



Brandgefahr Wasser, Schaum und Gel gehören nach derzeitigem Wissensstand zu den effektivsten Löschmitteln.

Extreme Ereignisse

Gefahrenabwehr Wiederaufladbare sekundäre Lithiumionen-Batterien werden heute in den verschiedensten Varianten verwendet. Doch ihr Einsatz birgt auch Gefahren und Risiken.

Die vor mehr als 30 Jahren entwickelten Lithiumionen-Technologien haben sich über die letzten Jahre als besonders leistungsfähig herausgestellt. Lithiumionen-Batterien sind heute kaum noch aus dem Alltag wegzudenken. Trotzdem ist auch diese Technologie nicht frei von Risiken.

An die Stabilität und die Festigkeit der Systeme werden immer höhere Ansprüche gestellt. Sicherheit und Zuverlässigkeit sind daher entscheidende Merkmale für den kommerziellen Einsatz größerer

Lithiumionen-Batterien. Das gilt in besonderer Weise für den Transport.

Grundsätzlich lassen sich bei Lithiumbatterien so genannte primäre Lithiumbatterien von sekundären Lithiumionen-Batterien unterscheiden. Die primären Lithiumzellen sind nicht wieder aufladbar und werden zum Beispiel als Batterien in Fotoapparaten oder kleineren Geräten eingesetzt. Sie enthalten in ihrem Inneren elementares Lithium. Die sekundären Lithiumionen-Batterien sind hingegen wieder aufladbar und kommen in

extrem unterschiedlichen Größen zum Einsatz. Vom kleinen Handyakku über Speichersysteme für Elektrofahrzeuge bis hin zu stationären Großspeichern, zum Beispiel für Windkraftanlagen, werden Lithiumionen-Batterien genutzt. Die folgenden Ausführungen beziehen sich ausschließlich auf sekundäre Lithiumionen-, also wiederaufladbare Batterien.

Thermisches Durchgehen

Das thermische Durchgehen von Lithiumbatterien ist ein Extremereignis und

bezeichnet eine exotherme chemische Reaktion innerhalb der Zelle, die sich im Verlauf immer weiter verstärkt, bis hin zum Abbrand der Zelle. Dieser Prozess lässt sich, hat er erst einmal eingesetzt, nicht mehr von außen unterbrechen. Den Haupteinfluss auf den so genannten Thermal Runaway hat die eingesetzte Zellchemie.

Abbrandverhalten

Bei der Zersetzung treten auf der Oberfläche der Zelle Temperaturen von teilweise über 800 Grad Celsius auf. Die Frage, ob und wie sich eine Lithiumionenzelle zersetzt, ist von zahlreichen Faktoren abhängig, insbesondere vom Ladezustand. Dabei gilt: je höher der Ladezustand der Zelle ist, desto gefährlicher ist sie prinzipiell. Besonders gefährlich ist es, wenn Lithiumionenzellen durch unsachgemäße Handhabung überladen werden. Aber auch die Tiefentladung führt durch eine Anlagerung von Lithium auf der kathodischen Seite zu einem gefährlichen Zustand der Zelle. Die mechanische Beschädigung oder eine zu hohe thermische Einwirkung kann bei einer Lithiumionenzelle ihre Zersetzung auslösen. Tendenziell beginnt diese etwa ab einer Temperatur von 130 Grad Celsius.

Chemisch-stoffliche Auswirkungen

Während die Versuche der Versicherer, zum Beispiel FM Global oder auch VdS, gezeigt haben, dass sich sachgerecht verpackte Lithiumionen-Batterien als Lagergut in ihrem Brandverhalten nicht wesentlich von anderen Lagergütern unterscheiden und sich das brennbare Potenzial im Grunde eher aus den Gehäusen und Verpackungen der Lithiumionenzellen generiert, gibt es dennoch einen großen Unterschied: Die Eigenschaften des entstehenden Brandrauchs.

Beginnt nämlich der Zersetzungsprozess innerhalb der Zelle, reagiert unter anderem auch das Lithiumhexafluorophosphat, das als Leitsalz in der Zelle enthalten ist (siehe Literaturhinweis auf S. 10).

Dabei entsteht, zunächst unter Ausschluss von Wasser, Phosphor-pentafluorid: $\text{LiPF}_6 \rightarrow \text{LiF} + \text{PF}_5$.

Diese Substanz reagiert dann unter Umständen beim Öffnen der Zelle mit der Luftfeuchtigkeit und bildet neben einer sehr giftigen Substanz (Phosphorylfluorid, POF_3) bereits Flusssäure: $\text{PF}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{POF}_3 + 2 \text{HF}$. In der weiteren Reaktion kann das Leitsalz auch unmittelbar mit der Luftfeuchtigkeit wiederum unter Bildung von Phosphorylfluorid und Flusssäure abreakieren: $\text{LiPF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiF} + \text{POF}_3 + 2 \text{HF}$. Letztlich reagiert auch diese giftige gasförmige Komponente POF_3 mit der Luftfeuchtigkeit unter Bildung von Phosphorsäure und Flusssäure: $\text{POF}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{HF}$.

Der Abbrand oder die Zersetzung von größeren Lithiumionenzellen oder größeren Mengen von Lithiumionenzellen setzen so eine nicht unerhebliche Menge an Flusssäure (HF) frei. Diese Flusssäure ist insbesondere für die vorgehenden Einsatzkräfte der Feuerwehr besonders gefährlich, da sie nicht nur ätzend, sondern auch in starkem Maße giftig ist und über die Haut aufgenommen werden kann. Der Aufenthalt von Einsatzkräften der Feuerwehr in einer solch flusssäurehaltigen Atmosphäre muss selbst mit Atemschutz unbedingt verhindert beziehungsweise auf ein Minimum reduziert werden! Vor diesem Hintergrund sollten Lagerbereiche mit großen Mengen Lithiumionen-Batterien mit Sprühwasserlöschanlagen geschützt werden, um wirksame Löscharbeiten zu ermöglichen, indem insbesondere der gefährliche Fluorwasserstoff aus dem Rauch wirksam ausgewaschen wird.

Löschmittel und Löschverfahren

Wasser oder wässrige Löschmittel wie Schaum oder Gel sind nach derzeitigem Stand des Wissens die Löschmittel, die am effektivsten und am besten

100% Qualität, 100% Sicherheit.

Die sichere Wahl für den Transport, die Verarbeitung und Lagerung von Flüssigkeiten und gefährlichen Gütern.



Anwendung

UCON Edelstahl IBCs stellen den sichersten Weg der Handhabung von gefährlichen Gütern dar. Unsere maßgefertigte Containersysteme bieten Ihnen vielfältige Größenvarianten an, die sowohl druckresistent sind als auch den Anforderungen für den Land- / und Seetransport entsprechen (UN-zugelassen/ ISO zertifiziert).

Von 5 bis 5000 Liter

Vorteile

- Lange Lebensdauer, schnelle Amortisation der getätigten Investition.
- Beste Restentleerung: durch optimale Reinigungsgeometrie wird die Bildung von Rückständen oder Ablagerungen vermieden
- Gefahrgutrechtskonform für ADR/RID oder IMDG

Unsere 275 Jahre Erfahrung sind Ihr Vorteil !



**Innovative und hoch entwickelte
Verpackungslösungen!**


MADE IN GERMANY

www.ucon.de

UCON AG
Containersysteme KG
Gustav-Rivinius-Platz 2
D-77756 Hausach

Tel. +49 7831 77-0
Fax +49 7831 77-209
info@ucon.de
www.ucon.de



die fortschreitende Zersetzung von Lithiumionenzellen in einem Modul zu bremsen oder zu stoppen vermögen. Das Anodenmaterial geladener Zellen kann mit Wasser reagieren und dabei Wasserstoff freisetzen. Nach den bisherigen Erkenntnissen ist dieser Effekt jedoch kein Grund, um auf Wasser als Löschmittel zu verzichten (siehe Übersicht rechts).

Ist nur wenig Löschwasser vorhanden oder soll in dem Bereich eher weniger Löschwasser eingesetzt werden, eignet sich Wasser mit Gelbildner oder Schaum als Löschmittel, da das Wasser in dieser Form eine längere Zeit auf den Batterien zur Kühlung zur Verfügung steht. Aus einer Schaumschicht würde dann kontinuierlich durch die langsame Zersetzung des Schaumes Wasser freigesetzt, das dann wiederum die Oberfläche der Lithiumionen-Zellen kühlt.

Der Einsatz von Metallbrandpulver bei Lithiumionen-Akkus ist weder zweckmäßig noch notwendig. Da hier ein Kühleffekt ausbleibt, hat das Aufbringen von Metallbrandlöschmittel wenig Einfluss auf den weiteren Brandverlauf. Zudem wird die freigesetzte Flusssäure nicht gebunden.

Der Einsatz gasförmiger, sauerstoffverdrängender Löschmittel führt dazu, dass der Flammenbrand des organischen Lösungsmittels unterdrückt wird. Auf diese Weise wird natürlich die freigesetzte Gesamtenergie reduziert. Ein Kühleffekt, auf die Oberfläche des sich zersetzenden Akkus bezogen, findet nicht statt. In größeren Räumen oder auch im Freien hat zum Beispiel das Aufbringen von Kohlendioxid auf sich zersetzende Lithiumionenzellen nahezu keinen Einfluss auf den weiteren Zersetzungsverlauf.

Löschpulver hat auf sich zersetzende Lithiumionen-Akkus ebenfalls nur einen geringen Einfluss. Zwar wird der Brand der organischen Lösungsmittel teilweise unterdrückt. Da aber auch hier eine Kühlung der Lithiumionen-Zellen nicht stattfindet und auch eine Bindung der freige-

setzten Flusssäure nicht erfolgt, ist Löschpulver tendenziell eher ungeeignet.

Fazit

Lithiumionen-Batterien sind in Bezug auf den Brandschutz derzeit ein häufig diskutiertes Thema. Im ungeladenen, sachgerecht verpackten Zustand sind sie bei der Lagerung hinsichtlich ihrer Branddynamik weitgehend wie andere Lagergüter zu betrachten. Von geladenen, überladenen, tiefentladenen oder beschädigten Lithiumionen-Batterien geht indes ein höheres Risiko aus.

Qualitativ hochwertige Lithiumionen-Batterien lassen sich zweifelsfrei sicher betreiben, da mittlerweile zahlreiche redundante Sicherheitseinrichtungen verbaut sind. Die Gefahren liegen dann eher in unsachgemäßer Handhabung oder äußeren Einflüssen auf die Zellen.

Löschmittel beim Brand von Lithiumbatterien

Wasser	→	gut geeignet
Wasser mit Gelbildner	→	gut geeignet
Pulver	→	wenig geeignet
Schaum	→	prinzipiell geeignet
Kohlendioxid	→	völlig ungeeignet

Gefahrenpotenziale durch Zellen und Batterien

- Das thermische Durchgehen lässt sich von außen nicht stoppen, wenn es begonnen hat.
- Je höher der Ladezustand einer Zelle ist, desto gefährlicher ist sie.
- Besonders gefährlich ist es, wenn Lithiumionenzellen überladen werden.
- Auch die Tiefentladung führt zu einem gefährlichen Zustand der Zelle.
- Beschädigung oder Hitzeeinwirkung ab 130 °C kann die Zersetzung auslösen.
- Abbrand und Zersetzung von Zellen setzen Flusssäure frei.
- In einem Modul kann es zu einer Art Domino-Effekt kommen: Die Zersetzung einer Zelle kann die Zersetzung einer benachbarten Zelle auslösen.

In einem Punkt ist allerdings Vorsicht geboten. Ganz gleich, aus welchem Grund sich eine Zelle zersetzt: Die Zersetzungsprodukte sind nach derzeitigem Stand durch die enthaltenen Fluorverbindungen, insbesondere die Flusssäure, giftiger und ätzender als üblicher Brandrauch.

Roland Goertz

Lehrstuhl Sicherheitstechnik/Abwehrender Brandschutz, Bergische Universität Wuppertal

Literatur

Hui Yang a, Guorong V. Zhuangb, and Philip N. Ross, Jr. *Thermal Stability of LiPF6 Salt and Li-ion Battery Electrolytes Containing LiPF6*. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720
 Weiterführende Hinweise gibt auch das Merkblatt für Einsatzkräfte vom BSW Solar: www.solarwirtschaft.de/fileadmin/media/pdf/BSW_Merkbl_A5_2014-ohnePasser.pdf