



# LÖSCHWASSERKONTAMINATION NACH BRÄNDEN VON LI-IONEN-BATTERIEN Arbeitspaket 1.4

Projekt ALBERO

## Löschwasserkontamination nach Bränden von Li-Ionen-Batterien

Dr. Dana Meißner, Institut für Sicherheitstechnik / Schiffssicherheit e.V.

Obwohl es inzwischen sehr viele Publikationen [1], [2] und auch Handlungsanweisungen für Feuerwehren und Einsatzkräfte [3], [4] gibt, in denen auf die „Kontamination des Löschwassers“ bei Brandbekämpfungsmaßnahmen von Elektrofahrzeugen hingewiesen wird, gibt es bisher erstaunlich wenige gründliche wissenschaftliche Untersuchungen zu diesem Thema.

Im Jahr 2013 veröffentlichte die National Fire Protection Association [5] die Ergebnisse umfangreicher Real-Brandversuche. Dabei wurden komplette Li-Ionen-Batterien von Fahrzeugen verwendet, ohne deren Zellchemie näher zu beschreiben. Die veröffentlichten Analysen lassen jedoch den Schluss zu, dass es sich um Zellen mit Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid-Kathoden handelte (NMC-Zellen). Das Löschwasser von zwei unabhängigen Versuchen wurde chemisch untersucht. Man fand in jedem Fall deutliche Mengen Chlorid- und Fluorid-Ionen, was auf das Auswaschen von HCl bzw. HF aus den Brandgasen zurückgeführt wurde. Das Löschwasser war bei beiden Versuchen etwas saurer (pH = 6,2 bzw. 7,3) als vor dem Löscheintritt (das verwendete Löschwasser hatte einen pH-Wert von 7,8).

Auch Egelhaaf et. al [6] fand deutliche erhöhte Konzentrationen von Chlorid- und Fluorid-Ionen in Löschwasserproben. Diese Konzentrationen nahmen zu bei Lagerung der havarierten Batterie in Kühlwasser über Nacht.

DNV-GL beschreibt Untersuchungen mit NMC- und Lithium-Eisen-Phosphat- (LFP) Zellen [7]. Der Thermal Runaway wurde durch Überhitzen ausgelöst. Während des Aufplatzens wurden auch HCl- und HF-Gase in deutlichen Konzentrationen gemessen. Zum Lösch- bzw. Kühlwasser wurde folgende Aussage gemacht: *Most notably, when submerged or extinguished batteries can produce a severely alkaline solution in the water used, climbing to pH 10-11. Other solutions gradually became slightly acidic (pH 6), where the most severely burned batteries produce the most basic solution.*

In [8] wurden umfangreiche Real-Brandversuche mit NMC-Batterien durchgeführt. Der Thermal Runaway wurde durch mechanische Beschädigung herbeigeführt. Es wurde einerseits das Löschwasser untersucht, welches direkt beim Löschvorgang aufgefangen wurde und andererseits auch das Kühlwasser, welches verwendet wurde, um die abgelöschte Batterie später noch aus Sicherheitsgründen zu tauchen.

Man fand folgende Ergebnisse:

### Löschwasser

- pH-Wert 8
- moderate elektrische Leitfähigkeit von knapp 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$
- geringe Gehalte an wasserlöslichen Sulfaten (34 mg/l), Fluoriden (8 mg/l), Chloriden und Nitraten (je 2 mg/l) sowie Lithium-Ionen (4 mg/l)
- gelöste organische Brandfolgesubstanzen (PAK, PCB, PCDD/F) in sehr geringen Konzentrationen
- Co, Ni und Mn in sehr hohen säurelöslichen Konzentrationen von je 36 mg/l

### Kühlwasser

- pH-Wert 12
- sehr hohe elektrische Leitfähigkeit von rund 35.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$
- geringe Gehalte an wasserlöslichen Sulfaten (98 mg/l), Chloriden (2 mg/l) und Nitraten (<1 mg/l)
- sehr hohe Konzentrationen an wasserlöslichen Fluoriden (330 mg/l)
- sehr hohe Konzentrationen an Lithium-Ionen (1.600 mg/l)
- organische Brandfolgesubstanzen (PAK, PCB, PCDD/F) nur in sehr geringen Konzentrationen
- Co, Ni und Mn in sehr hohen säurelöslichen Konzentrationen von je 50 bis 55 mg/l

## Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Trotz der wenigen Daten zeichnen sich relativ deutlich folgende Aussagen ab:

- Löschwasser, welches nur mit den aus einer Lithium-Ionen-Batterie austretenden Gasen in Kontakt kommt, löst Teile der entstehenden sauren Gase (HCl, HF, HCN). Die ablaufende Lösung enthält entsprechend Chlorid- und Fluorid-Ionen und reagiert leicht sauer. Wie deutlich dieser Effekt ist, hängt einerseits von der ganz konkreten Zellchemie (Leitsalz z.B. LiPF<sub>6</sub> oder LiClO<sub>4</sub>), vom Ladezustand der Batterie (wirkt sich auf die Menge der entweichenden Gase aus) und vom eingesetzten Wasserlöschsystem ab. Im Allgemeinen geht man davon aus, dass Wassernebel-systeme Brandgase besser niederschlagen können als Sprinkler. Wie auch immer - tatsächlich stark saure Lösungen sind nicht zu erwarten.
- Löschwasser, welches in Kontakt mit den „inneren Bestandteilen“ einer Batterie kommen kann, also u.a. auch mit metallischem Lithium, reagiert mit diesem (und ggf. anderen Metallen) zu Hydroxiden, welche sehr stark alkalisch reagieren. Dies kann vorkommen, wenn bereits während der Havarie die Batterie so stark zerstört wurde, dass ein Eindringen des Wassers in diese Bereiche möglich ist (dieser Unterschied ist auch bei Versuchen beachten, d.h. ob der Thermal Runaway durch Überhitzung, Überladung oder mechanische Zerstörung ausgelöst wurde). Bei kompletter Tauchung der Batterie in ein wassergefülltes Behältnis wird es bald zu einem direkten Kontakt mit ihrem Inneren kommen. Diese Lösungen enthalten dann auch entsprechend hohe Konzentrationen an Schwermetallen.

## Literatur

- [1] <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1317419/FULLTEXT02>
- [2] <https://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/thermal-propagation-in-lithium-ion-batteries.pdf>
- [3] <https://www.sueddeutsche.de/auto/elektroauto-feuer-batteriebrand-1.5224993>
- [4] <http://www.feuerwehr-eggenfelden.com/images//Beitraege/Download/Elektrofahrzeuge.pdf>
- [5] R. Thomas Long Jr., Andrew F. Blum, Thomas J. Bress, and Benjamin R.T. Cotts - Exponent, Inc. Fire Protection Research Foundation report: “Best Practices for Emergency Response to Incidents Involving Electric Vehicles Battery Hazards: A Report on Full-Scale Testing Results”, July 2013, <https://www.nfpa.org/News-and-Research/Data-research-and-tools/Emergency-Responders/Emergency-Response-to-Incident-Involving-Electric-Vehicle-Battery-Hazards>
- [6] M. Egelhaaf, D. Kress, D. Wolpert and T. Lange, “Fire Fighting of Li-ion Traction Batteries,” SAE International Journal of Alternative Power, vol. 2, no. 1, pp. 37-48, 2013.
- [7] DNV-GL: Technical Reference for Li-ion\_Battery Explosion Risk and Fire Suppression, Report No.: 2019-1025, Rev.4
- [8] Schweizerische Eidgenossenschaft, Bundesamt für Strassen, Risikominimierung von Elektrofahrzeugbränden in unterirdischen Verkehrsinfrastrukturen, Forschungsprojekt AGT2018/006 auf Antrag der Arbeitsgruppe Tunnel-forschung (AGT) [https://plus.empa.ch/images/2020-08-17\\_Brandversuch-Elektroauto/AGT\\_2018\\_006\\_EMob\\_RiskMin\\_Unterird\\_Infrastr\\_Schlussbericht\\_V1.0.pdf](https://plus.empa.ch/images/2020-08-17_Brandversuch-Elektroauto/AGT_2018_006_EMob_RiskMin_Unterird_Infrastr_Schlussbericht_V1.0.pdf)