



(ID Modèle = 454913)

Ineris - 206958 - 2758373 - v1.0

27/02/2023

BATTERIES RED-OX FLOW

Evaluation de la sécurité des stockages électrochimiques

Ministère de la Transition écologique
et de la Cohésion des territoires

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : DIRECTION INCENDIE DISPERSION EXPLOSION

Rédaction : AZAM Aurelien

Vérification : LECOQC AMANDINE; BORDES ARNAUD; DELBAERE THIERRY; VILLEMUR CLAIRE; JOUBERT LAURIS

Approbation : Document approuvé le 27/02/2023 par BOUET REMY

Table des matières

1	Introduction et contexte	4
2	Principe général de fonctionnement d'une batterie Red-ox flow	5
3	Etat de maturité de la technologie et marchés visés.....	8
4	Principaux avantages et principales limites d'une batterie Red-ox flow par comparaison aux batteries Li-ion	9
5	Identification des principaux risques	10
5.1	Typologie de risques similaires aux batteries Li-ion et Acide-plomb.....	10
5.2	Typologie de risques spécifiques aux batteries Red-ox flow	10
6	Réglementation et recommandations pour l'utilisation sûre des batteries Red-ox flow.....	13
6.1	Réglementation	13
6.2	Normes.....	13
6.3	Recommandations de sécurité.....	14
7	Conclusions et perspectives	17

1 Introduction et contexte

La technologie Li-ion est la technologie qui connaît actuellement un fort développement et est au centre de l'attention de la plupart des acteurs du secteur du stockage d'énergie par voie électrochimique.

Cependant, les industriels et académiques du domaine innovent sans cesse et d'autres technologies existent déjà ou pourraient émerger dans un futur proche. Pour suivre le cours de ces innovations concurrentes ou complémentaires du Li-ion, l'INERIS reste attentif à leurs particularités en termes de sécurité.

L'objet de cette note est d'étudier le profil de risques de la technologie de batteries à circulation, pouvant être une alternative aux batteries Li-ion pour des applications de stockage d'énergie stationnaire. Ces batteries sont atypiques d'un point de vue technologique car l'énergie n'est pas stockée dans les électrodes en système fermé, mais dans des réservoirs externes. L'énergie est restituée lors de la rencontre des deux réactifs en phases liquides (catholyte et anolyte) au niveau de la membrane solide, d'une manière semblable à une pile à combustible. Les particularités inhérentes à la technologie des batteries à circulation conduisent à un profil de risques significativement différent d'autres technologies de batteries (notamment les batteries Li-ion et Acide-plomb), qui sera détaillé dans cette note.

Dans la suite de cette note, les batteries à circulation seront notées batteries Red-ox flow, en lien avec le terme anglais largement répandu dans les documents industriels et académiques.

2 Principe général de fonctionnement d'une batterie Red-ox flow

Les batteries Red-ox flow sont des systèmes électrochimiques apparentés à la fois à des batteries et des piles à combustible. La particularité intrinsèque des batteries Red-ox flow réside dans leurs électrodes qui, au contraire des batteries conventionnelles et des piles à combustible, sont des flux liquides circulants, au sein desquels sont solubilisées des espèces électrochimiques actives. L'énergie électrique est obtenue à partir de l'énergie électrochimique issue de couplages Red-ox entre ces espèces actives. La conversion d'énergie électrique en énergie électrochimique est réalisée par réversibilité des couples Red-ox des espèces électrochimiques actives. Les réactions électrochimiques se font à l'interface des deux phases liquides circulantes, dans un réacteur via une membrane solide échangeuse et sélectrice d'ions. Un schéma d'une batterie Red-ox flow est représenté en Figure 1.

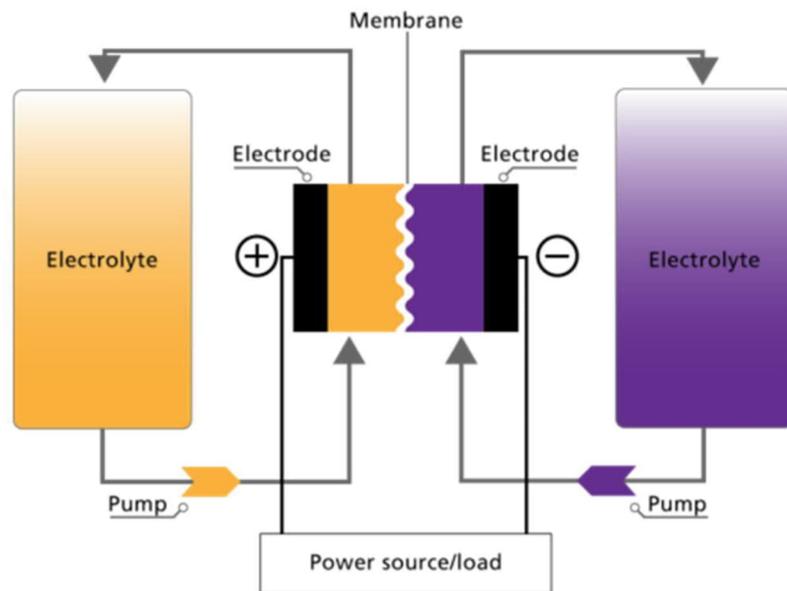


Figure 1 : Principe général de fonctionnement d'une batterie Red-ox flow¹

Une grande variété de batteries Red-ox flow existe, à des stades de développement très contrastés. La très grande majorité des batteries Red-ox flow utilisent des catholytes et anolytes sous phases aqueuses (acide sulfurique ou potasse). Parmi ces batteries Red-ox flow aqueuses, sont utilisés des couples Red-ox incluant le vanadium, le zinc, le brome et/ou des polysulfures en tant qu'éléments de transition susceptibles d'adopter plusieurs états d'oxydations stables et avec une différence de potentiel suffisante.²

¹ Projet européen FlowCamp (https://www.flowcamp-project.eu/?page_id=38)

² « Les batteries à flux circulants (Redox-Flow) et ses évolutions : seront-elles suffisantes pour enfin s'implanter commercialement pour le stockage de masse ? » – Conférence au Collège de France de Jean-Marie Tarascon (11 février 2019)

La batterie Red-ox flow la plus mature et la plus développée industriellement est la technologie vanadium (notée par la suite VRFB, *Vanadium Red-ox flow battery*). Les VRFB utilisent les demi-réactions électrochimiques suivantes :

Catholyte : $\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$ ($E^\circ = 1,0 \text{ V vs H}^+/\text{H}_2$)

Anolyte : $\text{V}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{V}^{2+}$ ($E^\circ = -0,25 \text{ V vs H}^+/\text{H}_2$)

Afin d'équilibrer les demi-réactions, les espèces actives de vanadium sont en phases aqueuses acides dans le catholyte et l'anolyte. La membrane utilisée est en polymère (Nafion), et permet le transfert sélectif des ions H^+ entre catholyte et anolyte. Lors de la décharge du système, le fluide de catholyte enrichi en VO^{2+} est reversé dans le réservoir à catholyte, la concentration en VO^{2+} dans le réservoir augmente donc progressivement. En vis-à-vis, le fluide d'anolyte enrichi en V^{3+} est reversé dans le réservoir à anolyte, la concentration en V^{3+} dans le réservoir augmente donc progressivement. La différence de potentiels entre les deux réservoirs diminue donc durant la décharge.

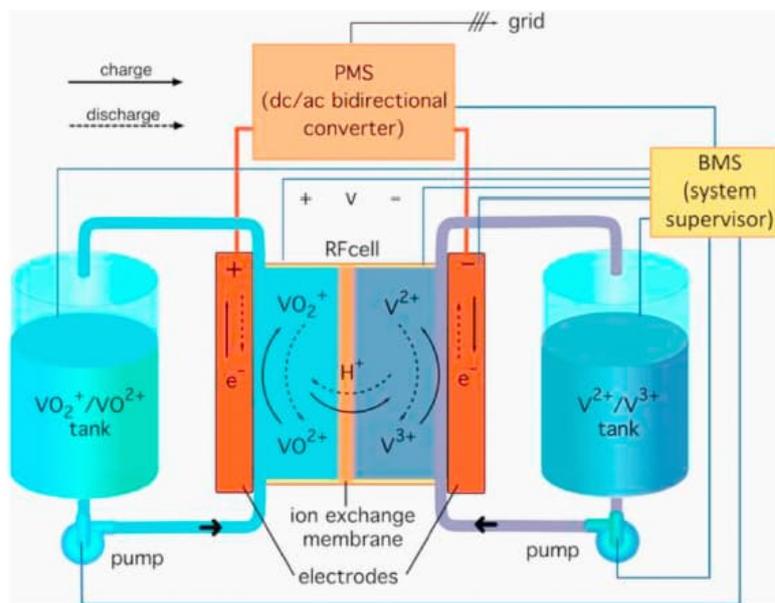


Figure 2 : Schéma de fonctionnement d'une VRFB (système liquide-liquide)³

Trois autres technologies sont également notables en termes de développement industriel :

- La technologie Zinc-brome faisant intervenir les couples Br_2/Br^- et Zn^{2+}/Zn (notée par la suite ZBFB, *Zinc-Bromine Red-ox flow battery*) ;
- La technologie Polysulfure-brome faisant intervenir les couples $\text{NaBr}/\text{NaBr}_3$ et $\text{Na}_2\text{S}_2/\text{Na}_2\text{S}_4$ (notée par la suite PSBFB, *Polysulfide-Bromine Red-ox flow battery*) ;^{4 5}
- La technologie Brome-hydrogène faisant intervenir les couples Br_2/HBr (catholyte aqueux) et H^+/H_2 (anolyte gazeux).⁶

³ « Redox flow batteries: status and perspective towards sustainable stationary energy storage », R. Ferret et al., *Journal of Power Sources* 481 (2021) [228804]

⁴ « Redox flow batteries: status and perspective towards sustainable stationary energy storage », R. Ferret et al., *Journal of Power Sources* 481 (2021) [228804]

⁵ « Les batteries à flux circulants (Redox-Flow) et ses évolutions : seront-elles suffisantes pour enfin s'implanter commercialement pour le stockage de masse ? » – Conférence au Collège de France de Jean-Marie Tarascon (11 février 2019)

⁶ <https://www.elestor.nl/technology-the-elestor-solution/>

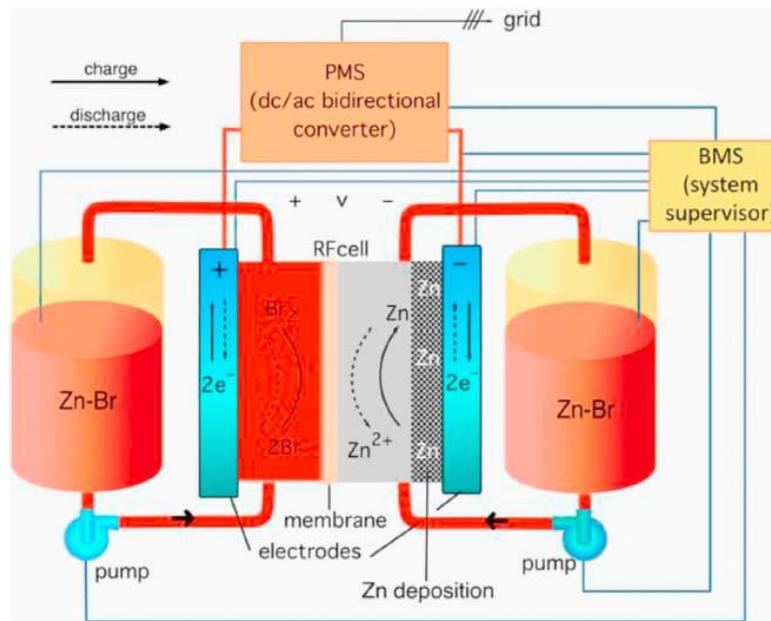


Figure 3 : Schéma de fonctionnement d'une ZFBF (système hybride liquide-solide)⁷

Il est à noter que des batteries Red-ox flow comportant des électrolytes organiques font l'objet de plusieurs projets de recherche.^{8 9} Du fait de leur stade encore très limité de développement, ces systèmes organiques ne sont pas étudiés dans la présente note.

⁷ « Redox flow batteries: status and perspective towards sustainable stationary energy storage », R. Ferret et al., Journal of Power Sources 481 (2021) [228804]

⁸ « Multi-redox Molecule for High-Energy Redox Flow Batteries », K. Kang et al., Joule 2 (2018) [1771–1782]

⁹ « An All-Organic Non-Aqueous Lithium-ion Redox Flow Battery », N. Jansen et al., Advanced Energy Materials 2 (2012) [1390–1396]

3 Etat de maturité de la technologie et marchés visés

La première application connue d'une pile à circulation (Zn/Cl_2) est l'alimentation du moteur électrique d'un ballon dirigeable, *La France*, conçu en 1884 par l'aéronaute Charles Renard.^{10 11}

Par la suite, l'idée de pile à circulation a évolué en batterie Red-ox flow pour des applications de stockage stationnaire d'énergie, avec des recherches actives menées par la Nasa à partir des années 1970 (technologie Fer-Chrome dans une optique de stockage stationnaire d'énergie pour une base lunaire). À la suite d'un grand nombre de couples Red-ox testés et de multiples brevets déposés, la technologie VRFB est testée avec succès en 1984 à l'Université de Nouvelle-Galles du Sud (Australie) par l'équipe de M. Skylla-Kazacos.¹²

Les batteries Red-ox flow sont bien adaptées pour des stockages à des puissances intermédiaires, de l'ordre de 200 kW à 20 MW, avec des temps de décharge de l'ordre de 3 à 12 h. La possibilité de découpler puissance et énergie sur ces batteries permet une grande modularité d'utilisation, ce qui rend les batteries Red-ox flow particulièrement intéressantes pour des applications de stockage d'énergie stationnaire pour des petites îles ou des zones non interconnectées au réseau électrique (ZNI).

Un grand nombre de plateformes Red-ox flow est en cours d'installation. En 2016, une puissance cumulée de 47 MW et une énergie cumulée de 148 MWh étaient opérationnelles. Une puissance cumulée de 200 MW pour une énergie cumulée de 801 MWh étaient en construction.¹³

Fin 2022, le plus gros projet en opération est une installation VRFB (15 MW, 60 MWh) développée par SUMITOMO sur l'île d'Hokkaido (Japon), à des fins de régulations rapides de fréquence sur un réseau électrique local incluant des énergies renouvelables (solaire et éolien). L'installation nécessite la circulation d'environ 5200 m³ d'électrolyte.^{14 15} Le plus gros projet en cours de construction est une installation VRFB (à terme 200 MW, 800 MWh) développée par RONGKE POWER à Dalian (Chine) dans un but de régulation du réseau électrique.¹⁶

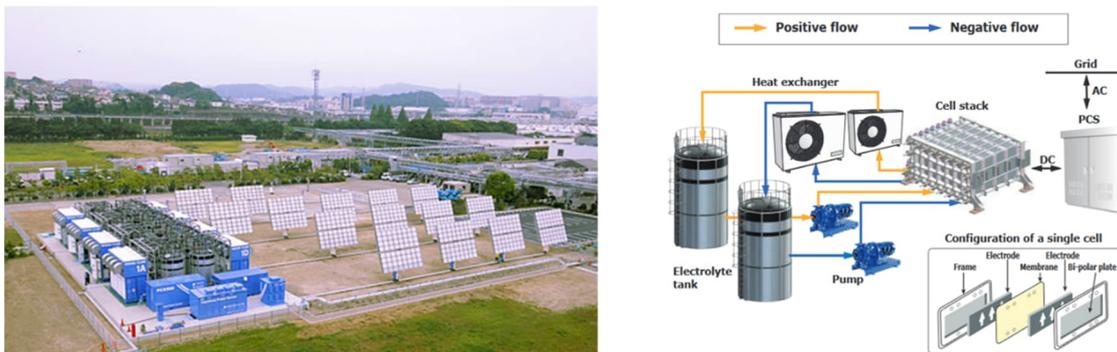


Figure 4 : Installation VRFB 15 MW, 60 MWh développée par SUMITOMO (île d'Hokkaido, Japon)¹⁷

¹⁰ « Les Merveilles de la science ou la description populaire des inventions modernes. Supplément à la pile Volta. », L. Figuier (1891)

¹¹ « Les piles légères (piles chlorochromiques) du ballon dirigeable *La France* », C. Renard (1890) (<https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k1108811.image>)

¹² « A Brief History of Flow Batteries » (<https://www.upsbatterycenter.com/blog/flow-batteries-history/>)

¹³ « Batteries à circulation, état des lieux des technologies », D. Pasquier, IFPEN (2016)

¹⁴ « Redox flow big battery tapped for Hokkaidō grid in Japan » (<https://reneweconomy.com.au/redox-flow-big-battery-tapped-for-hokkaido-grid-in-japan-96934/>)

¹⁵ « Development and Demonstration of Redox Flow Battery System », K. Yano et al., SEI technical review 84 (2017) [22 - 28]

¹⁶ « First phase of 800MWh world biggest flow battery commissioned in China » (<https://www.energy-storage.news/first-phase-of-800mwh-world-biggest-flow-battery-commissioned-in-china/>)

¹⁷ <https://sumitomoelectric.com/products/redox>

4 Principaux avantages et principales limites d'une batterie Red-ox flow par comparaison aux batteries Li-ion

Le principal avantage d'une batterie Red-ox flow réside dans sa grande modularité, car puissance et capacité sont découplées. La puissance d'une batterie Red-ox flow est déterminée directement par la surface de réacteurs, sans être influencée par la quantité de catholyte et anolyte. La capacité est quant à elle directement dépendante de la quantité de catholyte et d'anolyte circulants – c'est-à-dire la taille et le nombre de réservoirs – et n'est pas influencée par la taille du réacteur.¹⁸

La durée de vie du système est généralement considérée plus grande que dans le cas des installations Li-ion (10 à 20 ans pour le Red-ox flow, 4 à 8 ans pour le Li-ion) et le nombre de cycles possible durant la durée de vie de l'installation est plus grand (12 000 à 20 000 cycles pour le Red-ox flow, 2 000 à 10 000 cycles pour le Li-ion).¹⁹

En revanche, la densité énergétique des batteries Red-ox flow est faible comparativement aux batteries Li-ion (10-25 Wh/L pour le Red-ox flow, 120-180 Wh/L pour le Li-ion), ce qui induit un encombrement plus grand des installations Red-ox flow. L'efficacité énergétique des batteries Red-ox flow est moindre comparativement aux batteries Li-ion (75 % pour le Red-ox flow, 95 % pour le lithium-ion). Enfin, le système de circulation du catholyte et de l'anolyte via des pompes et la membrane échangeuse d'ions nécessitent souvent d'être mis en maintenance et remplacés, à des coûts élevés.²⁰

Batteries Red-ox flow (VRFB)		Batteries Li-ion	
Avantages	Limites	Avantages	Limites
Modularité puissance-énergie Durée de vie plus élevée	Maintenance régulière et complexe Faible densité énergétique Faible efficacité énergétique	Grande densité énergétique Grande efficacité énergétique	Durée de vie plus faible Système fermé

Tableau 1 : Avantages et limites comparés des batteries Red-ox flow (VRFB) et des batteries Li-ion

¹⁸ « Les batteries à flux circulants (Redox-Flow) et ses évolutions : seront-elles suffisantes pour enfin s'implanter commercialement pour le stockage de masse ? » – conférence au Collège de France de Jean-Marie Tarascon (11 février 2019)

¹⁹ « Batteries à circulation, état des lieux des technologies », D. Pasquier, IFPEN (2016)

²⁰ « Batteries à circulation, état des lieux des technologies », D. Pasquier, IFPEN (2016)

5 Identification des principaux risques

5.1 Typologie de risques similaires aux batteries Li-ion et Acide-plomb

Tout comme les batteries Acide-plomb, les batteries Red-ox flow sont des systèmes aqueux. Du dihydrogène (H₂) et du dioxygène (O₂) issus de la décomposition de l'eau sont donc susceptibles d'être émis en fin de charge par les batteries Red-ox flow. Cette génération de gaz est capable de former une atmosphère explosive (ATEX) au sein de l'installation, si les moyens de prévention et de protection face à l'émission de gaz sont insuffisants, et est associée à un risque d'explosion.

La typologie de risques des batteries Red-ox flow se démarque très nettement de celle des batteries Li-ion aux caractéristiques technologiques radicalement différentes : électrodes solides, électrolyte organique inflammable, densité d'énergie importante...

5.2 Typologie de risques spécifiques aux batteries Red-ox flow

Au contraire des installations de stockage stationnaire d'énergie Li-ion et Acide-plomb, aucun incident sur des installations intégrant des VRFB n'a été identifié à la connaissance de l'INERIS, à savoir aucun feu, aucune émission notable de gaz, aucune explosion, aucune fuite importante d'électrolyte. Un facteur vraisemblable de cette absence d'événements accidentologiques est l'utilisation encore peu répandue des VRFB pour des applications industrielles. Aucun incident n'a également été relevé pour les autres types de batteries Red-ox flow.²¹

Les batteries Red-ox flow aqueuses présentent des risques de départ de feu plus limités que la plupart des autres batteries. Ce comportement résulte de plusieurs paramètres favorables :

- Catholyte et anolyte sont aqueux majoritairement (environ 60 % volumique en eau) ;
- Le flux circulant favorise une dispersion de chaleur ;
- Le volume important d'eau (plusieurs dizaines de litres) possédant une forte capacité calorifique favorise une dispersion de la chaleur dans les réservoirs électrolytiques.

Néanmoins, des dangers d'incendie sont possibles dans les des composants électriques associés à la batterie Red-ox flow, notamment les sous-systèmes de conversion de puissance, la ventilation de l'installation ou les pompes à fluides circulants. Également, les batteries Red-ox flow aqueuses sont susceptibles de générer en fin de charge du dihydrogène inflammable.

Les risques électriques liés aux VRFB se révèlent être également moindres en comparaison aux batteries de référence Li-ion et Acide-plomb :

- L'interruption de la circulation des catholyte et anolyte, en stoppant les pompes, permet de supprimer rapidement la différence de potentiel au niveau du réacteur. Il n'y a donc pas de puissance électrique au niveau du réacteur lorsque les pompes sont à l'arrêt : les risques de choc électrique sont alors supprimés lorsque la VRFB n'est pas en fonctionnement. Dans le cas d'autres batteries Red-ox flow dites « hybrides » (notamment la ZBFB, qui dispose d'une électrode Zinc solide), l'arrêt des pompes ne signifie en revanche pas la suppression de la puissance électrique, il faut également purger le réacteur du catholyte et de l'anolyte ;
- Les risques causés par un court-circuit de batteries Red-ox flow sont très faibles. La décharge d'énergie en court-circuit est en effet limitée à la surface seule du réacteur, ce qui ne représente généralement que moins de 1 % de l'énergie stockée. Des tests sévères de court-circuit menés sur des batteries Red-ox flow en opération n'ont mené à aucun événement de nature dangereuse.

²¹ « High level safety health and environmental risk assessment for the proposed development of battery energy storage systems at the Camden II wind energy facility, Mpumalanga », ISHECON (2022)

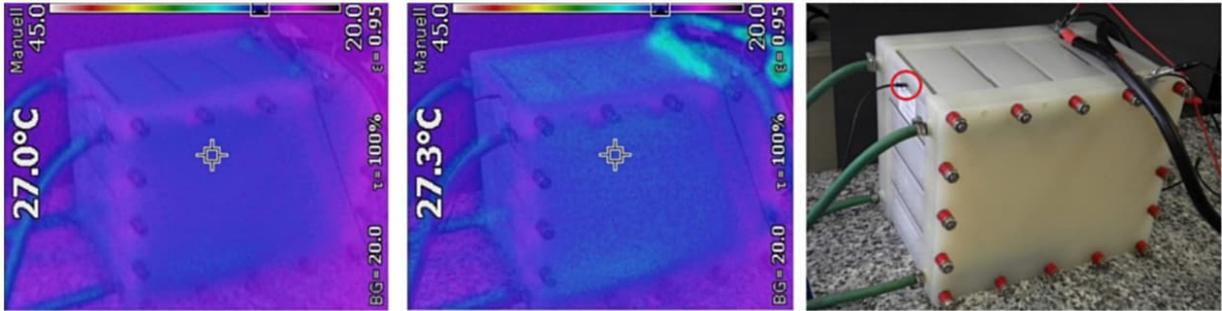


Figure 5 : Images thermiques d'un stack de batterie VRFB (20 cellules) avant court-circuit externe (image à gauche) et après court-circuit externe (image du milieu)²²

Les risques toxiques liés aux VRFB en opération sont assez limités :

- Le vanadium à l'état de poudre peut se révéler toxique en cas d'ingestion ou d'inhalation, mais son utilisation diluée au sein des catholyte et anolyte est non-toxique du fait des faibles concentrations de vanadium utilisées ;
- En cas d'émission gazeuse, ce sont essentiellement du dihydrogène et du dioxygène qui sont générés.

Comparativement, les risques toxiques liés aux autres technologies de batteries Red-ox flow sont plus conséquents. Cela se vérifie notamment pour les ZBFB, PSBFB et les batteries Brome-hydrogène :

- Pour les ZBFB et les batteries Brome-hydrogène, les électrolytes bromés sont classifiés toxiques par contact et inhalation²³, et il convient donc que les électrolytes soient parfaitement étanches dans le système. L'émission accidentelle de gaz bromés toxiques (bromure d'hydrogène HBr notamment) est également à envisager dans les études de sécurité.
- Pour le PSBFB, la formation accidentelle de sulfure d'hydrogène (H₂S) toxique par inhalation est à envisager dans les études de sécurité.²⁴

Des risques concernant des réactions chimiques secondaires accidentelles sont à étudier pour les systèmes Red-ox flow. Deux scénarios accidentels en particulier sont à explorer pour les batteries Red-ox flow innovantes, afin d'étudier la probabilité et l'effet des réactions chimiques secondaires accidentelles :

- L'occurrence de réactions secondaires mettant en jeu l'un ou l'autre des électrolytes circulants, notamment leur décomposition thermique (exothermie, formation de produits dangereux de décomposition...) qui peut survenir lors d'une élévation anormale de la température et de la pression du système (incendie, point chaud, dysfonctionnement du procédé...) ;
- L'occurrence de réactions secondaires mettant en jeu les deux électrolytes circulants, qui peut survenir en cas de déchirement de la membrane d'échange du réacteur. Les deux électrolytes peuvent être incompatibles, et réagir en dégageant de la chaleur et/ou en formant des produits de décomposition dangereux.

²² « Critical safety features of the vanadium redox flow battery » P. Pokorny et al., Journal of Power Sources 351 (2017) [1-7]

²³ Base de données toxicologiques INRS – Brome

(https://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_27-2/FicheTox_27.pdf)

²⁴ Base de données toxicologiques INRS - Sulfure d'hydrogène

(https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_32)

Les batteries Red-ox flow, de par la circulation de grands volumes de fluides pour leur fonctionnement, sont particulièrement exposées à des risques de fuites de catholyte et d'anolyte. Ces fuites sont susceptibles d'exposer le personnel exploitant et l'installation à des liquides corrosifs et acides en grandes quantités.^{25 26 27}

²⁵ « Energy Storage System Safety: Comparing Vanadium Redox Flow and Lithium-Ion Based Systems», M. Paiss, Energy Response Solutions (2017)

²⁶ « High level safety health and environmental risk assessment for the proposed development of battery energy storage systems at the Camden II wind energy facility, Mpumalanga », ISHECON (2022)

²⁷ « Critical safety features of the vanadium redox flow battery » P. Pokorny et al., Journal of Power Sources 351 (2017) [1-7]

6 Réglementation et recommandations pour l'utilisation sûre des batteries Red-ox flow

Du fait du déploiement industriel encore récent et limité des batteries Red-ox flow, la réglementation et la normalisation spécifiques à la sécurité des batteries Red-ox flow restent encore assez limitées ou incluses dans des référentiels plus larges (secteur du stockage stationnaire incluant différentes technologies de batteries, batteries émettant du dihydrogène en charge...). Les évolutions réglementaires et normatives concernant les batteries Red-ox flow sont notamment portées par Flow Batteries Europe.^{28 29}

6.1 Réglementation

En l'absence d'une réglementation spécifique aux batteries Red-ox flow, et considérant les batteries Red-ox flow comme des systèmes susceptibles d'émettre du dihydrogène en charge, la charge des batteries Red-ox flow peut être régie par la rubrique ICPE 2925-1, lorsque la puissance maximale de courant continu utilisable pour la charge cumulée de l'ensemble des infrastructures des ateliers est supérieure à 50 kW. L'activité est alors soumise à déclaration et relève de l'arrêté du 29/05/00 qui énonce plusieurs préconisations d'implantation et d'organisation de l'installation, ainsi que sa bonne ventilation.³⁰ Certaines de ces préconisations nécessiteraient leur adaptation au cas spécifique des batteries Red-ox flow.

Les batteries Red-ox flow nécessitent également le transport et le stockage de grandes quantités de produits chimiques liquides corrosifs, acides, et parfois toxiques (cas du dibrome Br₂ notamment) :

- Le transport des grands volumes d'électrolytes liquides peut relever du transport des marchandises dangereuses (TMD) de classe 6 « Matières toxiques » et de classe 8 « Matières corrosives ». Des classements spécifiques peuvent être associés à certains composés, notamment les composés de vanadium (n° ONU 3285) et le dibrome (n° ONU 1744). Les préconisations de transport sont à considérer en fonction des concentrations, des volumes et de la nature des électrolytes transportés.
- Le stockage sur l'installation de grands volumes d'électrolytes liquides peut relever des rubriques ICPE 41xx « Substances et mélanges dangereux toxiques » et ICPE 45xx « Substances et mélanges dangereux pour l'environnement ». Les classements ICPE sont à définir et à préciser en fonction des concentrations, des volumes et de la nature des électrolytes. À valeur d'exemple particulièrement notable, le dibrome fait l'objet d'un classement ICPE spécifique (ICPE 4709).

6.2 Normes

Parmi les textes de référence en vigueur, la norme NF EN 62932-2-2 : avril 2020 « Systèmes de production d'énergie de batteries d'accumulateurs à circulation d'électrolyte pour applications stationnaires – Partie 2-2 : exigences de sécurité » est particulièrement notable. Cette norme s'applique aux batteries Red-ox flow pour des applications stationnaires et concerne les installations ne dépassant pas 1500 V en courant continu. Elle définit les méthodes d'essai pour la réduction du risque, ainsi que les mesures de protection contre les dangers significatifs, concernant les systèmes de batteries d'accumulateurs Red-ox flow, les personnes, les biens et l'environnement, ou une combinaison de ces facteurs.³¹

²⁸ « Red-ox flow batteries: a sustainable technology », CIC EnergiGUNE
(<https://cicenergigune.com/en/blog/redox-flow-batteries-sustainable-technology>)

²⁹ Flow Batteries Europe (<https://www.flowbatterieseurope.eu/>)

³⁰ ICPE 2925 – Ateliers de charge d'accumulateurs électriques
(<https://aida.ineris.fr/reglementation/2925-ateliers-charge-daccumulateurs-electriques>)

³¹ NF EN 62932-2-2 : avril 2020 « Systèmes de production d'énergie de batteries d'accumulateurs à circulation d'électrolyte pour applications stationnaires – Partie 2-2 : exigences de sécurité »

Un autre document utile est le guide CENELEC CWA 50611:2013 « Flow batteries – Guidance on the specification, installation and operation », qui apporte des recommandations sur l'installation et la mise en opération d'installations à batteries Red-ox flow.³²

La norme TS 62933-5-1 : 2017, en cours de révision pour acquérir le statut de norme internationale (IS), issue du groupe de travail 5 du TC 120, porte sur des considérations générales de sécurité pour les systèmes de stockage d'énergie électrique (toutes technologies de stockage physique d'énergie confondues) intégrés au réseau. Elle est complétée par la norme TS 62933-5-2 ed1 (2020), en cours de révision pour l'édition 2 (stade CD), qui porte plus spécifiquement sur les exigences supplémentaires de sécurité de systèmes spécifiques de stockage d'énergie électrique lorsque le sous-système de stockage d'énergie est de type électrochimique (tous types de batteries rechargeables, classées par grandes catégories). La TS 62933-5-2 inclue notamment des recommandations spécifiques de sécurité pour les batteries VRFB et ZBFB.

Une liste plus exhaustive de standards nationaux et internationaux mentionnant les performances et la sécurité des Red-ox flow peut être retrouvée sur le site internet de l'International Flow Battery Forum (ITBF).³³

6.3 Recommandations de sécurité

Malgré le manque de retours d'expérience concernant des situations accidentelles sur des installations industrielles Red-ox flow, des recommandations spécifiques – inspirées notamment des technologies de batteries au plomb – peuvent être émises.

Recommandations face à la génération de dihydrogène

De façon similaire aux batteries au plomb, les batteries Red-ox flow peuvent générer du dihydrogène en fin de charge et donc former possiblement une ATEX. Les barrières de prévention face à ce risque peuvent notamment s'inspirer de celles existantes pour des installations de charge de batteries au plomb³⁴ :

- Ventilation suffisante de l'installation pour éviter tout risque de formation d'ATEX, en privilégiant des modes de ventilation naturelle ;
- Ventilation dans les réservoirs à électrolyte pour éviter toute accumulation de dihydrogène susceptible de former une ATEX ;
- La proximité d'appareils incendie et moyens d'alertes ;
- Recensement, sous la responsabilité de l'exploitant et avec l'aide éventuelle d'organismes spécialisés, des parties de l'installation présentant un risque spécifique pouvant avoir des conséquences directes ou indirectes sur l'environnement, la sécurité publique ou le maintien en sécurité de l'installation électrique. Les parties d'installation présentant un risque spécifique tel qu'identifié ci-dessus, sont équipées de détecteurs de dihydrogène ;
- Détection des concentrations en dihydrogène, et interruption de la charge en cas de concentration limite en dihydrogène atteinte. Pour les parties de l'installation équipées de détecteur de dihydrogène, le seuil de la concentration limite en dihydrogène admise dans le local sera pris à 25 % de la L.I.E. (limite inférieure d'explosivité), soit 1 % de dihydrogène dans l'air. Le dépassement de ce seuil devra interrompre automatiquement l'opération de charge et déclencher une alarme.

³² CENELEC CWA 50611:2013 « Flow batteries – Guidance on the specification, installation and operation »

³³ « Standards for flow batteries », International Flow Battery Forum (<https://flowbatteryforum.com/standards-for-flow-batteries/>) – MAJ en juillet 2022

³⁴ ICPE 2925 – Ateliers de charge d'accumulateurs électriques (<https://aida.ineris.fr/reglementation/2925-ateliers-charge-daccumulateurs-electriques>)

Pour les parties de l'installation non équipées de détecteur de dihydrogène, l'interruption des systèmes d'extraction d'air (hors interruption prévue en fonctionnement normal de l'installation) devra interrompre automatiquement, également, l'opération de charge et déclencher une alarme.

À la différence des batteries au plomb, la charge d'une batterie Red-ox flow est interrompue en stoppant les pompes d'alimentation en catholyte et anolyte. Cette spécificité permet de limiter grandement les conséquences d'une surcharge accidentelle. En outre, le volume de liquide circulant est conséquent et donc très inerte thermiquement. Le risque d'une génération de dihydrogène en mode dégradé d'une batterie Red-ox flow est donc plus faible comparativement à des batteries au plomb.^{35 36}

Recommandations face aux risques électriques

La particularité des VRFB de ne pas avoir de puissance électrique au niveau du réacteur lorsque les pompes sont à l'arrêt offre une barrière de protection très efficace face aux risques d'arc électrique et de choc électrique lors de la maintenance de l'installation. Les conséquences d'un court-circuit sont également très faibles, et ne demandent pas une attention plus importante que pour les autres technologies de batteries.

Concernant les batteries Red-ox flow dites « hybrides solide-liquide » (notamment ZBFB), quelques consignes supplémentaires de sécurité sont à respecter :

- En plus de l'arrêt des pompes, le réacteur de la batterie doit être purgé de l'électrolyte avant toute opération de maintenance (risque de choc électrique possible en présence de l'électrolyte) ;
- La formation de dendrites métalliques dans la membrane échangeuse d'ions doit faire l'objet d'une attention particulière afin de limiter les risques de court-circuit interne, qui peuvent induire une élévation localisée de la température au niveau du réacteur.

Recommandations face aux risques chimiques et toxiques

Le risque identifié de fuites liquides de catholyte et d'anolyte des batteries Red-ox flow s'accompagne de risques chimiques. Catholyte et anolyte sont aqueux et non-inflammables. La toxicité des liquides et leurs émanations gazeuses dépend de la chimie utilisée. Le vanadium en solution présente très peu de risques toxiques³⁷, au contraire par exemple du dibrome (Br₂) qui est un oxydant fort, très volatil et très toxique par contact et inhalation.³⁸

Des études de sécurité doivent être menées vis-à-vis des risques liés aux réactions chimiques secondaires mettant en jeu d'une part l'un ou l'autre des électrolytes, d'autre part les deux électrolytes ensemble. L'objectif est d'identifier et de quantifier la probabilité et les effets de ces réactions chimiques secondaires, notamment leur exothermie et la formation de produits de décomposition dangereux.

³⁵ « High level safety health and environmental risk assessment for the proposed development of battery energy storage systems at the Camden II wind energy facility, Mpumalanga », ISHECON (2022)

³⁶ « Energy Storage System Safety: Comparing Vanadium Redox Flow and Lithium-Ion Based Systems », M. Paiss, Energy Response Solutions (2017)

³⁷ Base de données toxicologiques INRS – Vanadium et composés
(<https://www.inrs.fr/dms/biotox/Substance/VANADIUM-ET-COMPOSES-1/Vanadium%20et%20compos%C3%A9s.pdf>)

³⁸ Base de données toxicologiques INRS – Brome
(https://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_27-2/FicheTox_27.pdf)

En cas d'intervention sur une batterie Red-ox flow, les recommandations générales face aux risques chimiques et toxiques sont les suivantes :

- Une ventilation suffisante pour éviter tout risque d'accumulation de vapeurs toxiques de catholyte ou anolyte ;
- Un système de rétention des fuites d'électrolyte pour le système batterie et les réservoirs à catholyte et anolyte ;
- Des lunettes de sécurité avec écrans latéraux, ou bien écran facial complet ;
- Des gants résistant à l'acide (néoprène ou butyle) ;
- Des vêtements de travail résistant à l'acide ;
- Des chaussures de sécurité résistant à l'acide.

À cela peuvent s'ajouter d'autres recommandations inspirées de la littérature et de l'expérience acquise par l'INERIS :

- Utiliser un système de gestion de la charge et de contrôle de tension / courant / température / niveau d'électrolyte (de type *Battery Management System*, BMS) pouvant prévenir et diminuer les émissions de gaz inflammables, et alerter en cas de dysfonctionnement détecté ;
- Utiliser des détecteurs de dihydrogène et de sulfure d'hydrogène (H₂S) avec alarme déportée à l'extérieur des locaux dans lesquels les batteries sont utilisées ;
- S'assurer de la bonne tenue mécanique et en température de la batterie et du système circulant de catholyte et anolyte (contrôle qualité, ...) ;
- S'assurer de la bonne compatibilité entre les matériaux utilisés dans le système batterie avec le catholyte et l'anolyte (particulièrement dans le cas du dibrome qui est un oxydant fort) ;
- Mettre en place des fusibles correctement dimensionnés ;
- Tester divers scénarios abusifs simulant des agressions possibles que peut subir le système batterie (court-circuit externe, surcharge, surchauffe, ...). L'objectif est de caractériser le comportement du système batterie en conditions dégradées, afin d'aider à mettre en place les barrières de prévention et de protection appropriées ;
- Former le personnel aux risques liés aux batteries et au port des équipements de protection individuelle (EPI) adéquats.

7 Conclusions et perspectives

Les batteries Red-ox flow sont des systèmes électrochimiques apparentés à la fois à des batteries et des piles à combustible. La particularité intrinsèque des batteries Red-ox flow réside dans leurs électrodes qui, au contraire des batteries conventionnelles et des piles à combustible, sont des flux liquides circulants (catholyte et anolyte), au sein desquels sont solubilisées des espèces électrochimiques actives. L'énergie électrique est obtenue à partir de l'énergie électrochimique issue de couplages Red-ox entre ces espèces actives. Le stockage d'énergie électrique en énergie électrochimique est réalisé par réversibilité des couples Red-ox des espèces électrochimiques actives. Les réactions électrochimiques se font à l'interface des deux phases liquides circulantes, dans un réacteur via une membrane solide échangeuse et sélectrice d'ions.

Tout comme les batteries Acide-plomb, les batteries Red-ox flow sont généralement des systèmes aqueux. Du dihydrogène (H_2) et du dioxygène (O_2) issus de la décomposition de l'eau sont donc susceptibles d'être émis en fin de charge par les batteries Red-ox flow. Cette génération de gaz est capable de former une atmosphère explosive au sein de l'installation, si les moyens de prévention et de protection face à l'émission de gaz sont insuffisants, associée à un risque d'explosion.

Du fait de leur nature intrinsèque, les batteries Red-ox flow aqueuses sont moins exposées à des risques incendie et électrique. Les principaux risques des batteries Red-ox flow sont de nature chimique, et résident principalement dans la circulation de catholyte et d'anolyte. Cette circulation de liquides peut aboutir à des fuites liquides corrosives acides ou à des mélanges incompatibles produisant des gaz toxiques. Les rubriques ICPE 2925-1 (pour la ventilation en cas de formation de H_2), ICPE 41xx « Substances et mélanges dangereux toxiques » et ICPE 45xx « Substances et mélanges dangereux pour l'environnement » peuvent couvrir une partie des risques imputables à ces technologies.

Cette étude s'est limitée aux quatre principaux types de batteries red-ox flow actuellement étudiées mais les réglementations applicables et les risques (incendie et toxique) potentiels peuvent être très différents d'une technologie à l'autre et doivent être étudiés précisément pour chaque nouveau type de batteries Red-ox flow.

Des recommandations de barrières de prévention et de protection ont été proposées dans la présente note, sur la base d'une étude de la littérature et de l'expérience acquise par l'INERIS.

