

Sicherheit, Brandsicherheit und Umweltschutz im Fokus: DryCloud Li-Ionen Batterien – Made in Germany.

Neue Lösungen im Brandschutz für insbesondere Lithiumbatterien in Lager
und Logistik sowie stationärer Anordnung.

Von Tim Schäfer

22.02.2016



Wichtiger Hinweis: Nachfolgender Inhalt und Information hat einen beschreibenden, vorstellenden Charakter. Eine konkrete Lösung muss nach Meinung des Autors immer von unseren Fachplanern und Fachkräften geplant, installiert, betreut usw. werden. Eine konkrete DryCloud Anlage kann nur nach Planung durch unseren Fachplaner ausgelegt und angepasst werden. Für DryCloud haben wir IP (Schutzrechte) beantragt oder bereits erteilt bekommen. Der Autor übernimmt keinerlei Gewähr für die Aktualität, Richtigkeit und Vollständigkeit der bereitgestellten Informationen auf unserer Website und diesem Artikel. Haftungsansprüche gegen den Autor, welche sich auf Schäden materieller oder ideeller Art beziehen, die durch die Nutzung oder Nichtnutzung der dargebotenen Informationen bzw. durch die Nutzung fehlerhafter und unvollständiger Informationen verursacht wurden, sind grundsätzlich ausgeschlossen, sofern seitens des Autors kein nachweislich vorsätzliches oder grob fahrlässiges Verschulden vorliegt. Alle Angebote sind freibleibend und unverbindlich. Der Autor behält es sich ausdrücklich vor, Teile der Seiten oder das gesamte Angebot oder Information ohne gesonderte Ankündigung zu verändern, zu ergänzen, zu löschen oder die Veröffentlichung zeitweise oder endgültig einzustellen.

Hinweis: Vgl. Danksagung am Ende dieses Beitrages.

Ein neue Technologie DryCloud: Vergleich des effizient und wirtschaftlich einsetzbaren DryCloud Lösungsverfahren vs. Wasser bei großformatigen Li-Ionen Batterien und Lithiumbatterien im stationären Einsatz, als Industriebatterie in Lagerung und Beförderung V. 03.2016

Brandsicherheit und Umweltschutz im Fokus: DryCloud Li-Ionen Batterien

– Made in Germany.

Neue Lösungen im Brandschutz für insbesondere Lithiumbatterien in Lager und Logistik sowie stationärer Anordnung:

Insbesondere Li-Ionen-Batterien nach dem Stand der Technik stellen, weil sie entsprechend sicherheitstechnisch innerhalb Ihres Betriebsbereiches einstellbar sind, eine bevorzugte und versorgungssichere Energiespeicherlösung der Wahl dar. In der Feldanwendung wird nachgewiesen oder erwartet (Elektromobilität), dass kaum Gefahren im Einsatz mit Lithiumbatterien drohen. Dennoch sind heutige Lithiumbatterien noch nicht als intrinsisch sicher definierbar. Aber was ist, wenn ein Unfall oder Brand geschieht und der Energiespeicher mit in Brand gerät? Insbesondere bei Lagerung und Beförderung? Hier stellen sich durchaus Fragen zur Gefährdungsanalyse, dem Arbeits- und Gesundheitsschutz.

Restsicherheitsrisiken von Li-Ionen-Batterien

Elektrochemische Stromquellen speichern chemische Energie, die bei Bedarf zur Versorgung von Verbrauchern gezielt in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Neben der stromliefernden Entlade- und der stromverbrauchenden Ladereaktion können beim Umgang mit Batterien auch sicherheitsrelevante Nebenprozesse auftreten.

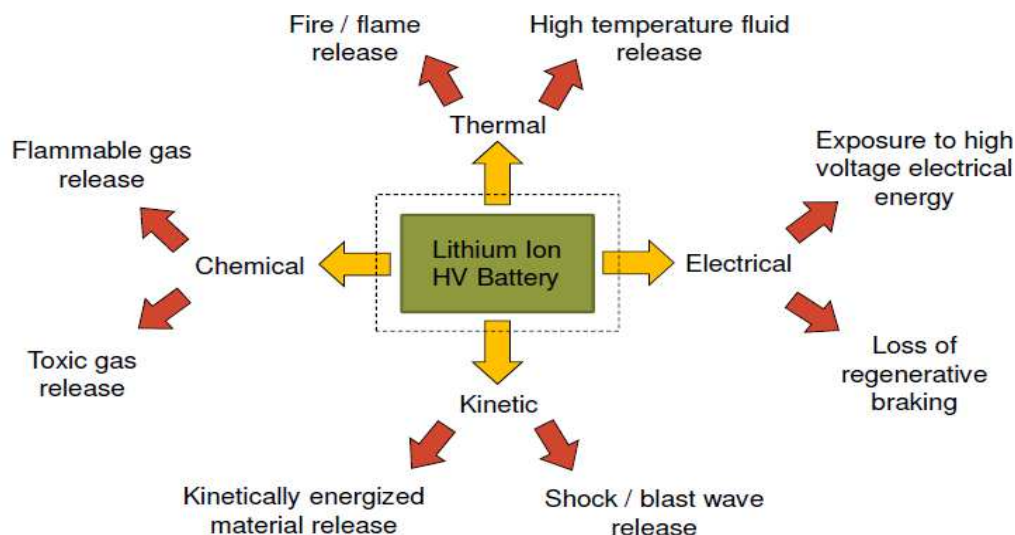


Abbildung 1: Sicherheitsrisiken am Beispiel einer Li-Ionen Batterie (Quelle: Landrover- Jaguar)

Insbesondere praxisrelevant sind die chemischen und thermischen Risiken, die im Folgenden am Beispiel der Li-Ionen Batterie aufgezeigt werden.

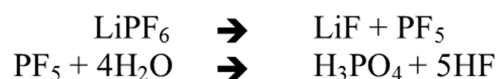
Zusammenfassung

Neben den stromliefernden Entlade- und den stromverbrauchenden Ladereaktion bei Li-Ionen Batterien treten chemische, thermische, kinetische und elektrische Nebenprozesse auf, die sicherheitsrelevant sein können.



Chemische Risiken

Die chemischen Risiken gehen insbesondere auf den Elektrolyten zurück, der in der Regel organisch und flüssig ist und aus einem Li⁺-haltigem Leitsalz und einem organischen Lösungsmittel besteht, das die Dissoziation des Leitsalzes unterstützt. Als Leitsalz kommt LiPF₆ in Lösungen von Polycarbonaten zum Einsatz, das bei leicht erhöhter Temperatur in PF₅ dissoziiert, das mit Spuren von Wasser zu HF reagiert:



HF ist ein Gefahrstoff, der nach NFPA 704 wie folgt eingestuft ist:



Abbildung 2: Gefahrstoff Klassifizierung von HF (0 – keine Gefahr, 4 hohe Gefahr)

Beim Austreten von Elektrolyt aus mechanisch verletzten Zellen bei Normaltemperatur wird HF in geringen Mengen frei. Für eine sofortige Lüftung ist zu sorgen und der HF-haltige Elektrolyt im einfachsten Fall unter Schutzkleidung mit viel Wasser und einem Wischlappen (danach in Spezialabfall) zu entsorgen. Der qualifizierte Laborchemikalienanbieter bietet hierzu entsprechende Produkte an.

Komplizierter ist die Situation bei Bränden, bei denen in Abhängigkeit von den Testbedingungen und dem Batterietyp 28 – 120 g HF/kWh Batterie entwickelt werden¹ Im Freien stellt diese große Menge von HF (30 kWh Batterie 0,86 kg – 3,60 kg) aufgrund der schnellen Verdünnung kaum ein Problem dar. In geschlossenen Räumen ist jedoch ein hohes Risiko gegeben. Die Berliner Feuerwehr spricht von geätzten Schutzbrillen bei einem Einsatz zum Löschen brennender Li-Batterien in geschlossenen Räumen².

Neben HF können auch andere F-haltige Substanzen und CO bei Bränden auftreten.

Zusammenfassung

Bei allen Li-Ionen Batterien mit LiPF_6 ist unabhängig vom Anoden- und Kathodenmaterial ein erhöhtes chemisches Risiko aufgrund von HF-Entwicklung im Bereich von 28 – 120 g HF/kWh bei brennenden Batterien gegeben.

Thermische Risiken

Der Energieinhalt einer 18650 LCO-Zelle mit 2,8 Ah ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

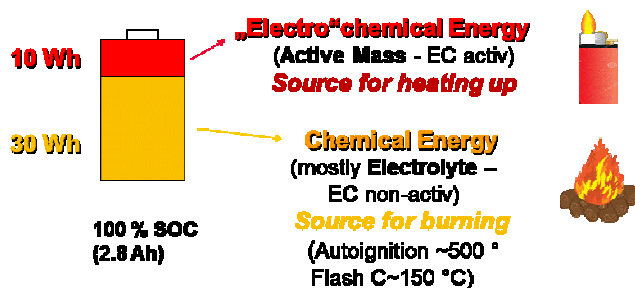


Abbildung 3: Darstellung des Energieinhalts einer 18650 LCO-Zelle mit 2,8 Ah

Daraus geht hervor, dass etwa 10 Wh auf „elektro“chemische Energie zurückgehen, d.h. chemische Energie, die auf einem elektrischen Weg in elektrische Energie gewandelt werden kann (freie Enthalpie). Diese 10 Wh „elektro“chemischer Energie sorgen im Falle eines Kurzschlusses zu einem extremen Temperaturanstieg von 720 K (adiabatische Bedingungen). Dieser Temperaturanstieg führt dazu, dass die 30 Wh chemische Energie, die hauptsächlich auf die Verbrennungswärme des Elektrolyten zurückgeht, durch Selbstzündung bei ca. 450 – 500 °C realisiert werden.

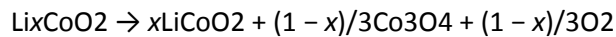
D.h. selbst eine völlig entladene Batterie (SOC = 0 %) ist nicht sicher und kann unabhängig vom Anoden- und Kathodenmaterial beim Erhitzen von außen (Feuer etc.) abbrennen (Selbstzündung ca. 450 – 500 °C, Fremdzündung ca. 160 °C).

¹ J. Garche, AABC Europe, January 2016, Mainz

² Mitteilung auf NOW-Sicherheitsworkshop Berlin, 22.09.15 von Dr. Rolf Erbe, Berliner Feuerwehr Serviceeinheit Aus- und Fortbildung

Die maximale Arbeitstemperatur von konventionellen Li-Ionen Zelle liegt bei ca. 60-70 °C, vor allem weil bei höheren Temperaturen die Lebensdauer dramatisch abnimmt. Kommt man zu Temperaturen > 100 °C, dann ist das erste sicherheitsrelevante Ereignis bei Zellen mit EMC-Elektrolyten die Verdampfung der Elektrolytkomponente EMC bei 107 °C. Das führt zu innerem Druckanstieg, der zum Reißen der Zelhülle führen kann.

Bei weiterem Temperaturanstieg kommt es bei ca. 120 °C zu einer exothermen (300 kJ/kg) Reaktion der SEI-Schutzschicht mit dem Elektrolyten, die die Temperatur weiter ansteigen lässt, bis bei etwa 180 °C das LCO-Kathodenmaterial exotherm (540 kJ/kg) unter Sauerstofffreisetzung zerfällt.



Der Sauerstoff reagiert dann mit dem Elektrolyten, was zu einem Thermal Runaway Ereignis mit Feuer und Explosionen führen kann.

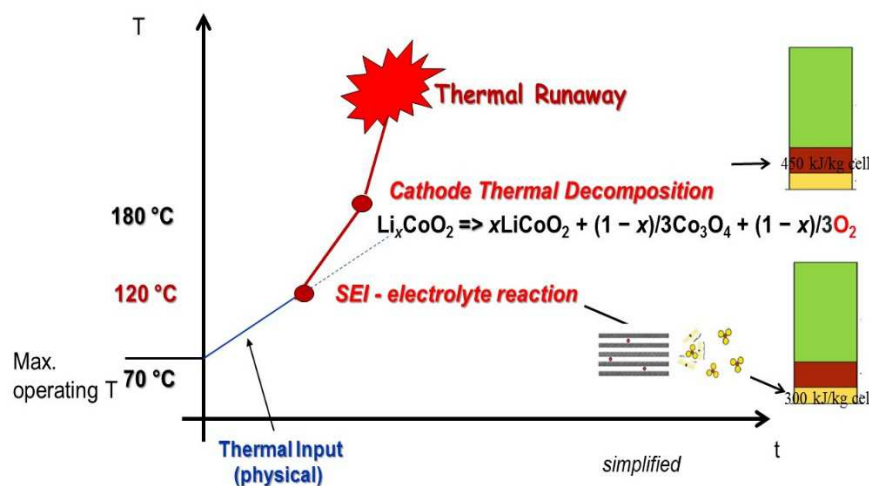


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Entwicklung eines Thermal Runaways (LCO-Zelle)

Durch diese Sauerstofffreisetzung brennt das System auch, wenn kein Sauerstoffzutritt von außen stattfinden kann! Um ein Thermal Runaway zu verhindern, muss zuerst dafür gesorgt werden, dass es nicht zu Temperaturerhöhungen > 100 °C kommen kann. Gründe für einen Temperaturanstieg sind in der folgenden Abbildung zu finden:

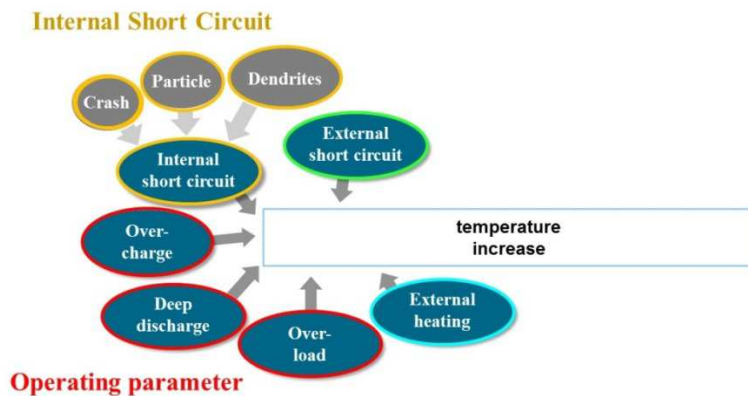


Abbildung 5: Gründe für einen Temperaturanstieg

Um diesen Temperaturanstieg zu verhindern werden eine Reihe von aktiven und passiven Sicherheitsmaßnahmen genutzt (englische Bezeichnung):

- Shutdown separators
- Positiv-T-Coefficient resistor (PTC)
- Circuit Interrupt Devices (CID)
- Fuses
- BMS (increase cooling, reduction of current, switch-off, etc.)

Auch materialseitig kann man den Temperaturanstieg und die Gefahr des Thermal Runaways reduzieren: *Anode*: Durch Verwendung von LTO-Anoden verhindert man die SEI-Elektrolytreaktion, da LTO keine SEI aufbaut. *Kathode*: Durch Verwendung von Kathodenmaterialien mit höherer thermischer Stabilität (siehe Abbildung 6).

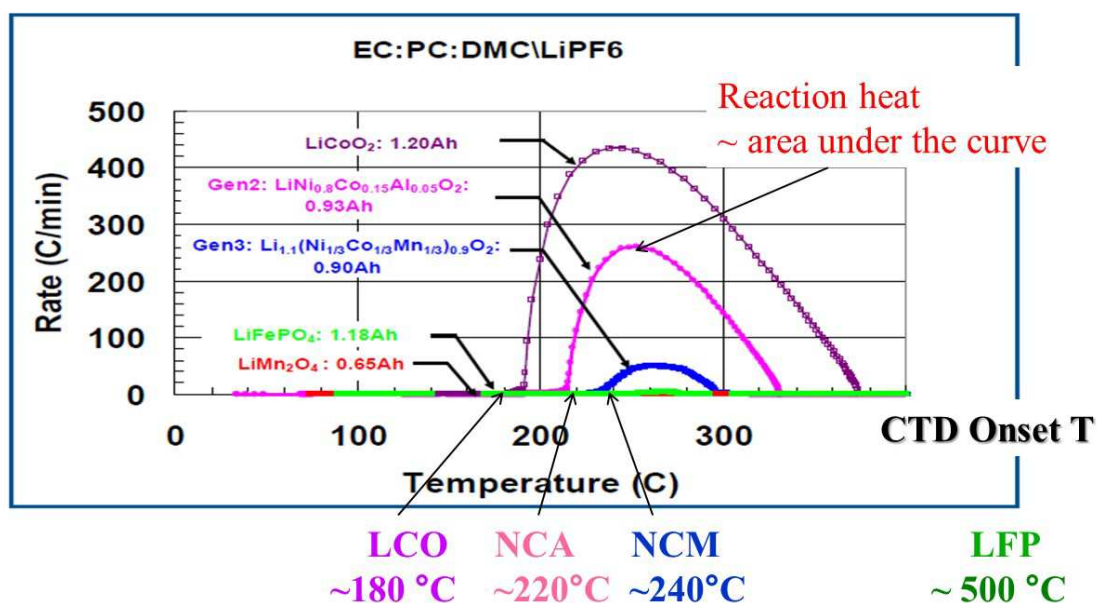


Abbildung 6: ARC-Messungen verschiedener Kathodenmaterialien im Elektrolyten

Diese Abbildung zeigt, dass man durch geeignete Wahl des Kathodenmaterials das Sicherheitsrisiko senken kann.

Es muss aber gesagt werden, dass eine Zelle selbst mit einer LTO-Anode und einer LFP-Kathode nicht intrinsisch sicher ist, denn sie enthält noch ca. 30 Wh (18560 LCO; 2,8 Ah) chemische Energie, die von außen gezündet werden kann.

Entwicklungsmöglichkeiten wären daher anorganische Festelektrolyte, die nicht brennen. Damit wird zwar ein Sicherheitsrisiko ausgeräumt, durch Verwendung von Li-Metall Elektroden als Anodenmaterial in Festkörperzellen entsteht aber durch das Schmelzen des Li-Metalls bei ca. 180 °C ein zusätzliches Risiko.

Zusammenfassung:

Die thermischen Probleme von Li-Ionen Zellen können zu einem nicht mehr beherrschbaren Thermal Runaway führen. Die Eintrittswahrscheinlichkeit solchen Ereignisse kann man durch eine ganze Reihe von passiven und aktiven Sicherheitsmaßnahmen ebenso wie durch Einsatz spezieller Materialien wie LTO und LFP reduzieren, aber nicht beseitigen.

DER AUTOR GEHT DAVON AUS, DASS LI-IONEN BATTERIEN IM FELD UND BEFÖRDERUNG LAGERUNG EIN SEHR HOHES NIVEAU AN SICHERHEIT NACHWEISEN.

Eine intrinsische Sicherheit von Li-Zellen ist aber nicht gegeben.

Teil II

Brandsicherheit und Umweltschutz im Fokus: DryCloud Li-Ionen Batterien – Made in Germany.



Wasser ist das beste Löschmittel? Die Grenzen des Löschmittels im Kontext Brandschutz von Lithiumbatterien:

Es wird in der Praxis und Lehre oft zunächst einmal davon ausgegangen, dass Wasser das beste Löschmittel sei. Weil es mithin auch keine Einschränkungen beim Einsatz gäbe. Dem ist aber nicht so. Es gibt einerseits technische Beschränkungen immer dann, wenn es sich um potenziell größere Mengen handelt und ein echter Batteriebrand einsetzt.

Dabei kommt es nicht darauf an, welche Art und Aufbau heutiger Generationen von Lithiumbatterien betroffen sind. Ein echter Batteriebrand kann ein temporär stark gefährlicher Event mit diversen Risikomomenten sein. Mit Hitze, Feuer, Rauch, Wasserstoff- Sauerstoffreaktionen u.a.m.

Andererseits gibt es auch Einschränkungen rechtlicher Art.

So sollen das Löschwasser und Leckagen grds. nicht in Kanalisation/Oberflächenwasser/Grundwasser gelangen.

Im mobilen Einsatz oder der mobilen Anwendung kann Wasser oft heute aber die einzig zur Verfügung stehende Wahl sein. Für die stationäre Anwendung ist Wasser aber oft in der Tat suboptimal und nicht wirtschaftlich. Zunächst sollen die Grenzen von Wasser in einigen ausgewählten Punkten betrachtet werden, speziell in Bezug auf solche Brandlasten wie größere Mengen von Lithiumbatterien.

Ausgewählte Punkte- Effekt, Wasser, DryCloud mit Hinweisen:

Effekt	Wasser	Dry Cloud	Hinweise
		Aus Rauch wird drucklos Schaum!	
Offener Brand mit Lithiumbatterien oder anderen Brandlasten	Entstehung hochbrennbarer, rückentzündlicher Gase.	Gasbildung wird effektiv unterdrückt, keine Gemischbildung, kein freier hochentzündlicher Wasserstoff! Keine Rückzündung. HF Neutralisation	Bei Wasser, dabei entsteht u.a. hochentzündlicher Wasserstoff! DryCloud lässt kaum Gas- oder – Gemischbildung zu. Dry Cloud neutralisiert und verdünnt HF stark. Für eine Phase des Events unter hoher Aufkonzentration kann DryCloud dementsprechend rein neutralisierend effizient agieren.
Schlagartiger Verdampfungseffekt	Schlagartiger Verdampfungseffekt	Kein schlagartiger Verdampfungseffekt	Schlagartiger Verdampfungseffekt kann zum Zerstören der Batteriesicherheitseinrichtungen führen! Zerbersten von Anordnungen! Zusatzgefahr! Diese nachteilige Wirkung von Wasser ist nicht bei DryCloud relevant.
Gefährliche Hitze Dampfdruck	Große Mengen druckvoller in gefährlicher Hitze stehender Wasserdampf,	Kaum Wasserdampf, hoher Stickeffekt	Verbrühungsgefahr, gefährliche Hitze bei Wasser! Bei DryCloud faktisch nicht gegeben.
Löschwasserrückhaltung	Gesetzlich vorgeschrieben!	Kaum Anfall, da quasi trockene Wolke- Dry Cloud. Investmiminierend!	Invest bei Löschwasser höher, Gefahr von Umweltverschmutzung. DryCloud reduziert Aufwand signifikant!
Massive Rauchgase	Entstehen, Gefahr für Mensch und Umwelt	Kaum mehr Rauchgasemissionen.	DryCloud reduziert dieses Risiko sehr stark, kein Rauch verlässt den Brandort.
Nebel	Nebel möglich	Keine Nebel	Nebel können explosionsartig abbrennen. Dry Cloud bindet Nebel zielführend.
Wirkung	Suboptimale Löschwirkung von Wasser, gute Kühlwirkung, große Mengen verdünnen gefährliche Stoffe.	Verbesserte Wirkung, bessere Kühlung, „einkapseln und verdünnen“ – keine unmittelbaren Reaktionen mehr möglich	DryCloud vorteilhafter, große Stick- und Kühlwirkung in DryCloud.
Elektrischer Schlag	Gefahr durch Hochspannung, elektrischer Schlag, Ausweitung im Event	Kaum Gefahr eines elektrischen Schlags.	Mit Wasser ist eine Kurzschlussbildung im Event möglich, katastrophale Auswirkungen möglich. Beeinträchtigung der gesamten elektrischen Anlage, auch die Teile, die vom Feuer verschont wurden. Damit Kontrollverlust und Sicherheitsverlust.
Metalloxide	Metalloxide usw. verbrennen bei sehr hohen Temperaturen, bei welchen Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff dissoziiert. Beide Stoffe reagieren sofort wieder miteinander.	Kaum Gefahr. Reaktionspotenzial und damit das Risiko ist stark minimiert. - 1200 °C stabil	Kaum Gefahr solcher gefährlichen Reaktionen bei DryCloud. Der Brand wird u.U. bei Wasser weiter angefacht und zusätzliche Knallgasreaktionen können auch für Explosionen sorgen.
Umweltschutz	Das Löschwasser und Leckagen dürfen grds. nicht in die Kanalisation/Oberflächenwasser/Grundwasser gelangen.	Geringer Anfall, daher deutlich weniger aufwändig.	Gesetzliche Anforderung in Deutschland, vgl. WHG und Bestimmungen.

Anforderungen Lösungen-Service, Made in Germany:

Envites Energy bietet hier neue, auf die jeweiligen Anforderungen geplante Lösungen DryCloud, die den Normen entsprechen, vergleichsweise signifikant sicherer und effizienter sind! Es geht nicht zuletzt darum, auch Investitionskosten einzusparen und die Umwelt besser zu schützen.

Durch Technik, invented and made in Germany.

DryCloud für besonders sensible Infrastrukturen wie Pilot- und Fertigungsanlagen, Lager- und Logistik sowie die Beförderung und das Recycling von Lithiumbatterien und Li-Ionen-Batterien. Auch für stationäre Batterien, die i.d.R. auch ein hohes Invest ausmachen.

Wir sichern effizient Ihr Investment ab. Die ganze lange Wertschöpfungsperiode lang. Nutzen Sie Erfahrung und Knowhow unserer Ingenieure und Techniker. Ein Beispiel mit Referenz.

Speziell auf Lithiumbatterien zugeschnitten, bieten wir im Verfahren inkludiert exemplarisch optional eine Neutralisation von HF und die Wasserstoff- Sauerstoff Reaktionen an. Es kann keine Durchzündung von fähigem Rauchgas erfolgen.

Korrosive Gase können das Servicepersonal nicht tangieren, HF ist demnach tatsächlich stark reduziert.

Die Umwelt und die Krisenreaktionskräfte wie die Feuerwehrfachfrau oder der Feuerwehrmann können nicht gefährdet werden.

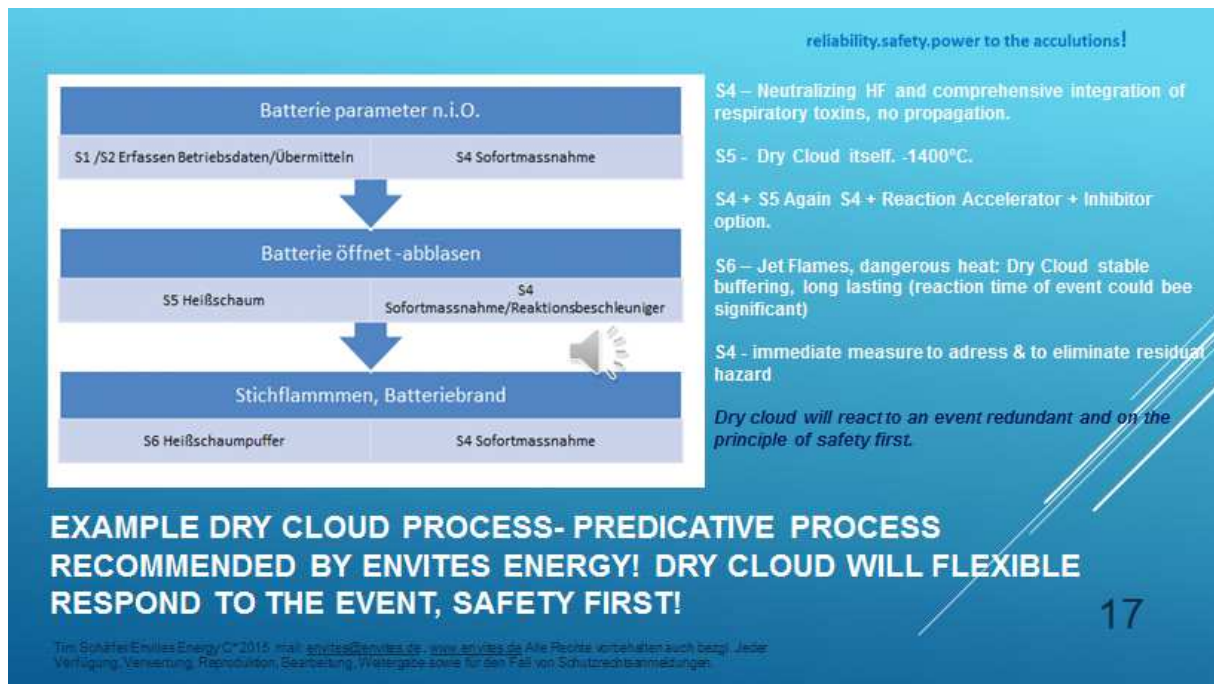
Die DryCloud ist als innovatives Verfahren nach Norm anwendbar auf die jeweilige Kundenanforderung und effizient. Sie adressiert alle möglichen Gefahren auch bei hohen Brandlasten. Mögliche Folgen werden eingedämmt.

Die Investitionsanforderungen sind geringer und die Gefährdung für den Feuerwehrmann wie für die Umwelt ist entscheidend minimiert.

Die DryCloud Löschanlage, kann als stationäre – und halbstationäre Löschanlage ausgelegt werden.

Vorteile der DryCloud Löschanlage, allgemein:

- ✓ deutlich geringere Kosten als bei konventionellen Löschanlagen
- ✓ auch deutlich geringere Folgekosten bei Wartung, Instandhaltung und Modernisierung
- ✓ es sind keine Druckentlastungskappen nötig
- ✓ keine Eingriffe in die Bauhülle
- ✓ geringer anlagentechnischer Aufwand
- ✓ Rauchschaumblasen haben höheren Stickeffekt
- ✓ es werden keine Leichtschaumgeneratoren mit deren Steuerung benötigt
- ✓ kein Druckaufbau
- ✓ durch vollständige Rauchbindung ist die Heißschaum Löschanlage umweltfreundlich
- ✓ entspricht auch der DIN EN 13565 (-2) Schaumlöschanlagen – Planung und Einbau.



Spezifische Risiken oder auch Phasen eines relevanten Events unter Risiko mit Lithiumbatterien:

- ✓ (Keinesfalls tritt automatische immer ein Thermal Runaway ein, es kann aber eine Phase relevant sein, in der sich vergleichsweise deutlich mehr HF ausbildet...u.a.).

Specific Risk/Hazard	Dry Cloud
Jet flames	Strong suppression - no longer perceptible.
Fire	Strong suppression and cooling, stop the propagation effect, reduce the event on minimum: fast and efficient.
Smoke & Pressure	Since smoke is transferred into dry cloud material (solid), sustainable foam. No pressure!
HF- H2 – others , Can be breathed?	Tbd one step to neutralize /Inhibitor- no danger! No restriction on breathing, no dangerous heat (outside containment).
Ignition of explosive gas mixtures / Backfire in the flue gas/Explosion	No free Gas, not possible. No open fire.
Environmental hazard in cleaning or disposal	Material itself is not environmentally dangerous, after the event some used material shall be special waste, in the EU regs no problem to handle.
How long does it works?	It is an engineered solution, for certain application you find normal inspection regime for, durable and returnable for many years. Dry Cloud ist stable still Happy Landing.

Das Dry Cloud Verfahren darf nicht mit herkömmlichen Leichtschäumen verwechselt werden!

Wie gehen wir vor?

Es wird eine klassische Ingenieurleistung als Fachplanungsleistung unseres Expertenbüros erbracht.

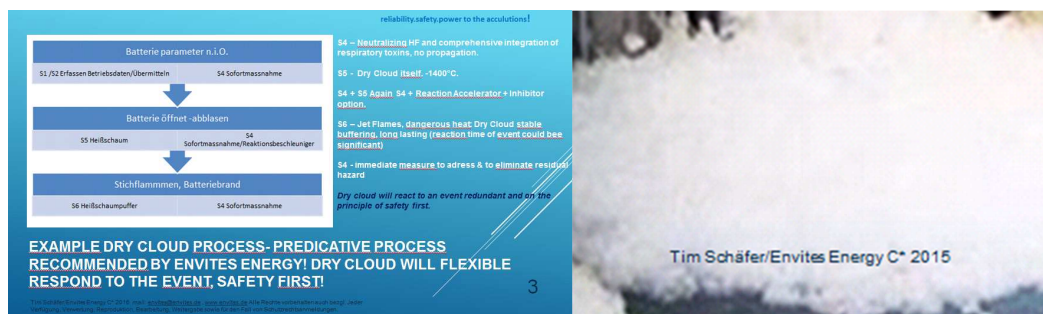
Die ausgelegte und abgestimmte Anlage wird normgerecht und vorschriftengerecht installiert usw.. Wir bieten über viele Jahre (15 Jahre Lebensdauer der Li-Ionen-Batterie) auch den Service dazu an. Aus unserer langjährigen Erfahrung mit Lithiumbatterien heraus beraten wir Sie gern.

Mit unseren Partnern führen wir Versuche, Anpassungsentwicklungen und F&E durch.

Ihr Envites Energy Service Team

Kontakt: envites@envites.de

Tel: +49 36331 32700



Annex:

reliability.safety.power to the acculations!

PCT/EP2015/070885 and another 2 IP families (granted DPMA)

- ▶ We are currently in the situation of the IP/ patent generation, thus we do have granted rights from Germany (German initial small patents) already,
- ▶ Dry Cloud is also in new patent family in PCT/EU, will beeing published in beginning of 2016,
- ▶ As I as the owner and inventor will herewith declare: basically we will support and transfer to serious condition the technology in our solutions to shorten time to market,
- ▶ EV, HEV, Railway, Aviation, Military and stationary applications as well...

*Not at least:
We follow
Mr. Elon
Musk
of Tesla's
initiative!*

DRY CLOUD IS OPEN FOR COOPERATION IN ORDER TO DEVELOPE THE SAFETY. TIM SCHÄFER (OWNER AND INVENTOR / ENVITES ENERGY). DRY CLOUD FOR THE SAFE LITHIUM-ION BATTERY.

18

Tim Schäfer/Envites Energy © 2015 mail: envites@envites.de - www.envites.de Alle Rechte vorbehalten auch bzgl. Jeder Verfügung, Verwertung, Reproduktion, Bearbeitung, Weitergabe sowie für den Fall von Schutzrechtsanmeldungen.



Danksagung

Das vorliegende Dokument basiert weitgehend im Teil Li-Ionen-Batterie auf einer Info von Prof. Dr. Jürgen Garche, Ulm. Danke für die Unterstützung.