

Empfehlung für den Feuerwehreinsatz bei Gefahr durch Lithium-Zellen, Batterien und Akkumulatoren

Kurztitel: Lithium-Batterien
Erstellt von: Referat 10



Haftungsausschluss: Dieses Dokument wurde sorgfältig von den Experten der vfdb erarbeitet und vom Präsidium der vfdb verabschiedet. Der Verwender muss die Anwendbarkeit auf seinen Fall und die Aktualität der ihm vorliegenden Fassung in eigener Verantwortung prüfen. Eine Haftung der vfdb und derjenigen, die an der Ausarbeitung beteiligt waren, ist ausgeschlossen.

Vertragsbedingungen: Die vfdb verweist auf die Notwendigkeit, bei Vertragsabschlüssen unter Bezug auf vfdb-Dokumente die konkreten Leistungen gesondert zu vereinbaren. Die vfdb übernimmt keinerlei Regressansprüche, insbesondere auch nicht aus unklarer Vertragsgestaltung.

Änderungsverlauf:

Version: 1 (September 2020)

Ersetzt:

Erste Version: September 2020

Wesentliche Änderungen:

- Redaktionelle Änderungen

Anmerkung

Eine Schreibweise, die allen Geschlechtern gleichermaßen gerecht wird, ist wünschenswert. Da aber entsprechende neuere Schreibweisen in der Regel zu großen Einschränkungen der Lesbarkeit führen, wurde darauf verzichtet. So gilt für das gesamte Dokument, dass die maskuline Form, wenn nicht ausdrücklich anders benannt, alle Geschlechter einschließt.

Inhaltsverzeichnis

1. Ziel des Merkblattes	4
2. Allgemeines	4
3. Aufbau und Funktionsweise einer Li-Ionen-Batterie	5
4. Eigenschaften und Verhalten der C-Gefahrstoffe in den Bauteilen	6
5. Besondere Gefahren bei Feuerwehreinsätzen in Anwesenheit von Lithium- Batterien ...	7
5.1. Gefahr durch austretende C-Gefahrstoffe	7
5.2. Gefahr durch Feuer und/oder Explosion	8
5.3. Gefahr durch Elektrizität.....	8
6. Empfehlungen für den Einsatz	9
7. Literaturhinweise	10

1. Ziel des Merkblattes

Feuerwehreinsätze beinhalten unter Beteiligung von Lithium-Batterien immer auch Aspekte des C-Einsatzes nach FwDV 500. Daher werden in diesem Merkblatt die Einsatzhinweise aus dem Blickwinkel der FwDV 500 mit dem Schwerpunkt der dabei auftretenden C-Gefahrstoffe aufgezeigt. Dieses Merkblatt dient ebenfalls als Basis-Merkblatt für weitere vfdb-Merkblätter mit anderen Schwerpunkten bzw. Betrachtungsweisen.

Aufgrund dessen wird an dieser Stelle sowohl auf das Merkblatt „Fahrzeuge mit Li-Ionen-Akkus“ des Referates 6 verwiesen als auch auf hier im Merkblatt verwiesene Literatur zu Lagerhallen im Industriebau und der dort notwendigen brandschutztechnischen Infrastruktur des Vorbeugenden Brandschutzes - Referat 1 und Referat 14 bzw. GdV.

2. Allgemeines

Die Bezeichnung „Lithium-Batterie“ wird hier als Sammelbegriff für die Vielzahl verschiedener Batteriesysteme, in denen Lithium in reiner oder gebundener Form verwendet wird, benutzt.

Lithium-Batterien können wie andere Batterien in primäre (nicht wiederaufladbare; z.B. im Fotoapparat) und sekundäre (wiederaufladbare, Akkus) Batterien unterteilt werden.

Gegenüber den herkömmlichen Batterien zeichnen sie sich durch hohe Ladungsdichten aus. Das hier vorliegende Merkblatt legt seinen Schwerpunkt auf die Lithium-Ionen-Batterien. Diese werden auch Lithium-Ionen-Akkumulatoren oder -Sekundärzellen genannt, im Folgenden wird jedoch zum Verständnis und aufgrund der Gebräuchlichkeit die Form „Lithium-Batterie“ gleichbedeutend gewählt. Andere Arten von Lithium-Batterien kommen seltener vor und weisen bezüglich des Brandgeschehens ein anderes Gefahrenpotential auf. Die Einsatzgrundsätze, welche von der Betrachtung der Lithium-Ionen-Batterien abgeleitet werden können, können genauso für alle weiteren Typen herangezogen werden.

Sekundäre Lithium-Ionen-Zellen und Batterien kommen in zylindrischer, prismatischer Form und auch in Form von Softpacks unterschiedlicher Größe zur Anwendung. Die Zellen können auch in großen Formaten und in Verbindung mit anderen Zellen in Modulen Verwendung finden, die dann eine Gefahrenerhöhung gegenüber primären Batterien an Einsatzstellen darstellen.

Die Vorteile von Lithium-Batterien im Vergleich zu konventionellen chemischen Energiespeichern (z.B. Nickel-Metallhydrid-Akkus) ergeben sich aus den elektrochemischen Leistungsparametern (siehe Tabelle 1): hohe Spannung, hohe Energiedichte, geringes Zellgewicht und großer Temperaturbereich. Auf die damit im Einsatz je nach Energiedichte d.h. Stärke des Akkus vorliegenden Gefahren wird hier eingegangen.

	PB	NiCd	NiMH	Li-Ionen	Li-Ionen-polymer
Faktor	1 (Bezugsgröße)	2,5	4,3	5	3,9

Tabelle 1: Energiedichten im Vergleich [Einheit: Wh/kg]

Die hohen Leistungsparameter werden durch einen gegenüber herkömmlichen Batterien differenzierten Aufbau erreicht.

Dabei sind C-Gefahrstoffe in der Kathode und Anode, im Elektrolyt (Lösungsmittel und Leitsalz) und in den Zersetzungsprodukten für den Löscheinsatz/C-Einsatz von besonderer Bedeutung.

3. Aufbau und Funktionsweise einer Li-Ionen-Batterie

Ein Stromspeichermodul - so genannte Batterie - besteht aus mehreren Zellen. Ein gebräuchlicher Aufbau einer Zelle ist in Abbildung 1 dargestellt und im Folgenden beschrieben:

Kathode:

Es handelt sich um eine Aluminiumelektrode, die mit einem aktiven Material beschichtet ist (meist ein Lithium-Metall-Mischoxid z. B. Kobalt, Nickel, Mangan, Eisen). Diese neigen bei erhöhten Temperaturen in unterschiedlicher Ausprägung zur Selbstzersetzung und setzen dabei Sauerstoff frei, was ggf. brandfördernd wirkt. Deshalb ist durch Ersticken oder Verdrängung von Sauerstoff keine nachhaltige Löschwirkung zu erwarten.

Anode:

Meist eine Kupferfolie, die mit Graphit beschichtet ist. Positiv geladene Lithium-Ionen sind in die Schichtstruktur des Graphits eingelagert.

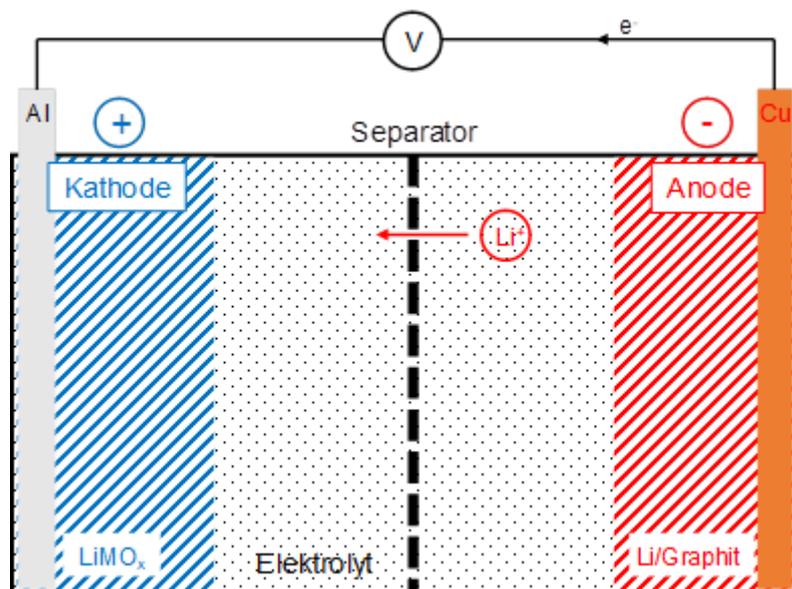


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Aufbaus einer sekundären Lithium-Ionen-Batterie beim Entladevorgang

Der Separator ist sowohl das komplexeste als auch empfindlichste Bauteil einer sekundären Li-Ionen-Batterie. Die Aufgabe des Separators ist es einerseits, Kathode und Anode zu trennen bzw. die beiden Halbzellen voneinander zu isolieren. Andererseits muss er für Lithium-Ionen durchlässig sein, um einen Ionenaustausch zu ermöglichen. Daher besteht der Separator aus einer halbdurchlässigen Membran (Kunststoffolie). Mindere Qualität, Zerstörung durch mechanische Einwirkung oder Wärmebeaufschlagung von außen führen zu einem Versagen des Separators und einem internen Kurzschluss.

Der Elektrolyt ist für den Beweglichkeitsfluss der Ionen notwendig. Er besteht aus einem organischen Lösungsmittel (z. B. Ethylencarbonat), einem darin gelösten Leitsalz und weiteren Additiven. Die organischen Lösungsmittel (d. h. Kohlenwasserstoffe) sind brennbar. Als Leitsalz wird fast ausschließlich Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) eingesetzt, welches sehr feuchtigkeitsempfindlich ist.

Lithiumverbindung - Grundsätzliches

Lithiumhexafluorophosphat ist eine hochreaktive Verbindung. Darüber hinaus sind die weiteren Komponenten einer Lithium-Batterie leicht brennbar.

Ausgleichsreaktionen beim Überladen, zum Beispiel durch Zersetzung von Wasser wie bei anderen

Akkus, sind nicht möglich.

Interne Schutzschaltungen sollen eine Verpuffung durch Vermeidung von Überladung oder Tiefenentladung verhindern, wobei eine Auslösung die Funktionsfähigkeit des Akkus zerstört. Mechanische Beschädigungen können zu inneren Kurzschlüssen führen. Die dabei entstehende hohe Stromstärke kann das Gehäuse schmelzen und die Komponenten entzünden lassen. Unter Umständen ist der Defekt nicht unmittelbar zu erkennen. Der Effekt kann auch nach längerer Zeit, beispielsweise nach 30 Minuten, auftreten. Weitere Zeitabläufe sind vor Ort festzulegen und hängen vom Einzelfall ab.

4. Eigenschaften und Verhalten der C-Gefahrstoffe in den Bauteilen

Als Leitsalz in den Batterien kann, wie oben beschrieben, Lithiumhexafluorophosphat angesehen werden. Dieses zersetzt sich ab ca. 150°C unter Freisetzung von gasförmigem Phosphorptafluorid:



Wenn Wasser vorhanden ist reagiert dieses Leitsalz unter Freisetzung von Fluorwasserstoff nach folgender Reaktionsgleichung:



Hierzu kann bereits Luftfeuchtigkeit oder beim Brand (z.B. des Elektrolyten oder des Kunststoffgehäuses) entstehendes Wasser ausreichend sein.

Hinweise:



Achtung - C-Gefahrstoffe im Schadenfall

Lithium-Verbindungen zersetzen sich bei Hitze

Explosionsgefahr durch ausgasende Elektrolyte

Bildung von Flusssäure in feuchter Atmosphäre

DESWEGEN

Atemschutz beim Einsatz in der Nähe eines Fahrzeuges

Körperschutzform 1 als PSA ist ausreichend (z. B. PKW-Brand)

5. Besondere Gefahren bei Feuerwehreinsätzen in Anwesenheit von Lithium- Batterien

Folgende Gefahren an der Einsatzstelle sind zu beachten:

- Ausbreitung
- Atemgifte
- C-Gefahrstoffe
- Explosion
- Elektrizität

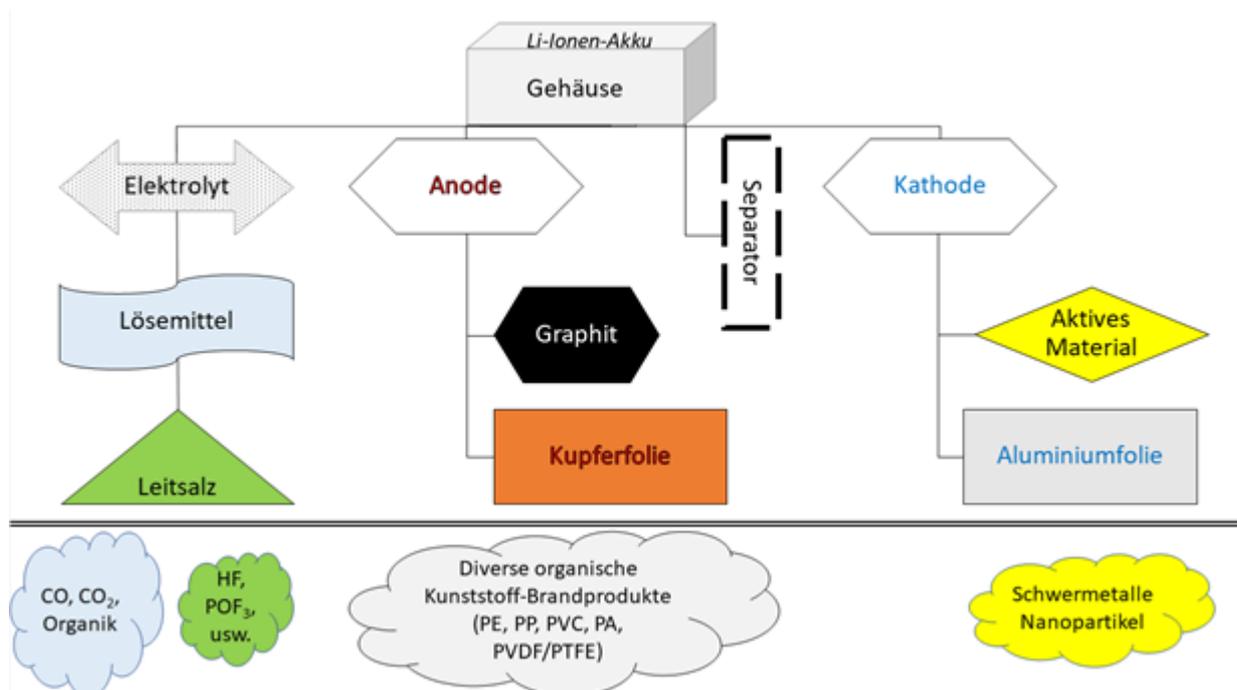


Abbildung 2: Zusammensetzung und Gefahrstoffe beim Brand von Lithium-Batterien

Ergänzend zu den bisher genannten Gefahren können beim Einsatz mit Li-Batterien auch Schwermetalle und Nanopartikel freigesetzt werden.

5.1. Gefahr durch austretende C-Gefahrstoffe

Lithium-Zellen sind gasdicht verschlossen, so dass im regulären Betrieb keine Inhaltsstoffe austreten können. Wird das Gehäuse mechanisch beschädigt so können Inhaltsstoffe gasförmig oder in flüssiger Form austreten.

- In flüssiger Form kann der Elektrolyt austreten.
- Die Lösungsmittel sind brennbar und stark reizend. Der Flammpunkt ist je nach verwendetem Gemisch über 100°C, dieser kann durch feine Verteilung (Sprühnebel) oder Dochteffekt jedoch erniedrigt werden.
- Das Leitsalz bildet in Verbindung mit Feuchtigkeit und Temperatureinwirkung Fluorwasserstoff. Diese Verbindungen wirken ätzend, sind hoch giftig (akut toxisch) und reizen die Atemwege.
- Gasförmig treten hauptsächlich verdampfter Elektrolyt (Explosionsgefahr) und Zersetzungsprodukte des Elektrolyten aus, die ebenfalls brennbar und giftig sein können. Teils sind Schwermetallpartikel mit geringen Durchmessern, sowie diverse toxische und reizende Brandgase präsent.
- Kontaminiertes Löschwasser (korrosiv, teilweise mit Schwermetallsalzen belastet) kann in die Kanalisation gelangen. Auf Löschwasserrückhaltung achten!

Einstufung des Leitsalzes Lithiumhexafluorophosphat (LiPF ₆) nach GHS	
	<p>H301: Giftig bei Verschlucken. H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. H372: Schädigt die Organe (Knochen, Zähne) bei längerer oder wiederholter Exposition durch Einatmen.</p> <p>Bei Kontakt mit Wasser entsteht u.a. Fluorwasserstoff!</p>
Einstufung von Fluorwasserstoff (HF) nach GHS	
	<p>H300: Lebensgefahr beim Verschlucken. H310: Lebensgefahr bei Hautkontakt. H330: Lebensgefahr beim Einatmen. H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. (EUH071: Wirkt ätzend auf die Atemwege.)</p> <p>AEGL-2 (4h) entspricht 12 ppm!</p>

Abbildung 3: Gefährdung durch Leitsalz, Kennzeichnung nach GHS

5.2. Gefahr durch Feuer und/oder Explosion

- Die in Lithium-Batterien eingesetzten Materialien sind zum Teil brennbar und leicht entzündbar.
- Einige der eingesetzten Kathodenmaterialien zerfallen bei hohen Temperaturen spontan und setzen dabei Wärme und Sauerstoff frei.
- Da diese Reaktion exotherm ist und zudem Sauerstoff abgibt, kann es zu einem sehr schnellen thermischen Durchgehen der Zelle kommen.
- Das thermische Durchgehen wird durch zu hohe Zelltemperaturen ausgelöst, welche unter anderem auf folgende Ursachen zurückzuführen sind:
 - Äußere Erwärmung zu stark (Feuer, defekter Klimaschrank)
 - Äußerer Kurzschluss
 - Innerer Kurzschluss durch Zellfehler oder mechanische Beschädigung
 - Überladung der Zelle
 - Überentladung der Zelle
- Bei Lagerung einer größeren Anzahl von Lithium-Batterien in geschlossenen Räumen kann es zu explosionsartigen Brandverläufen kommen.

Sobald in einem Einsatz mit Lithium-Batterien durch Beschädigung und/oder Brand derselben Atemgifte freigesetzt werden, ist das Tragen von umluftunabhängigem Atemschutz nach den Einsatzgrundsätzen gemäß FwDV 7 dringend empfohlen. Hierbei sind die bereits beschriebenen Brandfolgeprodukte bzw. C-Gefahrstoffe besonders zu berücksichtigen.

5.3. Gefahr durch Elektrizität

Fahrzeuggestricke haben heute in Abhängigkeit von der Fahrzeugart (Hybrid/Sportelektroauto/LKW/Bus etc.) Nennspannungen im Bereich von etwa 100 V bis zu 800 V. Damit können Anlagenteile eine Stromstärke von mehreren 100 A führen. Vor diesem Hintergrund sind die Einsatzgrundsätze beim Vorliegen der Gefahr durch Elektrizität zu beachten.

6. Empfehlungen für den Einsatz

Aufgrund der Beteiligung von C-Gefahrstoffen bei Einsätzen der Feuerwehr in Anwesenheit von Lithium-Batterien sind die Grundsätze der Feuerwehrdienstvorschrift 500 „Einheiten im ABC-Einsatz“ (FwDV 500) zu berücksichtigen.

Allgemeine Einsatzgrundsätze nach FwDV 500:



- Windrichtung beachten (Anfahrt, Einsatzverlauf)
- Abstand halten - Flusssäure (Fluorwasserstoffsäure)
- Eigenschutz beachten (Atemgifte, Ex-Gefahr, C-Gefahren)
- Gefahrenbereich sofort absperren
- Umluftunabhängiger Atemschutz (PA), Körperschutzform (KSF) 1
- Zündquellen vermeiden
- Unbedingt weitere Ausbreitung beobachten

Allgemeine taktische Hinweise zur Einsatzdurchführung

- Fahrzeugaufstellung außerhalb des Gefahrenbereichs, Änderung der Windrichtung beachten.
- Menschenrettung und Brandbekämpfung unter Atemschutz und Körperschutzform 1.
- Nur unbedingt notwendiges Personal im Gefahrenbereich einsetzen, wenn möglich Abstand halten.
- Grundsätzlich unter geeignetem umluftunabhängigen Atemschutz vorgehen.
- Unmittelbaren Gefahrenbereich im Freien räumen.
- Bei notwendigen Tätigkeiten an der Batterie selber bzw. im direkten Nahbereich muss die persönliche Schutzausrüstung ggf. erweitert werden.
- Bei Verdacht auf Hautkontakt mit Flusssäure ist ein Arzt zu konsultieren.
- Temperaturüberwachung sofern möglich mittels Wärmebildkamera, sofern rascher Temperaturanstieg beobachtet wird, ist mit einer Zerfallsreaktion zu rechnen (ab größer 100°C). Ebenfalls wird eine Nachkontrolle mittels Wärmebildkamera empfohlen.
- Das primäre Löschmittel ist Wasser, da damit nicht nur der Brand gelöscht wird, sondern die Batterie gekühlt wird, um der weiteren Zersetzung entgegenzuwirken. Auch wird ein Teil der Zersetzungsprodukte gelöst und verdünnt. Dabei ist zu bedenken, dass durch die bauliche Anordnung der Li-Batterien in Modulen eine vollständige Durchdringung mit Löschwasser häufig nicht gegeben ist. Somit kann eine vollständige Kühlung meist nicht erreicht werden kann. Einsatz von Schaum und Löschzusätzen ist grundsätzlich möglich.
- Lachen ggf. mit Chemikalienbinder abbinden

7. Literaturhinweise

- EXPERTENGESPRÄCH MIT HERRN ALEXANDER SCHABERG (M. SC. CHEMIE, FAKULTÄT FÜR MASCHINENBAU UND SICHERHEITSTECHNIK - CHEMISCHE SICHERHEIT UND ABWEHRENDER BRAND-SCHUTZ, BERGISCHE UNIVERSITÄT WUPPERTAL) UND MITWIRKUNG BEI DER ERSTELLUNG DES MERKBLATTES INKLUSIV DER AUSDRÜCKLICHEN GENEHMIGUNG ZUR VERWENDUNG SEINER FORSCHUNGSERGEBNISSE UND GRAFIKEN, 2020
- GEFAHREN-POTENTIAL UND SICHERHEITSTESTS VON LITHIUM-IONEN-BATTERIEN, MICHAEL A DANZER UND HARRY DÖRING, ZENTRUM FÜR SONNENENERGIE- UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG BADEN-WÜRTTEMBERG, 22.05.2015
- SICHERHEITSAKTEPEKTE BEIM TESTEN VON LITHIUM-IONEN-BATTERIEN, RENÉ GROIB UND ANDREAS JOSSEN, BASYTEC GMBH, 2010
- UNTERSUCHUNG VON VERPACKUNGSMATERIALIEN FÜR EINEN SICHEREN TRANSPORT VON LI-ION BATTERIEN, REINER WEYHE, 2015
- LITHIUM-BATTERIEN - EFFEKTIVE SCHADENVERHÜTUNG UND WIRKSAME BRANDBEKÄMPFUNG, SCHADEN-PRISMA, DR. MICHAEL BUSER, RISK EXPERTS RISIKO ENGINEERING GMBH, 3/2016
- LITHIUM-IONEN-AKKUMULATOREN - EIN BRANDRISIKO?, GDV, MARCO VAN LIER, 15.03.2016
- GEFAHREN DURCH SEKUNDÄRE LITHIUM-IONEN-BATTERIEN, BRANDSCHUTZ, ROLAND GOERTZ UND THOMAS MARX, 01/2015
- BRANDBEKÄMPFUNG VON LITHIUM-IONEN-AKKUS UND LITHIUM-METALL-BATTERIEN, BRANDSCHUTZ, JÜRGEN KUNKELMANN, 02/2018
- UNTERSUCHUNG DES BRANDVERHALTEN VON LITHIUM-IONEN- UND LITHIUM-METALL-BATTERIEN IN VERSCHIEDENEN ANWENDUNGEN UND ABLEITUNG EINSATZTAKTISCHER EMPFEHLUNGEN, JÜRGEN KUNKELMANN, KIT, 2016
- EINSATZ AN STATIONÄREN LITHIUM-SOLARSTROMSPEICHERN, MERKBLATT FÜR EINSATZKRÄFTE, BUNDESVERBAND SOLARWIRTSCHAFT E. V., 12/2014
- HANDBUCH LITHIUM-IONEN-BATTERIEN, REINER KORTHAUER, ZVEI, 2013
- VERHALTEN VON LI-IONEN-AKKUMULATOREN BEI VERSCHIEDENEN BRANDSZENARIEN, KAROLA KEUTEL/ELKE JAN/MARCO VAN LIER, 2015
- GEFAHREN IM UMGANG MIT LITHIUM-BATTERIEN AUS BRANDSCHUTZTECHNISCHER SICHT, ROBERT LEON OUVRIER, 17.03.2014
- PRIMÄRE UND WIEDERAUFLADBARE LITHIUM-IONEN-BATTERIEN, PATRICK BOTTKE, TU GRAZ, 02/2013
- UNTERSUCHUNG VON SPRINKLERKONZEPTEN ZUM SCHUTZ VON LAGERSITUATIONEN MIT LITHIUM-IONEN-BATTERIEN, VdS FORSCHUNGSBERICHT, 25.11.2015
- RISIKOEINSCHÄTZUNG LITHIUM-IONEN SPEICHERMEDIEN, EMPFEHLUNG DER AGBF UND DES DFV 2018-01 (23.05.2018)
- ELEKTROMOBILITÄT UND TUNNELSICHERHEIT - GEFAHREN DURCH ELEKTROFAHRZEUGBRÄNDE, FORSCHUNGSPROJEKT VSS 2016/221 AUF ANTRAG DES SCHWEIZERISCHEN VERBANDS DER STRAßEN- UND VERKEHRSFACHLEUTE (VSS), JUNI 2018
- RISIKOMINIMIERUNG VON ELEKTROFAHRZEUGBRÄNDEN IN UNTERIRDISCHEN VERKEHRINFRASTRUKTUREN, BUNDESAMT FÜR STRAßEN (ASTRA), AUGUST 2020; DOWNLOAD WWW.MOBILITYPLATFORM.CH