

Löschmittel für Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Dipl.-Ing. ADOLF FLECK, ehemals LFS Baden-Württemberg | Dipl.-Ing. WOLFGANG FINIS, ehemals HLFS Kassel

Die Mobilität ist im Wandel, die nächsten Jahre halten große Veränderungen bereit. Wohlstand, Wachstum und technologische Entwicklungen führen zu einer mobileren Gesellschaft und neuen Mobilitätsoptionen. Gleichzeitig ist die Erreichung der Energie- und Klimaschutzziele der Bundesregierung eine zentrale Aufgabe der nächsten Jahre. Um diesen Wandel zu gestalten, hat die Bundesregierung die Nationale Plattform Zukunft der Mobilität (NPM), ein Beratergremium für die Bundesregierung, einberufen. Elektromobilität ist ein Schlüssel zur nachhaltigen Umgestaltung von Mobilität. Elektromobilität ist klima- und umweltfreundlich, ressourcenschonend sowie effizient. Deshalb hat sich die NPM das Ziel gesetzt, Deutschland zum Leitanbieter und zum Leitmarkt der Elektromobilität zu entwickeln. Die Bundesregierung sieht den Ausbau der Elektromobilität in Deutschland auf Kurs. Eine Million Elektrofahrzeuge bis zum Jahr 2022 erscheinen der Legislative möglich zu sein.

Darum ist es nicht nur legitim, dass sich die maßgeblichen Stellen des Feuerwesens mit dieser Antriebstechnik und dem damit verbundenen Brandschutz beschäftigen, sondern extrem wichtig, Lösungen zu den sich daraus stellenden Aufgaben zu entwickeln.

Untersuchungen zu Lithium-Ionen-Akkumulatoren und der Wirkung von Löschmitteln

In der Vergangenheit wurde dieses Thema immer wieder angesprochen und auch be-

arbeitet. Der Deutsche Feuerwehrverband hat 2015 eine Gefährdungsbeurteilung im Rahmen der Einsatztaktik der Feuerwehren veröffentlicht [1], der Fachausschuss Vorbeugender Brand- und Gefahrenschutz der deutschen Feuerwehren 2018 die Fachempfehlung »Risikoinschätzung Lithium-Ionen-Speichermedien« [2].

Die Gefahren der Einsatzstelle, die erkannt werden, sind: Ausbreitung, Atemgifte, chemische Gefahren, Elektrizität und ggf. Explosion im Sinne des Zerknalls einer Batterie-Einzelzelle infolge des steigenden Innendrucks. Der Forschungsbericht von Dipl.-Ing. Jürgen Kunkelmann [3] beschäftigt sich umfassend mit vielen Teilaspekten zu den Lithium-Ionen-Akkumulatoren und beurteilt auch die Eignung von Löschmitteln. Dabei werden Löschmittel, die keine oder nur eine geringe Kühlwirkung haben, zum Löschen von Lithium-Ionen-Akkumulatoren als nicht geeignet angesehen. Bei den getesteten Löschmitteln schneidet Wasser mit Löschmittelzusatz, zum Beispiel mit einer dreiprozentigen Zumischung mit dem Löschmittelzusatz F-500, besser ab als alle anderen getesteten Löschmittel.

Letztendlich bringt es die Aussage in der neuen DIN VDE 0132 [4] vom Juli 2018 in Kapitel 5.1.5 auf den Punkt: »Bei oder nach thermischer Einwirkung von außen (Akkumulatortemperatur ab zirka 80 °C) sollte der Lithium-Ionen-Akkumulator gekühlt werden, [...]». Denn wenn eine zeitnahe Kühlung nicht erfolgt, kann es mit einer sehr großen Wahrscheinlichkeit zum »Thermal runaway« (thermisches Durchgehen, auch beschleunigte Erwär-

mung) aller im Akkublock verbauten Lithium-Ionen-Zellen kommen.

Doch was passiert in der Batteriezelle bis zum »Thermal runaway«? Bei zirka 70 bis 90 °C beginnen tiefsiedende Bestandteile im Elektrolyt zu verdampfen und führen zum Druckaufbau, der die Zelle bersten lassen kann. Es gilt die RGT-Regel (Reaktions-Geschwindigkeits-Temperatur-Regel), die besagt, dass bei einer chemischen Reaktion bei einem Temperaturanstieg um zehn Kelvin die Reaktionsgeschwindigkeit um das Doppelte bis Dreifache ansteigt. Im weiteren Verlauf schmilzt bei etwa 150 °C der Separator, die Trennfolie zwischen Kathode und Anode. Die Folge ist ein innerer Kurzschluss, es fließt ein hoher Kurzschlussstrom innerhalb des Akkus, der zur weiteren inneren Erwärmung führt. Zwischen 130 und 250 °C reagiert das Kathodenmaterial exotherm mit dem Elektrolyt. Die Folge ist die Freisetzung von Sauerstoff und Cobalt(II,III)-oxid (Co_3O_4), ein brandfördernder Stoff der nach GHS der Klasse 5.1 zugeordnet wird. Die Lithium-Ionen-Zelle liefert also den Sauerstoff für den Brand selbst.

Ab einer Temperatur von 600 °C ist der »Thermal runaway« nicht mehr zu stoppen. Die Temperatur steigt bis auf 1 000 °C an. Die freiwerdende Wärmeenergie wird auf benachbarte Lithium-Ionen-Zellen übertragen. Die Folge ist, dass auch in diesen Zellen der Selbsterhitzungsprozess bis zum »Thermal runaway« einsetzt.

Ein »Thermal runaway« eines Lithium-Ionen-Akkumulators, zum Beispiel in einem Pkw, hat zur Folge, dass der Pkw



Löschversuche 2012: links: Abblasende Lithium-Ionen-Batterie in Vollbrand rechts: gelöschte Lithium-Ionen-Batterie

innerhalb sehr kurzer Zeit in Vollbrand steht. Wie Versuche der Forschungsstelle für Brandschutztechnik in Karlsruhe gezeigt haben, kann bei einem großen Fahrzeugspeicher das heftige Abreagieren der Batteriemodule mit Bildung von Lichtbögen (zwei bis drei Meter Länge) und Graphitwolken auch durchaus 30 Minuten andauern.

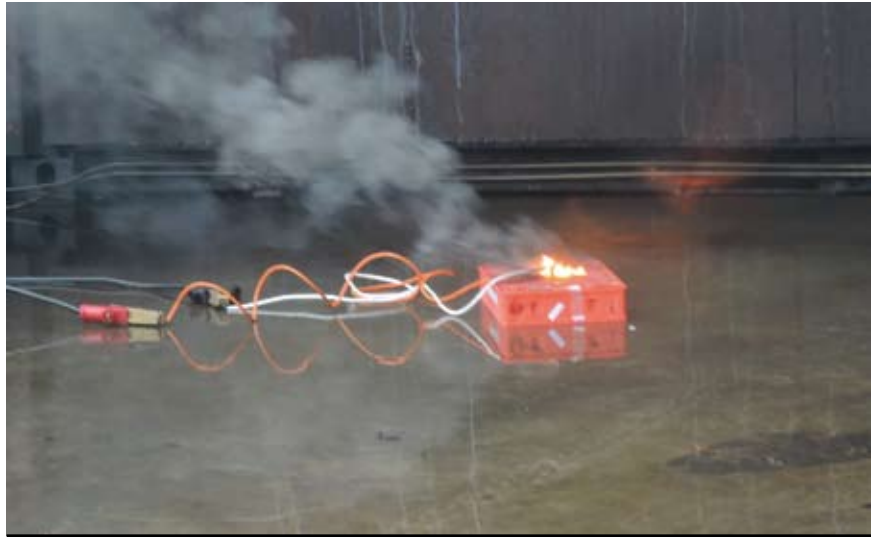
Es entstehen die üblichen Atemgifte wie beim Brand eines konventionell betriebenen Pkw. Hinzu können erhebliche Mengen sehr gefährlicher Atemgifte als Folge des »Thermal runaway« des Lithium-Ionen-Akkumulators kommen. So wird in erster Linie als Folge der Zersetzung des im Elektrolyt vorhandenen Leitsalzes Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) Fluorwasserstoffsäure (HF), Phosphorylfluorid (POF_3) und Phosphorsäure freigesetzt. Durch die thermische Zersetzung der Kathode und der Anode werden weitere giftige, kanzerogene Stoffe und Schwermetalle freigesetzt.

Der gefährlichste austretende Stoff ist Fluorwasserstoffsäure. Die Ergebnisse der Gasanalysen von verschiedenen Lithium-Ionen-Akkus, die einen »Thermal runaway« erfahren haben, lagen bei etwa 1 440 ppm Fluorwasserstoffsäure. Gemäß IDLH (Immediately Dangerous to Life and Health) sind bis zu 30 ppm in der Luft über eine Zeit von 30 Minuten erlaubt. Der MAK-Wert (maximale Arbeitsplatzkonzentration) beträgt etwa 1 ppm. Der ETW (Einsatztoleranzwert) liegt bei 24 ppm ohne Atemschutz über eine Zeitdauer von einer Stunde.

Die Wärme und die Atemgifte belasten in erster Linie die in einem Pkw eingeklemmten Personen. Die Einsatzkräfte der Feuerwehr sind ausreichend durch umluftunabhängigen Atemschutz geschützt.

Um all diesen Gefahren entgegenwirken zu können, muss jedoch sehr schnell gelöscht werden. Ziel ist es, die Wärme zu binden, um einen »Thermal runaway« auf benachbarte Zellen zu verhindern und um die Freisetzung von Atemgiften aus dem Lithium-Ionen-Akkumulator zu stoppen. Zum Erreichen dieses Zieles ist ein sehr schnell wirkendes Löschmittel gut geeignet.

Die Frage, welches Löschmittel zum Löschen von Batteriezellen und auch zum Unterdrücken eines beschleunigten Erwärmungsvorgangs einer Batteriezelle, also des »Thermal runaway«, am geeignetsten



Kiwa-Löschversuch in den Niederlanden. Der Batterieblock wurde durch eine elektrisch gesteuerte Wärmequelle gezündet. (Werkfotos)

ist, war daher in den vergangenen Jahren immer wieder Gegenstand von Versuchen, Erprobungen und auch Diskussionen.

Selbstverständlich ist es unumstritten, dass mit viel Wasser ein Lithium-Ionen-Akkumulator »ertränkt« werden kann. Aber steht immer so viel Wasser, wie man benötigen würde, um ein Auto in einem Container zu versenken, zur Verfügung oder ist die Wirkung des Wassersprühstrahls ohne Zusatz auch schnell genug, um gegebenenfalls eine Menschenrettung aus einem Elektrofahrzeug durchführen zu können? Daher ist die Frage nach Alternativen legitim.

Bereits im Jahr 2012 hat ein Fahrzeughersteller Löschversuche an Lithium-Ionen-Akkumulatoren von der Dekra durchführen lassen, worauf auch im KIT-Forschungsbericht 175 [3] Bezug genommen wurde. Einen Eindruck von der Reaktion solch einer Antriebsbatterie zeigt das Bild unten links auf der vorhergehenden Seite. Die Reaktion der Batterie wurde dabei durch ein Stützfeuer verursacht. Nach dem Löschen zeigte sich das Bild unten rechts auf der vorhergehenden Seite. Dabei betrug die Löschdauer weniger als eine Minute. Es zeigte sich, dass ein Zusatz zu Wasser die Löschwirkung erhöht. Bestätigt wurde dies bei Versuchen der Prüfstelle Kiwa N.V. in den Niederlanden, berichtet im »Final Report Kiwa 16 1200045« im Jahr 2017. Das Versuchsobjekt wurde dabei durch eine elektrisch gesteuerte Wärmequelle gezündet (siehe Bild oben).

Aktueller Löschversuch in Goslar

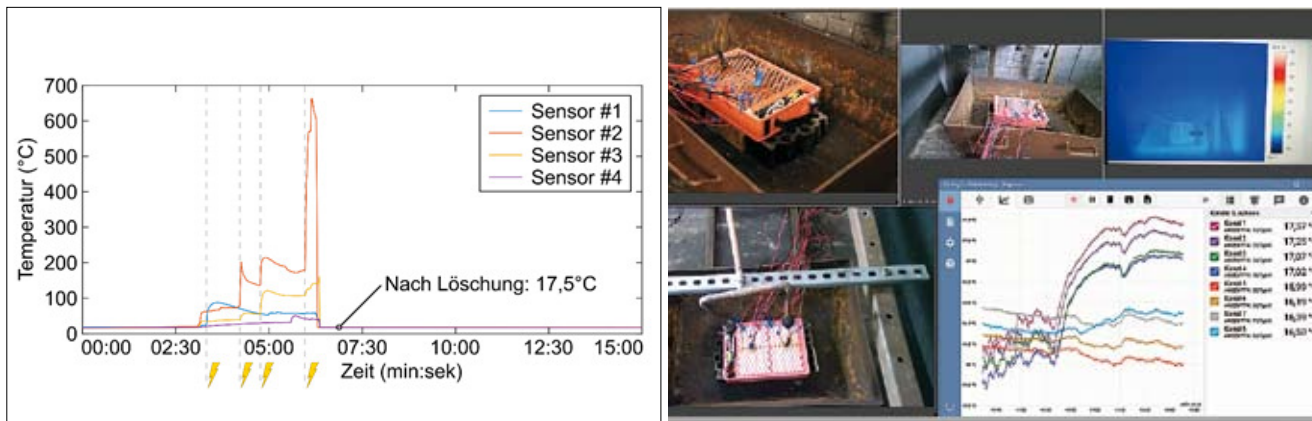
Im Mai 2019 wurden weitere Brand- und Löschversuche beim Heinrich-Hertz-Institut der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung in Goslar [6] im Rahmen einer Veranstaltung zum Thema Elektromobilität vorgenommen, an dem auch der Hersteller des Löschmittelzusatzes F-500 beteiligt war.

Für die Versuche wurde ein Lithium-Ionen-Akkumulator aus 180 Rundzellen verwendet und in eine Prüfapparatur eingestellt. Auf der Batterie wurden Thermosensoren verteilt angebracht. Die Bilder der Einrichtung wurden auf eine Großbildleinwand in den Zuschauerraum übertragen und die von den Thermosensoren gemessenen Temperaturen eingeblendet.

Um die Havarie des Batteriesystems auszulösen, wurde Wärme mittels eines Heizelements zugeführt. Der gesamte Prüfzeitraum betrug 15 Minuten. Zum Löschen wurde ein Feuerlöscher mit sechs Litern Wasser-F-500-Gemisch verwendet.

Die Temperatursteigerung einer Zelle benötigt eine relativ lange Zeit. Ein nennenswerter Effekt zeigte sich erst nach mehr als drei Minuten. Danach stieg die Temperatur innerhalb von Zehntelsekunden stark an. Nach 3:18 Minuten kam es zu einer ersten Havarie einer Zelle, die im »Thermal runaway« endete.

Durch die bei der Reaktion der Zelle entstehende Wärme wurden weitere Zellen in ihrem Reaktionsverhalten beeinflusst. Es kam zu einer Kettenreaktion explodieren-



Löschversuch 2019 in Goslar: links: Temperaturverlauf beim Lithium-Ionen-Brand und bei der Brandbekämpfung rechts: Versuchsanordnung und Temperaturen an der Lithium-Ionen-Batterie nach der Brandbekämpfung (Videoprint)

der Zellen, und es bildete sich eine Reaktionsfront aus, die durch das Batteriesystem propagiert wurde. Das Zeit-Temperatur-Verhalten lässt sich durch das Bild oben links [6] darstellen. Mathematisch lässt sich das Verhalten einer reagierenden Batterie am besten durch eine so genannte Sprungfunktion beschreiben.

Das Löschen der Batterie erfolgte durch drei Stöße aus einem F-500-Feuerlöscher (Wasser versetzt mit F-500 in einer Konzentration von zwei Vol-%.). Infolge der hohen Löschleistung des Wasser-F-500-Gemischs, verbunden mit der optimalen Tröpfchengröße infolge der gewählten Löschdüse, wurde die Havarie des Batteriesystems sofort gestoppt. Es fand im Zeitraum von Sekunden ein schneller

Temperaturabfall statt. Die gemessene Temperatur nach Ende der Brandbekämpfung betrug bei allen Sensoren 17,5 °C. Ein Wiederanstieg der Temperaturen oder ein Wiedereinsetzen der Havarie war nicht zu beobachten. Eine Freisetzung von Flusssäure und weiteren Atemgiften erfolgte nicht mehr.

Die Ergebnisse der Element-Spektralanalyse des Abwassers aus anderen Bränden von Lithium-Ionen-Akkumulatoren, die mit dem Löschmittelzusatz F-500 gelöscht wurden, ergaben, dass in der aufgefangenen Löschflüssigkeit Aluminium, Kupfer, Lithium, Phosphor und Antimon in geringen Mengen gefunden wurden. Diese Elemente stammen aus den Lithium-Ionen-Akkumulatoren.

Quellen

- [1] Deutscher Feuerwehrverband zu stationären Lithium-Solarspeichern, www.feuerwehrverband.de/fileadmin/Inhalt/FACHARBEIT/FB6_ELU/Taschenkarte_Loeschen_PVLithiumSpeicher_2015.pdf.
- [2] DFV/AGBF-Fachausschuss Vorbeugender Brand- und Gefahrenschutz: Risikoeinschätzung Lithium-Ionen-Speichermedien, 2018.
- [3] Kunkelmann, J.: Untersuchung des Brandverhaltens von Lithium-Ionen- und Lithium-Metall-Batterien in verschiedenen Anwendungen und Ableitung einsatztaktischer Empfehlungen, Bericht Nr. 175 der Brandschutzforschung der Bundesländer, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Forschungsstelle für Brandschutztechnik.
- [4] DIN VDE 0132: 2018-07.
- [5] Kiwa Nederland B.V.
- [6] Die Daten beruhen auf einer Mitteilung von Dr. Christian Kelb, Heinrich-Hertz-Institut, Fraunhofer, Goslar, Mai 2019. III

Anzeige



Das konzernunabhängige Unternehmen Systeex Brandschutzsysteme GmbH plant, projiziert, errichtet, installiert und wartet mit seinen rund 450 Mitarbeitern an 16 Standorten bundesweit stationäre Brandschutzanlagen - **ab jetzt auch mit dem Löschmittel F-500!** Zu den äußerst zufriedenen Kunden zählen namhafte Unternehmen der Automobilbranche, kunststoffverarbeitende Unternehmen, Recyclingunternehmen und viele mehr.



Telefon: +49 (0) 6181 / 9452-0, Homepage: www.systeex.de