

BESS E PREVENZIONE DEGLI INCIDENTI INDUSTRIALI

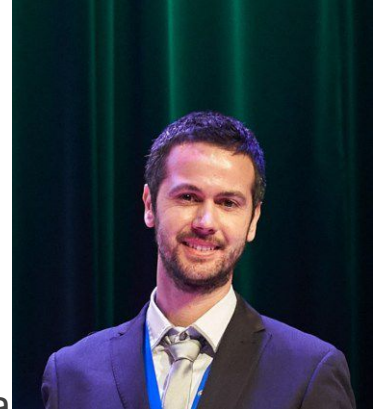
Eventuali ricadute in termini di produzione di sostanze tossiche per l'uomo e l'ambiente durante l'incendio dei BESS

Paolo Mocellin

Dipartimento di Ingegneria Industriale - Università degli Studi di Padova
paolo.mocellin@unipd.it

24 Marzo 2025

- Ricercatore universitario *tenure* - Impianti Chimici (Dipartimento di Ingegneria Industriale)
- Tematiche di ricerca: sicurezza industriale, prevenzione e controllo dei rischi, progettazione di impianti chimici industriali, prevenzione incendi
- Autore di 60+ pubblicazioni scientifiche su riviste internazionali
- Responsabile di progetti di ricerca (nazionali ed internazionali) e di collaborazioni industriali sul tema della progettazione degli impianti chimici e della sicurezza
- Componente del Consiglio Direttivo dell'Associazione Italiana di Ingegneria Chimica (AIDIC) e del Gruppo di Lavoro CNI sulla Sicurezza e la Prevenzione Incendi
- Didattica universitaria: Sicurezza industriale e analisi del rischio (corso di laurea magistrale in Ing. Chimica e Ing. della Sicurezza Civile e Industriale), Scienza e tecnica della prevenzione incendi



Contatti

Paolo Mocellin – Università degli Studi di Padova, Dipartimento di Ingegneria Industriale

paolo.mocellin@unipd.it

paolo.mocellin.ing@gmail.com

paolo.mocellin@ingpec.eu



<https://www.linkedin.com/in/paolo-mocellin-05b966b3/>

- Cenni di infrastrutture BESS in relazione agli scenari di rischio
- Fondamenti sulla chimica delle batterie e le implicazioni sull'emissione di effluenti
- *Venting* e *runaway* termico
- Caratteristiche degli effluenti liberati in sede di *venting* e incendio
- Strumenti per la modellazione ed incertezze
- Altri rischi ambientali


Il mito del «1 su 10 milioni»

- Secondo opinione diffusa, 1 cella 18650 su 10 milioni sarebbe soggetta a guasto interno con *runaway* termico.
- Esempio: in un BESS da 100 MWh (~ 10 milioni di celle da 10 Wh) l'evento sembra «inevitabile»
- Queste stime non sono supportate da studi originali e la validità non è verificata.

EPRI (2022, database 2017-2021)

- **1 evento ogni 1400 container** (probabilità: 0.07 %). Statistica basata sulla capacità e non sul numero effettivo di celle → **sottostima**
- Nel 2022, 56 GWh installati e 40 MWh coinvolti in eventi.

- Capacità dei siti coinvolti: **0.5 – 730 MWh**.
- Circa la metà degli eventi si è verificata entro il **primo anno di esercizio**.
- Gli eventi si sono verificati in tutte le modalità operative (**carica, scarica, inattività**).
- È spesso risultato difficile identificare la **root cause**.
- Il **rilascio di gas, incendi e l'intervento dei soccorritori** è stato la norma.
- **Conseguenze per la comunità**: ordini di evacuazione, *shelter-in-place* («rimanere a casa»), chiusure stradali.
- Su più di 80 eventi documentati (2018-2024), almeno **2 con esiti fatali**.

- 
1. **Gli eventi BESS si possono verificare in qualsiasi fase operativa**
 2. **Le fatalità sono rare ma le conseguenze operative e logistiche sono significative (soprattutto in contesti urbani)**
 3. **Necessità di misure di prevenzione e sistemi avanzati di monitoraggio**

BESS: acronimo per **Battery Energy Storage System**

(Sistema di stoccaggio dell'energia a batteria).

Si tratta in sostanza di un **sistema elettrochimico modulare** per lo stoccaggio di energia di rete o proveniente da fonti distribuite in moduli di batteria ricaricabili.

Modulo: numerose celle di varia natura integrate con apparecchiature di conversione della potenza e un sistema di gestione delle batterie (BMS – *Battery Energy Systems*).

In una BESS, le componenti fondamentali sono: **blocchi di batterie, inverter** (conversione CC-batterie in CA-rete e viceversa), **trasformatore e sistemi ausiliari** (raffreddamento e antincendio).

IL SISTEMA BESS

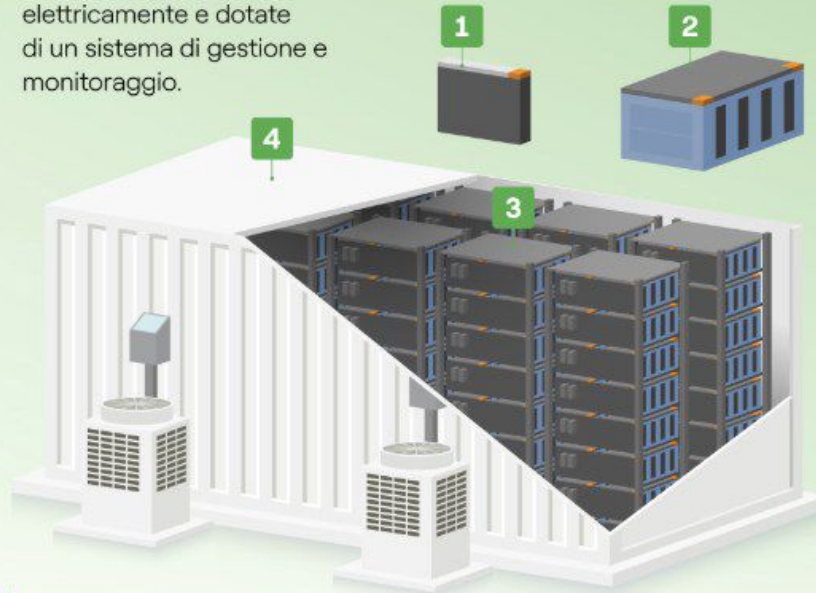
COM'È FATTO E COME FUNZIONA

1 CELLE. Sono i dispositivi di base che compongono una BESS. **Trasformano l'energia elettrica in energia chimica** e viceversa, consentendone lo stoccaggio.

2 MODULI. Sono **insiemi di celle** assemblate in un telaio di alloggiamento, connesse elettricamente e dotate di un sistema di gestione e monitoraggio.

3 RACK. Sono **insiemi di moduli** connessi fra loro.

4 CONTAINER. È l'alloggiamento, idoneo all'installazione all'aperto, che **contiene un certo numero di rack e tutti i dispositivi di gestione** necessari al loro funzionamento, inclusi i sistemi di sicurezza, di protezione, di gestione e di controllo.

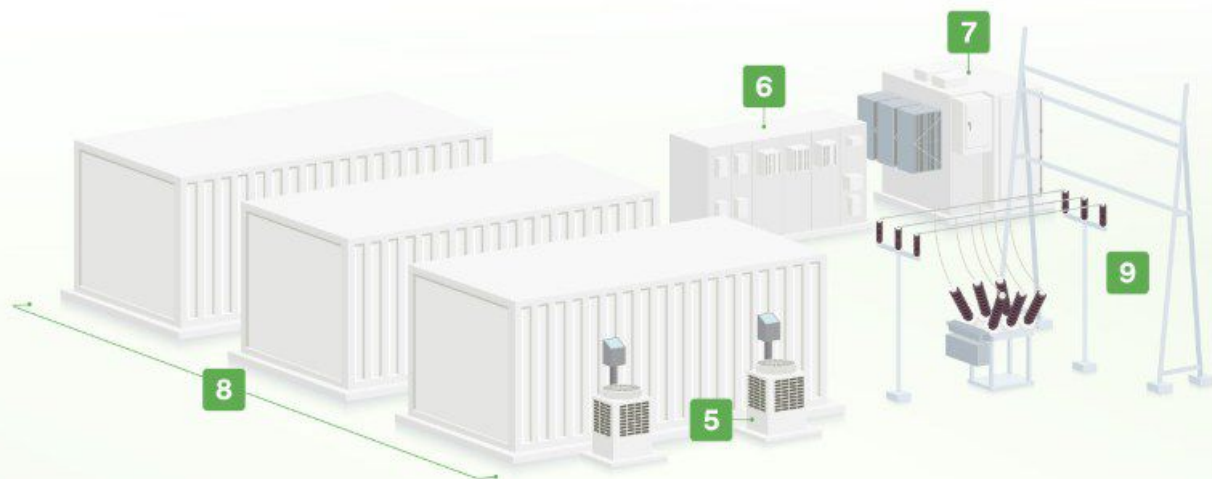


COME FUNZIONA UNA BATTERIA

Nella fase di carica si accumulano ioni (cioè particelle elettricamente cariche) in uno dei due poli della batteria. **Nella fase di scarica poi li si lasciano fluire** verso l'altro polo. Questo movimento di ioni all'interno della cella permette agli elettroni di fluire nel circuito esterno, generando corrente elettrica.

Le batterie si distinguono in base agli **elementi chimici usati**:

- **Batterie agli ioni di Li** (in combinazione con ferro, fosfato nelle batterie LFP; o nelle più recenti Li-S).
- **Batterie a Pb-acido e a Na-S** (in via di sviluppo Al-S).
- **Batterie a flusso** (elettroliti stoccati in serbatoi separati, i cui flussi sono poi uniti nella reazione all'interno della cella). Batteria a vanadio, Zn-Br, Zn-Fe.
- **Batterie allo stato solido** (materiali ceramici o sintetici).



5 SISTEMI AUSILIARI. Servono per il **raffreddamento, il controllo e la sicurezza** del sistema.

6 INVERTER. Trasforma la **corrente alternata in continua e viceversa**. Ogni inverter è collegato a uno o più container.

7 TRASFORMATORE BT/MT. Serve a **convertire la tensione di funzionamento delle BESS alla media tensione**, prima del passaggio in sottostazione.

8 ISOLA. Gruppo di container dotato di uno o più inverter, di un trasformatore e dei sistemi ausiliari. Una BESS può consistere di una o più isole.

9 SOTTOSTAZIONE. Struttura costituita da varie componenti il cui scopo è **elevare ulteriormente la tensione dalla media all'alta tensione** della rete di trasmissione. È unica per tutte le isole che formano una BESS.

ALCUNE INFORMAZIONI TECNICHE SULLE BESS

Un container in media è lungo circa 6 metri, largo 2,5 e alto 3.

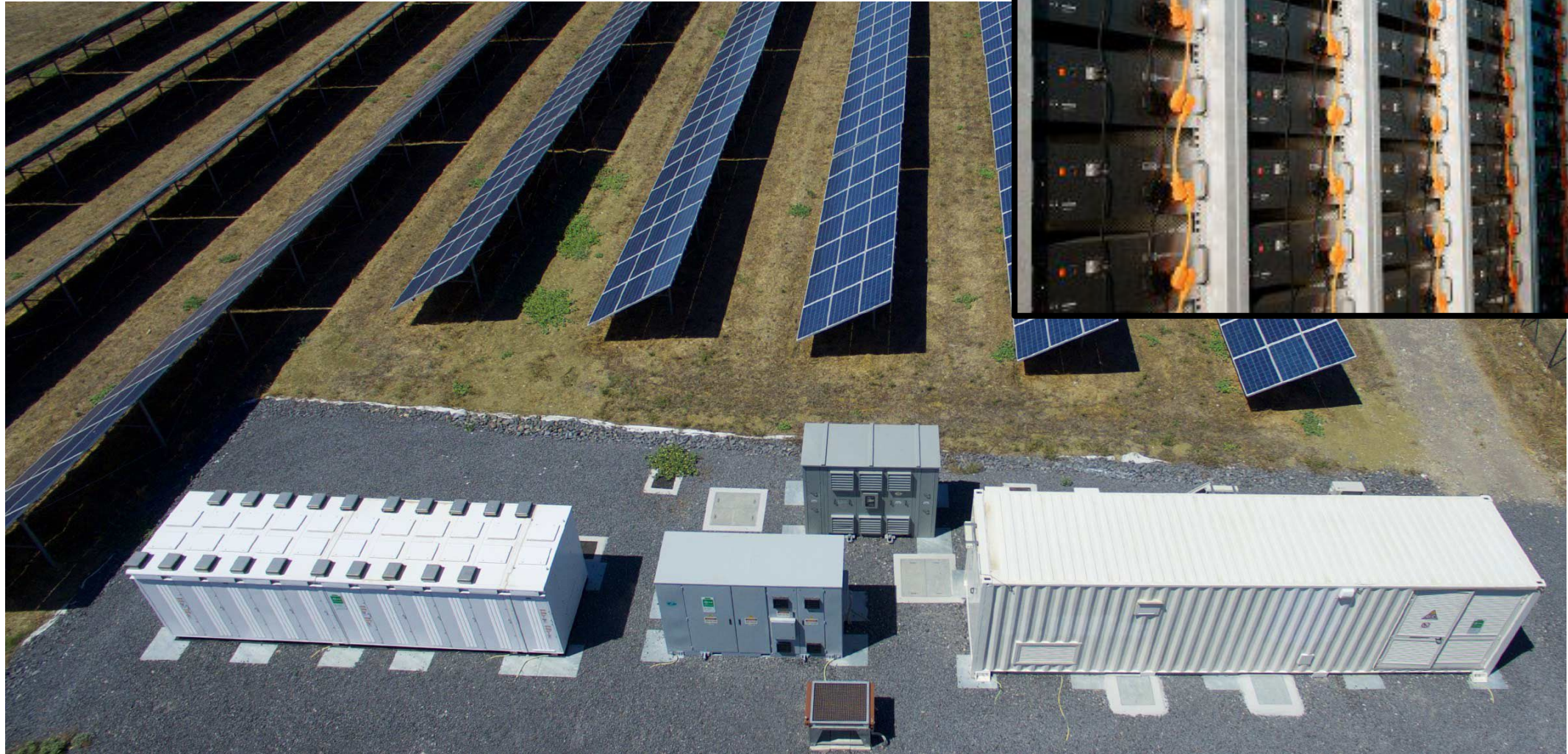
Le unità di misura utilizzate per i sistemi BESS sono **il MWh per la capacità e il MW per la potenza**.

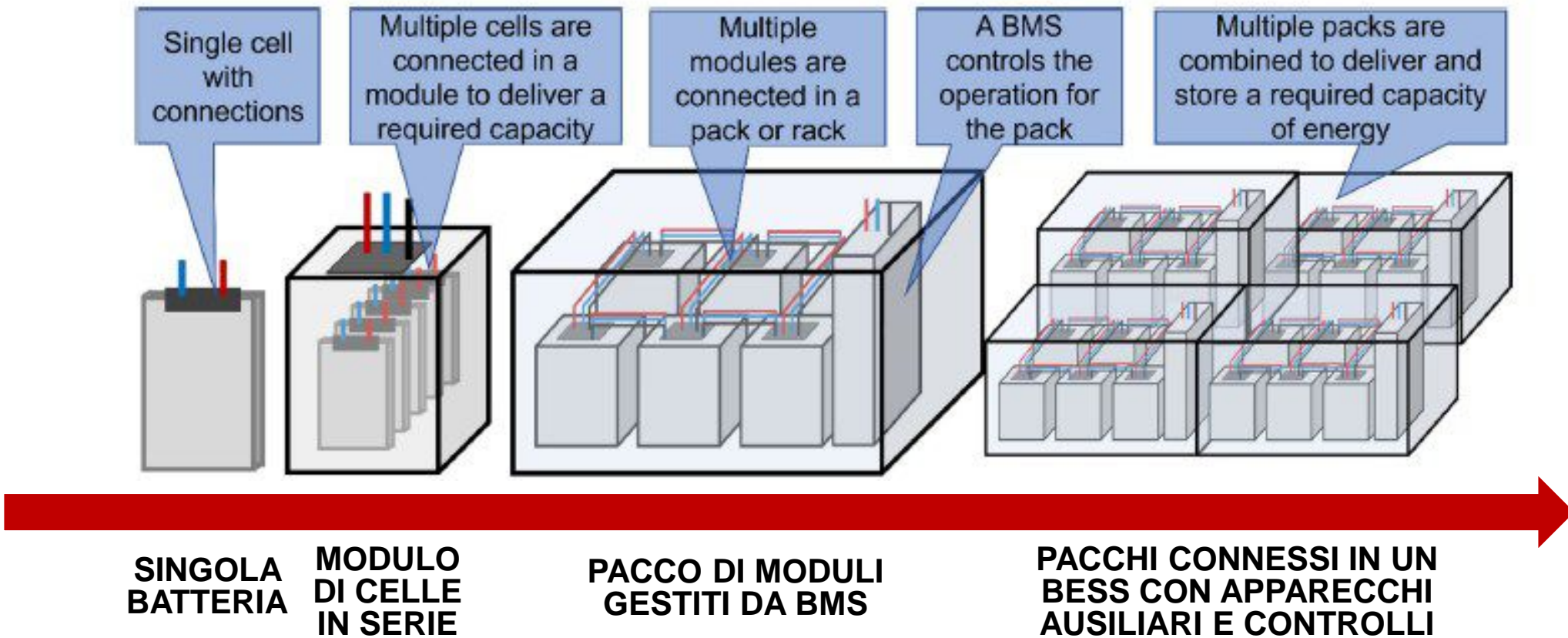
Il legame tra queste due è la **durata di scarica**: un impianto da 10 MW che dura 2 ore ha una capacità di 20 MWh, uno da 10 MW che dura 4 ore è da 40 MWh.

In EGP gli impianti vanno dai 5 MW/10 MWh fino ai 200 MW/800MWh.



	BESS 0.5 MW	BESS 2.0 MW	BESS 4.5 MW
Capacità utilizzabile	677 kWh	2030 kWh	4742 kWh
Container	20 ft	40 ft	20 + 40 ft
Tipo di batteria	LFP (litio-ferro-fosfato)		
Voltaggio	700 – 1022 VDC		
Numero di <i>racks</i>	3	9	21
Capacità nominale per <i>rack</i>	250.88 kWh		
Numero di moduli per <i>rack</i>	28		
Numero di celle per <i>rack</i>	280		
Dimensioni <i>rack</i>	1 x 1 x 2.2 m		
Celle	LFP, 280 Ah (capacità), 896 Wh (energia)		



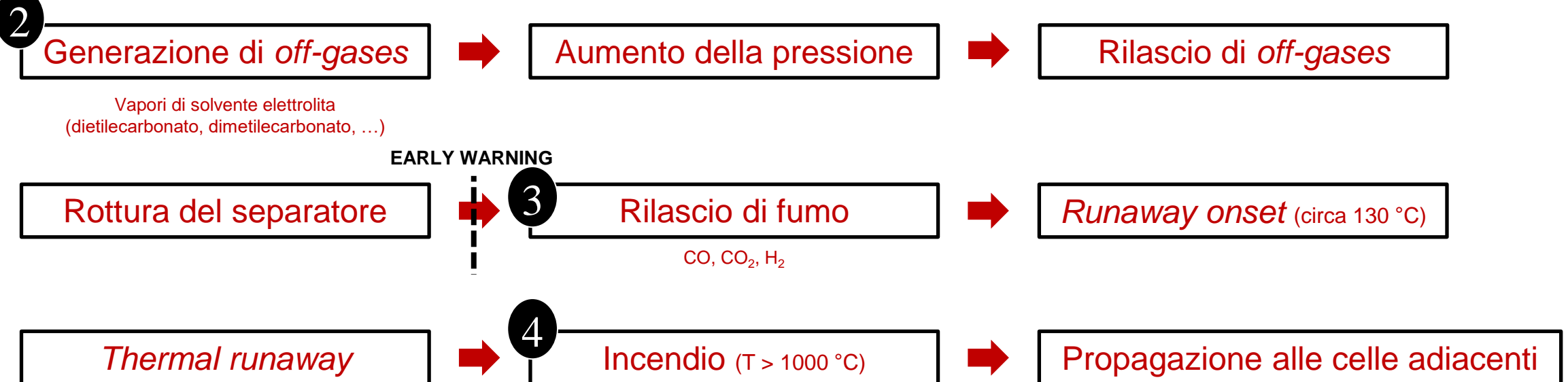


Il **controllo della temperatura** è una metodologia chiave per mitigare i rischi associati al *runaway* termico. Si possono utilizzare sistemi di **raffreddamento a liquido** (es. glicole etilenico), ad **aria** (attraverso ventilatori). I sistemi di supporto (HVAC, BMS, controllo energetico) sono cruciali nella gestione della temperatura e nella sicurezza generale.

Il guasto dell'intero sistema BESS può avere origine da una singola cella

1 Il fattore di abuso può essere di tipo:

- **Elettrico**: eccessivo voltaggio rispetto ai limiti durante la carica o scarica.
 - Dato che numerose celle sono esercite contemporaneamente in un impianto BESS, esiste un rischio aumentato che una cella singola sia soggetta ad abuso di tipo elettrico.
- **Termico**: eccessiva temperatura rispetto ai limiti.
 - Se la causa è una sovratensione, la corrente eccedente inizia una reazione chimica che coinvolge primariamente l'elettrolita liquido, il quale genera vapori infiammabili.
- **Meccanico**: danno fisico o meccanico (es. rottura, urto, ecc.).



Quando si valuta il rischio di incendio in sistemi BESS, la **comprensione della chimica delle celle** e del loro **design** è fondamentale. Infatti, le diverse chimiche delle batterie presentano **profili di rischio e modalità di guasto** distinti.

- ➡ **Comportamento in caso di *thermal runaway***
- ➡ **Emissione di gas e sottoprodotti**
- ➡ **Metodi di gestione / soppressione del fuoco**
- ➡ **Progettazione e protezione del sistema**
- ➡ **Risposta e gestione in sede di emergenza**

I sistemi BESS presentano sfide peculiari che potrebbero porre i lavoratori, i soccorritori e il pubblico in scenari particolarmente severi di rischio.

- **Infiammabilità/esplosività dei gas e vapori generati durante un *runaway* termico**
- **Formazione di nubi di vapori e conseguente dispersione**
- **Potenziati eventi di deflagrazione e propagazione di onde d'urto**
- **Inefficacia dei sistemi di soppressione del fuoco**

➡ Localizzazione degli impianti, condizioni al contorno, profilo della popolazione esposta

➡ Vulnerabilità del contorno

➡ Alcuni studi mostrano che scenari di esplosione (non confinata) possono proiettare frammenti fino a 40 metri. (Fire Protection Research Foundation, Hazard Assessment of Lithium Ion Battery Energy Storage Systems, February, 2016, Andrew F. Blum et al.)

Requisiti di sicurezza e Analisi di mitigazione dei rischi

- Analisi di mitigazione dei rischi (**HMA**) va condotta per BESS con capacità ≥ 600 kWh (es. USA)
- Diversi standard forniscono **linee guida** su controllo delle esplosioni, rilevamento incendi e sistemi di soppressione.

2021 International Fire Code (IFC), Cap. 12

- Specifica i modi di guasto da considerazione in una HMA (Sez. 1207.1.4)
- Include i requisiti per il controllo delle esplosioni e la soppressione degli incendi.
- Nessuna modifica rispetto alla ver. 2018

NFPA 855, Standard installazione BESS (2023)

- Modi di guasto simili a IFC e NFPA 1
- Informazioni supplementari su sistemi di soppressione ad acqua e controllo delle esplosioni

NFPA 1, Fire Code (2018)

- Requisiti prescrittivi simili all'IFC
- Lista dei modi di guasto quasi identica all'IFC

UL 9540 – Sicurezza sistemi accumulo di energia

- Obbligatorio secondo NFPA 855 e *International Building Code 2020*

IEC 62933-5-1 Sicurezza sistemi ESS connessi alla rete

- Approccio impostato su una valutazione del rischio
- Identifica pericoli, valutazione e mitigazione ma senza requisiti prescrittivi dettagliati

IEC 62933-5-2 Requisiti di sicurezza per sistemi elettrochimici

- Aspetti di sicurezza per persone e ambiente nei BESS con accumulo elettrochimico
- Requisiti su rilevamento incendi, protezione dalle esplosioni.
- Valutazione dei rischi può permettere deroghe ad alcuni requisiti.

UL 1973 – *Batteries for Use in Stationary and Motive Auxiliary Power Applications*

UL 9540A – Standard per i metodi di test per la valutazione del *runaway* termico

Gli standard sulla sicurezza sono in genere distinti per livelli

(cella → modulo → *rack* batteria → BESS)

CELLA

UL 1642, UL 1973, IEC 62619, IEC 62133, UN 38.3

MODULO

UL 1642, UL 1973, UL 1974
IEC 62619
UN 38.3

RACK

UL 1973
NFPA 70E
IEC 61508 (BMS), IEC 62040-1, IEC 61000-6-2, 4, 5 e 7
FCC 47 CFR Part 15 Subpart B Class A
EN 55011
CBC/IBC and IEEE 693
UN 38.3
NFPA 75, NFPA 76, NFPA 110/111

BESS

UL 9540, UL 9540A, UL 1741S (inverter), UL 991/UL 1998
NFPA 855, NFPA 70 e 70E, NFPA 1, NFPA 68, NFPA 69
NFPA 550, NFPA 551, NFPA 791
ICC IFC 2021 Ch 12
UN 38.3
IEC 60529, IEC 60950-1, IEC 64040-1, IEC 61000-6-2, 4 e 5, IEC 60529, IEC 62933
IEEE C-2, IEEE 693
IEEE P2962, IEEE 519, IEEE 1679.1, IEEE 1815, IEEE P2682, IEEE 1584, IEEE 1547
IEEE 1635/ASHRAE 21, ASHRAE 62.1CBC, IEEE 693
FCC 47 CFR Part 15 Subpart B Class A
EN 55011 NECA 416
DNVGL-RP-0043
FM Global 533
ANSI/ISA-60079-0
NEMA ESS 1
CSA 62109-3, CSA/ANSI C22.2340.23

- **Propagazione del *runaway* termico tra le celle**

- Un singolo guasto può innescare una reazione a catena, propagandosi tra centinaia di celle.
- Innesco possibile già a partire da 130-150 °C (causa: formazione di dendriti di litio).
- Temperature registrate superiori a 600 °C (punto di fusione dell'alluminio)
- Riaccensioni spontanee osservate anche in assenza di ossigeno (finché la temperatura rimane elevata).
- Episodi di propagazione da un cabinato all'altro con fiamme visibili di decine di metri (alimentati anche da fuoriuscita di liquidi infiammabili).

- **Emissione di gas tossici (HF)**

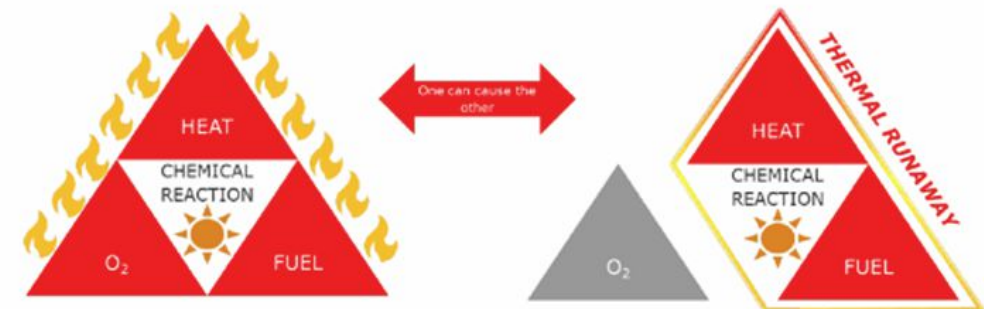
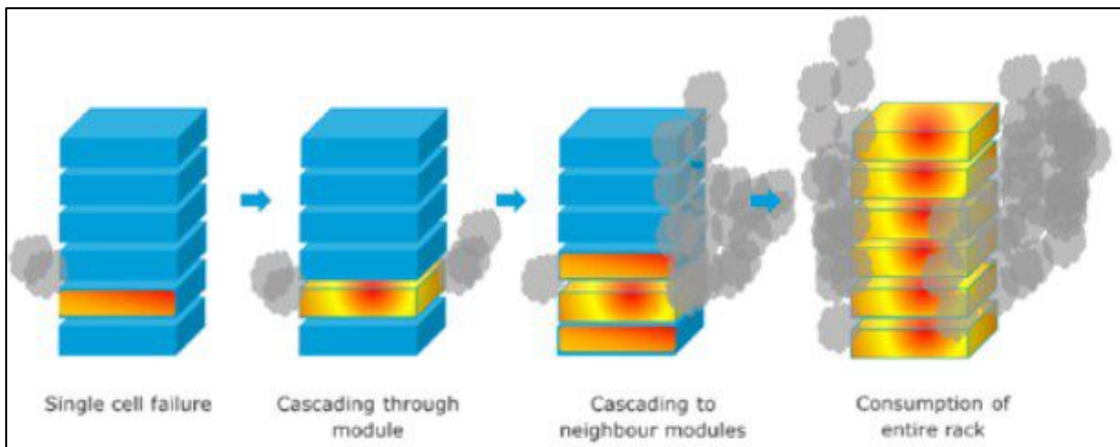
- L'acido fluoridrico è rilasciato durante il *runaway* termico o incendi di batteria.
- È richiesta protezione respiratoria e cutanea completa per i soccorritori.
- Necessarie misure di protezione pubblica contro le dispersioni tossiche.

- **Emissione di gas infiammabili e rischio di esplosione**

- Gas come H_2 , CH_4 , C_2H_4 , CO vengono rilasciati indipendentemente dalla presenza di sistemi antincendio.
- Miscela esplosiva se combinata con aria e sorgenti calde (es. incidente McMicken, Arizona 2019).



- **Gestione delle acque contaminate da HF**
 - Grandi volumi di acqua necessari per raffreddare l'intero sistema a $< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$.
 - L'acqua risultante è contaminata da acido fluoridrico, corrosiva e non deve raggiungere l'ambiente.
 - Necessità di contenimento e smaltimento sicuro.
- **Gli incendi BESS non sono «incendi tradizionali»**
 - Sono eventi che non richiedono ossigeno \rightarrow reazioni elettrochimiche autonome.
 - Il triangolo del fuoco tradizionale non trova applicazione.
 - Le strategie antincendio convenzionali possono fallire \rightarrow solo il raffreddamento «profondo» ($< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) è efficace.



PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

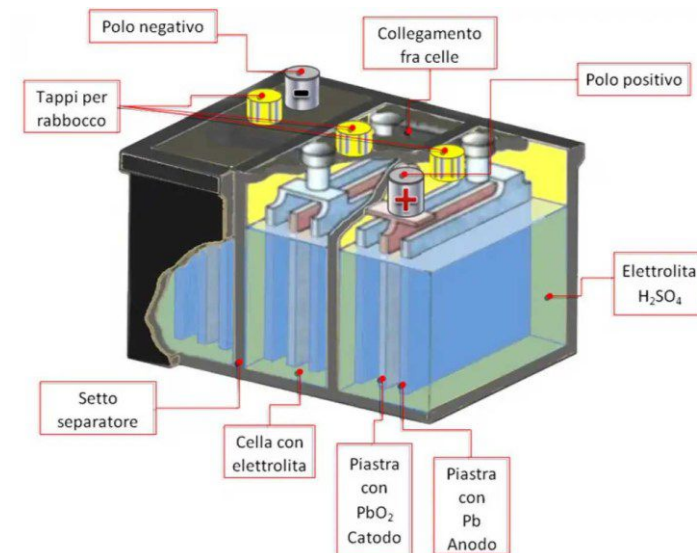
- **Anodo (-):** Piombo (Pb)
- **Catodo (+):** Diossido di piombo (PbO_2)
- **Elettrolita:** soluzione acquosa di acido solforico (H_2SO_4)

Durante la scarica: l'anodo si ossida, rilasciando elettroni. Il catodo si riduce.

L'acido solforico viene consumato (la concentrazione dell'elettrolita si riduce).

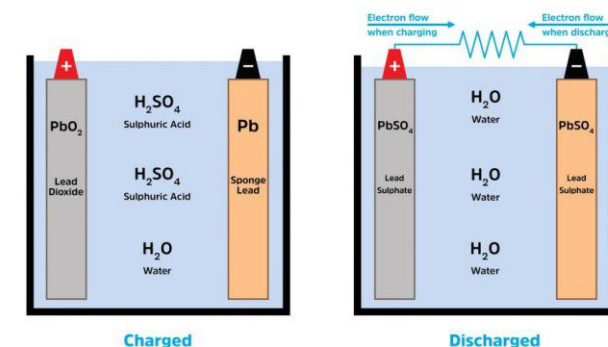
Durante la carica: reazioni invertite (si riformano Pb e PbO_2).

L'acido solforico viene rigenerato.



CARATTERISTICHE TECNICHE E COMPORTAMENTO

- Cicli di carica/scarica: **200-300 cicli profondi**
- **Usura** sensibile alla profondità di scarica (accelerata da scariche profonde)
- **Solfatazione** (se lasciata scarica si formano cristalli sugli elettrodi, perdita di capacità)
- **Corrosione** delle griglie con l'uso



VANTAGGI

- Basso costo per Wh, buona potenza specifica
- Ottime prestazioni a bassa temperatura
- Alta riciclabilità

SVANTAGGI

- Bassa energia specifica (peso elevato)
- Carica lenta e ciclo di vita limitato
- Impatto ambientale (Pb e acido solforico)

La cella elementare è costituita da:

Elettrodo (-): **piombo metallico**

Elettrodo (+): **biossido di piombo**

Elettrolita: **soluzione acquosa di acido solforico** (elevata conducibilità ionica)

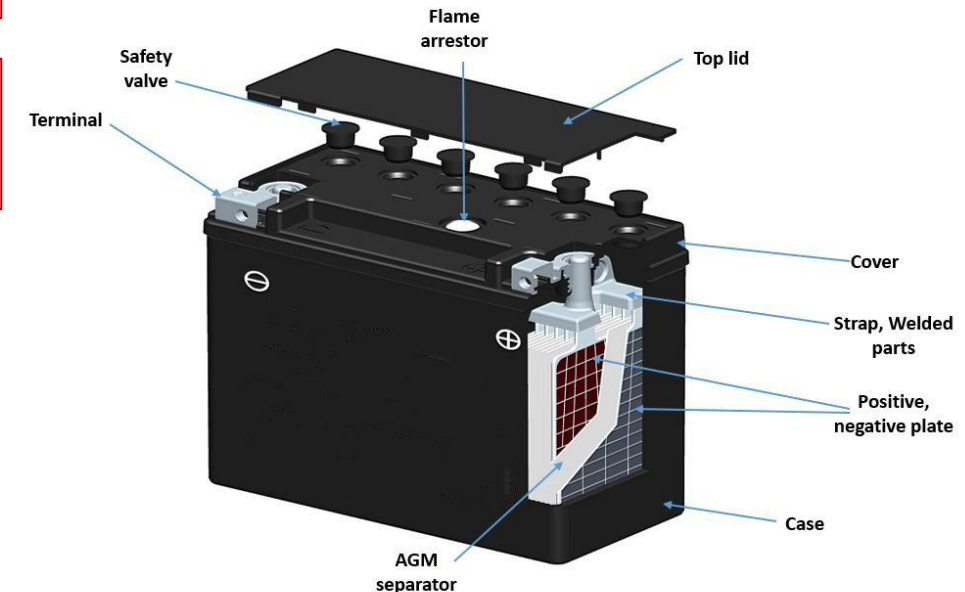
Batterie **APERTE**

H₂ e O₂ rilasciati attraverso aperture durante la ricarica

Batterie **ERMETICHE**

richiedono meno manutenzione e spazio, limitato l'emissione di H₂

Titolo soluzione H₂SO₄: > 30%



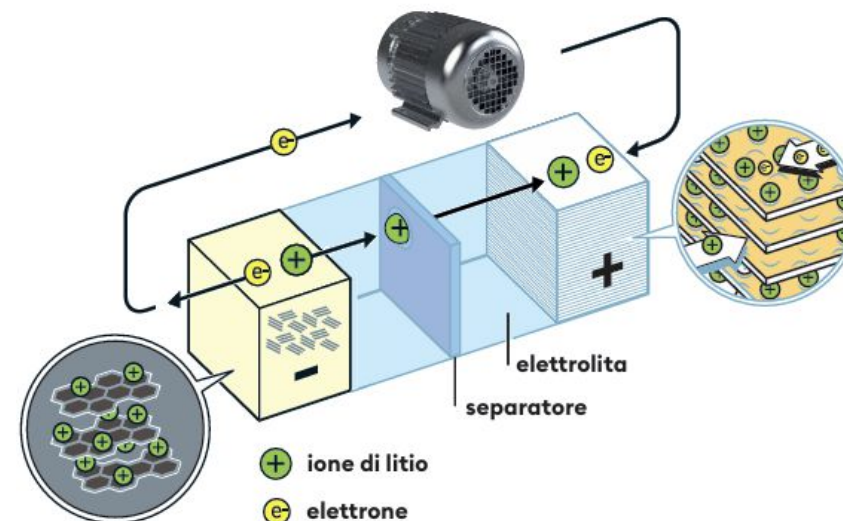
PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

Una batteria è composta da due elettrodi (anodo e catodo) separati da un elettrolita.

Durante la scarica:

- **Anodo (-):** avviene un'ossidazione, che rilascia elettroni.
- **Catodo (+):** avviene una riduzione, che riceve elettroni.

Gli **ioni di litio** (Li^+) migrano attraverso l'elettrolita dal lato negativo a quello positivo



PERCHE' IL LITIO?

Potenziale standard: -3.04 V (il metallo più facilmente ossidabile)

Densità: 0.5 g/cm^3 (il più leggero allo stato solido)

Problema: estrema reattività (incendi, esplosioni)

Anodi in Li metallico sono instabili → materiali a base grafite o C (in ricerca: silicio, SnO , titanati, ecc.).

La scelta dei materiali utilizzati **dipende dall'uso previsto** e dalle proprietà desiderate. Per il polo negativo è normalmente usata la **grafite**. Il **biossido di cobalto di litio** o il **fosfato di ferro di litio** sono di solito usati al polo positivo.

MATERIALI

ANODO

- Grafite (LiC_6): standard, buona stabilità
- Titanato di litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$): maggiore sicurezza e stabilità, ma tensione più bassa

CATODO

- Biossido di litio-cobalto (LiCoO_2): alta densità energetica (fino a 200 Wh/kg), ma problemi di disponibilità ed estrazione del cobalto
- LFP (LiFePO_4): tensione nominale più bassa ma più economico, stabile e sicuro.

SEPARATORE

- Deve impedire il contatto tra gli elettrodi ma consentire il passaggio degli ioni.
- Tipologie di separatore: polimerici (economici ma resistono fino a circa 160 °C), ceramici (resistenti al calore ma fragili), ibridi (polimero + rivestimento ceramico, promettenti).

ELETTROLITA

- Sale di litio (es. LiPF_6) in solvente organico non acquoso
- Varianti: polimeri conduttivi, elettroliti solidi (migliore sicurezza)

Applicazioni tipiche: veicoli elettrici (EV), impianti fotovoltaici, gruppi di continuità.

Composizione e chimica

Catodo: fosfato di ferro e litio (LiFePO_4)

Anodo: grafite (come nelle altre batterie Li-ion)

Elettrolita: solvente organico (simile alle altre Li-ion)

Vantaggi principali

Elevata stabilità termica (fino a $270\text{ }^{\circ}\text{C}$), minore rischio di *runaway*

Più sicura rispetto ad altre chimiche (es. NMC)

Ciclo di vita esteso: 2500 cicli (3x-5x rispetto ad altre Li-ion)

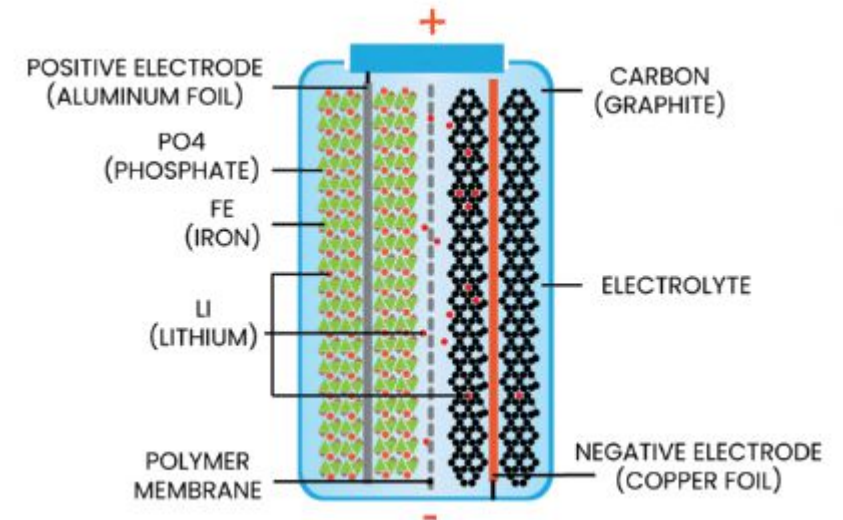
Alta affidabilità anche a carica completa (adatta per carica/scarica profonda)

Costo competitivo (lunga durata)

Svantaggi principali

Bassa densità energetica

Volume e ingombro, tasso di scarica lento (no scenari alta potenza istantanea)



Voltaggio nominale	3.2 – 3.3 V
Voltaggio operativo	2.5 – 3.65 V
Energia specifica	90 – 120 Wh/kg
Stabilità termica	Fino a $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ (e più)
Cicli di vita tipici	Circa 2500

Applicazioni tipiche: smartphone, fotocamere, *laptop*, *tablet*, dispositivi elettronici portatili in generale.

Composizione e chimica

Catodo: ossido di litio e cobalto (LiCoO_2)

Anodo: grafite di carbonio

Elettrolita: solvente organico e sali di litio (simile alle altre Li-ion)

Vantaggi principali

Altissima densità energetica (ideale per dispositivi compatti)

Prestazioni elevate in piccoli formati

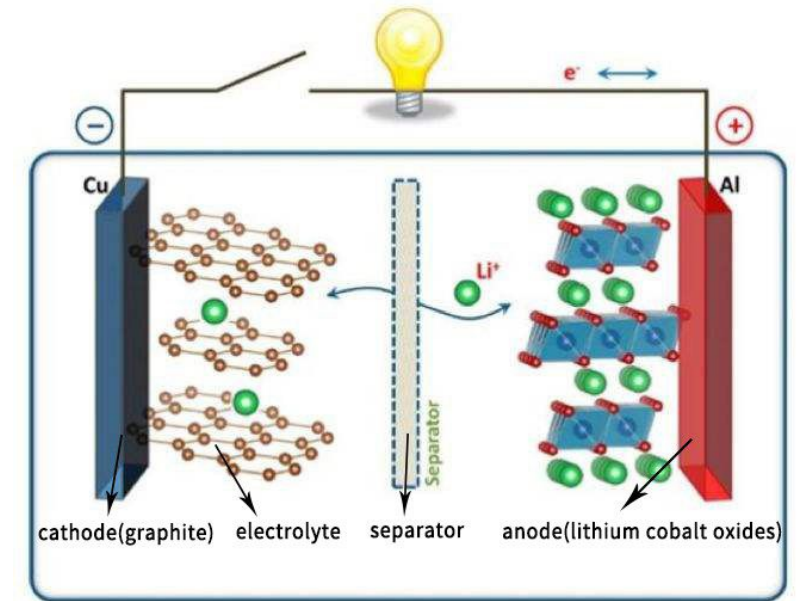
Ampia diffusione nel settore *consumer*

Svantaggi principali

Bassa stabilità termica (fino a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, rischio di *runaway maggiore*)

Ciclo di vita ridotto (25-35 % rispetto a LFP equivalente)

Non adatta a condizioni estreme o impieghi ad alta sicurezza



Voltaggio nominale	3.6 V
Voltaggio operativo	3.0 – 4.2 V
Energia specifica	150 – 200 Wh/kg
Stabilità termica	Fino a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$
Cicli di vita tipici	Circa 500 – 1000

Applicazioni tipiche: apparecchiature elettriche portatili, dispositivi e apparecchiature mediche, veicoli ibridi-elettrici.

Composizione e chimica

Catodo: ossido di litio e manganese (LiMn_2O_4)

Anodo: grafite

Elettrolita: solvente organico e sali di litio (simile alle altre Li-ion)

Vantaggi principali

Buona stabilità termica (fino a circa 250 °C)

Flessibilità di composizione (usi diversificati)

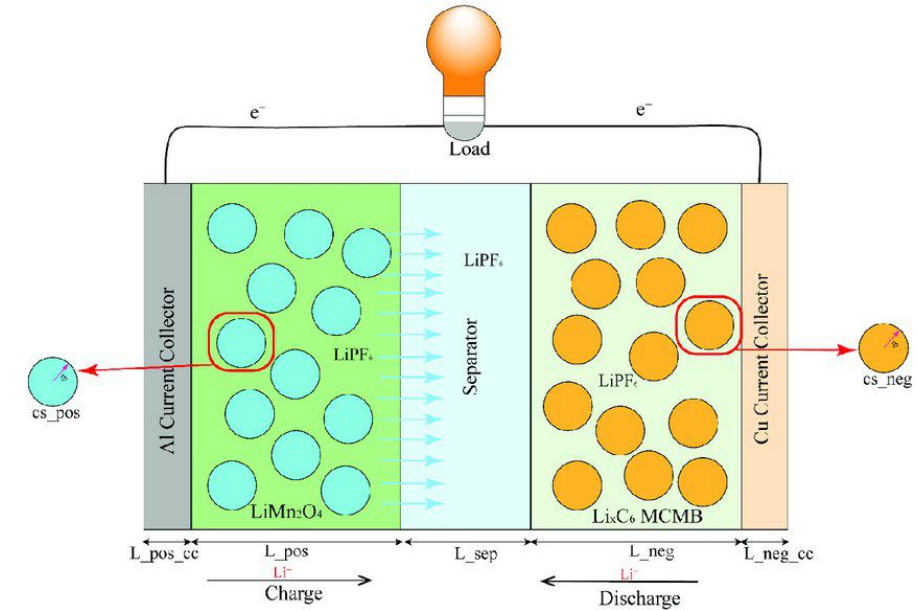
Velocità di ricarica e potenza elevate (a seconda della chimica)

Svantaggi principali

Durata limitata (300 – 800 cicli)

Energia specifica intermedia (rispetto a LCO o NMC)

Non ottimale per applicazioni di lunga durata



Voltaggio nominale	3.7 V
Voltaggio operativo	3.0 – 4.2 V
Energia specifica	100 – 150 Wh/kg
Stabilità termica	Fino a 250 °C
Cicli di vita tipici	Circa 300 – 800

Applicazioni tipiche: veicoli elettrici, dispositivi medici, apparecchi elettrici portatili.

Composizione e chimica

Catodo: ossido di nichel-manganese-cobalto (LiNiMnCoO_2)

Anodo: solitamente grafite

Rapporti Ni, Mn, Co modulabili

Elettrolita: solvente organico e sali di litio (simile alle altre Li-ion)

Vantaggi principali

Elevata energia specifica (applicazioni dove peso e volume sono critici)

Buona versatilità (ottimizzazione)

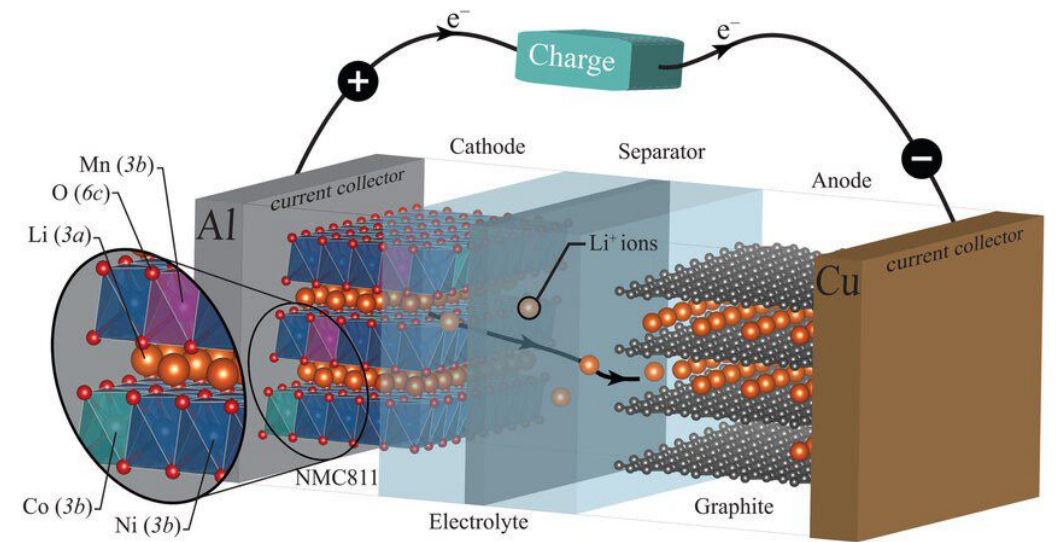
Ciclo di vita più lungo rispetto a LMO e LCO

Svantaggi principali

Costo elevato (cobalto)

Stabilità termica inferiore a LFP e sensibile allo stato di carica

Durata inferiore rispetto a LFP



Voltaggio nominale	3.7 V
Voltaggio operativo	3.0 – 4.2 V
Energia specifica	150 – 200 Wh/kg
Stabilità termica	Fino a 210 °C
Cicli di vita tipici	Circa 1500

Applicazioni tipiche: sistemi di trazione elettrica, strumentazioni e dispositivi industriali ad alta affidabilità.

Composizione e chimica

Catodo: variabile, spesso ossido di Li-Mn o simili

Anodo: titanato di litio (Li_2TiO_3)

Vantaggi principali

Ciclo di vita estremamente lungo (> 7000 cariche/scariche)

Stabilità termica elevata (ambienti critici)

Ricarica ultra-rapida

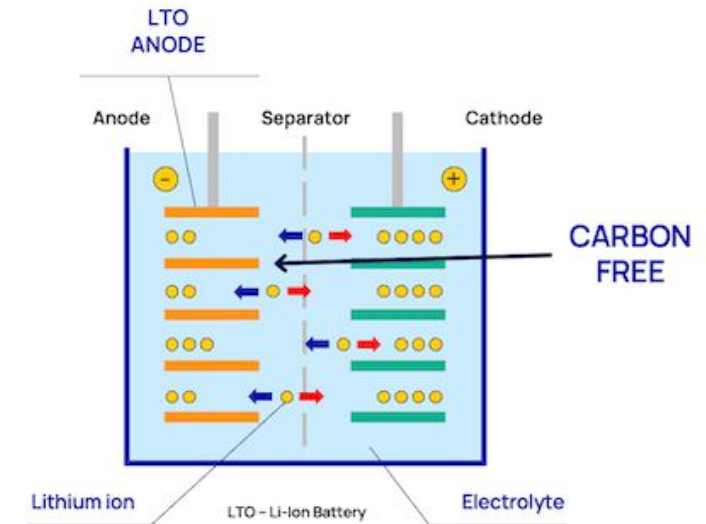
Ottima sicurezza (scarsa tendenza al *runaway*)

Svantaggi principali

Bassa energia specifica (batterie grandi e pesanti)

Costo elevato (2x LFP)

Voltaggio nominale più basso (richiede più celle in serie)



Voltaggio nominale	2.4 V
Voltaggio operativo	1.8 – 2.85 V
Energia specifica	50 – 80 Wh/kg
Stabilità termica	175 – 225 °C
Cicli di vita tipici	3000 – 7000

Applicazioni tipiche: veicoli elettrici, sistemi ad alta densità.

Composizione e chimica

Catodo: ossido di nichel-cobalto-alluminio (LiNiCoAlO_2)

Anodo: grafite

Al: stabilità chimica. Ni: capacità. Co: stabilità strutturale

Vantaggi principali

Altissima energia specifica

Buona stabilità termica

Erogazione continua di potenza (carichi medi e alti su lungo periodo)

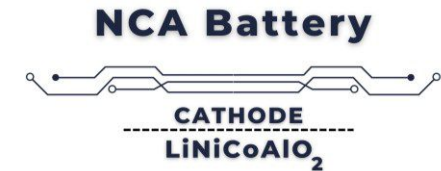
Svantaggi principali

Ciclo di vita breve (< 500 cicli)

Scarsa stabilità termica (rischio più elevato di *runaway*)

Costo elevato

Molto sensibile alle alte temperature e abusi elettrici



Voltaggio nominale	3.6 V
Voltaggio operativo	3.0 – 4.2 V
Energia specifica	200 – 260 Wh/kg
Stabilità termica	Circa 150 °C
Cicli di vita tipici	< 500

Materiali del CATODO

LCO
(litio-cobalto ossido)

LMO
(litio-manganese ossido)

NCA
(nichel-cobalto-alluminio)

NMA
(nichel-manganese-cobalto)

LFP
(litio-ferro-fosfato)

Chimica della cella Li-ion

«NMC»
(= NCM/Gr)

«LFP»
(= LFP/Gr)

«LTO»
(= NMC/LTO)

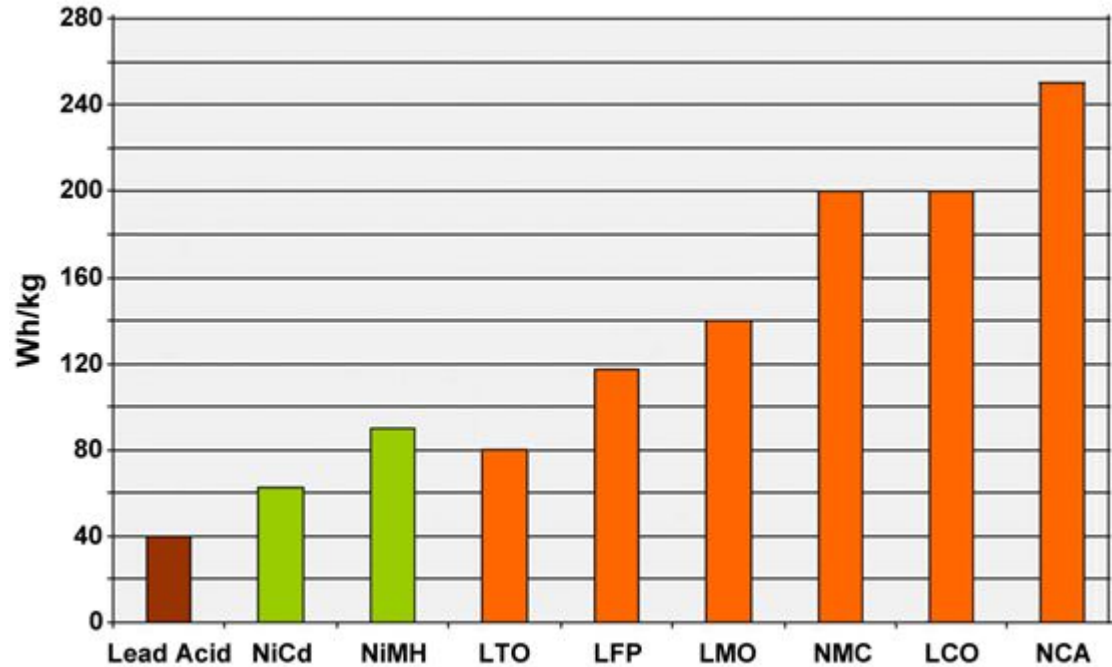
Materiali dell'ANODO

Silicio

Grafite

LTO
(litio titanato)

NTO
(niobio titanato)



Anodo Li-Silicio: aggiunta di nanoparticelle di Si o interamente in silicio

Solid-state: elettrolita solido (solidi inorganici, granati, solfuri)

Hybrid Solid-state: combinazione elettrolita liquido e solido

Litio metallico: (*All solid state*) oppure (Li-Air) con anodo Li metallico e catodo aria

Le ricerche in corso si stanno focalizzando sulla ricerca di **materiali più performanti** e che siano utilizzabili in **sostituzione di elettroliti liquidi**.

Il **profilo di sicurezza** intrinseco di questi materiali così come la stabilità termica e chimica determineranno la riduzione o meno del rischio di scenari di *runaway* e incendio.

RISCHIO ELETTRICO

Rischio legato alla corrente e/o tensione nel sistema BESS.

RISCHIO INCENDIO

In caso di guasto severo nelle batterie si può innescare un meccanismo di *thermal runaway*, che rilascia rapidamente quantità notevoli di energia.

Il fenomeno può essere seguito da un incendio, se non controllato e la sua propagazione può determinare il completo danneggiamento della porzione di impianto interessata, con impatti anche ambientali.

RISCHIO CHIMICO

Le batterie in caso di guasto severo possono rilasciare sostanze chimiche:

- Proprietà corrosive ed infiammabili dell'elettrolita / suoi vapori in caso di perdita di integrità della cella.
- Potenziale infiammabilità dei gas rilasciati in sede di *runaway*.



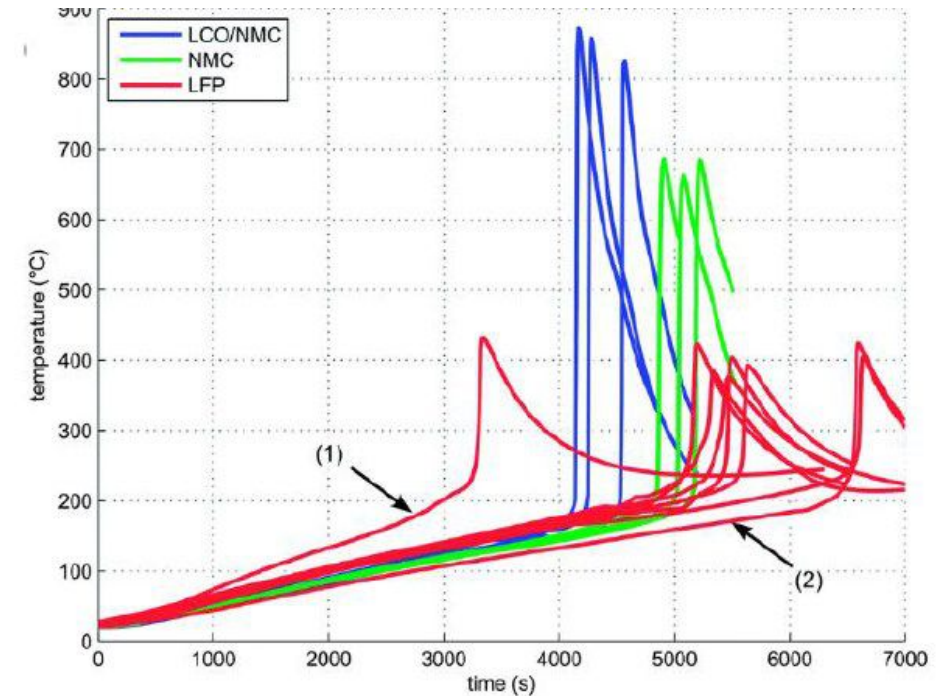
Il *thermal runaway* è una **reazione chimica esotermica** non controllata che genera un aumento di temperatura nella cella.

Inoltre, autoalimenta una reazione a catena.

Effetto principale: decomposizione dei composti chimici contenuti nella cella, potenziale rilascio di sostanze e fiamme.

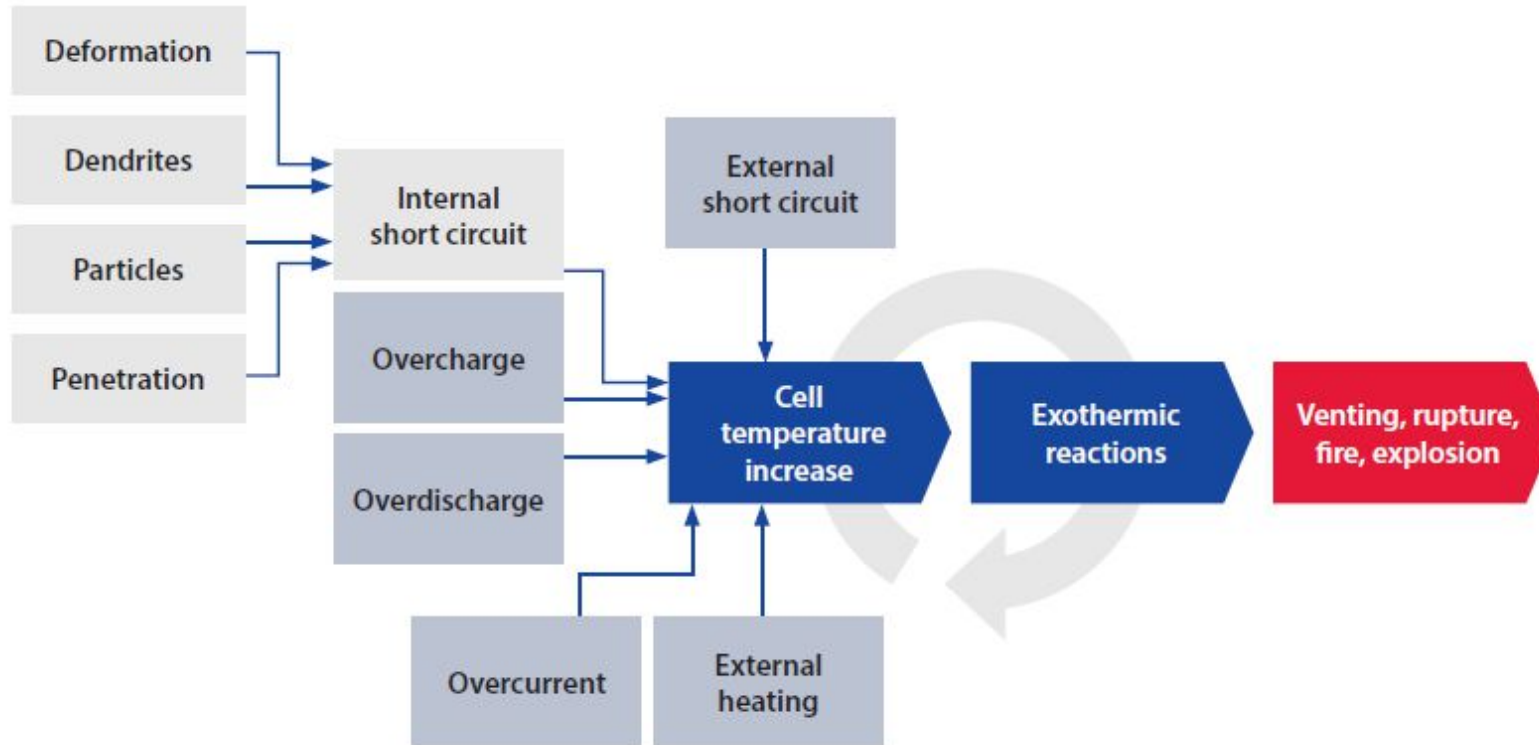
L'entità dello scenario dipende da molti fattori, tra i quali i più importanti sono:

- Composizione del materiale catodico (LFP, NMC, ...).
- Qualità costruttiva della cella.
- Presenza di additivi che interferiscono con l'innesco e la propagazione.



Source: Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes – Royal Society of Chemistry

**Norme internazionali
prescrivono «test di abuso»
per valutarne l'entità**



Protezione attiva

Il *thermal runaway* non può essere interrotto da sistemi esterni.

- Iniezione di agente estinguente nei moduli (non nelle singole celle)
- Sistema fisso di spegnimento (non arresta il TR interno ma può prevenire la propagazione).

Protezione passiva

- Barriere termiche (a livello di cella, modulo o pacco)
- Distanze di separazione tra batterie e materiali infiammabili
- Alloggiamento in spazi dedicati (locali batterie)

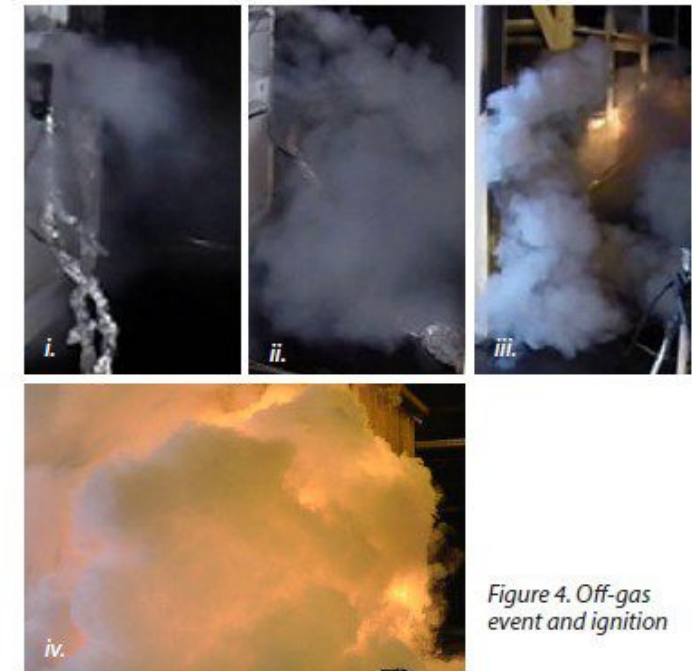
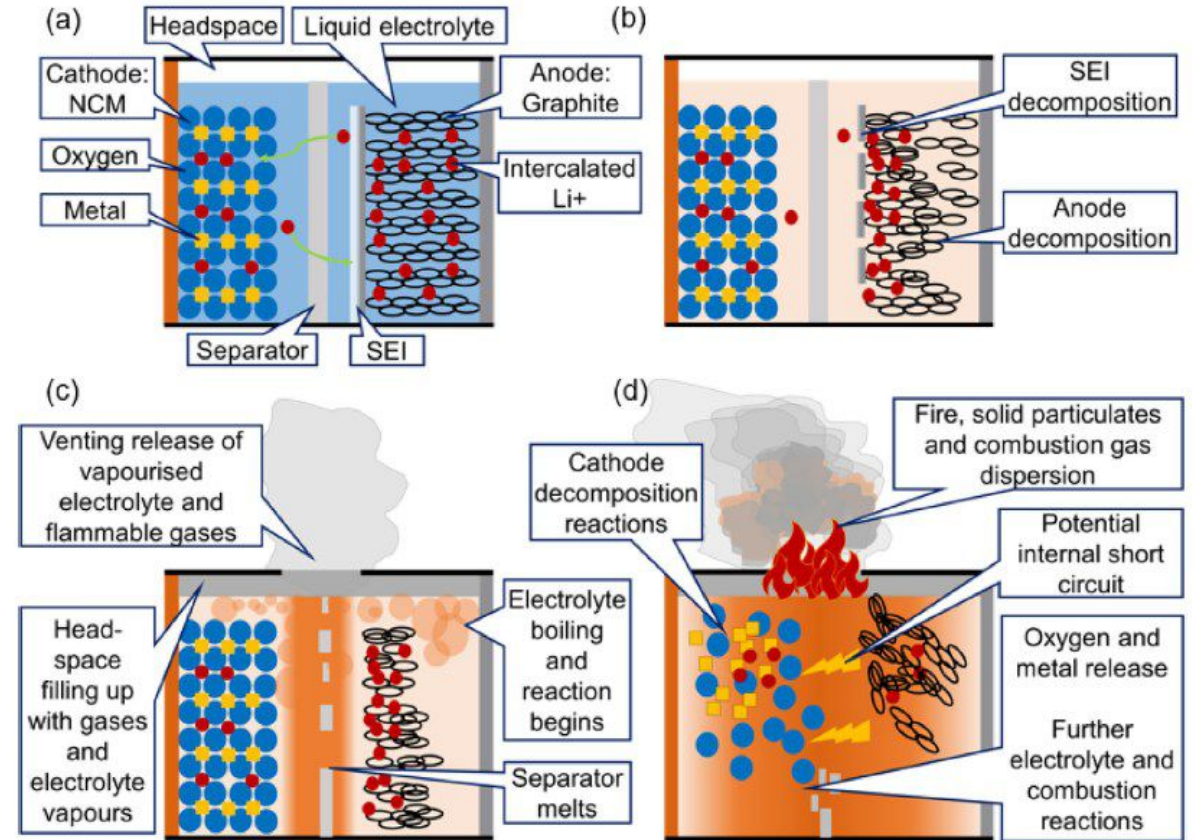
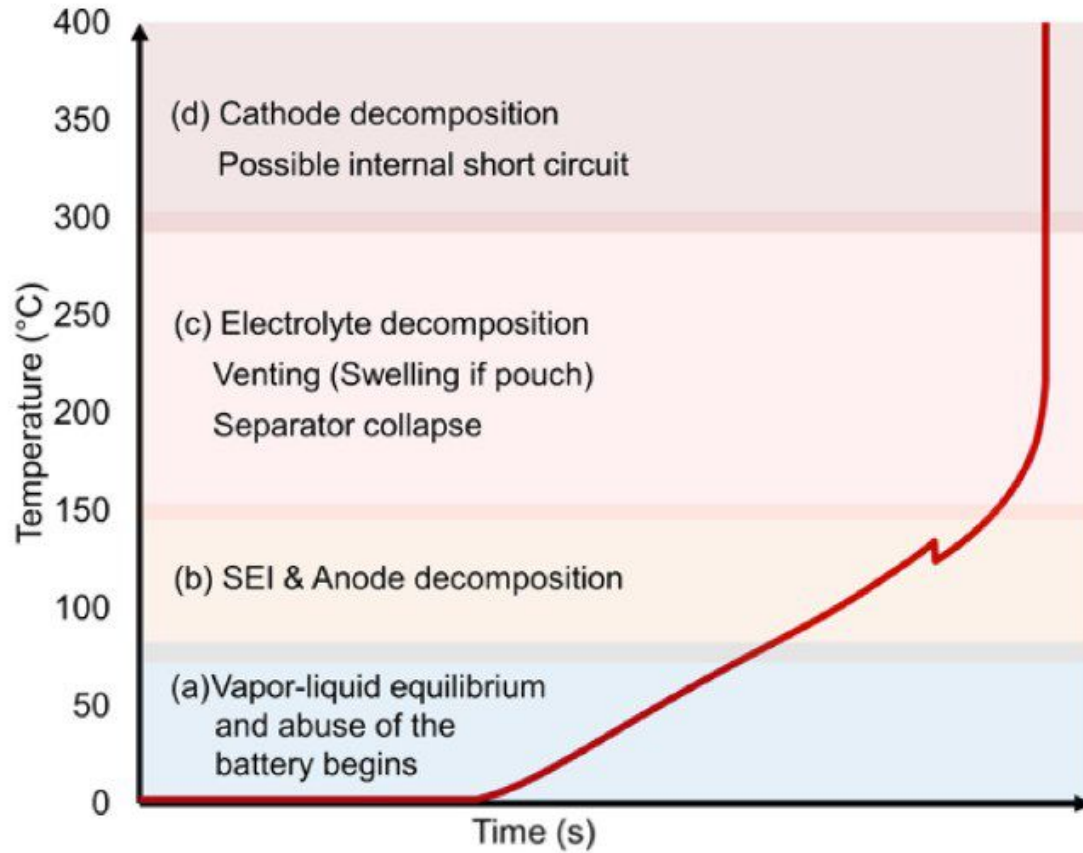
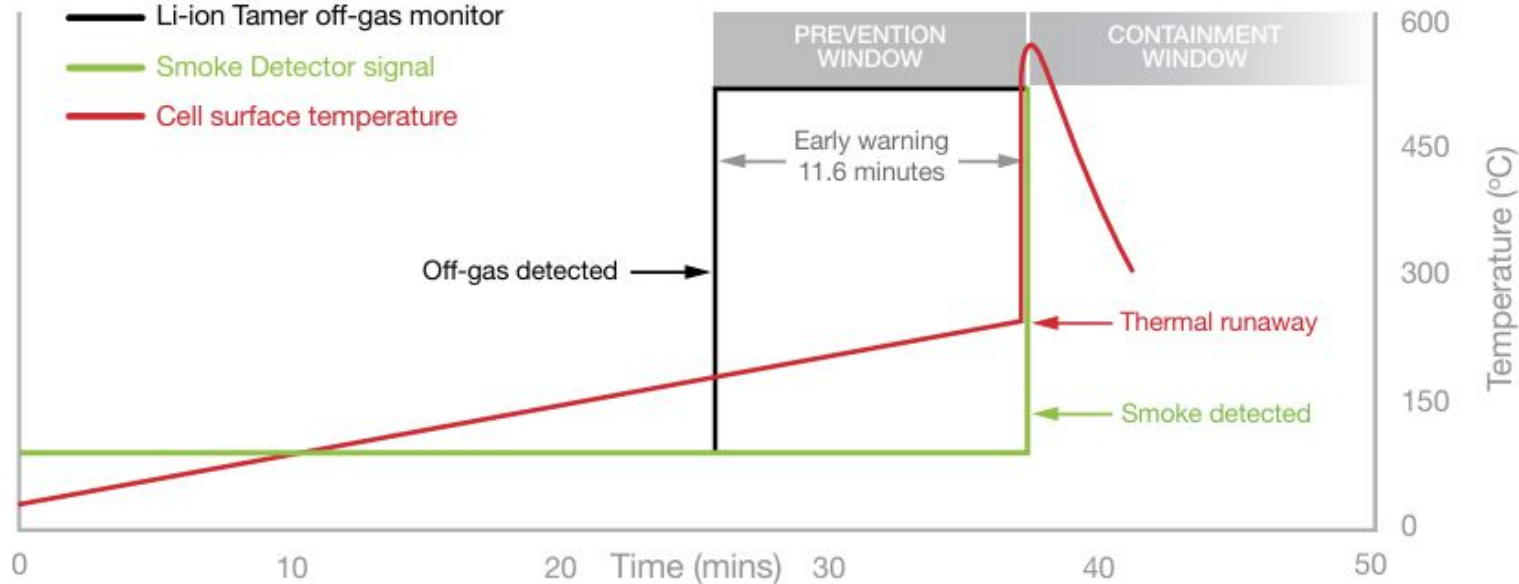


Figure 4. Off-gas event and ignition



Battery failure timeline



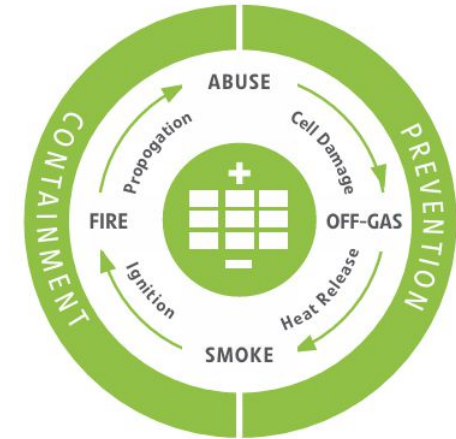
2 finestre critiche per la protezione antincendio nei BESS

1. Fase di generazione di gas (Off-gas) → Prevenzione

1. **Momento chiave per intervenire** e prevenire l'insacco della *thermal runaway* o l'incendio.
2. Test indipendenti mostrano che ci sono in media **10–12 minuti** tra la **rilevazione dei gas** e l'inizio della *thermal runaway* o del fumo.
3. È la finestra ideale per attivare **misure di mitigazione** e contenimento precoce.

2. Innesco dell'incendio → Contenimento

1. Se le misure preventive falliscono e la batteria prende fuoco, bisogna **contenere l'incendio**.
2. L'obiettivo è **limitare la propagazione** ad altre celle o moduli della batteria all'interno del BESS.



29-32 % acido solforico
24-30 % piombo e relative leghe
30-40 % pasta di piombo
22-30 % materiali plastici e organici

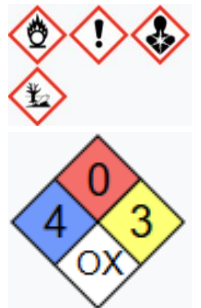


Incendio ed esplosioni (H_2)
Tossicità (Pb e relativi composti, Sb)
Corrosività (H_2SO_4)

Acido solforico: liquido con densità superiore all'acqua e vapori più pesanti dell'aria. Quando decompone, libera SO_x .

Piombo: praticamente insolubile in acqua ma incompatibile con ossidanti forti.

Diossido di piombo: insolubile in acqua, agente ossidante (aggrava un incendio).



Principali **scenari di rischio**:

- Contatto con l'acido
- Inalazione di effluenti →
- Shock elettrico

Durante la carica, le batterie emettono H_2 e O_2 in sede di incendio indesiderato

L'effluente gassoso contiene anche componenti tossici ed infiammabili

L'effluente gassoso è più pesante dell'aria (ventilazione)

I rischi **ambientali** associati derivano da:

- Perdite di elettrolita (acido solforico) →
- Emissioni di Pb, Sb e vapori corrosivi

Contaminazione suolo e acque
Evaporazione limitata (ma persistente se non gestita)
Diffusione aerea

L'acido solforico si scioglie molto facilmente in acqua, liberando notevole **calore**.
Tuttavia la reazione con acqua è rilevante solo per soluzioni molto concentrate (> 80-90 %).

Calore di reazione: ~ **1 MJ/kg** (NOAA)

Ad elevate concentrazioni, il pH dell'acqua diminuisce sensibilmente (acidificazione).

Informazioni eco-tossicologiche su acido solforico e fluoridrico

	Pesci	Invertebrati acquatici	Alghe acquatiche	Microrganismi	Microrganismi del suolo
Acido solforico	LC ₅₀ 1.67 mg/l (96 h)	EC ₅₀ 2.9 mg/l (48 h)	NOEC 2.4 mg/l (72 h)	-	-
Acido fluoridrico	LC ₅₀ 51-340 mg/l (96 h)	EC ₅₀ 26-48 mg/l (96 h)	EC ₅₀ 43-122 mg/l (96 h)	NOEC 101 mg/l (72 h)	NOEC 106-1060 mg/kg suolo (63 gg)

LC₅₀ concentrazione letale 50 %

EC₅₀ concentrazione efficace 50 %

NOEC concentrazione senza osservazione di effetti

Esistono molte tipologie di batterie al Litio e sfruttano il principio dello stoccaggio di energia facendo leva sugli **ioni di litio**.

Vengono distinte in funzione del **materiale attivo**:

- **LCO**: Litio – Cobalto – Ossido (LiCoO_2)
- **LMO**: Litio – Manganese – Ossido (LiMn_2O_4)
- **LFP**: Litio – Ferro – Fosfato (LiFePO_4)
- **NMC**: Nichel – Manganese – Cobalto ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$) \longrightarrow NMC 111 (33.3% ciascuno)
NMC 811 (80% Ni, 10% Mn, 10% Co)
- **LTO**: Litio – Cobalto – Alluminio (LiNiCoAlO_2)
- **NCA**: Nichel – Cobalto – Alluminio (LiNiCoAlO_2)

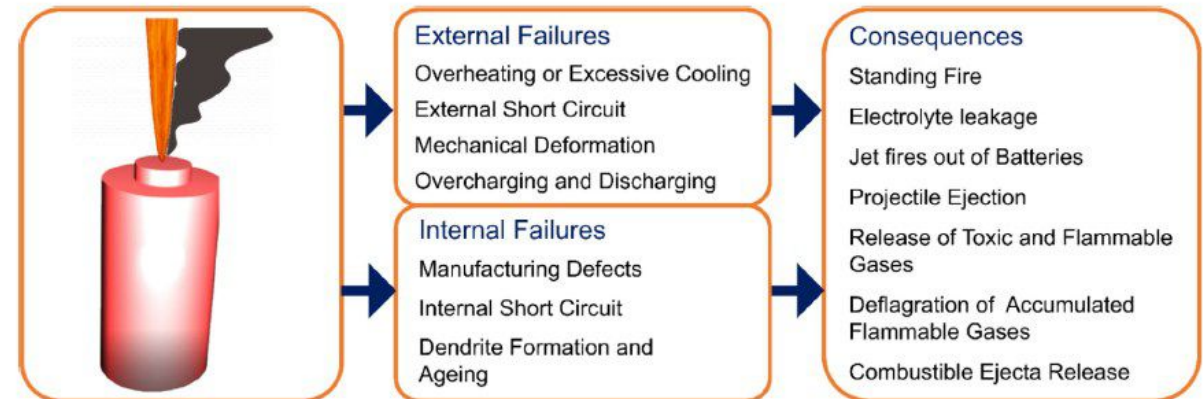
Settore automotive

Settore industriale (sicurezza, durata)

Piccole applicazioni mobili

**RISCHIO
RUNAWAY**

Li-ion NMC	<p>▲ Probabilità: elevata (elettrolita infiammabile, bassa stabilità termica)</p> <p>🔥 Effetti: gravi (fuoco, esplosione, gas tossici)</p> <p>🚫 Sopprimibilità: difficile (rapida propagazione, gas pericolosi)</p>
Li-ion LFP	<p>◆ Probabilità: simile a NMC</p> <p>▼ Effetti: meno severi (minore densità energetica)</p> <p>⚖️ Sopprimibilità: comparabile</p>
Lithium-silicon / Hybrid Solid-State	<p>◆ Probabilità: leggermente inferiore (meno elettrolita liquido)</p> <p>▼ Effetti: meno severi (elettrolita meno infiammabile)</p> <p>⚖️ Sopprimibilità: simile a LFP/NMC</p>
Solid-state Li-ion	<p>▢ Probabilità: significativamente ridotta (elettrolita solido stabile)</p> <p>▼ Effetti: minore rilascio di calore ed esplosività</p> <p>✅ Sopprimibilità: migliorata (propagazione più lenta)</p>
Lithium-metal (All-solid-state)	<p>▢ Probabilità: bassa (elettrolita solido), ma rischio elevato per litio metallico</p> <p>▼ Effetti: meno calore, ma alta reattività con ossigeno/acqua</p> <p>⚠️ Sopprimibilità: in miglioramento, ma gestione litio metallico è sfida aperta</p>



Le due principali chimiche per BESS: LFP e NMC.

NMC (Nichel-Manganese-Cobalto)		Innesco TR	Off-gas O ₂	Rilascio di gas tossici	Gas infiammabili	Difficoltà di innesco TR	Pericolosità a TR avvenuto
<ul style="list-style-type: none"> Alta densità energetica e preferite per veicoli elettrici EV Minore stabilità termica e maggiore tossicità 		150-250 °C	Si	Notevole	Si	Facile	Si
LFP (Litio-Ferro-Fosfato)		Innesco TR	Off-gas O ₂	Rilascio di gas tossici	Gas infiammabili	Difficoltà di innesco TR	Pericolosità a TR avvenuto
<ul style="list-style-type: none"> Maggiore stabilità termica e tolleranza agli abusi Nessuno uso di cobalto (tossicità) Maggiore durata di vita e resistenza alla degradazione Costo inferiore 		> 450 °C	Raro	Inferiore	Si	Più difficile	Paragonabile



LFP è considerata più sicura e stabile per BESS stazionari

NMC resta più competitiva per applicazioni mobili (EV) grazie alla maggiore densità energetica.

L'evoluzione futura potrebbe favorire LFP o sodio-ione, in attesa della maturazione delle tecnologie cosiddette «**solid-state**».

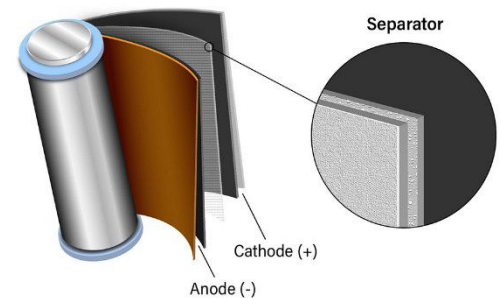
Al crescere della **temperatura interna delle batterie**, vengono rilasciati effluenti multifase che includono **gas/vapori, liquidi e particelle**.

I fattori principali che incidono sull'evoluzione degli effluenti sono:

- Tipologia (ovvero chimica) della batteria
- SOC – State of Charge (0-100 %)
- Fattori iniziatori (corto circuiti, danni meccanici, sovraccarica o scarica eccessiva, surriscaldamento)

Due possibili conseguenze:

- **Incendio** (i gas infiammabili si accendono)
- **Esplosione** (i gas si mescolano con l'aria in un ambiente confinato e si accendono)



FASI INIZIALI

Calore prodotto > calore dissipato

Rottura dello strato **SEI (Solid Electrolyte Interface)** che protegge l'anodo dal contatto diretto con l'elettrolita → rilascia CO₂ che ostacola la dissipazione del calore

Il **contatto anodo-elettrolita** accelera la decomposizione (HC_s infiammabili e produzione di calore)

FASI AVANZATE

Fusione del **separator** (cortocircuito interno)

Decomposizione del **catodo** (rilascio di O₂)

Reazione tra solventi e O₂ (CO₂, fluorurati e idrocarburi)

Decomposizione del **binder polimerico** degli elettrodi (HF)



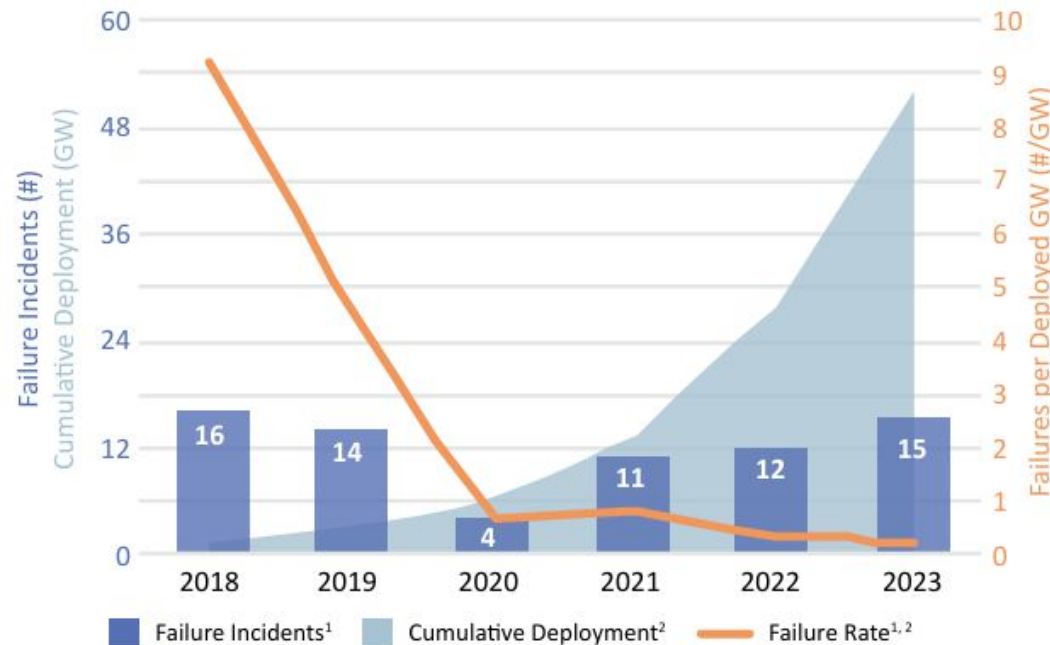
**Non tutti i guasti interni portano a *runaway* termico.
Non tutti i *runaway* termici portano ad incendio.**



**Rischi termici esterni: alte temperature ambientali
o locali, punti caldi, guasti sistema HVAC**



**Aumento rischio *runaway*, degrado accelerato,
guasti componenti elettronici**



Caratteristiche del rischio:

- Difficilmente rilevabile
- Può innescare il *thermal runaway* senza preavviso
- Rischio di propagazione rapida (celle-modulo-rack)

Sources: (1) EPRI Failure Incident Database; (2) Wood Mackenzie. Data as of 12/31/23.

Nelle batterie LIB, il *thermal runaway* si verifica quando la **generazione di calore supera la dissipazione**, portando a un **rapido** e spesso **distruttivo aumento di temperatura**.

- Il fenomeno non è esclusivo delle batterie LIB ed è osservato anche in processi chimici, semiconduttori, condensatori, transistor, ecc.

Nelle LIB è particolarmente pericoloso a causa di:

- **Rapida crescita della temperatura.**
- **Produzione di gas infiammabili** (ma anche irritanti/tossici).
- Possibile **rischio di incendio ed esplosione**.

Tipiche cause di *runaway termico* in batterie LIB:

- Scarso controllo termico o elettrico durante il funzionamento.
- Danni fisici (urto, perforazione, compressione).
- Perdita di isolamento elettrico.
- Difetti di fabbricazione.
- Evaporazione dell'elettrolita e aumento della pressione (rottura della cella e rilascio di gas infiammabili).

Numerosi studi hanno identificato i sottoprodotti delle reazioni da *thermal runaway*, ma:

- Pochi studi hanno quantificato le emissioni totali.
- Attenzione principale su gas, meno su particolato e aerosol.

Dati sperimentali disponibili:

- Gran parte degli studi derivano da test in ambienti controllati.
- Nessuno studio ha misurato sistematicamente le concentrazioni a valle in incendi reali.

Assenza di dati (affidabili) da eventi reali su larga scala

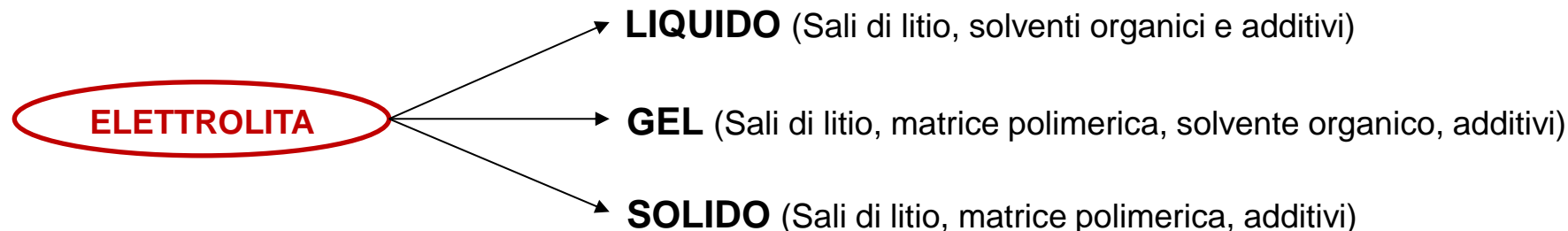
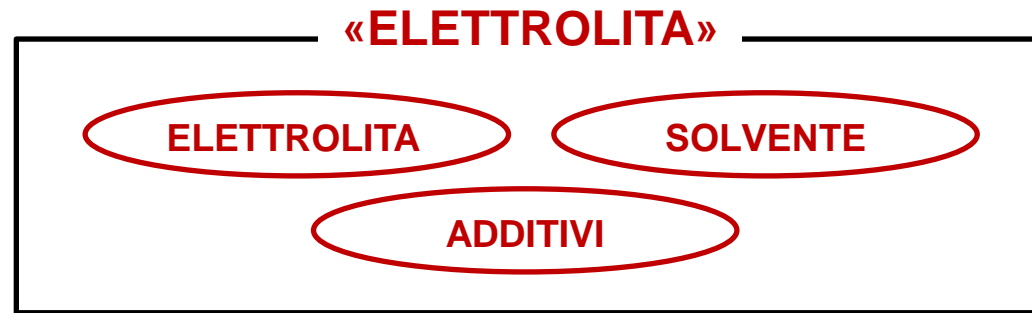
- Le stime attuali si basano su «incendi di laboratorio» che potrebbero non essere rappresentativi di eventi su grande scala.

«Gaps» correnti

- Test standardizzati sulle emissioni
- Modelli predittivi migliorati per la dispersione e l'interazione fuoco-chimica delle batterie
- Raccolta dati *in situ* in scenari reali o simulati (ma su larga scala)

L'elettrolita è un componente importante delle batterie al litio.

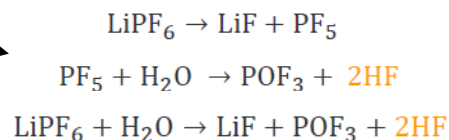
Conduce gli ioni di litio all'interno della batteria e ha un impatto importante sul **rendimento** complessivo, **prestazioni** e **durata** delle batterie.



Gas tossici rilasciati durante un evento di *runaway* termico:

Durante un evento di *runaway* termico o «incendio di batteria» al litio, si possono generare gas altamente tossici tra cui:

- Acido fluoridrico (HF) → fino a 200 mg/Wh *



- Cianuro di idrogeno (HCN)

- Trifluoruro di fosforile (POF₃)



Tossico anche a pochi ppm
Forma soluzioni molto corrosive con acqua
Tossico per inalazione, ingestione e contatto cutaneo

Gas infiammabili rilasciati durante un evento di *runaway* termico (anche in ambiente inerte):

- Idrogeno
- Monossido di carbonio
- Metano
- Etilene



In generale, da decomposizione di polimeri
(buste, separatori, solventi elettrolitici, ecc.)

* Larsson F, Andersson P, Blomqvist P, Mellander BE (2017). Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires. Scientific Reports 7, 10018 doi: 10.1038/s41598-017-09784-z

Origine

- Sottoprodotto della decomposizione di $LiPF_6$ (sale elettrolitico)
- Reagendo con tracce di acqua può dare luogo a POF_3 e HF

Tossicità

- Estremamente reattivo e corrosivo, a contatto con l'umidità libera HF
- Non ci sono limiti di esposizione consolidati

Stabilità e rischio chimico

- Molto instabile in presenza di acqua o umidità (idrolizza facilmente dando fluorurati)
- Misurazione diretta molto difficile (si identifica indirettamente attraverso HF e POF_3)

Assenza di standard di riferimento

- Gestione precauzionale, al pari di altri gas fluorurati estremamente tossici.

Origine

- Sottoprodotto della decomposizione di $LiPF_6$ (sale elettrolitico)
- Si forma insieme a PF_5 e HF , innescato dal contatto con umidità ed elevate temperature

Tossicità

- Gas tossico e corrosivo, non esistono limiti di esposizione ben definiti
- A contatto con l'umidità può generare HF , amplificando l'azione irritante

Stabilità e rischio chimico

- Più stabile di PF_5 ma comunque molto reattivo con acqua e superfici umide
- Può liberare ulteriori composti fluorurati

Assenza di standard di riferimento

- Gestione precauzionale, al pari di altri gas fluorurati estremamente tossici.

Origine

- Nell'ambito delle batterie Li-ion è meno comune di PF_5 e POF_3 ma può formarsi a temperature elevate o in presenza di reazioni collaterali tra $LiPF_6$ e contaminanti.

Tossicità

- Gas altamente tossico (talvolta paragonato a CO)
- A contatto con l'umidità può liberare fluoruri

Stabilità e rischio chimico

- Relativamente stabile in atmosfera anidra, ma reattivo con l'acqua
- Può essere difficilmente rilevabile in aria perché decompone a contatto con l'umidità

Assenza di standard di riferimento

- Gestione precauzionale, al pari di altri gas fluorurati estremamente tossici.

Hanno tutti punti di ebollizione relativamente bassi (90-130 °C). Tra i tre, il DMC ha la volatilità maggiore.

Presentano *flash point* piuttosto basso < 30 °C.

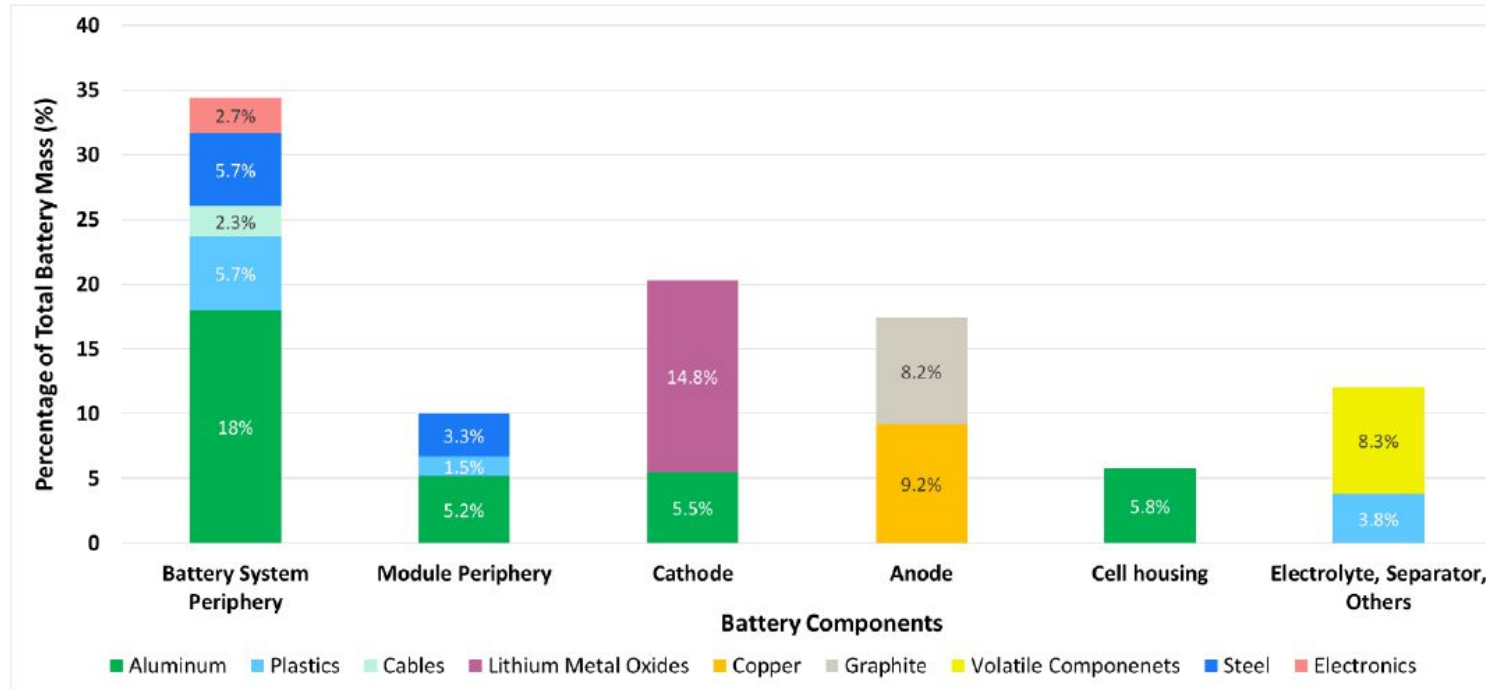
I vapori possono risultare più pesanti dell'aria. Il liquido ha densità simile all'acqua.

Presentano rischi per la salute:

- Irritanti, nocivi
- Aggressività cutanea (seppur limitata)
- Se bruciati o surriscaldati, possono generare prodotti tossici (CO, CO₂, fumi irritanti, ...)

In ambienti BESS, in caso di guasto o surriscaldamento, la fuoriuscita di DMC/EMC/DEC dal pacco batteria può contribuire alla **formazione di miscele infiammabili e all'emissione di gas più pesanti dell'aria** (rischio di flash-fire).





Ossidi di metalli (Li, Ni, Mn, Co)
Involucro: acciaio, alluminio, polimeri (es. PP, PVC)
Altri materiali: polimeri alogenati (leganti, separatori, *packaging*)

Perdita media in massa: **18 %**
 (corrispondente all'elettrolita su totale cella: 10-22 %)

Fase	Emissioni tipiche
Inizio <i>thermal runaway</i>	Accumulo di gas da elettrolita (CO ₂ , CO, HF, H ₂ , vapori solventi)
<i>Venting</i>	Pennacchi bianchi visibili (H ₂ , SO ₂ , NO ₂ , HF, HCl, solventi, idrocarburi leggeri)
Innesco	Fiamme e/o scintille (ossidazione termica dei composti)
Evento prolungato	Fumo nero denso (particolato), IPA, PCB, diossidi/furani

Possibili emissioni di gas alla sorgente

Monossido di carbonio, acidi (fluoridrico, cianidrico, cloridrico, solfidrico), formaldeide, monossido/diossido di azoto, diossido di zolfo, anidride carbonica, pentafluoruro di fosforo (PF_5), fluoruro di fosforile (POF_3), fluoro, fluoruro di carbonile (COF_2), ...

Possibili emissioni di gas infiammabili / esplosivi alla sorgente

Idrogeno, metano, etano, etilene, benzene, toluene, propilene, acetilene, metanolo, propano, alchil-carbonati

Possibili emissioni di particolato alla sorgente

Fuliggine, fuliggine con specie metalliche (alluminio, nichel, cobalto, molibdeno, ...)

Le emissioni di gas e particolato durante un evento BESS sono sufficientemente tossiche da causare morte o danni permanenti a persone presenti nel container.

Rischi principali: esplosioni, inalazione di sostanze letali, asfissia in ambiente confinato.



Nessuno dovrebbe entrare in un container BESS in caso di incidente.

Gas e vapori

Non idrocarburi: CO_2 , CO , H_2 , H_2O , NO_x , SO_2

Composti fluorurati: HF , PF_3 , PF_5 , POF_3 , LiF (solido), fluoroetano, fluoroetene

Idrocarburi: Alcani (C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5); alcheni (etilene, propilene, butilene, buteni, penteni, epteni, butadieni); alchini (etino, propino)

Esteri carbonati: dimetilcarbonato (DMC), dietilcarbonato (DEC), metiletilcarbonato (MEC) (elettrolita, vapori di solvente)

Aromatici: benzene, toluene, xylene, stirene

Altri: HCN , dimetiletere, formiato di metile, etanolo, metanolo

Particolato (inclusi aerosol)

Carbonio elementare/*carbon black*, nichel, ossigeno, rame, alluminio, cobalto, manganese, zolfo, cloro, idrogeno, fluoro, potassio, fosforo, ferro, zirconio, stronzio, sodio, calcio, iodio, bromo, titanio, cromo, bario, arsenico, vanadio, zinco, magnesio, antimonio, silicio, boro, molibdeno

Venting e composizione dei gas rilasciati

- I gas rilasciati durante il *venting* sono infiammabili e includono CO_2 , CO , H_2 e C_xH_y .
- La miscela può innescarsi facilmente se esposta ad una sorgente di innesco efficace.

LEL ~ 10 % vol.

(Archibald & EPRI, 2021)

Volume rilasciato per energia cella

0.4 L/Wh

(Archibald & EPRI, 2021)

**Volume rilasciato di infiammabili
per capacità di cella**

1.2 L/Ah

(Roth et al., 2012)

**Il rischio di esplosione
aumenta se i gas vengono
confinati prima dell'innesco**

In un container BESS, una
singola cella da 94 Ah può
generare abbastanza gas da
risultare in una **deflagrazione**

Fonti di innesco tipiche:

Superfici calde
Temperature elevate gas *venting*
Apparecchiature in tensione

Riferimento	Capacità batteria/modulo (Wh)	Massa della batteria/cella (kg)	Fattore di emissione (mg/kg batteria)			
			HF	HCl	CO	HCN
1	11	0.095	4000-8200	180-350	740-21000	
2	92-124	0.64-1.23	2900-11300			
4	182.5	0.87			33100	
5	4150	2.4	17-108	2640-6300		
6	9	0.075	> 250		520	
7	113-283	1.18-1.925	883-3550			
9	336-360	2	1430	633-2575	4072-33761	
10		0.5-6.5	1250	1700	1440	1253
12	411	0.039-0.044			1720-46000	

- 1: Ribi re, P. et. al., Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 5271-5280.
2: F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, A. Lor n, B.E. Mellander, Characteristics of lithium-ion batteries during fire tests, J. Power Sources 271 (2014) 414-420.
3: F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, B.-E. Mellander, Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires, Sci. Rep. 7 (2017) 10018.
4: Y. Zhang et al., "Quantitative identification of emissions from abused prismatic Ni-rich lithium-ion batteries", eTransportation 2 (2019).
5: L. Mellert et al., "Elektromobilit t und Tunnelsicherheit - Gef hrdungen durch Elektrofahrzeugbr nde", June 2018.
6: Y. Fernandes, A. Bry, and S. de Persis, Identification and quantification of gases emitted during abuse tests by overcharge of a commercial Li-ion battery, J. Power Sources 389 (2018) 106-119.
7: D. Sturk et al., Analysis of Li-Ion Battery Gases Vented in an Inert Atmosphere Thermal Test Chamber, Batteries 2019, 5, 61.
8: Willstrand et al., Toxic Gases from Fire in Electric Vehicles, RISE Report 2020:90 (2020).
9: Huang et al., Experimental investigation on thermal runaway propagation of large format lithium-ion battery modules with two cathodes, Int. J. of Heat and Mass Transfer 172 (2021) 121077.
10: DNV-GL, Considerations for ESS Fire Safety, Final Report prepared for Consolidated Edison and NYSEDA, New York, NY. February 9th 2017.
11: G.G. Eshetu et al. Fire behavior of carbonates-based electrolytes used in Li-ion rechargeable batteries with a focus on the role of the LiPF6 and LiFSI salts, Journal of Power Sources 269 (2014)
12: Golubkov et al. Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes, RSC Adv., 4 (2014)
13: DNV-GL, Technical Reference for Li-ion Battery Explosion Risk and Fire Suppression. Report No. 2019-1025, Rev. 4

HF ~ 11 g/kg batteria
HCl 2.5 g/kg batteria
HCN 1.2 g/kg batteria
CO 46 g/kg batteria

La maggior parte degli studi ha analizzato batterie **NMC, LFP e NCA**.

Prevalentemente condotti su **celle singole** (massa da < 100 g a 2 kg; max 6 kg).

Moduli più testati: 4150 Wh (29 kg) e 8400 Wh (70 kg).

Condizioni di test:

- Test in aria ambiente (talvolta in azoto)
- Durata inferiore a 1 ora (alcuni oltre 6 ore, con HF ancora presente)
- Le emissioni di picco si verificano all'inizio del runaway

Effetti di scala: studi su sistemi più grandi (moduli/rack) forniscono emissioni cumulative (ma non dettagliate nel tempo).

Emissioni quantificate: rari i dati su NO_x , SO_2 , formaldeide, particolato $\text{PM}_{2.5}$ e PM_{10} . HCl verosimilmente proveniente dai separatori polimerici clorurati. HCN da combustione di plastiche interne.

Non è ancora chiara la proporzionalità tra capacità energetica e quantità di emissioni.

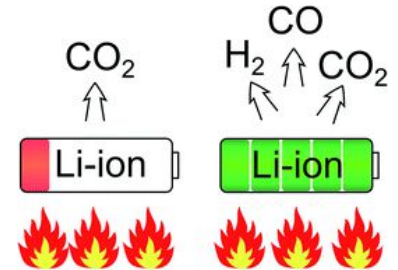
Esistono numerosi studi sperimentali sulle emissioni da incendi di LIB:

- Diversi studi hanno analizzato le **emissioni gassose** e i prodotti di combustione derivanti dagli incendi delle batterie agli ioni di litio (LIB).
- Sono state studiate **diverse chimiche di celle e formati** (cilindriche, *pouch*, prismatiche) in condizioni controllate di *runaway* termico.
- La composizione dei gas è stata determinata attraverso **GC-MS** e altri metodi analitici.

Alcuni risultati importanti:

(Somandepalli et al., 2014)

- **Volume di gas liberati crescente con SOC.**
- Concentrazione di **CO₂** dal 32 al 21 % con l'aumento di SOC.
- Concentrazione di **CO** aumentata da 3.6 a 24.5 % con l'aumento di SOC.
- Concentrazione di **H₂** pressoché stabile.



(Koch et al., 2018)

- Gas principali: **CO₂** (36.6 %), **CO** (28.4 %) e **H₂** (22.3 %).
- **C₂H₄** e **CH₄** presenti a concentrazioni più basse (circa 5 %)
- Temperatura di innesco del runaway termico diminuisce con l'aumento della **densità energetica volumetrica**.

Alcuni risultati importanti:

(Yuan et al., 2020)

- Le celle NMC hanno mostrato **stabilità termica inferiore** rispetto a LFP e LTO.
- La **pressione di picco** delle celle NMC durante il *runaway* termico è stata di circa 3x.
- Le celle NMC hanno raggiunto **temperature di picco** significativamente più elevate.

(Sun et al., 2019)

- LMO, NMC e LCO hanno mostrato **fiamme intense** mentre LFP ha avuto un processo più lieve.
- **>100 composti organici** rilevati negli effluenti.
- La **concentrazione di CO** è aumentata con la capacità della cella.



La composizione dei gas e i profili di emissione variano significativamente in base alla chimica, al formato e SOC.

Le celle NMC tendono a generare scenari più violenti, con significative emissioni di CO. I prodotti di combustione includono CO, CO₂, H₂, idrocarburi e composti organici.

Investigazione del *runaway* termico nei moduli Kokam KBM255 2.75 kWh 1P14S.

Pacco batteria raffreddato ad aria, moduli standardizzati componibili in serie o parallelo fino a scala MWh.
Applicazioni: ESS; veicoli elettrici; industria; telecomunicazioni.



KBM 216 - 2.7kWh

- **Variazioni significative tra i test nonostante il metodo di induzione fosse identico** (nessun runaway, rilascio di grandi quantità di fumo e gas senza fuoco, modulo completamente consumato dalle fiamme).
- In caso di *runaway*, le **emissioni erano relativamente simili tra i test senza incendio ma molto diverse dal caso con incendio** (concentrazione di CO₂, CO e VOC, distribuzione particelle e nelle frazioni C elementare e organico).
- Intervallo tipico di *runaway* termico: 2 minuti, con alcune eccezioni > 9 min.

- I test senza fuoco hanno dato concentrazioni simili di CO₂, CO, NH₃, CH₄, C₂H₄, HF e CH₂O.
- Il test con fuoco hanno determinato concentrazioni più elevate di CO₂ e HF e nettamente inferiori di CO. La frazione carboniosa è rappresentata principalmente da soot.

VALORI MEDI E MASSIMI (ppm)

	TEST senza fuoco		TEST con fuoco	
	Media	Max	Media	Max
CO ₂	500	1200	1500	5500
CO	25	250	15	125
NH ₃	0.5	6	0.1	5
CH ₄	10	60	5	50
C ₂ H ₄	25	200	10	100
HF	5	20	20	90
CH ₂ O	5	25	5	15

QUANTITA' TOTALE (g)

	TEST senza fuoco	TEST con fuoco
CO ₂	1400	9000
CO	215	111
NH ₃	2	0.6
CH ₄	27	3
C ₂ H ₄	185	38
HF	12	60
CH ₂ O	21	6

VOCs rilevati: C₂, C₃, benzene, toluene, EB, stirene, etil-metil carbonato EMC.

IDLHs: CO (1200); HF (30); CH₂O (20).

Al variare di SOC, cambiano le percentuali di gas emessi.
Uno studio applicato a diverse batterie NCA, LFP e NMC ha mostrato che gli effluenti sono costituiti principalmente da H_2 , CO , CO_2 (e CH_4).

Percentage of gases released with varying battery SOC [43].

Type	SOC (%)	H_2 (%)	CO_2 (%)	CO (%)	CH_4 (%)	C_2H_4 (%)	C_2H_6 (%)
NCA	0	1.8	94.7	1.9	1.2	0.4	–
NCA	25	15.5	62.7	5.5	8.7	7.5	–
NCA	50	17.5	33.8	39.9	5.2	3.2	0.4
NCA	75	24.2	20.8	43.7	7.5	3.3	0.5
NCA	100	22.6	19.7	48.9	6.6	2.4	–
NCA	112	25.1	18.8	48.1	5.9	2.1	–
NCA	120	23.5	20.8	48.7	5.4	1.6	–
NCA	127	28.8	16.2	46.6	6.4	1.3	0.3
NCA	132	25.8	18.9	49.2	4.7	1.4	–
NCA	143	26.2	22	43.4	6.9	1.5	–
LFP	0	2.7	93.5	1.8	0.7	0.7	0.7
LFP	25	7.1	85.3	3.1	1.2	3.1	0.2
LFP	50	20.8	66.2	4.8	1.6	6.6	–
LFP	75	21.8	62.6	6.4	1.9	6.3	1
LFP	100	29.4	48.3	9.1	5.4	7.2	0.5
LFP	115	34	52.2	6.4	2.6	4.7	0.1
LFP	130	30.1	55.8	7.7	6.4	–	–

Summary of vented gas characterization [44].

Type	H_2 (%)	CO (%)	CO_2 (%)	CH_4 (%)	C_2H_2 (%)	C_2H_4 (%)	C_2H_6 (%)
LFP	23.34	4.50	25.39	5.90	0.08	3.26	1.29
LTO	8.41	5.30	37.60	1.23	0.0008	1.38	0.40
NMC 1	12.39	30.30	13.22	10.50	0.0026	0.10	0.16
NMC 2	12.54	28.06	19.91	12.90	0.0027	0.16	0.21

I risultati mostrano che al crescere di SOC aumenta la **quantità di CO liberata**.

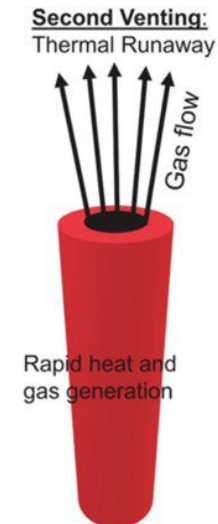
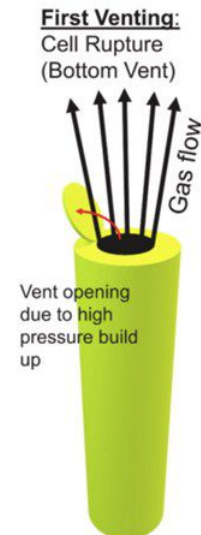
Ulteriori risultati mostrano che al crescere della capacità della cella (Ah), aumenta anche il **volume di gas liberati**.

Summary of gases released during thermal runaway of NMC batteries at different SOC [49].

Gases	5 % SOC	50 % SOC	90 % SOC	100 % SOC
CO	•	•	•	•
CH ₄	•	•	•	•
C ₂ H ₆	•	•	•	•
CO ₂	•	•	•	•
C ₂ H ₄	•	•	•	•
C ₂ H ₂			•	•
C ₃ H ₈				•
C ₃ H ₆			•	•
1-C ₄ H ₈		•	•	•
1,3-C ₃ H ₄				•
1,3-C ₄ H ₆			•	•
(E)-2-C ₄ H ₈		•		•
g-C ₄ H ₈			•	•
C ₅ H ₁₂				•
1-C ₄ H ₄				•
1-C ₅ H ₁₀			•	•
2-C ₅ H ₁₀				•
g-C ₅ H ₁₀				•
r-1,3-C ₅ H ₆				•
cis-1,3-C ₅ H ₈				•
1-C ₆ H ₁₂			•	•
C ₆ H ₆		•	•	•
CH ₃ OCHO		•	•	•
1-C ₇ H ₁₄				•
CH ₃ OCH ₃	•	•	•	•

Secondo gli studi di Liao et al., 2020 su batterie al litio cilindriche NMC, si evince che **la massima temperatura cresce linearmente con SOC** e anche **il numero di componenti gassose** liberate.

Al crescere di SOC, compaiono in sede di emissione anche idrocarburi più pesanti.



PORTATA DI COMPONENTI TOSSICI DA BATTERIE (medie su 30 min)

Portata media su 30 min (kg/s) per modulo di batteria		Portata media su 30 min (kg/s) per 1 rack (12 moduli)	
HCl	2.36E-07	HCl	2.83E-06
HF	1.74E-07	HF	2.09E-06
HCN	1.74E-07	HCN	2.09E-06
CO	2.00E-07	CO	2.40E-06

STATISTICHE DI EMISSIONE DA SINGOLA CELLA (media, celle al litio di vario tipo)

	MEDIA	DEV. STANDARD	MIN	MAX
Perdita di massa	18 %	14 %	0 %	57 %
Durata (min)	41.7	17.1	13	83
HCl	0.057	0.150	0	0.719
HF	0.009	0.010	0	0.032
HCN	0.003	0.005	0	0.027
CO	0.279	0.440	0	2.341

MEDIA in ppm/kg/min

Temperatura (°C)	Comportamento
> 70	Decomposizione dei sali di Litio e reazione tra solvente ed elettrolita solido
90 – 130	Reazione anodo-elettrolita per danneggiamento del SEI (Solid electrolyte interphase)
90 – 230	Reazione Li-elettrolita con produzione di gas (C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , ...)
120 – 220	Vaporizzazione dell'elettrolita con generazione ulteriore di effluente, pressurizzazione della cella e <i>venting</i> iniziale. Il separator fonde a 130-190 °C.
160	Incremento del rateo di generazione del calore (<i>self-heating</i> → <i>thermal runaway</i>). Rilascio violenti di gas e particolato (<i>venting</i> secondario).
200 – 300	Decomposizione dell'elettrolita. Aumento rapido della temperatura. Decomposizione del catodo (ossido metallico) con produzione di O_2 e successiva ossidazione dell'elettrolita a CO_2 e H_2O .

Il volume di gas prodotto durante un *runaway* termico nelle batterie agli ioni di Litio varia in base a **chimica, capacità e stato di carica**. In generale:

- A 100 % SOC, le celle LFP generano meno gas (0.4 – 1.4 L/Ah) rispetto a LCO, NMC e LMO (1.3 – 21 L/Ah), sebbene alcuni studi mostrino valori simili per LFP e NMC in formati specifici.
- Celle ad elevato contenuto di Ni (NMC) tendono ad emettere più gas, e il volume totale cresce all'aumentare della capacità.
- Per molte chimiche (NMC, LFP, NCA, LCO) il volume di gas aumenta con il SOC (soprattutto tra 50 e 100 %), ma in certi casi (LFP, NMC) questa correlazione non è marcata.
- La combustione o la sua assenza può incidere sul volume finale di gas emesso

Batterie LFP

→ 0.4 – 1.4 L/Ah

**Batterie LCO,
NCM, LMO**

→ 1.3 – 21 L/Ah

**Il picco di velocità di
produzione è proporzionale
a SOC, così come il rateo
individuale di emissione**

Le batterie LIB rilasciano un **off-gas molto complesso**, con composizione e quantità che variano notevolmente in base alla **chimica** delle celle, allo **stato di carica**, alla **capacità** e alla **presenza o meno di combustione**.

- Componenti più frequenti: CO₂, CO, H₂ e idrocarburi
- Alti livelli di sostanze tossiche come HF, HCl, HCN, NO_x e SO₂. Possono comparire anche elettroliti e vapore acqueo in certe condizioni.

Effetto della chimica:

- Celle LFP tendono ad emettere percentuali maggiori di **CO₂** e **H₂** rispetto a NMC o LCO, che rilasciano invece soprattutto **CO** e **idrocarburi totali** (THC).
- Celle NCA possono mostrare volumi di CO₂ persino maggiori di LFP.
- Le celle LFP producono volumi significativamente maggiori di **HF** (fino a 50-100 g/kWh) rispetto alle celle NMC (< 10 g/kWh).
- Le celle ad elevata densità energetica (o ad elevato tenore di Ni, es. NMC) producono più spesso CO e THC, mentre l'H₂ tende ad essere **inversamente proporzionale alla densità energetica**.

Effetto dello stato di carica:

- Aumentando il SOC (soprattutto > 50 %), spesso si registrano **volumi totali e picchi di emissione** maggiori, con un incremento di specie come CO o idrocarburi, a scapito della % di CO₂. Tuttavia, alcuni studi riportano tendenze opposte, probabilmente a causa di reazioni di combustione diverse o di set-up sperimentali differenti.
- A SOC bassi (come 0 %), la **produzione di CO₂** può risultare più elevata, specie se non avviene la combustione.

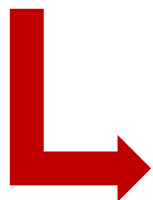
Effetto della combustione:

- Se si innesca la combustione, si genera più CO₂ (e CO), ma la resa di alcune specie diminuisce (es. alcuni idrocarburi). La **disponibilità di ossigeno** e la **temperatura** incidono sull'efficienza di combustione.
- La combustione può essere alterata da **solventi e additivi** (es. ritardanti di fiamma).

Formulazione dell'elettrolita e configurazioni a stato solido:

- La presenza di diversi **solventi** (EC, DEC, EMC, DMC) e l'aggiunta di **sali di Litio** (LiPF_6) influiscono sulle reazioni di decomposizione.
 - EC e DEC sono i solventi meno stabili e la reattività aumenta con l'aggiunta di LiPF_6 .
- **Concentrazione e rapporti** tra i solventi possono alterare la quantità e il tipo di gas prodotti.
- Le **celle a elettrolita solido** sembrano produrre meno gas e percentuali ridotte di H_2 e THC, compensati da più CO_2 e CO.

L'elettrolita può evaporare e mescolarsi con i gas di decomposizione.
Tale situazione è tipica quando la combustione non viene innescata o quando c'è O_2 limitato.



DMC, EMC, DEC

Basso p. eb. (90-130 °C) → alta volatilità
Quantità minime possono dare situazioni pericolose.

PC (propilene carbonato), **EC** (etilene carbonato)
Alto p. eb. (240-250 °C) → bassa volatilità.

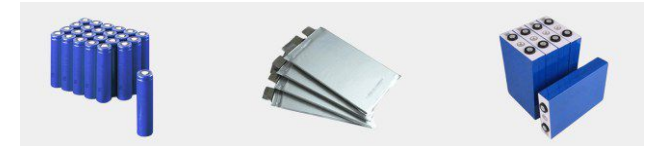
I sali di litio producono HF (es. 20 mL 1 M di LiPF_6 in un locale di 60 m² possono causare seri danni alla salute)



VAPORI PIU' PESANTI DELL'ARIA

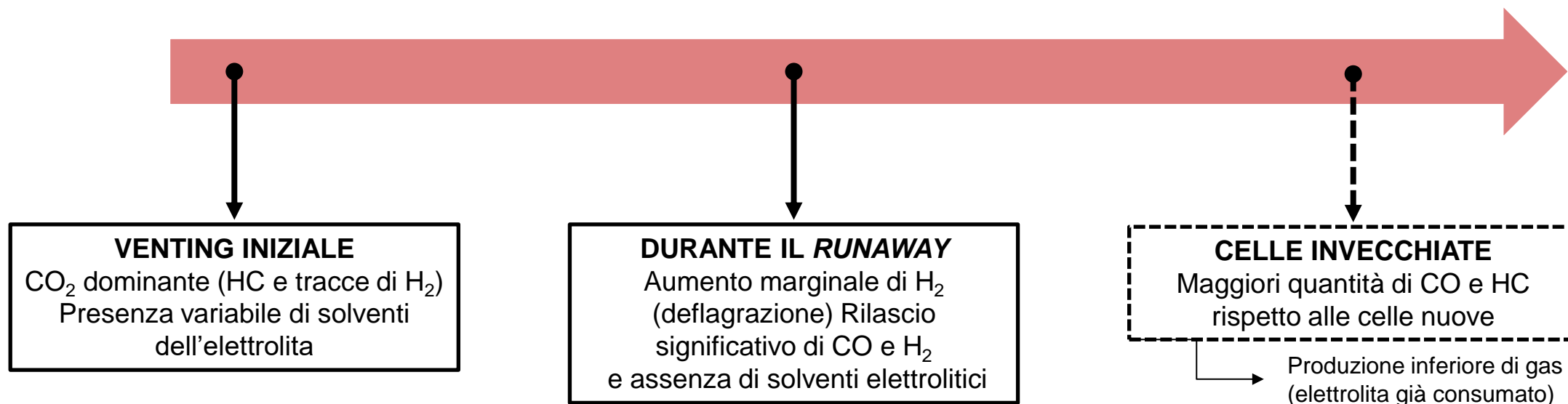
Anche la **forma della cella** incide sul volume di gas prodotto:

- Le celle prismatiche producono più gas specifico (l/kWh) rispetto a quelle cilindriche e *pouch*
 - Prismatiche: circa 600 l/kWh in atmosfera d'aria
 - *Pouch*: circa 500 l/kWh
 - Cilindriche: circa 155 l/kWh



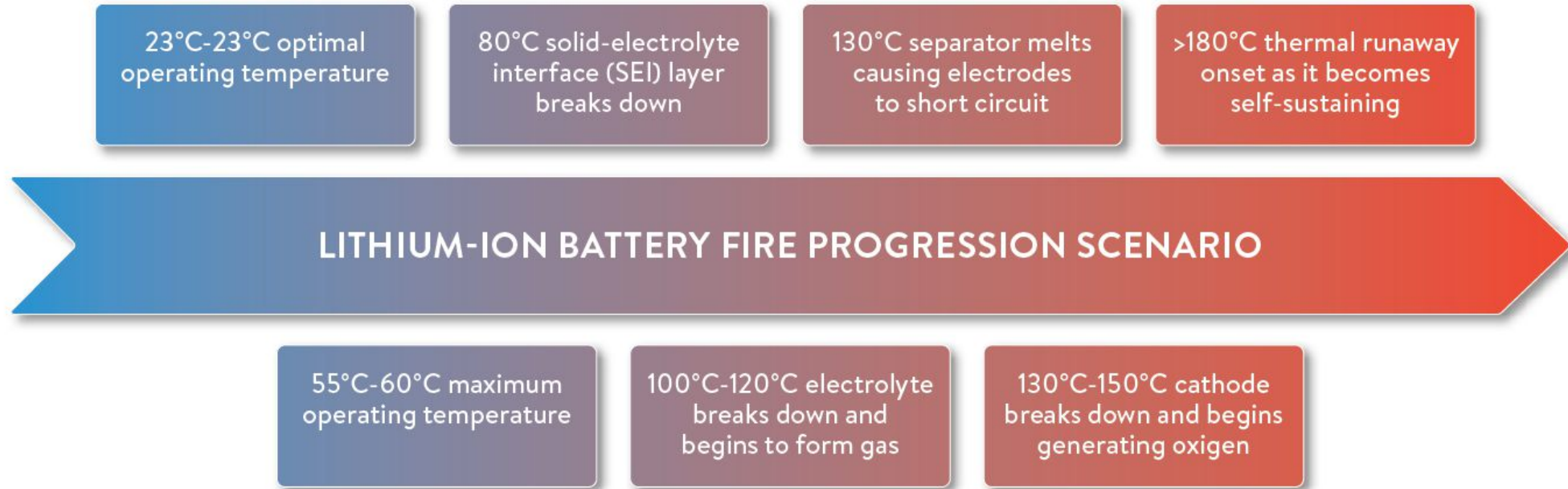
Ripartizione delle emissioni:

- **CO₂** è il componente dominante delle emissioni da celle NMC (fino al 35 % vol.)
- **CO** è presente in quantità significative nel caso di scenari con celle NMC (25 % e fino a 172 g/kWh a SOC = 100 %)
- **H₂** è il componente principale degli effluenti da celle LFP (35 % vol.), inferiore a quelle NMC (circa 20 %)
- Gli **idrocarburi totali (THC)** rappresentano fino al 15 % nelle celle NMC e al 10 % nelle celle LFP.
- Le emissioni di **HF** sono maggiori nel caso di celle LFP (fino a 100 g/kWh per bassi SOC) e aumentano con la scala del sistema.



Note importanti

- Nei pacchi batteria, la combustione potrebbe essere incompleta (maggiore emissione di VOCs).
- Nei test in cortocircuito, si rileva un'emissione dominante di CO e CO₂.
- Ripetizioni dello stesso test possono dare risultati significativamente diversi.
- Il test di abuso impatta la quantità di gas prodotto, ma non necessariamente la composizione.



RUNAWAY

NMC: 210-260 °C
LFP: 195-270 °C

Decomposizione dell'interfaccia elettrolitica solida (SEI): circa < **120-130 °C**

Dissoluzione dell'elettrolita e fusione del separatore: circa < **180 °C**

Rilascio di ossigeno dal catodo e combustione dell'elettrolita



Genera T > 1000 °C

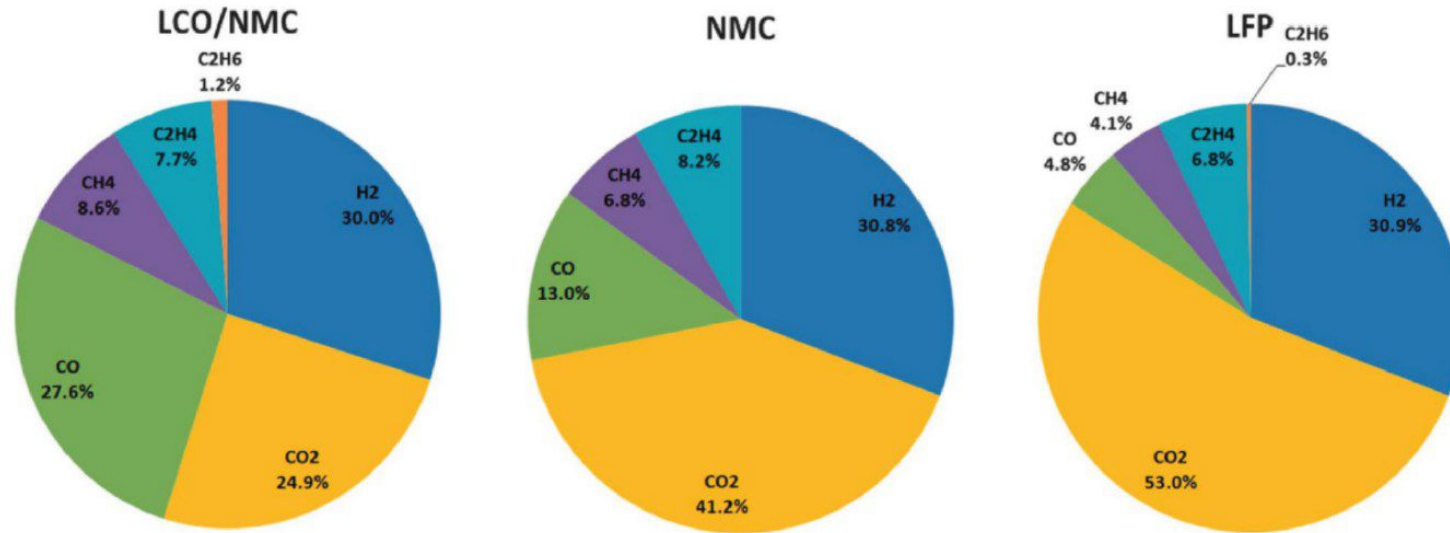


Figure 7. Detected components of the gas produced during thermal runaway (mol%)^{2,12} (licensed under CC BY 3.0)

- 12 A. Golubkov, D. Fuchs, J. Wagner, H. Wiltse, C. Stangl, G. Fauler, G. Voitic, A. Thaler and V. Hacker, "Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivine-type cathodes," RSC Adv., vol. 4, pp. 3633–3642, 2014.

La **chimica della cella** ha un impatto sulla concentrazione delle specie gassose liberate.

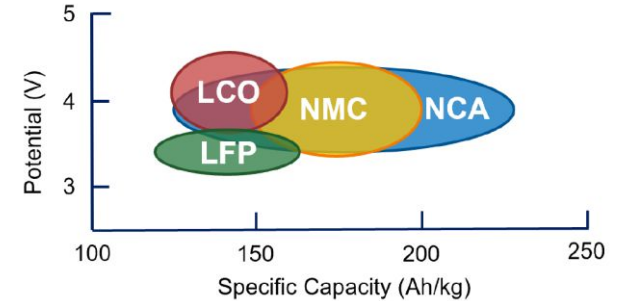
CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ e H₂ sono tutti gas infiammabili che vengono prodotti da batterie LCO, NMC e LFP.

Il **rapporto infiammabili/non infiammabili** è più basso nelle batterie LFP rispetto a LCO e NMC (minore potenziale di risultare in un incendio o esplosione).

Table 2. Thermophysical properties of lithium ion cathode, anode, and electrolyte materials compared to water¹⁰

PARAMETER	LCO	NMC	NCA	LFP	Graphite (Anode)	Lithiu (Anode)	Electrolyte	Water
Density ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	2500	2380	4581	3600	2660	530	1290	998
Specific Heat ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	700	710	651	1369	1437.4	3582	133.9	4184
Thermal Conductivity ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	1.48	1.50	6.10	1.58	1.04	85	0.45	0.6

¹⁰ P Peng, Peng & Jiang, Fangming. (2016). Thermal safety of lithium-ion batteries with various cathode materials: A numerical study. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 103. 1008–1016. 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.07.088.



Le batterie LFP hanno voltaggio più basso e rapporto energia/peso inferiore
→ **minore probabilità di raggiungere temperature critiche**

Hanno maggiore capacità termica specifica - circa $1.4 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ – rispetto alle batterie LCO, NMC e NCA
→ **richiede il doppio dell'energia per riscaldare 1 kg di LFP rispetto alle altre chimiche**

Mostrano un profilo di riscaldamento più stabile durante il runaway termico rispetto a LCO, NMC e NCA.

In sostanza, non significa che le batterie LFP non possano subire *thermal runaway*.
Piuttosto, le batterie LCO, NMC e NCA sono **energeticamente meno stabili** e **richiedono meno calore** per iniziare e sostenere una condizione di reazione fuggitiva.

EPRI Report Technical Brief, 2020

CITAZIONE	MISURE	BATTERIE
<i>Andersson et al., 2013</i>	FT-IR di HF, POF ₃ e PF ₅	LFP
<i>Blum, 2016</i>	HF, CO, Cl ₂ , CH ₄	NCA
<i>Nedjalkov et al., 2016</i>	VOC, EMC, DEC, C ₄₊ , HF, CO	NMC
<i>NYSERDA, 2017</i>	HCl, HF, HCN, CO, CO ₂ , O ₂ , SO ₂ , NO, NO ₂ , idrocarburi	NMC
<i>Larsson et al., 2017</i>	HF, POF ₃ , PF ₅	EN13823
<i>Sturk et al., 2019</i>	HF, POF ₃ , CO ₂ , CO, DEC, EDC, HF	Litio, LFP, NMC/LMO
<i>Peng et al., 2020</i>	O ₂ , CO ₂ , CO, HF, SO ₂ , NO ₂ , NO, HCl	LFP

Negli studi menzionati, sono stati analizzati **più di 20 gas diversi**.

La maggior parte di questi gas è poi stata effettivamente rilevata nei test di laboratorio e sul campo.

I valori di concentrazione non rappresentano necessariamente le emissioni reali negli incendi BESS, poiché le condizioni di **ventilazione e diluizione** possono variare significativamente.

HF, POF_3 e PF_5

L'elettrolita delle batterie LIB contiene LiPF_6 che decompone in PF_5 quando riscaldato in un ambiente secco e inerte.

PF_5 reagisce con l'acqua per produrre POF_3 e acido fluoridrico (HF).

PF_5 è altamente reattivo e difficile da rilevare, mentre POF_3 è più stabile sia a temperatura ambiente che elevata.

Tutti i test hanno rilevato emissione di HF superando i limiti di esposizione (NIOSH CL).

Le celle LFP producono più HF rispetto a LCO, NCA-LATP e NMC/LCO.

Le celle *pouch* rilasciano più HF rispetto alle celle cilindriche.

Il picco di HF viene raggiunto in corrispondenza di quello dell'HRR e poi diminuisce rapidamente.

POF_3 rilevato solo durante la combustione diretta dell'elettrolita. PF_5 è stato rilevato solo qualitativamente. Non esistono limiti di esposizione per POF_3 e PF_5 .

CO

L'emissione da batterie BESS, in generale, supera il valore soglia IDLH soprattutto nel caso di accensione interna. Il rischio di esposizione a valori critici di CO diminuisce al decrescere di SOC o nel caso di accensione esterna.

Accensione interna → emissioni molto elevate di CO (fino a 2000 ppm)

Accensione esterna → emissioni significativamente inferiori di CO (1/40)

Il comportamento è sostanzialmente opposto a HF

HCl

Le emissioni di HCl non sembrano dare esiti di superamento dei valori di soglia di esposizione

Fanno eccezione le batteria con SOC = 100 %

HCN

Un solo test ha mostrato emissione di HCN

Il rischio di esposizione a HCN sembra basso ma è difficile trarre delle conclusioni

Idrocarburi

La filtrazione è in grado di ridurre sensibilmente la concentrazione di idrocarburi emessi
Sono necessari ulteriori studi per comprendere i ratei di emissione

SO₂, NO, NO₂

Nessuno dei test ha generato livelli sopra soglia di SO₂, NO e NO₂.
È stato evidenziato un potenziale rischio di esposizione a NO e NO₂.

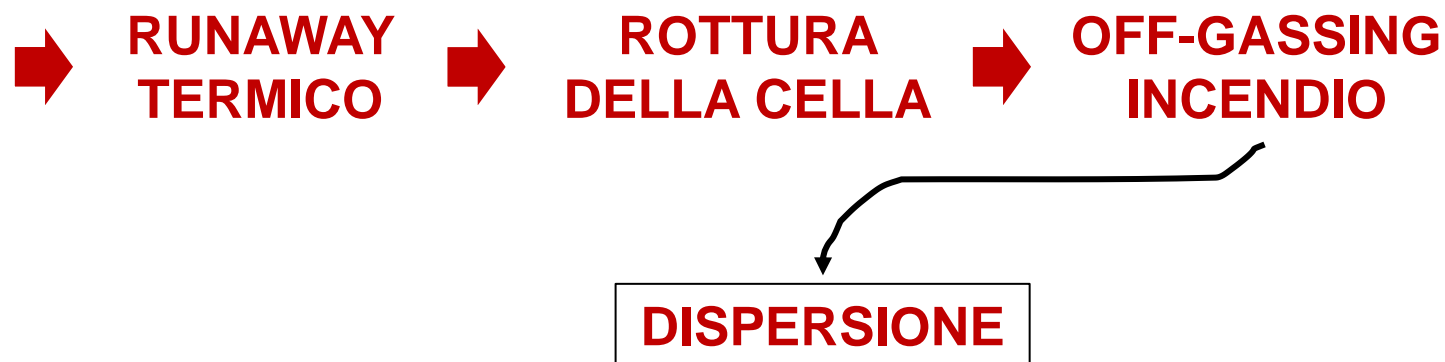
- Gli incendi LIB rilasciano numerosi gas con **tassi di emissione variabili**, tuttavia la pericolosità per l'uomo è ancora poco compresa.
- La maggior parte degli studi è stata condotta a livello di **modulo**, mentre i sistemi BESS industriali sono molto più grandi.
- Necessità di **DPI** per i soccorritori.
- Mancano studi strutturati sulle **emissioni di particolato e materiali sospesi**.
- L'uso dell'**acqua come agente di soppressione** di incendi LIB deve essere studiato meglio, valutando l'impatto sulle emissioni gassose.



- **Indagini su piccola scala potrebbero non essere rappresentative di un incendio BESS su larga scala.**
- **Migliorare i sistemi di ventilazione e filtrazione per minimizzare l'impatto delle emissioni nei BESS.**

La comprensione degli **impatti atmosferici** di un incidente nei sistemi di accumulo energetico a batteria (BESS), come il **rilascio di gas e particelle** durante un runaway termico o un incendio, è essenziale per definire risposte efficaci agli incendi delle batterie.

Le simulazioni di **dispersione atmosferica dei pennacchi di gas** forniscono uno strumento per analizzare l'evoluzione delle emissioni, valutare le trasformazioni chimico-fisiche e migliorare le strategie di risposta, aiutando operatori BESS, professionisti del settore e servizi di emergenza.



Esistono diversi strumenti di modellazione adatti per analizzare il rilascio di gas e la dispersione di fumi in caso di *runaway* termico o incendio nei sistemi di accumulo di energia a batteria.

- **AERMOD** (EPA, modello gaussiano)
 - Comunemente usato per la modellazione delle emissioni industriali.
 - Limite: non considera gli effetti dei gas densi prodotti dall'elettrolita o a basso stato di carica.
- **FDS** (*Fire Dynamics Simulator*, CFD modellazione fluidodinamica)
 - Simula il trasporto di fumo, calore e gas da incendi in ambienti esterni.
 - Basato sulle eq. di Navier-Stokes e ampiamente validato per scenari di incendi e dispersione.
- **PHAST** (Process Hazard Analysis Software, analisi del rilascio)
 - Modello commerciale per valutare dispersioni accidentali

- **SAFER/TRACE** (modello di valutazione dei rilasci tossici)
 - Utilizzato per l'analisi degli impatti di sversamenti chimici tossici.
 - Integra una libreria di oltre 600 composti chimici per previsioni dettagliate.
- **SCICHEM** (modello lagrangiano per la dispersione atmosferica)
 - Simula il trasporto e la trasformazione chimica degli inquinanti atmosferici.
 - Tratta con precisione l'evoluzione dei pennacchi..

I comuni codici di calcolo / *tools* possono essere utilizzati per simulare gli scenari associati all'emissione di sostanze nocive e tossiche da incendi di installazioni BESS.

Tuttavia, l'ostacolo principale è rappresentato dalla disponibilità di dati e parametri specifici per il caso di *venting* o incendi di batterie.

VARIABILI METEOROLOGICHE

- Velocità e direzione del vento
- Temperatura
- Umidità
- Tassi di precipitazione
- Profili di stabilità o turbolenza

VARIABILI CHIMICHE

- Caratteristiche chimiche
(concentrazione, densità, proprietà termodinamiche)
- Parametri di incendio/esplosione
(stima del rilascio di calore e dell'energia totale rilasciata)

CAPACITA' RICHIESTE/DESIDERATE

- Simulazioni di pennacchi di gas e particolato da incendi e *runaway* termico
- Simulazione di pennacchi densi derivanti da emissioni di gas dell'elettrolita
- Modellazione di pennacchi caldi e *buoyant*
- Capacità di modellare esplosioni
- Considerazione di terreni complessi e/o vicinanza ad edifici
- Integrazione di variazioni meteorologiche dinamiche
- Restituzione di dati con medie temporali di secondi/minuti
- Configurazione e simulazione rapide

Per la scelta di un modello adeguato alla simulazione dei pennacchi nei BESS, è cruciale verificare che lo strumento selezionato copra un numero significativo di queste variabili e capacità. Un modello con molte limitazioni potrebbe **risultare inadatto alla simulazione di incendi o emissioni di gas nei BESS**

Importanza della selezione delle metriche

- La modellazione delle emissioni di gas o incendi nei BESS richiede informazioni specifiche sul progetto e sulla posizione.
- Poiché la gestione delle failure BESS e la modellazione delle relative emissioni è un campo in evoluzione, alcuni dati potrebbero non essere disponibili.
- È fondamentale documentare tutte le assunzioni sui valori di input per valutare l'incertezza e il livello di conservatività nei risultati.

- | | | |
|---|---|---|
| • Peso totale della batteria (kg) e capacità di accumulo (kWh) | → | Rilascio di calore ed emissione di inquinanti |
| • Dimensioni del BESS | → | Estensione della sorgente di emissione |
| • Numero di moduli soggetti a potenziale <i>runaway</i> termico | | |
| • Presenza e posizione dei sistemi di ventilazione | → | Attiva/passiva, pannelli di deflagrazione |
| • Ostacoli fisici e caratteristiche topografiche | | |
| • Distanza dalla popolazione e gruppi sensibili | | |
| • Chimica della batteria | | |
| • <i>State of charge</i> (SOC) | → | Utile, ma <u>ampia sovrapposizione</u> nelle emissioni tra diverse chimiche |

Il parametro *State of Charge* (SOC) è un aspetto critico tra i dati in *input*

- Valori elevati di SOC generano combustioni con fiamma ovvero un pennacchio sollevato e diluito
- Valori ridotti di SOC generano gas densi di elettrolita volatilizzato (pennacchi che si depositano al suolo – nebbia bianca)

Altri parametri da definire includono i **tassi di generazione degli effluenti**, il **tasso di rilascio del calore** e la **velocità minima del vento**.



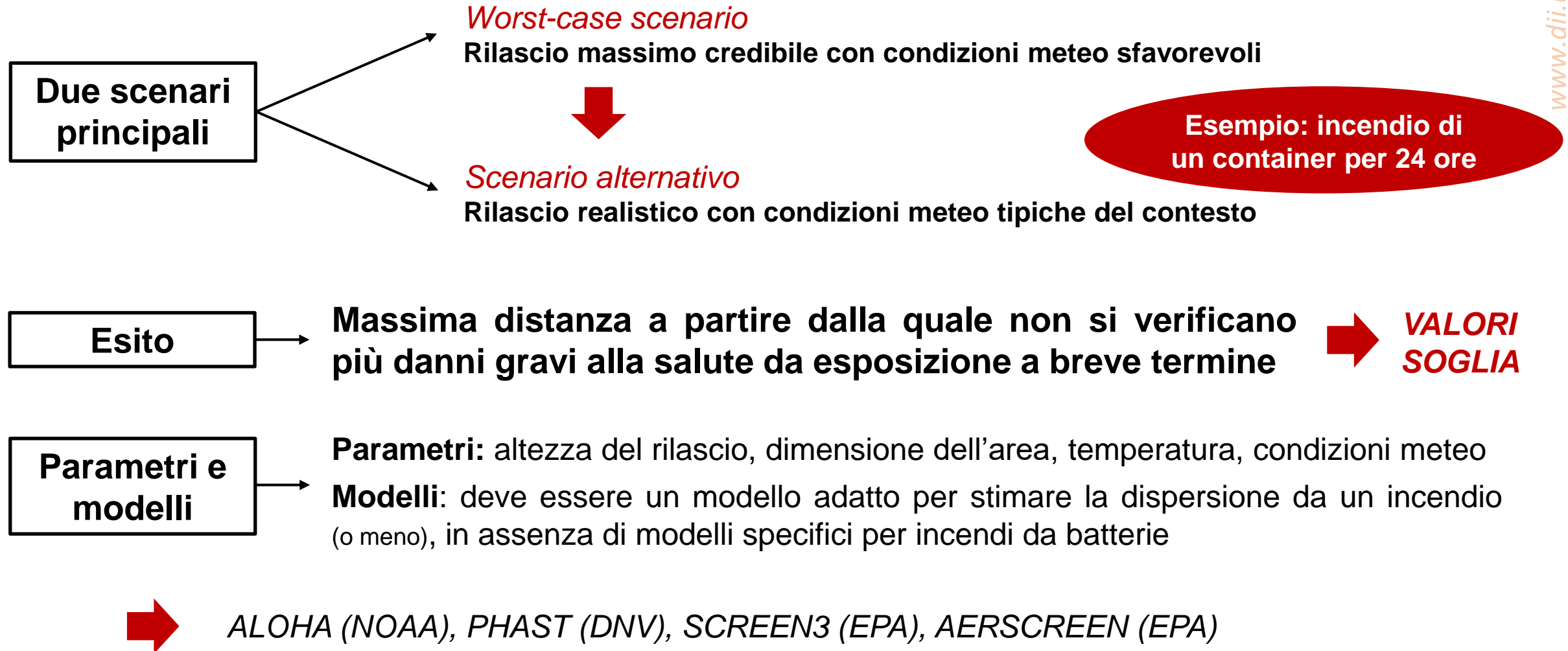
Le massime concentrazioni di inquinanti nei modelli di dispersione BESS si verificano in **condizioni di vento calmo**.

Si suggerisce, nella modellazione, un valore indicativo di **0.5-1.5 m/s** (a 10 m) e **classe di stabilità F** (stabilità atmosferica).

Si raccomanda, in ogni caso, di utilizzare (se disponibili) dati meteo locali.



Valutazione delle conseguenze potenziali di un rilascio accidentale di sostanze chimiche



Derivare tassi di emissione (g/s) di gas tossici (HF, HCl, HCN, CO) basati su:

- Fattori di emissione (mg/kg batteria) da letteratura
- Massa totale di batterie coinvolte in un evento di *runaway*
- Durata dell'incendio stimata (24 ore – stima conservativa)
- Distribuzione (uniforme o meno?) delle emissioni nel tempo

Osservazioni visive
(foto, video, report)
Dati storici
Dati specifici di sito
Analisi di sensitività

Parametri del termine sorgente

- Altezza del rilascio → Influenza la dispersione verticale e la distanza di ricaduta
- Dimensione → Diffusione iniziale del pennacchio
- Temperatura del gas → Influenza la *plume bouyancy*
- Velocità di uscita → Aumenta il raggio di diffusione iniziale
- Energia termica → Condiziona la stabilità del pennacchio e il rimescolamento atmosferico

Altezza del rilascio

- Fumi escono da aperture sul tetto, griglie o porzioni danneggiate (= altezza edificio o del contenitore)
- Fumi escono da porte o pareti danneggiate e poi salgono per effetto *bouyancy* (altezza dell'apertura laterale)

Estensione laterale del rilascio

- Localizzata (rilascio da *vent*, porta o apertura limitata) → larghezza dell'apertura
- Estesa (intera struttura/container, tetto) → larghezza dell'intera struttura

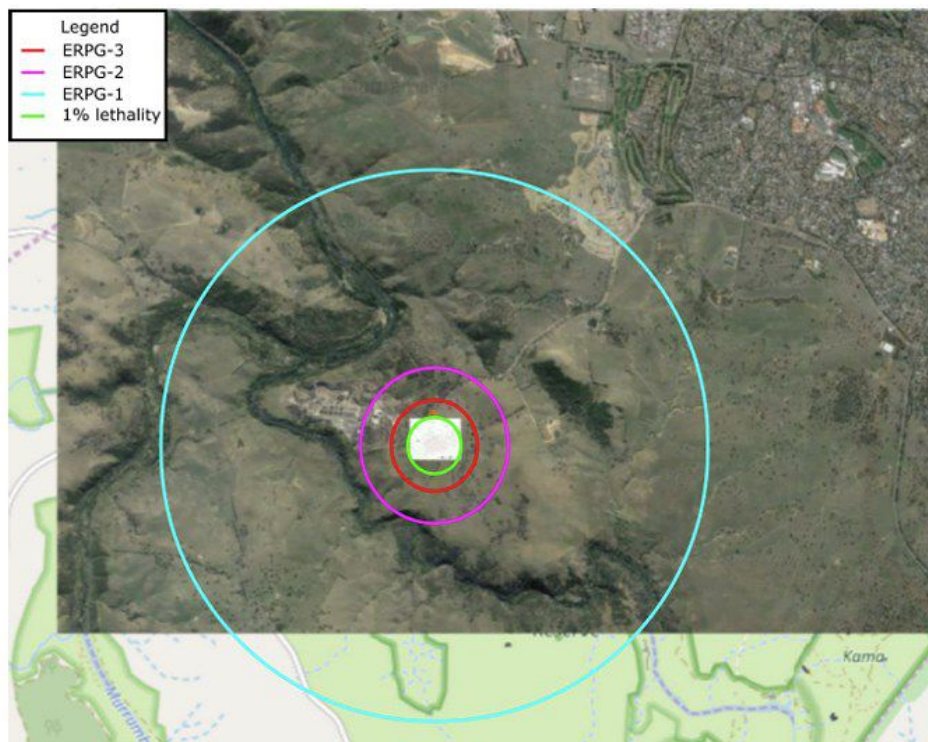
Temperatura di rilascio

- Innesco termico *runaway*: 200 – 300 °C
- Incremento aggiuntivo dovuto a *runaway*: + 120 – 550 °C
- Temperatura possibile delle celle: 350 – 750 °C (o più)

- La temperatura di rilascio effettiva è influenzata da tipo di batteria, SOC, ventilazione e sviluppo del fuoco.
- In generale, si assume una temperatura di rilascio più bassa, che comporta minore risalita del pennacchio (massima concentrazione al suolo)

Velocità del rilascio

- Incide sul rimescolamento e la diluizione
- Si tende ad assumere una velocità di uscita bassa (minore trascinamento e concentrazioni al suolo maggiori)



MAPPE DI CONCENTRAZIONE

Confronto con **valori soglia di esposizione acuta**

- IDLH
- $ERPG_s$
- $AEGL_s$

D.M. 9 maggio 2001
LC₅₀ (elevata letalità)
IDLH (lesioni irreversibili)

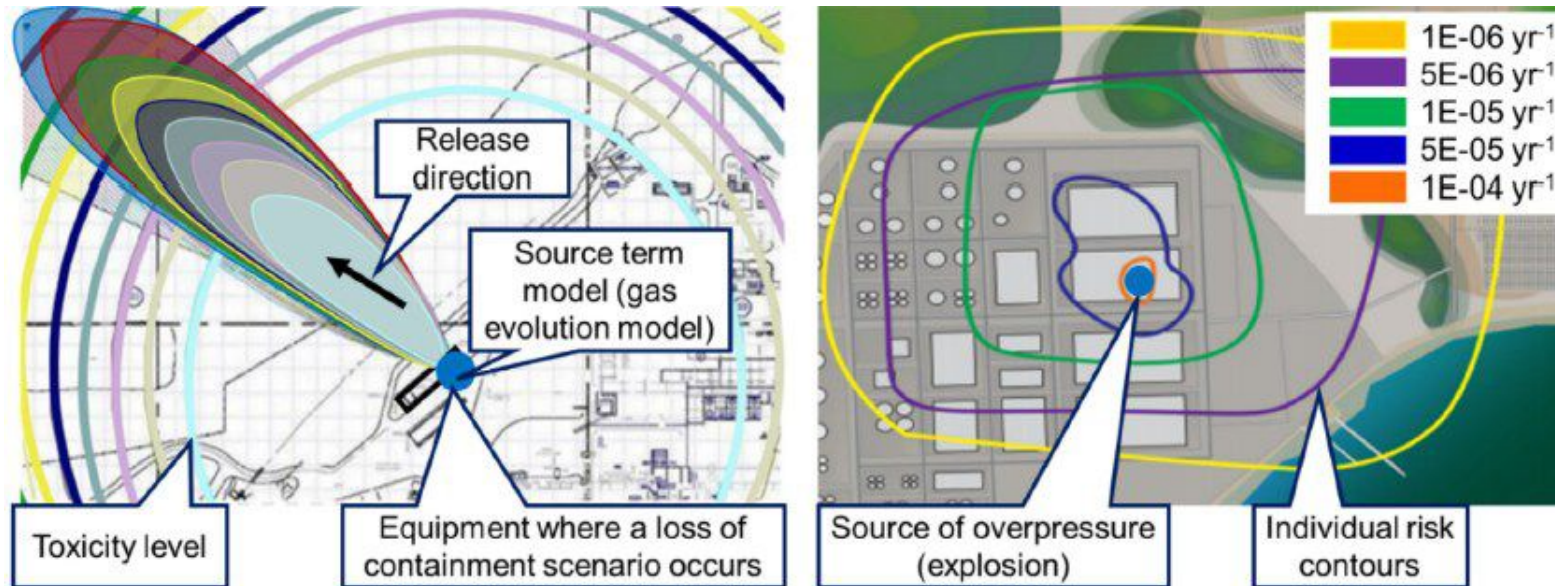


Analisi di sensitività

- Velocità e direzione del vento (molto stabile, neutrale)
- Numero di pacchi di celle coinvolti
- Portata emessa durante lo scenario

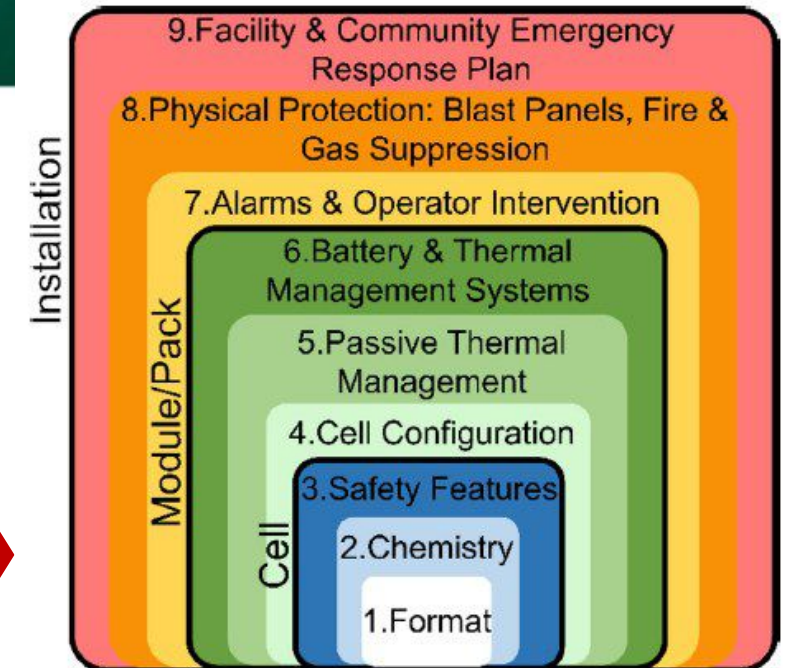
Esempio: conseguenze derivanti da emissione di acido fluoridrico

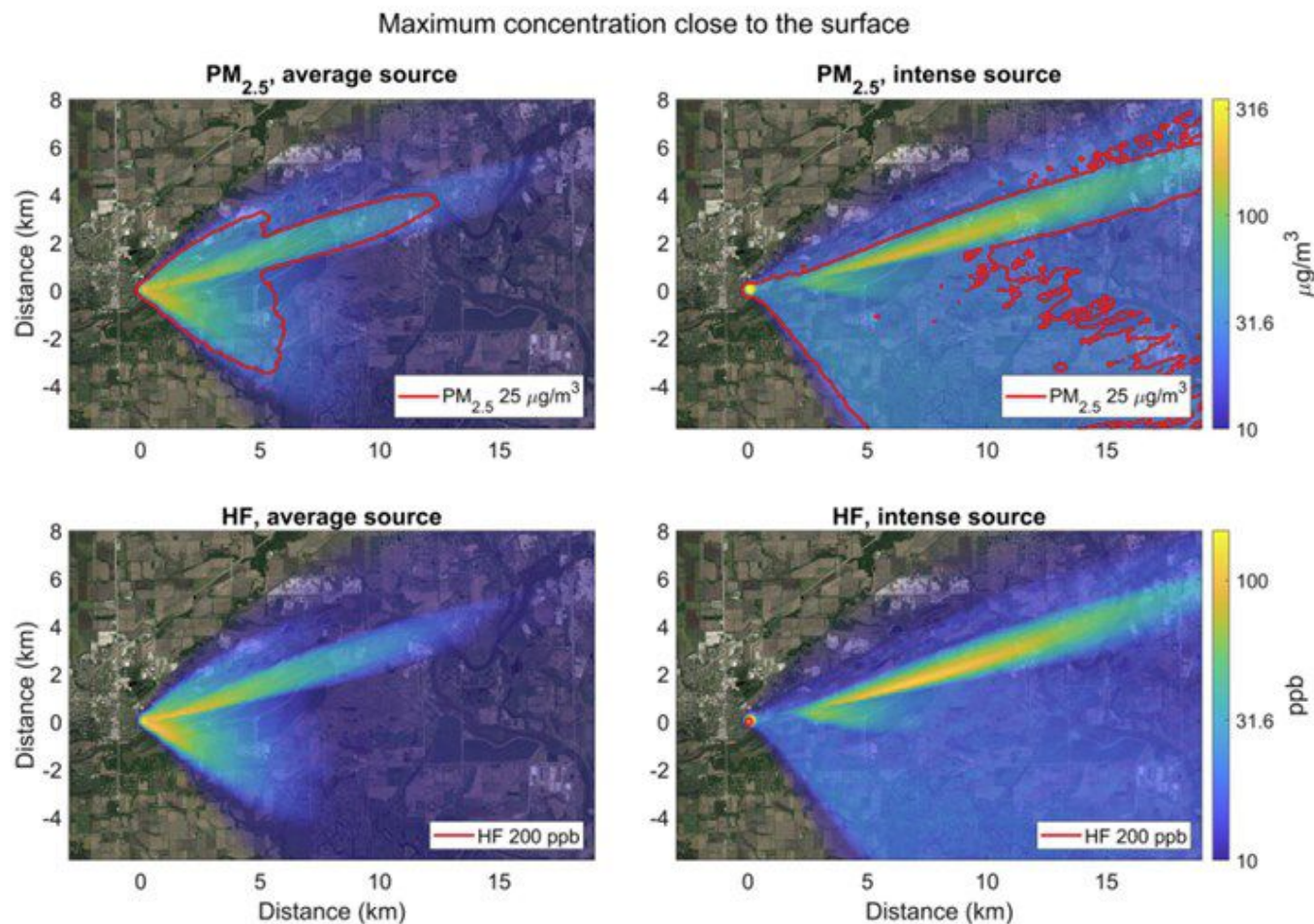
- Batterie da 1 MWh: 20 – 200 kg di HF (dipende dal tipo di batteria e SOC)
- Progetto da 600 MWh con *rack* di batterie da 4 MWh: 80 – **800 kg di HF**
- A 75 % SOC: 60 % rateo massimo di emissione (Larson et al., 2017). Assunzione: emissione maggioritaria entro 1 h (**0.133 kg/s**)
- In caso di utilizzo con acqua, il rateo di HF aumenta fino al 35 % (**0.18 kg/s**)



I **layer di protezione** sono diversi da quelli di un tipico impianto chimico e vengono distinti per:

- Scala **CELLA**
- Scala **MODULO/RACK**
- Scala **INSTALLAZIONE BESS**





Incendio magazzino con 60 ton di batterie LIB.

Evacuazione di 3000-5000 persone.

Inquinanti analizzati: **PM_{2.5}, HF, HCl, NO_x, SO₂**

Emissioni stimate:

25 g/kg di PM_{2.5}

7 g/kg HF

Altri gas irritanti: quantità inferiori



- PM_{2.5} oltre i limiti fino a 10 km dal sito
- HF solo nelle immediate vicinanze dell'incendio

Il particolato emesso da LIB potrebbe essere più tossico del PM generico per l'alta presenza di metalli (Co, Ni – nel caso specifico)

I rischi ambientali principali sono legati al *runaway* termico (degrado degli elettroliti e rilascio di effluenti) e all'estinzione con acqua:

- Servono grandi quantità di acqua
- Potenziale contaminazione delle acque di deflusso

Principali contaminanti:

- Metalli pesanti (Co, Ni, Mn, Al, Cu)
- Composti fluorurati (da solventi ed elettroliti)
- Gas tossici
- Prodotti della combustione di materiali plastici (IPA, diossidi e furani)

Strategie di mitigazione:

- Sistemi di contenimento per acque contaminate (barriere, drenaggi, ...)
- Tecniche antincendio appropriate (limitare l'uso di acqua e il rilascio di inquinanti)
- Protocolli di risposta rapida per vigili del fuoco e operatori

Test sperimentali di spegnimento di incendi relativi ad auto ad alimentazione tradizionale (**ICEV**), veicoli con batteria (**BEV**), pacco batteria LIB (50 kWh, **NMC**, 90 % SOC).

Dispositivi utilizzati: *sprinkler* e raccolta dell'acqua

Nel caso di risposta durante gli incidenti, il modo più efficace per interferire con il *runaway* è quello di agire **all'interno della cella** mediante un'azione di raffreddamento.

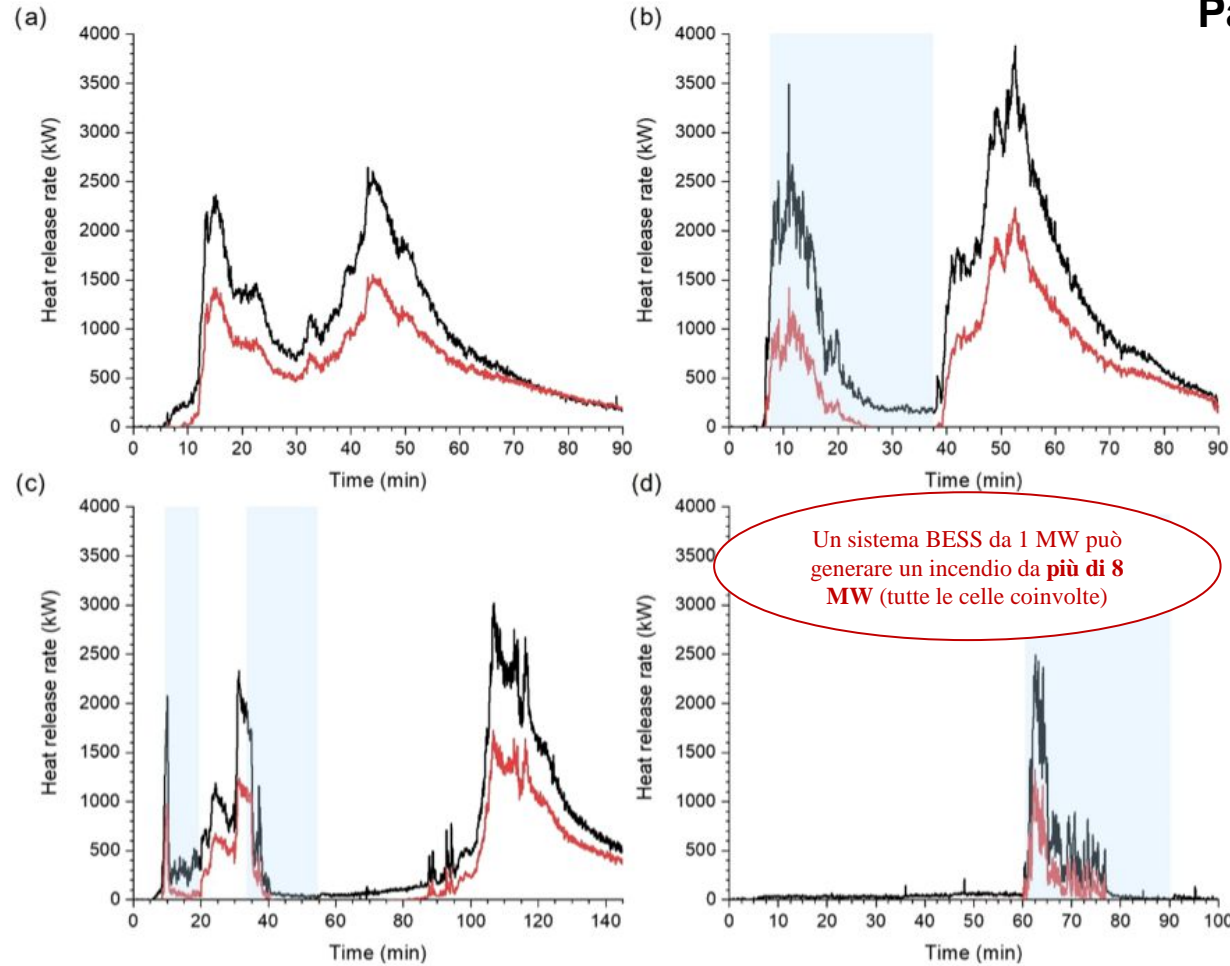


Figure 1. Total (black) and convective (red) HRR for (a) reference test, (b) ICEV, (c) BEV, and (d) battery test. Blue shading indicates the time when the sprinkler system was active.

Parametri rilevanti del pacco batteria:

- Durata combustione: 20 min (tipico: 10-30 min)
- Energia totale rilasciata: 0.8 GJ
- Avvio runaway: a circa 350 kW (HRR)
- Combustione molto intensa e rapida

pH risultante dell'acqua di spegnimento

- Veicolo tradizionale: 2.6-2.8 (acido)
- Veicolo elettrico 7.3-7.7 (quasi neutro)
- Batteria isolata: 9.1 (alcalino)



Il pH alcalino può favorire la formazione di NH_3 tossica e causare danno ambientale
(conversione NH_4^+ ad NH_3 libera)

Inoltre l'acqua può contenere quantità pericolose di contaminanti, esito dell'interazione con l'incendio e la chimica delle batterie

Durante i test, l'acqua di spegnimento è risultata contenere contaminanti ad elevata tossicità acuta per diversi organismi acquatici:

- Alta tossicità verso certe classi di batteri (già a concentrazioni di 0.35-0.75 % vol. di acqua contaminata)
- Inibizione della crescita di certe classi di alghe verdi (già a 0.2-0.7 % vol.)
- Elevata mortalità di crostacei.

Gestione del «*run-off*»

L'acqua di spegnimento rappresenta un effluente potenzialmente pericoloso che può contenere:

- Metalli pesanti
- Composti organici fluorurati
- Particolato fine
- Sostanze tossiche persistenti (IPA, diossine e furani)

Acque spegnimento batteria

- Litio (> 110 mg/l)
- Fluoruri (> 70 mg/l)
- Cloruri (> 1300 mg/l)
- PFAS (> 4 µg/l)
- PAHs (> 12 µg/l)
- Metalli pesanti (Co, Ni, Cu, Pb)

Alcuni composti (es. HF, PFAS, Cl⁻, F⁻ e PAHs) superano largamente i limiti ambientali e sanitari, in particolare i limiti PNEC («*Predicted No Effect Concentrations*»)

I **metalli** derivano principalmente dagli elettrodi delle batterie.

- Vengono rilasciati e dilavati in forma, spesso, di nanoparticelle o aggregati carboniosi.

I **solventi organici** carbonati derivano dall'elettrolita

- E sono rilevanti soprattutto durante gli scenari senza incendio.

Gli **idrocarburi policiclici aromatici** sono rilasciati quando l'incendio è pienamente sviluppato.

Anioni alogenuri (Cl^- , F^-) sono attesi in qualsiasi scenario, così come il rilascio di particelle (anche legate a metalli pesanti).

Il **pH** dipende fortemente dalla chimica della cella ma sono attese acque con acidità alterata (acide $\text{pH} < 5$ o basiche $\text{pH} > 9$).

La diffusione dei *Battery Energy Storage Systems* (BESS) è in forte crescita, ma porta con sé nuove sfide in termini di **sicurezza** e **impatto ambientale**.

- **Le chimiche delle batterie** influenzano fortemente le prestazioni e i rischi:
 - LFP: maggiore stabilità e sicurezza, ma minore densità energetica
 - NMC/NCA: maggiore energia specifica, ma più suscettibili a runaway termico e incendi
- **I sistemi di protezione** comprendono:
 - BMS avanzati per monitoraggio e controllo
 - Barriere termiche e sistemi di spegnimento attivi (acqua, gas, aerosol)
 - Protocolli di emergenza per primo intervento
- **Le normative** stanno evolvendo (molto rapidamente) per supportare progettazione e gestione sicura dei BESS
- Esistono **notevoli incertezze sui dati e i parametri** → analisi di sensitività sui risultati delle simulazioni e degli studi di sicurezza

Emissioni e impatto ambientale

- Gli incendi nei BESS possono generare **emissioni altamente tossiche**:
 - Gas nocivi come acidi, CO, sostanze organiche volatili e PAH
 - Emissioni di particolato e fuliggine contenenti metalli pesanti.
- **L'acqua per lo spegnimento** può diventare veicolo di contaminazione ambientale:
 - Contiene metalli (Ni, Mn, Co, Al, Li) e composti organici tossici.
 - Può contaminare suolo, acque superficiali e sotterranee se non adeguatamente contenuta
- È fondamentale prevedere **sistemi di contenimento** delle acque di spegnimento e piani di gestione ambientale per incidenti.

Sfide future: materiali più sicuri e meno inquinanti, integrazione tra *safety* e sostenibilità ambientale, monitoraggio in tempo reale.

Anderson et al. 2013. Investigation of Fire Emissions from Li-ion Batteries. SP Technical Research Institute of Sweden.

Blum & Long. 2018. Hazard Assessment of Lithium Ion Battery Energy Storage Systems.

CATL. 2018. 271Ah BEV LFP Cell Specification and Performance Summary. EVC_BET and UL9540 Testing.

DNVGL. 2017. Considerations for ESS Fire Safety.

DNVGL. 2019. Live Fire Test of Tesla Powerpacks. Tesla, Inc. DNV GL Doc. No.: 10118434-HOU-R-02-D Issue: D, Status: Release Issue Date: April 17th, 2019.

Larsson et al. 2017. Toxic-Fluoride Gas Emissions from Lithium-Ion Battery Fires. Nature.

LG Chem. Proprietary Testing discussed in Rincon 2017 NRG Ellwood Battery Storage Project Final Initial Study – Mitigated Negative Declaration Case #15-145-CUP.

MRS Environmental. 2019. Hazard Assessment Field Report. ORNI 34 LLO Battery Energy Storage Systems.

Quintere et al. 2016. Fire Hazards of Lithium Batteries. Federal Aviation Administration – Fire Safety.

Department of Planning, “Hazardous Industry Planning Advisory Paper No. 6 - Guidelines for Hazard Analysis,” Department of Planning, Sydney, 2011.

National Transport Commission (NTC), “Australian Code for the Transport of Dangerous Goods by Road & Rail, 7th Edition,” 2011.

F. Larson, P. Andersson, P. Blomqvist and B.-E. Mellander, “Toxic fluoride gas emissions from lithium ion battery fires,” Nature: Scientific Reports, 2017.

Cameron and R. Raman, Process Systems Risk Management, San Diego: Elsevier, 2005.

Gexcon, “EFFECTS: Advanced Process Hazard Analysis,” 2021. [Online]. Available: <https://www.gexcon.com/au/products-services/effects-consequence-modelling-software/>.

Standards Australia, AS/NZS 60079.14:2017 - Explosive Atmospheres Part 14: Electrical Installations, Design, Selection and Erection, Sydney: Standards Australia, 2017.

C. Di Bari, "Studio preliminare di sicurezza di un sistema di accumulo elettrico realizzato con celle Litio-ione", Report RdS/2011/309

C. Di Bari, "Hazard evaluation di celle Litio-ione ed elaborazione di un modello di raccolta dati per Safety Review di sistemi di accumulo", Report RDS/2012/095, pp.18-19
[http://www.treccani.it/enciclopedia/carbonio-stati-fisici-chimici-e-proprieta_\(Enciclopedia_della_Scienza_e_della_Tecnica\)/](http://www.treccani.it/enciclopedia/carbonio-stati-fisici-chimici-e-proprieta_(Enciclopedia_della_Scienza_e_della_Tecnica)/)

Center for Chemical Process Safety- American Institute of Chemical Engineers, Inc., GUIDELINES FOR ENGINEERING DESIGN FOR PROCESS SAFETY Second Edition, 2012, JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, New York, NY
https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_runaway.

HSE, "Chemical reaction hazards and the risk of thermal runaway", INDG254(rev1) Published 08/14. <http://www.hse.gov.uk/pubns/indg254.pdf>

Center for Chemical Process Safety (CCPS)- American Institute of Chemical Engineers, Inc., GUIDELINES FOR ENGINEERING DESIGN FOR PROCESS SAFETY Second Edition, 2012, JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, New York, NY
<http://www.mpoweruk.com/safety.htm>
<http://www.mpoweruk.com/safety.htm>

HSE, "Chemical reaction hazards and the risk of thermal runaway", INDG254(rev1) Published 08/14. <http://www.hse.gov.uk/pubns/indg254.pdf>

R. Spotnitz and J. Franklin, "Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells", Journal of Power Sources 113 (2003) 81–100

E. Peter Roth, Chris C. Crafts, Daniel H. Doughty, and James McBreen, "Advanced Technology Development Program for Lithium-Ion Batteries: Thermal Abuse Performance of 18650 Li-Ion Cells", SANDIA REPORT SAND2004-0584, Printed March 2004

Q. Wang, J. Sun, And G. Chu, "Lithium Ion Battery Fire and Explosion", Fire Safety Science- Proceedings Of The Eighth International Symposium, International Association For Fire Safety Science, 2005.

Seung-Wook Eom, Min-Kyu Kim e altri, "Life prediction and reliability assessment of lithium secondary batteries", (Short communication), Journal of Power Sources 174 (2007) 954–958

P. Ribiere, S. Grugeon e altri, "Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry", Energy Environ. Sci., 2012, 5, 5271.
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2012/ee/c1ee02218k>

A. W. Golubkov, D. Fuchs e altri, "Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes", RSC Adv., 2014, 4, 3633.
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2014/ra/c3ra45748f>

Fredrik Larsson and Bengt-Erik Mellander, "Abuse by External Heating, Overcharge and Short Circuiting of Commercial Lithium-Ion Battery Cells", Journal of The Electrochemical Society, 161 (10) A1611-A1617 (2014)

N. Ponchaut, K. Marr., F. Colella, V. Somandepalli, Q. Horn, "Thermal Runaway and Safety of Large Lithium-Ion Battery Systems", 2015. Exponent Inc. - Natick, MA 01760

Andrey W. Golubkov, Sebastian Scheikl, René Planteu, Gernot Voitic, Helmar Wiltsche, Christoph Stangl, Gisela Fauler, Alexander Thaler and Viktor Hacker: "Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes- impact of state of charge and overcharge", RSC Adv., 2015, 5, 57171. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/ra/c5ra05897j>

Fredrik Larsson, Petra Andersson and Bengt-Erik Mellander, "Lithium-Ion Battery Aspects on Fires in Electrified Vehicles on the Basis of Experimental Abuse Tests". 11 April 2016, Batteries 2016, 2, 9; doi:10.3390/batteries2020009 (www.mdpi.com/journal/batteries)

Grazie per l'attenzione !

Paolo Mocellin

Dipartimento di Ingegneria Industriale – Università degli Studi di Padova
Ricercatore *tenure-track* di Impianti Chimici

paolo.mocellin@unipd.it