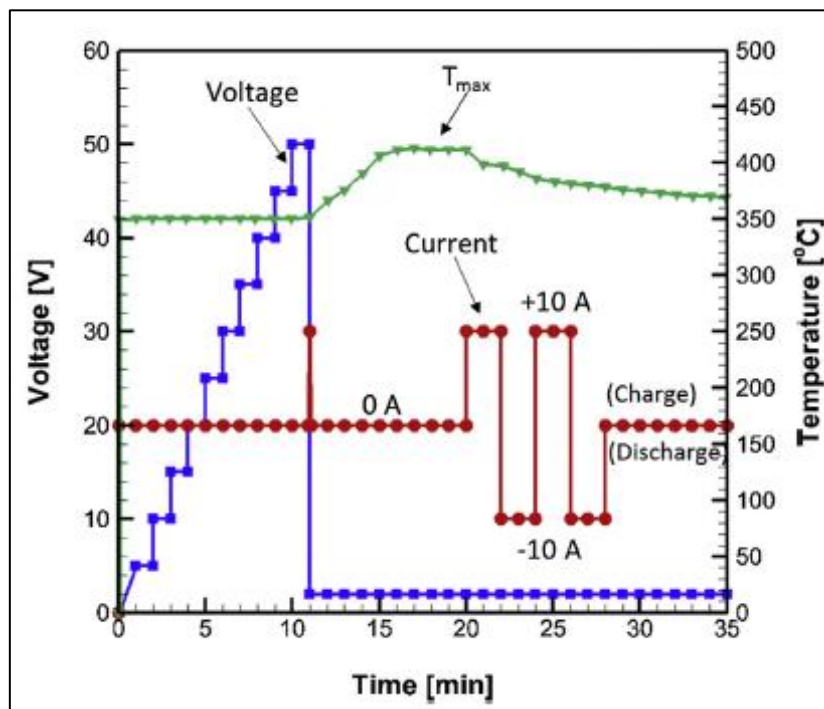


Figura 14. Andamento della tensione, della corrente e della temperatura della cella durante il test di abuso elettrico [30]

5 Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro era quello di prendere confidenza con i sistemi di accumulo basati sul sodio e sulla beta allumina, sistemi che funzionano alla temperatura interna che va tra i 250 °C e i 350 °C, di interesse dell'accumulo stazionario ma anche della mobilità elettrica, con la finalità di acquisire quelle informazioni che sono necessarie per la gestione di eventuali emergenze e per la gestione dei rifiuti finali, provenienti da prove di abuso o residue nel corso di una gestione di emergenza.

Purtroppo non è stato possibile acquistare celle elettrochimiche o batterie realizzate con queste tecnologie, per la difficoltà di una interlocuzione aperta con i produttori, ed è stato solo possibile realizzare uno studio preliminare alle prove, nel quale sono state raccolte informazioni relative a prove rese di pubblico dominio, accompagnate da informazioni sui risultati ottenuti, sulle condizioni di prova, su eventuali norme tecniche seguite per la realizzazione dei test.

Le prove recensite sono state eseguite prevalentemente su batterie complete attivate alla temperatura di funzionamento: un solo studio, finalizzato alla modellazione termica di una cella sodio zolfo, riporta informazioni su un test effettuato su una cella da 10 Ah. I valori di stato di carica; temperature rilevate all'esterno e all'interno delle batterie, analisi chimica dei prodotti gassosi evoluti non sono disponibili.

Le prove presentate, solo in alcuni casi fanno riferimento a norme tecniche relative a sistemi di accumulo diversi da quelli al piombo: sono in corso di emanazione alcune Norme Tecniche IEC specifiche per la sicurezza delle tecnologie al sodio ad alta temperatura.

6 Riferimenti bibliografici

1. Cinzia Di Bari, "Aspetti di sicurezza di sistemi di accumulo ad alta temperatura e al Litio-ione per applicazioni nelle reti elettriche". Report RdS/PAR2013/192
2. M. Schiavetti, T. Pini, F. D'Errico, M. Carcassi: "Definizione della procedura di analisi di rischio su Sistemi di Accumulo Stazionario realizzati con tecnologie al Sodio ad alta temperatura (Sodio-Zolfo): studi preliminari". Report RdS/PAR2016/173
3. M. Schiavetti, T. Pini, M. Carcassi: "Definizione della procedura di analisi di rischio su Sistemi di Accumulo Stazionario realizzati con tecnologie al Sodio ad alta temperatura (Sodio-Nickel Cloruro): studi preliminari". Report RdS/PAR2017/XXX
4. D. Trickett: "Current status of health and Safety Issues of Sodium/Metal Chloride (Zebra) Batteries". NREL/TP-460-25553. Novembre 1998
5. J.M. Ohi, "Environmental, Health, and Safety Issues of Sodium-Sulfur Batteries for Electric and Hybrid Vehicles. Volume I: Cell and Battery Safety". NREL/TP-262-4678- UC Category: 331 – DE92016431. Settembre 1992
6. D. Corbus: "Environmental, Health, and Safety Issues of Sodium-Sulfur Batteries for Electric and Hybrid Vehicles. Volume II: Battery Recycling and Disposal". NREL/TP-262-4680- UC Category: 331 – DE92016432
7. C.J. Hammel: "Environmental, Health, and Safety Issues of Sodium-Sulfur Batteries for Electric and Hybrid Vehicles. Volume III: Transport of Sodium-Sulfur and Sodium -Metal-Chloride Batteries". NREL/TP-463-4951- UC Category: 331 – DE92016443. Settembre 1992.
8. J. Mark: "Environmental, Health, and Safety Issues of Sodium-Sulfur Batteries for Electric and Hybrid Vehicles. Volume IV: In-Vehicle Safety". NREL/TP-463-4952- UC Category: 331 – DE93000038. Novembre 1992
9. IEC 62984-3-2 ED1: "High Temperature secondary Batteries – Part 3: Sodium-based batteries – Section 2: Performance requirements and tests". Inizio lavori: febbraio 2016 - emissione prevista per nov 2019 - TC21 - PT 62986.
10. IEC 62984-3-1 ED1: "High Temperature secondary Batteries – Part 3: Sodium-based batteries – Section 1: Safety requirements and tests of cells and batteries". Inizio lavori: febbraio 2016 - emissione prevista per nov 2019. TC21 - PT 62985
11. MODELLO DI VALUTAZIONE DEL RISCHIO CHIMICO – MOVARISCH. Aggiornamento del 4 settembre 2013. <http://www.ausl.mo.it/dsp/flex/cm/pages/ServeBLOB.php/L/IT/IDPagina/1783>
12. Celina Mikolajczak e altri, "Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment", Fire Protection Research Foundation, Luglio 2011.
13. Regolamento (CE) N. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH): <http://reach.sviluppoeconomico.gov.it/testo-del-regolamento>
14. Regolamento 1272/2008/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele (CLP).
15. A. K. Miraldi, S. Restello, "Sodium metal chloride battery safety in standby application"
16. Dustmann C-H, Bito A., "Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Vol. 4, Amsterdam: Elsevier 2009, pp 324-333.
17. Karina B. Hueso, Michel Armand and Teófilo Rojo, "High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends, Energy & Environmental Science, 2013, 6, 734

18. M. Schiavetti, T. Pini, M. Carcassi: “Definizione della procedura di analisi di rischio su Sistemi di Accumulo Stazionario realizzati con tecnologie al Sodio ad alta temperatura (Sodio-Nickel Cloruro): studi preliminari”. Report RdS/PAR2017/XXX. Settembre 2018
19. Troy Chatwin: “Abuse Testing of Sodium Nickel Chloride Batteries”. Conference: Telecommunications Energy Conference 'Smart Power and Efficiency' (INTELEC), Proceedings of 2013 35th International. January 2013
20. UL 1973, Batteries for Use in Light Electric Rail (LER) Applications and Stationary Applications
21. UL 263, Conduct of Hose Stream Test of the Standard for Fire Tests of Building Construction and Materials
22. Telcordia Technologies GR-487-CORE, Generic Requirements for Electronic Equipment Cabinets
23. SAE J2464, Electric Vehicle Battery Abuse Testing
24. R. Benato, S. Dambone Sessa, G Crugnola, M. Todeschini, A.Turconi, N.Zanon, S.Zin; “Sodium-Nickel chloride (Na-NiCl₂) battery safety tests for stationary electrochemical energy storage, January 2016, DOI: 10.23919/AEIT.2016.7892756.
25. IEEE Std. 1679 “Recommended practice for the characterization and evaluation of emerging energy storage technology on stationary application”
26. Karina B. Hueso, Michel Armand and Teofilo Rojo, “High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends, Energy & Environmental Science, 2013, 6, 734.
27. T. Oshima, M. Kajita and A. Okuno, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2004, 1, 269–276.
28. Mauro Andriollo, Roberto Benato*, Sebastian Dambone Sessa, Nicola Di Pietro¹, Naoki Hirai², Yuichi Nakanishi², Enrico Senatore¹: “Energy intensive electrochemical storage in Italy: 34.8 MW sodium–sulphur secondary cells”. Journal of Energy Storage, Volume 5, February 2016, Pages 146-155. <https://doi.org/10.1016/j.est.2015.12.003>
29. Y. Iijima, Y. Sakanaka, N. Kawakami, M. Fukuhara, K. Ogawa, M. Bando, T. Matsuda, Development and field experiences of NAS battery inverter for power stabilization of a 51 MW wind farm, Power Electronics Conference (IPEC), 2010 International, 21–24 June, 2010, pp. 1837–1841, doi:<http://dx.doi.org/10.1109/IPEC.2010.5543520>.
30. June Kee Min a , Michael Stackpool b , Cheol Ho Shin c , Chang-Hui Lee d , : “Cell safety analysis of a molten sodium-sulfur battery under failure mode from a fracture in the solid electrolyte”, Journal of Power Sources 293 (2015) 835e845