

Fejlesztések jelentősége az aktív tűzvédelemben

Kivonat

A tűzvédelmi rendszerek fejlesztése mára több mint 100 éves múltra tekint vissza. A fejlesztések vagy indirekt vagy direkt módon járultak hozzá ahhoz, hogy a tűz jellemzőinek érzékelése és a kialakuló tűz mielőbbi kontrollálása, elfojtása a legkorábbi stádiumban megtörtethessen. Hamar felismerésre került az, hogy nem elégséges a tüzet csak eloltani, hanem törekedni kell az okozott kár csökkentésére is. Ez a felismerés megnyitotta az utat a víztől eltérő oltóanyagok széleskörű felhasználása előtt. A technológia és az építőipar fejlődése egyszerre segíti is és hátráltatja is a tűzvédelmet. Jobb minőségű és a tűz hatásainak ellenállóbb építési anyagokból épült építményekben komoly környezeti veszélyeket hordozó tűz és robbanásveszélyes anyagok feldolgozása zajlik. Kutatásunkban a Magyarországon 2020-óta egyre nagyobb mértékben jelenlevő lítium akkumulátor gyártás és azt kiszolgáló technológiák elterjedéséből adódó veszélyeket vizsgáljuk.

Kulcsszavak: tűzvédelem, fejlesztés, lítium-ion, akkumulátor

Importance of developments in active fire protection

Abstract

The evolution of fire protection systems can look back more than 100 years to the past. The developments either indirectly or directly contributed to the detection of the characteristics of the fire and the control and suppression of the resulting fire formed as soon as possible at the earliest stage. Soon realized that not enough to suppress the fire, but also to try to reduce the damage caused. This realization paved the way for the widespread use of other extinguishing materials than water. The development of technology and the construction industry both help and hinders fire protection. Despite the buildings made of better-quality construction materials that are more resistant to the effects of fire, the processed materials used in the production cause more fire and explosion hazards. In our research, we examine the dangers arising from the spread of lithium battery production and the technologies that serve it, which have been increasingly present in Hungary since 2020.

Keywords: fire protection, development, lithium-ion, battery

³⁰ Óbudai Egyetem, Biztonságtudományi Doktori Iskola, email: andras.krepuska@zknet.hu ORCID: 0000-0002-1857-6740

Bevezetés

Szilvay Kornél tűzoltó ezredes és gépészmérnök élete során 39 szabadalmat nyújtott be és több ezer oltást vezényelt. Pályafutás során megalkotta a szárazoltást és a ma is használatos porraloltó készülékek elődjét. Fejlesztésében a vízzel történő oltás során fellépő vízkár enyhítését, illetve megszüntetését célozta meg. A technika fejlődésével a megszerzett tudás nem évül el, hanem a szakma szerves részévé vált. [1]

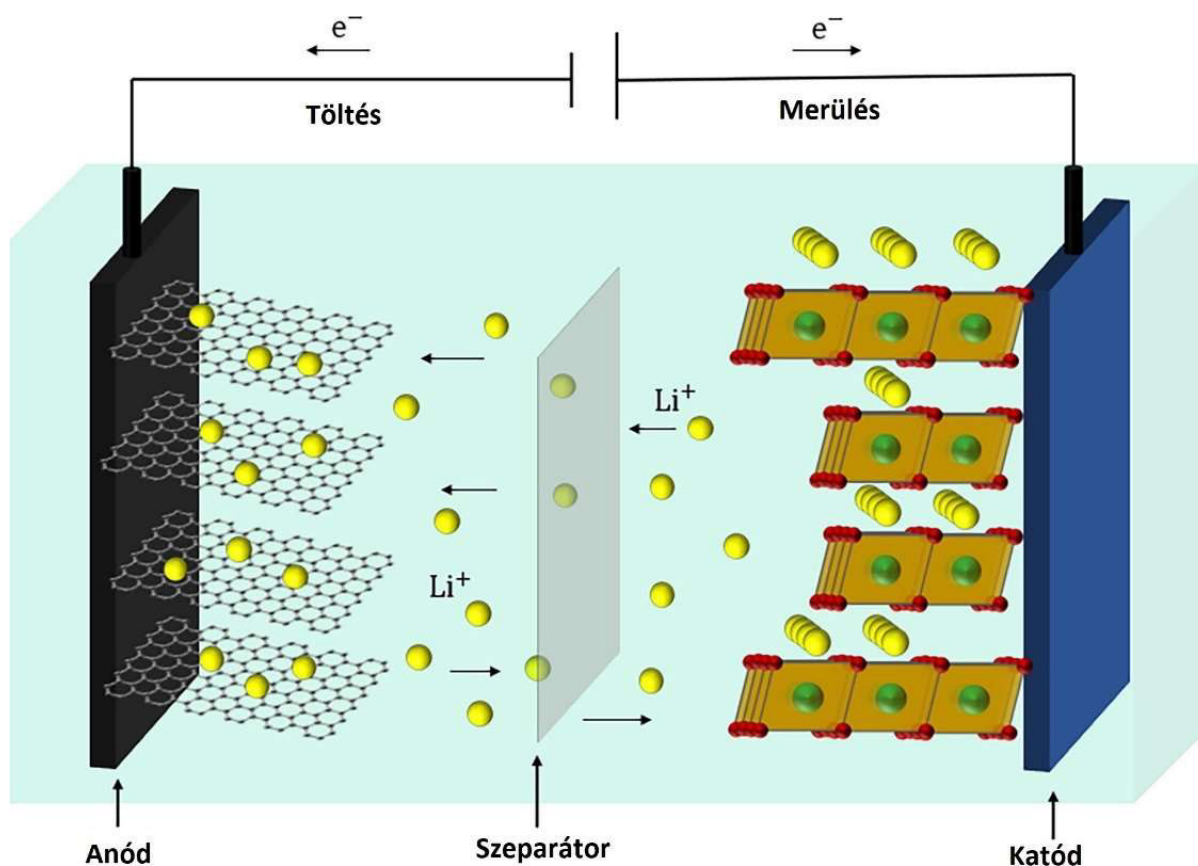
A mai modern gyártási környezetben már nem csak az oltás során fellépő vízkár megelőzése is a cél, hanem annak a figyelembevétele is, hogy jelentős mennyiségű anyag kerül felhasználásra, ami vízzel érintkezve önmagában tűzveszélyt okoz vagy a már kialakult tűz tovább terjedését segíti elő. Erre az egyik legjobb példa a nátrium. Vízzel, halogénnel vagy savval érintkezve fokozottan tűz és robbanásveszélyes gázok képződnek, amik öngyulladásra is alkalmasak. Tárolása csak száraz környezetben és ásványi olaj alatt történhet. Szintén rendkívül reaktív ellenben a modern ipari környezetben jelenlevő anyag a lítium. Szintén nagy a reakció képessége ezért a természetben elemi állapotában nem, csak vegyületeiben található meg. [2]

Az akkumulátorok fejlődése

Bár a lítiumnak van orvosi felhasználása is, környezetünkben főleg a lítium elemek és lítiumiion akkumulátorok formájában fordul elő. Ez a két felhasználási forma ma a lítium termelés több mint felét önmagában elhasználja. A mai értelemben vett elemeket Luigi Galvani és Alessandro Volta találta fel a 18. század végén. Az ismert és használt akkumulátorok közül az ólom-sav akkumulátort a francia Gaston Planté találta föl 1859-ben, a svéd Waldmar Jungner 1901-ben az újratölthető nikkel-kadmium akkumulátort. Az akkumulátorok általános jellegű elterjedésére egészen az 1960-as évekig kellett várni. Az általános felhasználású elektronikai termékek, az orvosi implantátumok és a katonai eszközök fejlesztése mind egyre kisebb méretű és egyre nagyobb energiasűrűséggel bíró akkumulátort igényelt. A lítium alapú elemek létjogosultsága először a szívritmus szabályozók használatánál mutatkozott meg. A kétezres évek elektronikai fejlődése robbanásszerű igénynövekedést eredményezett a nagy energiasűrűségű akkumulátorokra. A mobiltelefonok térhódítását követően napjainkra az elektromos meghajtással is rendelkező hibrid és a teljesen elektromos gépjárművek lettek az akkumulátorok fő felhasználói. [2]

Lítium akkumulátorok felépítése

Egy lítium akkumulátor alapvető alkotóelemei az anód, a katód, az elektrolit, a szeparátor fólia és a csatlakozók.



1. ábra: Lítium akkumulátor elvi felépítése [3]

A lítium akkumulátorok a lítiumot nem vegytisztán, hanem vegyületeiben alkalmazzák. Korai kísérletek során megállapították, hogy a töltés során a lítium felületén tűszerű formában dendrit tűskék nőttek, amik a szeparátor fólia átszúrásával belső rövidzárlatot okoztak. Manapság használatos katód anyagok többek között: lítium-kobalt-oxid, lítium-mangán -oxid, lítium-nikkel-mangán-kobalt-oxid és a lítium-vas-foszfát. Töltés során a Li-ionok stabil állapotukból kiszakítva az anódra vándorolnak, viszont a hozzájuk kapcsolódó elektronokat a szeparátor réteg nem engedi át. A merülési ciklusban a Li-ionok a katód irányába vándorolnak és a hozzájuk kapcsolódó elektronok a szeparátor miatt a vezető irányába tudnak csak mozogni. Ez a működési elv szintén a lítium nagy reakcióképessége miatt érhető el. [3]

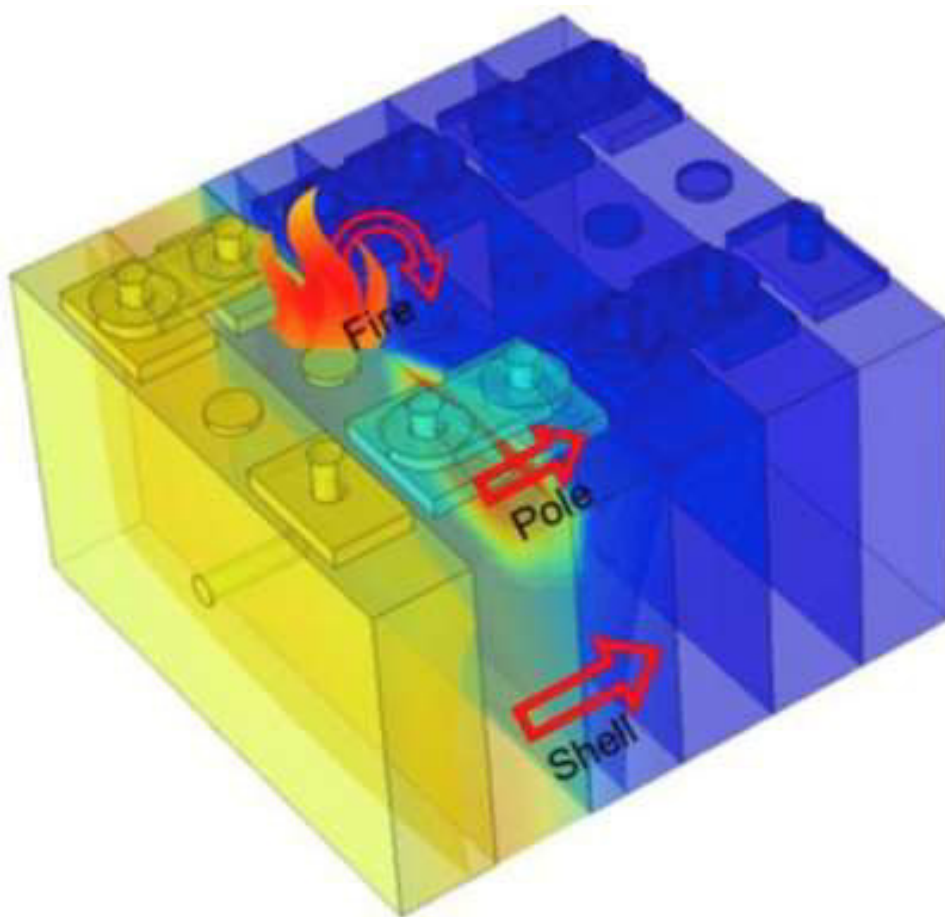
Az akkumulátor cellákat akkumulátor csomagokba kapcsolják össze jellemzően ponthegeztéssel rögzített vezetőkkel. Az akkumulátor csomagok felhasználástól és típustól függően külső burkolattal rendelkeznek.

Akkumulátorok tűzvédelmi kockázatai

A magas energiasűrűségű és alapvetően reakcióképes akkumulátor cellák minden eleme éghető anyag és gyártásuk során éghető folyadékokat, oldószereket használnak. Égésük nagy energiával megy végbe és jelentős mennyiségű mérgező gáz képződik. Egy akkumulátor cella károsodása megtörténhet mechanikai károsodás útján, elektromos oldalon belső zárlattal vagy töltési anomáliával, illetve melegeedés miatt.

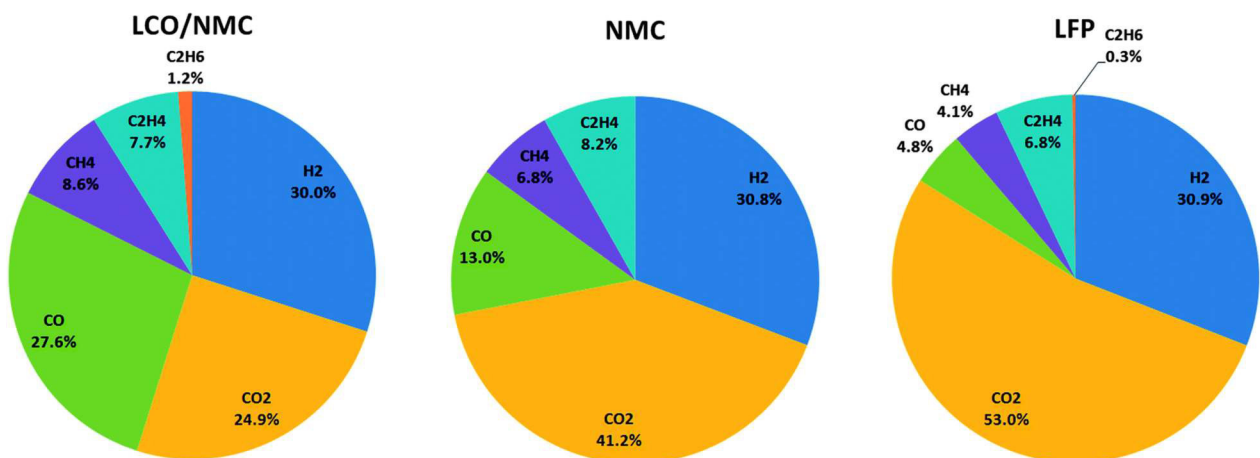
Az akkumulátor cellák mechanikai sérülésének veszélye már a gépjárművekben történő felhasználás során realizálódott. A Tesla gyár első generációs Model S gépjárműveken volt tapasztalható, hogy az úttesten lévő idegen anyag által okozott fizikai behatás - jellemzően nagy sebességnél – az akkumulátor cellák sérüléséhez vezetett oly módon, hogy fizikailag nem sértette meg a burkolatot. [4]

Egyedül álló cella esetében nem értelmezhető, de több cellából felépített akkumulátorcsomagok esetében számottevő kockázati tényező a cellák közötti hőátadás lehetősége. [5]



2. ábra: Hőátadás folyamata mechanikai sérüléssel generált hőmegfutási kísérlet során [5]

Egy akkumulátor cella rendellenességét vagy mechanikai sérülését követően meginduló folyamatok során első lépésben egy belső gázképződés indul meg. A gázképződés során többek közt hidrogén, szénmonoxid, széndioxid, metán és etén gáz képződik. [6]

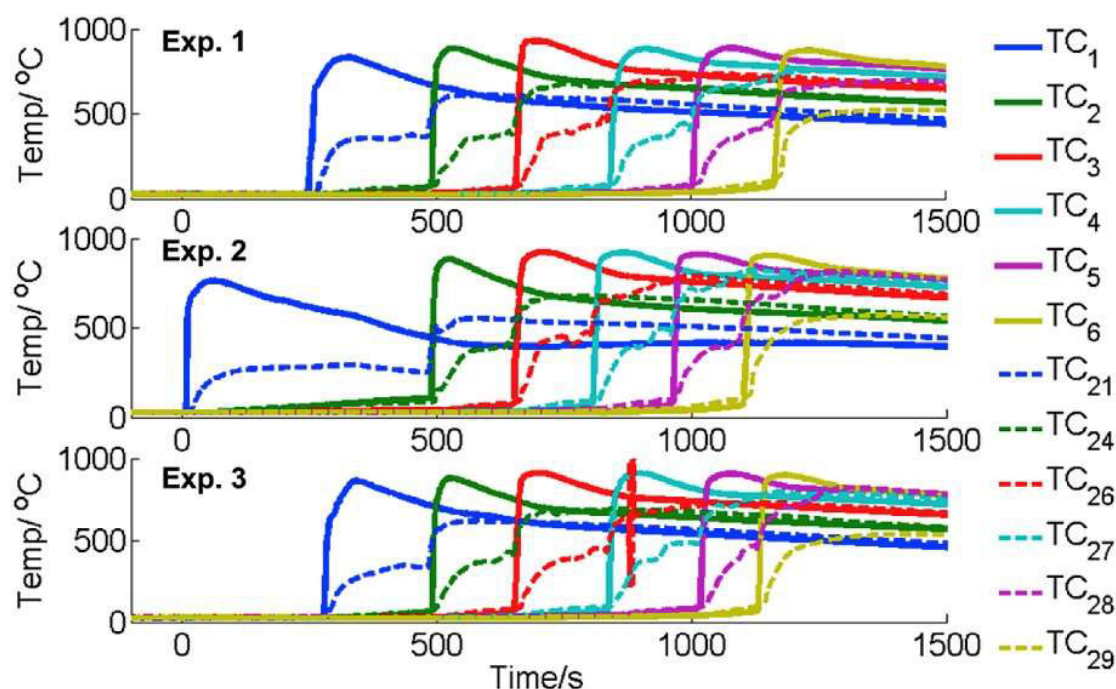


3. ábra: Gázképződés százalékos eloszlása lítium-kobalt, lítium-nikkel-kobalt-mangán-oxid és lítium-vas-foszfát katódok esetében [6]

A gázképződés miatt a belső struktúra tovább sérül és az emelkedő nyomás miatt a külső burkolat is deformálódik. A hőmérséklet emelkedése exponenciálisan felgyorsul és elér egy olyan pontot, ahonnan az akkumulátor cella öngyulladás már nem megelőzhető. A hőmegfűtás (TR) folyamata miatt a hőmérséklet pár másodperc alatt megközelíti a 400°C-ot, de akkumulátor típustól függően akár a 800°C-ot is meghaladhatja. [5]

A külső burkolat a belső hőmérséklet és nyomásnövekedés miatt felszakad és a cella nyílt lánggal történő égése történik. A már korábban említett többcellás akkumulátor csomagok égése során a felületi hőátadás következtében a sérült cella mellett lévő cellák is instabillá válnak. A folyamat önfenntartóvá válik egészen addig a pontig, amíg az akkumulátorcsomag égése fel nem emésztí az éghető anyagokat. Az égés során a nagy égési energia mellett hidrogén-fluorid (HF) és foszforil-fluorid (POF₃) gázok szabadulnak fel. [7]

Amerikai és kínai kutatók által végzett kísérlet során vizsgálták, hogy egy mechanika sérülés kapcsán az egymás mellett lévő akkumulátor cellák milyen sebességgel és milyen hőmérsékleti felfutással gyulladnak ki. A 4. számú ábrán látható, hogy az akkumulátor cella hőmérsékletének növekedése egy ponton rendkívül meredeken kezd emelkedni (TR folyamat). [5]



4. ábra: Hőátadásból adódó hőmegfűtás folyamatainak hőmérsékleti görbéi [5]

A 4. számú ábrán szintén megfigyelhető, hogy az akkumulátor cellák közötti hőmérséklet átadás a TR folyamat sebességéhez képest lassabb folyamat. A kísérletben szintén mérték a hőátadás miatt kialakuló TR folyamatok közötti időt, ami a 4. számú ábra idő tengelyéhez kapcsolódik.

1. táblázat: Hőátadásból adódó hőmegfűtás folyamatának időbeni eltolódása másodpercben [5]

Exp. No.	$D_{1,2}$	$D_{2,3}$	$D_{3,4}$	$D_{4,5}$	$D_{5,6}$
1	245	163	186	164	159
2	481	161	156	157	137
3	210	164	183	181	113

A 1. számú táblázatból megállapítható, hogy a TR felfutások között legkevesebb 113s, legtöbb 481s idő telt el.

Megelőzési és beavatkozási lehetőségek

A lítium akkumulátorok égése során oxigén is keletkezik, ezáltal a kialakult tűz önfenntartó addig a pontig, amíg az összes éghető anyag fel nem emésztődött. Az akkumulátor tüzek megelőzése kapcsán a klasszikus értelemben vett tűzjelzés technika háttérbe szorul. Kutatások során megállapították, hogy a jelenleg használatos EN54 szerint minősített pontszerű füstérzékelők nem alkalmasak arra, hogy egy lítium akkumulátor kezdődő tűzét időben jelezze.

A látható füst megjelenésekor a hőmegfutás folyamata már beindult, a folyamat visszafordíthatatlanná vált és a külső burkolat is megrepedt. Az aspirációs elven működő nagy érzékenységgel bíró füstérzékelők sem alkalmasak arra, hogy egy megbízható megelőzést biztosítsanak, ráadásul beszerzési költségük is magas. A polgári légi közlekedésben mégis az aspirációs füstérzékelés biztosítja a repülőgépek biztonságát, mert ezzel a módszerrel lehet gyors és helytakarékos védelmet biztosítani. A lítium akkumulátorok szállítására a repülőgépeken emiatt speciális szabályok vonatkoznak.[8]

A 4. számú ábrán látszódó hőmérsékleti görbék alapján hőérzékelésen alapuló tűzjelzés technika alkalmas lehet a TR folyamatok beindulása előtt a kritikus hőmérsékleti értékek észlelésére. Az MSZ EN 54-5:2017+A1 szabvány a „Tűzjelző berendezése. 5. rész: Hőérzékelők. Pontszerű hőérzékelők.” a hőérzékelők érzékelési szintjeit az alábbi 2. számú táblázat szerint kategorizálja.

2. táblázat: Hőérzékelő kategóriák MSZ EN 54-5 alapján [9]

Detector Category	Typical Application Temperature °C	Maximum Application Temperature °C	Minimum Static Response Temperature °C	Maximum Static Response Temperature °C
A1	25	50	54	65
A2	25	50	54	70
B	40	65	69	85
C	55	80	84	100
D	70	95	99	115
E	85	110	114	130
F	100	125	129	145
G	115	140	144	160

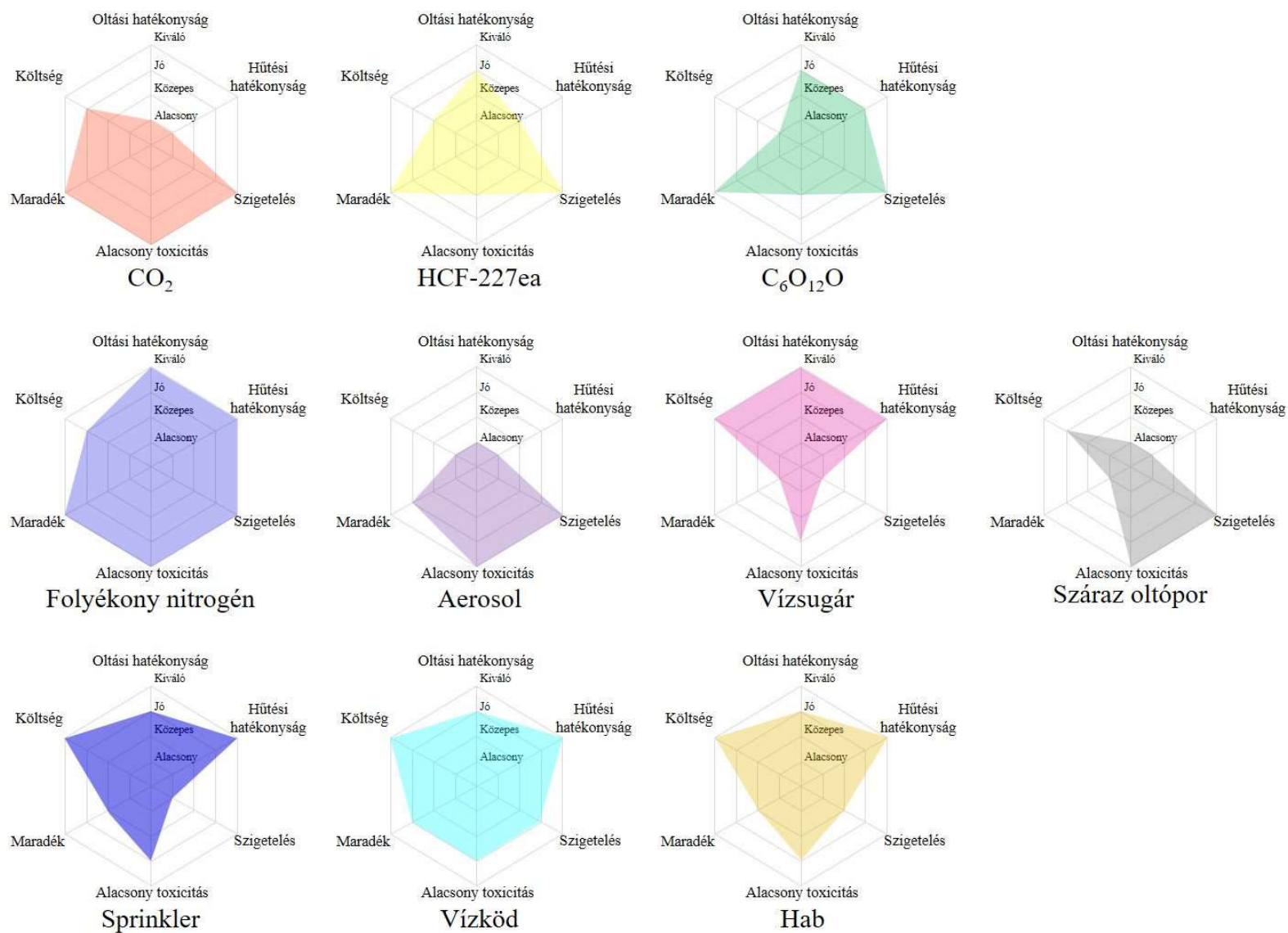
Az A1 és A2 típusú érzékelők jelzési küszöbértékei megfelelőek egy akkumulátor cella hőmérsékletének felügyeletére, hogy még a kritikus hőmérsékleti szint előtt jelzést generáljanak. A jelzés gyorsasága és a biztonsága nagymértékben függ az érzékelők mennyiségétől. A hőmérséklet alapú jelzés hátránya, hogy a jelzési pont közel esik ahhoz a kritikus hőmérsékleti ponthoz, amitől a TR folyamatok biztosan beindulnak.

Az akkumulátor belső meghibásodásakor kialakuló gázok érzékelése a hagyományos értelemben vett tűzjelzési technikáktól gyorsabb érzékelést tesz lehetővé. Az MSZ EN 54

szabványsorozat foglalkozik a tűzjelző rendszerelemek vizsgálatával és követelményeivel. Gázérzékeléssel kapcsolatos követelményeket csak a MSZ EN 54-30:2015 „Tűzjelző berendezések. 30. rész: Multiszenzoros tűzérzékelők. Szén-monoxid- és hőérzékelők kombinációját alkalmazó pontszerű érzékelők” szabvány határoz meg és csak szén-monoxid kapcsolatában. Egy tűzjelző rendszerhez kapcsolható MSZ EN54 szerint megfeleltetett gázérzékelési rendszerrel a jelenlegi jogszabályi környezetnek is megfelelő tűzjelző rendszer kiépítése válhatna lehetővé. Az akkumulátor belső meghibásodásakor kialakuló H_2 , CO és C_2H_4 gázok, illetve az elektrolitok készítésekor felhasznált oldószerek gőzeinek érzékelésére elérhető kalibrált gázérzékelő. A hőmérséklet mérésével szemben a gázérzékelés hamarabb tudja jelezni a rendellenes állapotot. Ez az idő akár 10-15 perc is lehet, ami jelentős a megelőzés és beavatkozás szempontjából. A gázérzékelés hátránya a hőérzékeléssel szemben, hogy nem teszi lehetővé a pontos lokalizációt. A vizsgált légtérben elhelyezett összes akkumulátor potenciálisan hibás lehet, ha a gázérzékelő jelzési állapotba került. [6]

Az akkumulátor tűz megelőzése több lépcsős folyamat. Első lépcső a gyártás során felhasznált anyagok paramétereinek javítása, égés késleltető anyagok bevonása. Fontos szerepe van a használat során az elektromos töltés felügyeletének, illetve a vész esetén történő villamos lekapcsolásnak. A villamos lekapcsolást a töltést végző elektronika, illetve egy telepített gáz vagy hőérzékelési megoldás is tudja vezérelni. A megelőzés részét képezi a cellák vagy csomagok megfelelő hővédelme, akár aktív hűtési rendszerek felhasználásával. Szintén a megelőzés részét képezi a cellák vagy csomagok szeparálása, mechanikai védelmének fejlesztése. [10]

A kialakult tűz kontrollálása a villamos rendszer, az önfenntartó égés és a nagy égési energia miatt összetett feladat. Az oxigén redukción alapuló oltási megoldások a lítium égési sajátossága miatt nem alkalmasak. Figyelembe kell venni továbbá, hogy a víz, mint oltási közeg felhasználása fokozza a HF gáz kialakulását. A HF vízzel jól oldódik, oldata gyenge sav. Az oltóanyagok tekintetében a víz és a vízköd, vegyi és inert oltógázok, oltóhabok és oltóporok különböző hatásfokkal képesek a lítium akkumulátor tüzet kontrollálni. A 6. ábrán látható kísérleti eredmények alapján elmondható, hogy a legeredményesebb a folyékony nitrogénnel történő oltás, de ez a módszer nem sztenderd megoldás. Az általánosan felhasznált oltási metódusok közül a vízköddel érhető el a legjobb hatásfokú védelem. [11]



5. ábra: Oltóanyagok hatásvizsgálata lítium akkumulátor tüzek esetében [11] Lin et al. nyomán szerkesztette a szerző

Következtetések

A lítium akkumulátorok gyártása és használata komoly fejlesztési igényeket támaszt a tűzvédelmi megelőzés és aktív tűzoltás területén. A felhasznált anyagok reakcióképessége, égési energiája és az égés során felszabaduló anyagok a klasszikus oltási technikáktól eltérő, új technikákat kíván meg. A tűzjelzés szintje a korábban megelőzési szintnek meghatározott beavatkozási pontra kell fejlődnie, hogy aktívan részt tudjon venni egy esetlegesen kialakuló tűz megelőzésében. Az akkumulátorok állapotát felügyelő BMS rendszerek jelzéseinek integrációja a tűzjelző rendszerekbe szintén a hatásos megelőzést eredményezi. A korábban külön védelmi rendszerként használt gázérzékelés szerves részévé válhat a tűzjelzés technikának ehhez szükségessé válik a gázérzékelő rendszerekre vonatkozó szabványi rendszer és műszaki irányelv kidolgozása. Új oltóanyagok fejlesztésével gyors és hatásos beavatkozás válik lehetővé, amely a beépített oltórendszerek új típusának kialakulásához vezethet.

Irodalom jegyzék

- [1] Dr. Hadnagy Imre József: Fejezetek a szárazoltás, és a vízkármentes tűzoltás történetéből, <https://vedelem.hu/letoltes/anyagok/619-fejezetek-a-szarazoltas-es-a-vizkarmentes-tuzoltas-tortenetebol.pdf>, (letöltve 2023.02.17)
- [2] Bruno Scrosati - History of lithium batteries: Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. 15, p. 1623–1630 (2011), <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1386-8>, (letöltve 2023.02.17)
- [3] Hui Cheng , Joseph G. Shapter , Yongying Li , Guo Gao - Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries, Journal of Energy Chemistry, Volume 57, June 2021, Pages 451-468, <https://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-energy-chemistry/vol/57/suppl/C>, (letöltve 2023.02.17)
- [4] Szabó Viktória - Molnár Kristóf – Nagy Rudolf: Elektromos járművek tűzbiztonságának, vizsgálata. Védelem Tudomány III. 2. (2018), pp. 77-112, <https://www.vedelemtudomany.hu/articles/06-szabo-molnar-nagy.pdf>, (letöltve 2023.02.25)
- [5] Xuning Feng, Jing Sun, Minggao Ouyang, Fang Wang, Xiangming He, Languang Lu, Huei Peng - Characterization of penetration induced thermal runaway propagation process within a large format lithium ion battery module, Journal of Power Sources 2014, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.017> (letöltve 2023.02.17)
- [6] Andrey W. Golubkov, David Fuchs, Julian Wagner, Helmar Wiltsche, Christoph Stangl, Gisela Fauler, Gernot Voitic, Alexander Thalera and Viktor Hackere: Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/RA/C3RA45748F>, (letöltve 2023.02.17)
- [7] Fredrik Larsson, Petra Andersson, Per Blomqvist and Bengt-Erik Mellander: Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires, <https://www.nature.com/articles/s41598-017-09784-z> (letöltve 2023.02.17)
- [8] Nagy Rudolf, Román Roland: A polgári repülőgépek egyes tűzbiztonsági kérdései, <https://www.vedelemtudomany.hu/articles/02-nagy-roman.pdf>, (letöltve 2023.02.17)
- [9] MSZ EN 54-5:2017+A1 Tűzjelző berendezése. 5. rész: Hőérzékelők. Pontszerű hőérzékelők.
- [10] Muthukrishnan Kaliaperumal, Milindar S. Dharanendrakumar, Santosh Prasanna, Kaginele V. Abhishek, Ramesh Kumar Chidambaram , Stefan Adams, Karim Zaghib and M. V. Reddy - Cause and Mitigation of Lithium-Ion Battery Failure - A Review, <https://doi.org/10.3390/ma14195676> (letöltve 2023.02.17)
- [11] Lin Zhang, Kaiqiang Jin, Jinhua Sun and Qingsong Wang: A Review of Fire-Extinguishing Agents and Fire Suppression Strategies for Lithium-Ion Batteries Fire, Fire Technology, <https://doi.org/10.1007/s10694-022-01278-3> (letöltve 2023.02.17)