

Andrea Schirmer, BSc.

Messung der chemischen Bestandteile von Rauchgas bei Brandversuchen von Batteriemodulen und batterie-elektrischen Fahrzeugen im Tunnel

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades Master of Science Masterstudium Umweltsystemwissenschaften / Naturwissenschaften - Technologie

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Peter-Johann Sturm Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik

Zweitbetreuer Dipl.-Ing. BSc. Daniel Fruhwirt Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik

Graz, Februar 2021



Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik Vorstand: Univ.-Prof. DI Dr. Helmut Eichlseder



Widmung

Diese Arbeit ist meinen Großvätern

HR Dr. rer. nat. Herbert Schirmer

und

o. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Erich Marx

gewidmet.

In ihren Tätigkeiten als Chemiker und Mitglied der Forschungsgesellschaft für Straße – Schiene – Verkehr haben sie unbewusst die Grundsteine für meinen eingeschlagenen Weg und somit auch diese Arbeit gelegt.

Dies soll ihr Andenken hochhalten.

Vorwort

FFG-geförderten Arbeit Diese entstand im Rahmen des laufenden BRAFA Forschungsprojektes (Brandauswirkungen von Fahrzeugen mit alternativen Antriebssystemen), welches von Autobahnen- und Schnellstraßen-Finanzierungs-Aktiengesellschaft ASFINAG und dem BMK, Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie (ehemals Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (BMVIT)) in Auftrag gegeben wurde. Die Technische Universität Graz stellt mit dem Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik (IVT), an welchem diese Arbeit entstand, die Projektleitung. Weitere Projektpartner sind das Institut für Fahrzeugsicherheit (VSI) der TU Graz, ILF Consulting Engineers GmbH, Montanuniversität Leoben (MUL) und der Österreichische Bundesfeuerwehrverband (ÖBFV).

Ziel dieses Forschungsprojektes ist die Erfassung von Schadstoffen, die bei Bränden von batterie-elektrisch betriebenen Fahrzeugen entstehen, um diese in weiterer Folge in das bestehende Tunnelrisikomodell zu implementieren und zu erforschen, ob österreichische Straßentunnel derartigen Bränden sicherheitstechnisch Genüge tragen.

Um dies zu erreichen, wurden im Zuge dieser Arbeit unterschiedliche Brandversuche durchgeführt und relevante Parameter gemessen. Die Versuche dienten ebenso der Erprobung unterschiedlicher Löschstrategien und Techniken durch die Feuerwehr. Als Versuchsort stand das der Montanuniversität zugehörige, neu errichtete *Zentrum am Berg* am steirischen Erzberg zur Verfügung.

Ich möchte an dieser Stelle allen Projektpartnern danken, die diese Arbeit durch gute Zusammenarbeit und Hilfestellungen unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt meinen Betreuern Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Peter-Johann Sturm und Dipl.-Ing. Daniel Fruhwirt, BSc., die mich vollumfassend in das Projekt integriert und unterstützt haben. Weiters möchte ich allen Kolleginnen und Kollegen am IVT für die kollegiale und konstruktive Zusammenarbeit danken, im Speziellen Dipl.-Ing. Patrik Fößleitner, der mir über manche Sackgasse hinweggeholfen und immer ein offenes Ohr für mich hatte.

Weiters möchte ich mich ausdrücklich bei DI Reinhard Ellinger und DI Dr. Michael Kalina und deren Team beim Laboratorium für Umweltanalytik in Wien für deren Unterstützung, Flexibilität und unkomplizierte Bereitstellung der Messtechnik bedanken.

Meine Familie war wie immer eine große Stütze, sei es als Ausgleich oder mit konstruktiven Kommentaren, oder wie zuletzt Korrekturlesen.

Inhaltsverzeichnis

F	ORMELZEICHEN, INDIZES UND ABKÜRZUNGEN	VIII
E	IDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	XI
Z	USAMMENFASSUNG	XII
A	BSTRACT	XIII
1	EINLEITUNG	
2	BATTERIESVSTEME IN BATTERIE EI EKTRISCHEN FAHRZEUGEN	15
-		
	2.1 BATTERIESYSTEME	13
	2.2 DIE BATTERIE	18 10
	2.2.1 Aujouu 2.2.2 Zollchomio	19 20
	2.2.3 Thermal Runaway	
3	FORSCHUNGSSTAND	
	3.1 BISHER DURCHGEFÜHRTE BRANDVERSUCHE	
	3.2 BETRACHTUNG DER SCHADSTOFFE.	
	3.2.1 Qualitative Betrachtung	
	3.2.2 Rechtliche Betrachtung	
4	GASMESSUNG	
		24
	4.1 SORPHONSROHRCHEN.	
	4.1.1 Langzettronren	
	4.1.2 Druger Romen	
	4.3 GASBEUTEL	
	4.4 PASSIVSAMMLER	
	4.5 Photometrie	
	4.6 FILTERSTACKS	
5	RAUCHAUSBREITUNG IN TUNNELBAUWERKEN	
	5.1 EINFLUSS DER LÜFTUNGSGESCHWINDIGKEIT	
	5.2 RAUCHSCHICHTUNG	
6	MESSKONZEPT	
	6.1 STOFFE	
	6.2 Messmethoden	
	6.3 Messpunkte	
7	BRANDVERSUCHE	
	7.1 Versuchsreihe mit einzel nen Modul en	51
	7.1.1 Versuchsaufbau	
	7.1.2 Gasmessung	
	7.1.3 Versuche	55
	7.1.4 Zwischenergebnisse und Evaluierung der Gasmesstechnik	59
	7.2 VERSUCHSREIHE BATTERYPACKS	63
	7.2.1 Versuchsaufbau	
	7.2.2 Gasmessung	
	7.2.4 Zwischen zur Anier und Europeieren der Mannelle	
	7.2.4 <i>LWISCHENERGEDNISSE UNA EVALUIERUNG DEr Messpunkte</i>	/ 0 دم
	7.3 VERSUCHSKEIHE UESAMIFAHKZEUUE	09 70
	7311 Versuchsaufbau	
	7.3.1.2 Versuchsdurchführung	
	7.3.2 2. Versuch	
	7.3.2.1 Versuchsaufbau	

	7.3.2.2 Versuchsdurchführung				
	7.3.3 3. Versuch				
	7.3.4 4. Versuch				
	7.3.5 5. Versuch				
8	ERGEBNISSE				
	8.1 Klassische Brandgase				
	8.2 SAURE GASE				
	8.3 Schwermetalle				
9	SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK				
Т	ABELLENVERZEICHNIS	101			
A	ABBILDUNGSVERZEICHNIS				
A	ANHANG	NHANG 109			

Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen

Lateinische Formelzeichen

c mol/lStoffmengenkonzentration c_p kJ/(kg·K)Wärmekapazität C A.hKapazität d mMessstrecke E %Extinktion E %Entladespannung E W.h/kgSpezifische Energie Fr -Froude-Zahl h_t kW/(m²-K)Wärmeübertragungskoeffizient H mTunnelhöhe I %Intensität l_0 %Intensität zum Zeitpunkt t=0 m kg/sLuftmassenstrom M g/molmolare Masse n -Hubzahl P WLeistung p ppmStoffkonzentration \hat{Q} kW/m²Wärmefreisetzungsrate \hat{Q} kW/m²Wärmestrahlung t sZeit t °CCelsius-Temperatur T_{o} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrba u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W-hEnergie W W-h/lEnergie	A_T	m²	Tunnelquerschnittsfläche
c_p kJ/(kg·K)Wärmekapazität C A·hKapazität d mMessstrecke E %Extinktion E %Entladespannung E V Entladespannung E V Entladespannung Fr -Froude-Zahl h_t kW/(m²-K)Wärmeübertragungskoeffizient H mTunnelhöhe I %Intensität I_0 %Intensität zum Zeitpunkt t=0 m kg/sLuftmassenstrom M g/molmolare Masse n -Hubzahl P WLeistung p ppmStoffkonzentration Q kJ/sWärmefreisetzungsrate Q kW/m²Wärmestrahlung t sZeit t °CCelsius-Temperatur T_{avg} KTemperatur Zischen Tunneldecke und Fahrba u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W-hEnergie w_W W-hEnergie w_W W-h/IEnergie	C	mol/l	Stoffmengenkonzentration
\dot{C} A-hKapazität d mMessstrecke E %Extinktion E VEntladespannung E W·h/kgSpezifische Energie Fr -Froude-Zahl h_t kW/(m²·K)Wärmeübertragungskoeffizient H mTunnelhöhe I %Intensität I_0 %Intensität I_0 %Intensität m g/molmolare Masse n -Hubzahl P WLeistung p ppmStoffkonzentration \dot{Q} kJ/sWärmefreisetzungsrate \dot{Q} kW/m²Wärmestrahlung t sZeit t °CCelsius-Temperatur T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{avg} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrbar u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W·hEnergie w W·hEnergie w W·h/IEnergie w W·h/IEnergie	C_p	kJ/(kg·K)	Wärmekapazität
dmMessstrecke E %Extinktion E VEntladespannung E W·h/kgSpezifische Energie Fr -Frode-Zahl h_t kW/(m²·K)Wärmeübertragungskoeffizient H mTunnelhöhe I %Intensität I_0 %Intensität n g/molmolare Masse n -Hubzahl P WLeistung p ppmStoffkonzentration \dot{Q} kJ/sWärmestrahlung t sZeit t °CCelsius-Temperatur T_{o} KFrischlufttemperatur T_{o} KErischlufttemperatur T_{o} KErischlufttemperatur T_{o} KEnergie w w.hEnergie w W·hEnergie w W·hEnergie w W·h/IEnergie w W·h/IEnergie w N-h/IEnergie w N-h/IEnergie	Ċ	A·h	Kapazität
E %Extinktion E VEntladespannung E W·h/kgSpezifische Energie Fr -Froude-Zahl h_t kW/(m²·K)Wärmeübertragungskoeffizient H mTunnelhöhe I %Intensität I_0 %Intensität $oldsymbol{m}$ g/ssLuftmassenstrom M g/ssLuftmassenstrom M g/molmolare Masse n -Hubzahl P WLeistung p ppmStoffkonzentration \dot{Q} kJ/sWärmefreisetzungsrate \dot{Q} kW/m²Wärmestrahlung t sZeit t °CCelsius-Temperatur T_0 KFrischlufttemperatur $T_{oldsymbol{m}$ KDurchschnittstemperatur $T_{oldsymbol{m}$ KDurchschnittstemperatur $T_{oldsymbol{m}$ KEnergie w W·h/1Energie w W·h/1Energie w M·h/1Energie w Rational functional function	d	m	Messstrecke
E VEntladespannung F W-h/kgSpezifische Energie Fr -Froude-Zahl h_t kW/(m²·K)Wärmeübertragungskoeffizient H mTunnelhöhe I %Intensität I_0 %Intensität zum Zeitpunkt t=0 \dot{m} kg/sLuftmassenstrom M g/molmolare Masse n -Hubzahl P WLeistung p ppmStoffkonzentration \dot{Q} kJ/sWärmestrahlung t sZeit t sZeit t KKFrischluftemperatur T_{0} KFrischluftemperatur T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrba u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W-h/1Energie w W-h/1Energie w_p mTunnelumfang r mEntergie w M-h/1Energie	Ε	%	Extinktion
E W-h/kgSpezifische Energie Fr -Froude-Zahl h_t kW/(m²-K)Wärmeübertragungskoeffizient H mTunnelhöhe I %Intensität I_0 %Intensität zum Zeitpunkt t=0 \dot{m} kg/sLuftmassenstrom M g/molmolare Masse n -Hubzahl P WLeistung p ppmStoffkonzentration Q kJ/sWärmefreisetzungsrate Q kW/m²Wärmestrahlung t sZeit t °CCelsius-Temperatur T_o KFrischlufttemperatur T_o KDurchschnittstemperatur T_{o} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrba u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W-h/lEnergie w W-h/lEnergie w W-h/lEnergiedichte	Ε	V	Entladespannung
Fr -Froude-Zahl h_t kW/(m²-K)Wärmeübertragungskoeffizient H mTunnelhöhe I %Intensität I_0 %Intensität zum Zeitpunkt t=0 \dot{m} kg/sLuftmassenstrom M g/molmolare Masse n -Hubzahl P WLeistung p ppmStoffkonzentration \dot{Q} kJ/sWärmefreisetzungsrate \dot{Q} kW/m²Wärmestrahlung t sZeit t °CCelsius-Temperatur T_0 KFrischlufttemperatur T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrba u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W-hEnergie w W-h/lEnergiedichte	Ε	W·h/kg	Spezifische Energie
h_t kW/(m²·K)Wärmeübertragungskoeffizient H mTunnelhöhe I %Intensität I_0 %Intensität zum Zeitpunkt t=0 \dot{m} kg/sLuftmassenstrom M g/molmolare Masse n -Hubzahl P WLeistung p ppmStoffkonzentration \dot{Q} kJ/sWärmestrahlung t sZeit t °CCelsius-Temperatur T_{avg} KFrischlufttemperatur T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrbat u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W·h/lEnergie w W·h/lEnergie w_p mTunnelumfang r mTunnelunfang	Fr	-	Froude-Zahl
H mTunnelhöhe I %Intensität I_0 %Intensität zum Zeitpunkt t=0 \dot{m} kg/sLuftmassenstrom M g/molmolare Masse n -Hubzahl P WLeistung p ppmStoffkonzentration \dot{Q} kJ/sWärmefreisetzungsrate \dot{Q} kW/m²Wärmestrahlung t sZeit t °CCelsius-Temperatur T Kthermodynamische Temperatur T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrbat u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W·hEnergie w W·h/lEnergie w W·h/lEnergie	h_t	kW/(m ² ·K)	Wärmeübertragungskoeffizient
I%Intensität I_0 %Intensität zum Zeitpunkt t=0 \dot{m} kg/sLuftmassenstrom M g/molmolare Masse n -Hubzahl P WLeistung p ppmStoffkonzentration \dot{Q} kJ/sWärmefreisetzungsrate \dot{Q} kW/m²Wärmestrahlung t sZeit t °CCelsius-Temperatur T_{o} KHermodynamische Temperatur T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrbat u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W·hEnergie w W·h/lEnergiedichte w_p mTunnelumfang w mEntfarmung	H	m	Tunnelhöhe
I_0 %Intensität zum Zeitpunkt t=0 \dot{m} kg/sLuftmassenstrom M g/molmolare Masse n $-$ Hubzahl P WLeistung p ppmStoffkonzentration \dot{Q} kJ/sWärmefreisetzungsrate \dot{Q} kW/m²Wärmestrahlung t sZeit t °CCelsius-Temperatur T_0 KHermodynamische Temperatur T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrba u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W·hEnergie w W·h/lEnergie	Ι	%	Intensität
\dot{m} kg/sLuftmassenstrom M g/molmolare Masse n -Hubzahl P WLeistung p ppmStoffkonzentration \dot{Q} kJ/sWärmefreisetzungsrate \dot{Q} kW/m²Wärmestrahlung t sZeit t °CCelsius-Temperatur T Kthermodynamische Temperatur T_0 KFrischlufttemperatur T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrba u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W·hEnergie w W·h/lEnergie w M·h/lEnergie	I_0	%	Intensität zum Zeitpunkt t=0
M g/molmolare Masse n $-$ Hubzahl P WLeistung p ppmStoffkonzentration \dot{Q} kJ/sWärmefreisetzungsrate \dot{Q} kW/m²Wärmestrahlung t sZeit t °CCelsius-Temperatur T Kthermodynamische Temperatur T_0 KFrischlufttemperatur T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrbat u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W·hEnergie w W·h/lEnergie w M·h/lEnergiedichte w_p mTunnelumfang	'n	kg/s	Luftmassenstrom
n $-$ Hubzahl P WLeistung p ppmStoffkonzentration \dot{Q} kJ/sWärmefreisetzungsrate \dot{Q} kW/m²Wärmestrahlung t sZeit t °CCelsius-Temperatur T Kthermodynamische Temperatur T_{0} KFrischluftemperatur T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrbatung u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W·hEnergie w W·h/lEnergiedichte w_p mTunnelumfang	Μ	g/mol	molare Masse
PWLeistungpppmStoffkonzentration \dot{Q} kJ/sWärmefreisetzungsrate \dot{Q} kW/m²WärmestrahlungtsZeitt°CCelsius-TemperaturTKthermodynamische Temperatur T_0 KFrischlufttemperatur T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrba u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeitWW·hEnergiewW·h/lEnergiedichte w_p mTunnelumfang	n	_	Hubzahl
p ppmStoffkonzentration \dot{Q} kJ/sWärmefreisetzungsrate \dot{Q} kW/m²Wärmestrahlung t sZeit t °CCelsius-Temperatur T Kthermodynamische Temperatur T_0 KFrischlufttemperatur T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrba u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W·hEnergie w W·h/lEnergiedichte w_p mTunnelumfang x mEntformung	Р	W	Leistung
\dot{Q} kJ/sWärmefreisetzungsrate \dot{Q} kW/m²Wärmestrahlung t sZeit t °CCelsius-Temperatur T Kthermodynamische Temperatur T_0 KFrischlufttemperatur T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrba u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W·hEnergie w W·h/lEnergiedichte w_p mTunnelumfang w Tunnelumfang	p	ppm	Stoffkonzentration
\dot{Q} kW/m²Wärmestrahlung t sZeit t °CCelsius-Temperatur T Kthermodynamische Temperatur T_0 KFrischlufttemperatur T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrbat u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W·hEnergie w W·h/lEnergiedichte w_p mTunnelumfang r m Entformung	Q	kJ/s	Wärmefreisetzungsrate
t sZeit t °CCelsius-Temperatur T Kthermodynamische Temperatur T_0 KFrischlufttemperatur T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrba u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W·hEnergie w W·h/lEnergiedichte w_p mTunnelumfang	Q	kW/m²	Wärmestrahlung
t°CCelsius-TemperaturTKthermodynamische Temperatur T_0 KFrischlufttemperatur T_{avg} KDurchschnittstemperaturT_{cf}KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrba u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeitWW·hEnergieWW·hEnergiedichte w_p mTunnelumfang	t	S	Zeit
T Kthermodynamische Temperatur T_0 KFrischlufttemperatur T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrba u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W·hEnergie W W·hEnergiedichte w_p mTunnelumfang r mEntformung	t	°C	Celsius-Temperatur
T_0 KFrischlufttemperatur T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrba u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeitWW·hEnergieWW·hEnergiedichte w_p mTunnelumfang r mEntfermung	Т	Κ	thermodynamische Temperatur
T_{avg} KDurchschnittstemperatur T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrba u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeitWW·hEnergieWW·h/lEnergiedichte w_p mTunnelumfang r m	T_0	Κ	Frischlufttemperatur
T_{cf} KTemperatur zwischen Tunneldecke und Fahrba u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W·hEnergie w W·h/lEnergiedichte w_p mTunnelumfang w mEntformung	T _{avg}	Κ	Durchschnittstemperatur
u_0 m/sLüftungsgeschwindigkeit W W·hEnergie w W·h/lEnergiedichte w_p mTunnelumfang x mEntformung	$T_{\rm cf}$	Κ	Temperatur zwischen Tunneldecke und Fahrbahn
W $W \cdot h$ Energie w $W \cdot h/l$ Energiedichte w_p mTunnelumfang w Entformung	u_0	m/s	Lüftungsgeschwindigkeit
w W·h/lEnergiedichte w_p mTunnelumfang w_p mEntformung	W	W·h	Energie
wpmTunnelumfangwmEntformung	W	W·h/l	Energiedichte
Entformung	w_p	m	Tunnelumfang
x III Entremung	x	m	Entfernung

Konstanten

e = 2,71828	_	Euler'sche Zahl
g = 9,8067	m/s ²	Erdbeschleunigung

Griechische Formelzeichen

ffizient

Operatoren und Bezeichnungen

Δ Differenz zweier Größen

Weitere Indices und Abkürzungen

Al	Aluminium
BEV	Batterie-elektrisches Fahrzeug (battery electric vehicle)
BMS	Batteriemanagementsystem
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DOAS	Differentielle Optische Absorptions-Spektroskopie
Cd	Cadmium
Со	Kobalt
Cu	Kupfer
EBW	Eisenbahntunnel-West
EC	Ethylencarbonat
EMC	Ethylmethylcarbonat
EV / EVS	Elektrofahrzeug / Elektrofahrzeuge (electric vehicle)
Fr	Froude-Zahl
FTIR	Fourier-Transformation-Spektroskopie im Infrarotbereich
HEV	Hybrid-elektrisches Fahrzeug (hybrid electric vehicle)
HRR	Wärmefreisetzungsrate (Heat Release Rate)
ICEV	Fahrzeug mit Verbrennungsmotor (internal combustion engine vehicle)
IDLH	Immediately Dangerous to Life and Health
INERIS	National Institute of Industrial Environment and Risks
ISC	Interner Kurzschluss (internal short circuit)
KZW	Kurzzeitwert
LCO	Lithium-Kobalt-Oxid
LFP	Lithium-Eisen-Phosphat
Li	Lithium
LMO	Lithium-Mangan-Oxid
МАК	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
Miw	Mittelwert
Mn	Mangan
Mow	Momentanwert
Ni	Nickel
NMC	Nickel-Mangan-Kobalt
Pb	Blei
PE	Polyethylen
PHEV	Plug-In Hybrid-elektrisches Fahrzeug
РР	Polypropylen
ppm	Parts per million
PVdF	Polyvinylidenfluorid
Sb	Antimon
Se	Selen
SEI	Solis Electrolyte Interphase
SOC	Ladezustand (State of Charge)
SUV	Sports Utility Vehicle
THC	Total Hydro Carbons

Tl	Thallium
TMW	Tagesmittelwert
TR	Thermal Runaway
VW	Volkswagen
ZaB	Zentrum am Berg

Summenformeln

C ₃ H ₄ O ₃	Ethylencarbonat
C ₃ H ₆ O ₃	Dimethylcarbonat
$C_4H_8O_3$	Ethylmethylcarbonat
$C_5H_{10}O_3$	Diethylcarbonat
C ₆ H ₆	Benzol
C ₇ H ₈	Toluol
C ₈ H ₈	Styrol
C ₈ H ₁₀	Xylol
СО	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
F-	Fluoridion
H ₂ O	Wasser
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure
HCN	Cyanwasserstoff
HCl	Chlorwasserstoff
HF	Fluorwasserstoff
Li	Lithium
LiF	Lithiumfluorid
LiPF ₆	Lithiumhexafluorphosphat
N ₂	Stickstoff
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _X	Stickoxide
O ₂	Sauerstoff
PF ₅	Phosphorpentafluorid
PH ₃	Monophosphan
POF ₃	Phosphoroxidfluorid

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

Andrea Schirmer

Graz, 24.02.2021

Zusammenfassung

Diese Arbeit behandelt die Vorbereitung, Durchführung und Evaluierung von Brandversuchen mit Batteriemodulen und batterie-elektrischen sowie konventionell angetriebenen Fahrzeugen. Als Batterietechnologie kamen Lithium-Ionen-Batterien zum Einsatz, im Speziellen NMC und LFP.

In einem ersten Schritt wurden wesentliche Brandparameter und Schadstoffe aus bestehender Literatur gesammelt und analysiert. Anhand dessen wurden Probenahmemethoden ausgewählt, welche in kleinem Maßstab bei Brandversuchen mit Einzelmodulen, welche in einem kleinen Testtunnel durchgeführt wurden, eingesetzt wurden. Nach Evaluierung der Messmethoden wurden die extraktive Methode der Filterstacks für Schwermetalle und HF, HCl und H₃PO₄ und ein Horiba PG-250A Gas Analyzer zur Messung von CO, CO₂, NO_X und O₂ ausgewählt. Andere Methoden wurden aufgrund wirtschaftlicher und technischer Überlegungen ausgeschlossen.

In einem nächsten Schritt wurden bei größeren Modulbrandversuchen die richtigen Messpositionen am späteren Versuchsort, dem Eisenbahntunnel-West des Tunnelforschungszentrums Zentrum am Berg, festgelegt. Dies geschah unter Anwendung der Froude-Zahl.

Es wurde eine Versuchsreihe mit 3 batterie-elektrischen (BEV) und 2 dieselbetriebenen (ICEV) Fahrzeugen durchgeführt. Jedes Fahrzeug wurde einzeln verbrannt und die Emissionen gemessen. Die Filterstacks wurden anhand des vorliegenden Brandverlaufs in unterschiedlichen Intervallen hintereinander beprobt, was eine approximierte Konzentrationskurve erlaubte. Diese Arbeit beschäftigt sich nur mit Probenahmemethoden, nicht jedoch mit der anschließenden chemischen Analyse im Labor.

Batterie-elektrische Fahrzeuge zeigten im Brandfall bei allen Schadstoffen höhere Emissionen als die dieselbetriebenen. BEV erreichten bei CO einen Spitzenwert von 587 ppm, ICEV hingegen

187 ppm. HF erreichte einen Spitzenwert von 34 mg/m³ für BEV und 7 mg/m³ für ICEV. Während Schwermetalle wie Ni, Mn, Li und Co bei ersteren in deutlichen Mengen vorlagen, waren sie für ICEV Brände fast nicht nachweisbar.

Ziel dieser Arbeit war, repräsentative Emissionswerte zu erhalten, welche in weiterer Folge in Simulation und Risikomodellierung einfließen werden.

Abstract

This thesis covers the preparation, implementation, and evaluation of fire tests on battery modules and vehicles. The used battery technologies were Lithium-Ion batteries, in particular NMC and LFP.

Within a first step, the main fire parameters and harmful substances were gathered through literature research and analyzed. According to these, methods for gathering samples were chosen. These methods were further used on a small scale in fire tests with individual modules, that were carried out in a test tunnel. After an evaluation of various methods of measurement, the extractive methods using filter stacks for heavy metals and HF, HC1 and H₃PO₄ and a Horiba PG-250A Gas Analyzer for the measurement of CO, CO₂, NO_X and O₂ were chosen. Other methods were discarded due to economic and technological reasoning.

In the next step, the correct measurement positions were chosen during large scale module fire tests at the actual experimentation site, a test gallery (Eisenbahntunnel-West) at the tunnel research center Zentrum am Berg. This was determined by calculating the Froude number for said locations.

A test series with 3 battery electric vehicles (BEV) and two diesel operated vehicles (ICEV) was carried out. Each vehicle was burned individually, and the emissions measured. Pollutants were sampled by filter stacks. Multiple samples were taken sequentially, which allowed for an approximation of the course of the concentrations corresponding to the development of the fire. This thesis deals with the sample extraction process, not with the subsequent chemical analysis in the laboratory.

Battery electric vehicles accounted for higher emissions compared to the diesel operated vehicles. HF achieved a peak value of 34 mg/m³ for BEV and 7 mg/m³ for ICEV. While heavy metals such as Ni, Mn, Li and Co were present in substantial quantities, they were almost not traceable during ICEV fire tests.

The goal of this thesis was to acquire representative emission values, which subsequentially will be used in simulation and risk modelling.

1 Einleitung

Während der Anteil von batterie-elektrischen Fahrzeugen (BEV) und hybrid-elektrischen Fahrzeugen (HEV) am gesamten Personenverkehr auf Österreichs Straßen mit Stand April 2020 nur 1.8 % betrug [1], stiegen die Neuzulassungen von Elektrofahrzeugen in den letzten Jahren kontinuierlich an [2]. Zusammen mit Dekarbonisierungsstrategien für den Verkehr kann davon ausgegangen werden, dass der Anteil von Elektrofahrzeugen, insbesondere BEV, in den kommenden Jahren deutlich steigen wird.

Mit mehr BEV auf der Straße werden Themen wie Unfälle mit Brandereignis eine andere Gefährdung für Passagiere, Ersthelfer und Feuerwehrleute darstellen, da Batterietechnologien¹ ein anderes Brandverhalten zeigen als die seit langem etablierten Verbrennertechnologien. Als Batterietechnologie in der Automobilindustrie hat sich deutlich jene auf Basis von Lithium-Ionen durchgesetzt und wird in verschiedenen Varianten von allen Fahrzeugherstellern verbaut. Viele Brandversuche auf Zellbasis, und einige wenige mit Gesamtfahrzeugen, weisen darauf hin, dass sich die Schadstoffzusammensetzung der Rauchgase von jenen von Flüssigkraftstoff (ICEV)-Bränden unterscheidet und deutlich schädlicher sein kann. Einer der relevantesten Stoffe hierbei ist Fluorwasserstoff (HF) und seine Säure Flusssäure. Im Jahr 2019 waren österreichische Feuerwehren bei zirka 2500 Fahrzeugbränden im Einsatz, Brände von Personenkraftwagen und Schwerlastfahrzeugen inbegriffen [3].

In Österreich, einem besonders bergigen Land, sind Brandereignisse in Straßentunneln von speziellem Interesse. Mit Stand Jänner 2020 gab es auf Autobahnen und Schnellstraßen 175 Tunnelanlagen mit einer Gesamtlänge von 404 Kilometern, zusätzliche 16 Kilometer sind in Bau und weitere 36 Kilometer bereits in Planung [4]. Tunnelbauwerke und Garagen stellen eine besondere Herausforderung im Brandfall dar, da sowohl die Luftzufuhr und damit einhergehende Verdünnung der Rauchgase limitiert ist als auch der Löscheinsatz durch die erschwerte Zugänglichkeit zum Brandort schwierig sein kann.

Um sicherstellen zu können, dass die hiesige Tunnelinfrastruktur auch bei vermehrt auftretenden BEV-Bränden die Personenrettung aus Tunnelanlagen sicherstellen kann, ist es notwendig, einerseits die Gefahrstoffe anhand von vorangegangenen Studien zu identifizieren und andererseits Brandversuche in einer realen Tunnelumgebung durchzuführen und diese gemessenen Parameter schließlich in eine dementsprechende Risikomodellierung zu implementieren.

In dieser Arbeit wird anhand von Literaturrecherche zu BEV-Bränden und Tunnelbränden im Speziellen ein Messkonzept zur Gasmessung besonders relevanter Schadstoffe erstellt. In einem ersten Schritt wird dieses in kleinem Maßstab bei Brandversuchen mit einzelnen Batteriemodulen eingesetzt und anhand dessen die Probenahmemethode evaluiert. Im Anschluss werden die richtigen Messpositionen anhand von Brandversuchen mit Batterypacks festgelegt. Schließlich werden Brandversuche mit Gesamtfahrzeugen durchgeführt, wobei versucht wird, BEV mit äquivalenten ICEV zu vergleichen. Abschließend werden die Ergebnisse betrachtet und einander gegenübergestellt.

¹ Es ist darauf hinzuweisen, dass die gemeinhin gängige Bezeichnung als "Batterie" irreführend ist, da es sich durch die Eigenschaft der Wiederaufladbarkeit um Sekundärzellen, bzw. um Akkumulatoren handelt. Im Sinne der leichteren Verständlichkeit wird die Autorin dennoch die Bezeichnung "Batterie" beibehalten.

2 Batteriesysteme in batterie-elektrischen Fahrzeugen

Der grundlegende Aufbau des Antriebs eines batterie-elektrischen Fahrzeuges besteht aus folgenden drei Hauptkomponenten:

- 1. Ein oder mehrere Elektromotoren
- 2. Die Batterie
- 3. Das Batteriemanagementsystem (BMS)

Dieses Kapitel behandelt einerseits den Aufbau eines Batteriesystems und Verortung im Fahrzeug, sowie Aufbau, chemische Zusammensetzung und Brandverhalten einer Lithium-Ionen-Batterie. Im Brandfall ist es von besonderem Interesse die genaue Lage der Batterie innerhalb eines Fahrzeuges zu kennen, um so ein gezieltes Löschen zu ermöglichen.

2.1 Batteriesysteme

Der Aufbau einer BEV-Batterie lautet hierarchisch wie folgt:

$$\rightarrow$$
 Zelle

 \rightarrow Modul

 \rightarrow Pack

Mehrere Zellen werden zu einem Modul zusammengeschlossen und mehrere Module bilden schließlich ein Pack, welches als "Gesamtbatterie" angesehen werden kann. Abhängig von der Bauart der Zelle, welche in Kapitel 2.2.1 näher erörtert wird, kann ein Modul aus einer Vielzahl an Zellen in unterschiedlicher Schaltung zusammengebaut sein. Die Module sind miteinander verschalten und können zwecks Ausfallsicherheit seriell und/oder parallel geschalten sein. "*So besteht das Batteriesystem des Tesla Roadster aus insgesamt 6831 einzelnen Batteriezellen, aufgeteilt in 99 seriell verschaltete Blöcke mit je 69 parallelen Zellen."* [5, S. 87]. Abbildung 2-1 zeigt den exemplarischen Aufbau eines Batterypacks von Zelle bis Pack, Abbildung 2-2 gibt einen Überblick über die verschiedenen Schaltarten und deren Zielsetzungen.



Abbildung 2-1 Exemplarischer Aufbau eines Batteriesystems [6]



Abbildung 2-2 Verschaltungsarten von Zellen [7, S. 87]

Um eine zufriedenstellende Leistung und Reichweite von BEV gewährleisten zu können, haben Fahrzeughersteller verschiedene Ansätze entwickelt, um die notwendigen Volumina

unterzubringen. Abbildung 2-3 bis Abbildung 2-10 geben einen Überblick über eine Auswahl solcher Anordnungen. Die Batterypacks sind als orange Blöcke gekennzeichnet.

Abbildung 2-3 zeigt die Anordnung der Komponenten in einem VW Golf GTE. Es ist anzumerken, dass es sich hierbei nicht um ein vollelektrisches Fahrzeug, sondern um einen Plug-In-Hybrid (PHEV) handelt. Neben dem Batterypack unter der Rücksitzbank ist demnach auch ein Kraftstofftank (grün) unter dem Kofferraum erkennbar.

Abbildung 2-4 zeigt den vollelektrischen VW e-Golf. Die Batterie ist hier zu großen Teilen unter den Sitzen, aber auch zwischen den Vordersitzen und unterhalb der Mittelkonsole untergebracht, ähnlich der Anordnung von Modell Volvo C30 Electric in Abbildung 2-6.

Abbildung 2-7, Abbildung 2-8 und Abbildung 2-9 zeigen die Modelle Audi e-tron, Renault Zoe 50, Nissan Leaf und Tesla Model S, welche das Batterypack alle mehr oder weniger flächig entlang der Bodenplatte aufweisen. Einzig der Ford Focus E=LECTRIC hat einen Teil der Batterie unter der Rückbank und den anderen Teil hochkant dahinter, wie in Abbildung 2-10 ersichtlich ist. Dieses Modell ist in dieser Auflistung somit das einzige, welches durch die notwendige große Hochvoltbatterie Stauraumeinbußen zu verzeichnen hat.



Abbildung 2-3 VW Golf GTE [8]



Abbildung 2-5 Audi e-tron [10]



Abbildung 2-4 VW e-Golf [9]



Abbildung 2-6 Volvo C30 Electric [11]





Abbildung 2-8 Nissan Leaf [13]



Abbildung 2-9 Tesla Model S [14]

Abbildung 2-7 Renault Zoe 50 [12]



Abbildung 2-10 Ford Focus E=LECTRIC [15]

Aus den genannten Abbildungen geht hervor, dass es im Falle eines Batterie- oder Fahrzeugbrandes mitunter schwierig sein kann, den genauen Brandort zu lokalisieren, beziehungsweise ein gezieltes Löschen der Batterie zu ermöglichen.

2.2 Die Batterie

"Unter dem Begriff Lithium-Ionen-Akkumulatoren verbirgt sich eine vielschichtige Produktpalette, die je nach Hersteller, Bauart, Größe und Zusammensetzung unterschiedliche Ausprägungen in den primären Bedarfseigenschaften besitzt." [7, S. 13]

Dieser Abschnitt behandelt neben einer kurzen Einführung über die wichtigsten Kenngrößen auch den grundlegenden Aufbau, einen kurzen Überblick über die wichtigsten chemischen Zusammensetzungen und den Prozess der thermischen Zersetzung, den sogenannten *Thermal Runaway* einer Batterie.

Tabelle 2-1 gibt einen Überblick über die wichtigsten elektrischen Kenngrößen einer klassischen Lithium-Ionen-Batterie.

Kenngröße	Beschreibung	Einheit
Kapazität	Menge an elektrischer Ladung, die unter spezifischen Entladebedingungen geliefert wird	[Ah]
Entladespannung Spannung während des Entladevorgangs		[V]
Energie	Produkt aus Kapazität und mittlerer Entladespannung	[Wh]
Spezifische Energie	Auf Batteriemasse bezogene Energie	[Wh/kg]
Energiedichte	Auf Batterievolumen bezogene Energie	[Wh/l]
Leistung	Produkt aus Strom und Spannung	[W]
Wirkungsgrad	Energie, die bei Entladung frei wird, dividiert durch Energie, die während Ladevorgang gespeichert wird	%

	TT 0 1	D I (I	~ · ·	
Tabelle 7-1 Typicch	e Kennarößen ein	or Rottoria (pigona	Gestaltung nach	1161 und 171
$1 a 0 c n c 2^{-1} 1 y p 1 s c n$	ic Keinigi oben ein	of Dationic (eigene	Ocstantung nach	[10] unu [7])

2.2.1 Aufbau

Die derzeit am Markt erhältlichen Bauarten von Lithium-Ionen-Zellen sind Rundzellen, prismatische Zellen sowie Pouchzellen [7], [17], [18].

Der innere Aufbau solcher Zellen folgt stets dem Schema Anode-Separator-Kathode-Separator (siehe Abbildung 2-11), welche entweder gewickelt, gestapelt oder gefalten werden können. Das fertige Paket wird in das Zellgehäuse eingeführt und die Ableiter werden verschweißt. Schließlich wird das Gehäuse mit flüssigem Elektrolyt gefüllt und versiegelt.

Aktuelle Entwicklungen forcieren den Einsatz festen oder gelartigen Elektrolyts, wodurch die Problematik der auslaufenden oder leicht entzündlichen Batteriezelle unterbunden werden soll. Diese Technik wird in zukünftigen Batteriegenerationen zu finden sein.

Abbildung 2-11 zeigt den schematischen Aufbau dieser unterschiedlichen Zellgeometrien.



Abbildung 2-11 Schematischer Aufbau unterschiedlicher Zellgeometrien [19]

2.2.2 Zellchemie

Wie bereits erwähnt, setzt sich eine Zelle aus folgenden Hauptkomponenten zusammen:

- Anode
- Kathode
- Separator
- Elektrolyt

Während die Anode in der Regel aus einer Kupferfolie als Ableiter und Graphit oder Lithiumtitanatoxid als Aktivmaterial besteht, gibt es für Kathoden eine ganze Bandbreite möglicher Materialien.

"LCO, LMO, LFP und NCM sind die gängigsten Kathodenmaterialien der aktuellen kommerziellen Lithium-Ionen-Batterie für EVS. Die Reihenfolge der thermischen Stabilität sollte LFP>LMO>NCM111>NCA>LCO sein, wobei das LFP das stabilste Kathodenmaterial während des TR-Prozesses ist. "[20, S. 256]²

² An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass sowohl die Bezeichnung "NCM" als auch "NMC" in der Fachliteratur zu finden ist und das gleiche Material (Nickel-Cobalt-Mangan-Oxid)

Tabelle 2-2 gibt einen Überblick über die oben erwähnten Zellchemie von Lithium-Ionen-Batterien und deren Bedeutung. Diese finden sich auch im Abkürzungsverzeichnis.

Abkürzung	Vollbezeichnung
LCO	Lithium-Cobalt-Oxid
LMO	Lithium-Mangan-Oxid
LFP	Lithium-Eisen-Phosphat
NCM	Nickel-Cobalt-Mangan-Oxid
NCA	Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid

Tabelle 2-2 Abkürzungen gängiger Zellchemie und deren Bedeutung

Abbildung 2-12 gibt einen Überblick über Eigenschaften und Anwendungsbereiche unterschiedlicher Kathodenmaterialien.

	LCO	LMO	NMC	NCA	LFP
Struktur	Schicht	Spinell	Schicht/Spinell	Schicht	Olivin
Sicherheit		+	0	-	++
Nennspannung [V]		3,7	3,6/3,7	3,6	3,2/3,3
Vol. Energiedichte [wh/L]	320-500	290-340	490–580	480–670	160-260
Grav. Energiedichte [Wh/kg]	110180	100-120	180-210	180-250	80-120
Entladeleistung [C]	1–2	3–15	1–10	1–10	10–30
Lebensdauer [Zyklen] bis 60 % Restkapazität	300-500	1000-1500	500-1000	500-1000	2000-5000
Anschaffungskosten [€/kWh] Zelle (18650) Q4/2014	170	230	200	210	150
Relative Kosten [€/kWh/Zyklus]	0,35-0,60	0,15-0,25	0,20-0,40	0,20-0,40	0,10-0,25
Anwendungsbereiche	High Energy Home appliance	High Power Power Tools Garden Tools Medical application Military	High Energy + Power Power Tools Garden Tools Home appliance Medical application Electromobility Energy Storage	High Energy + Power Power Tools Garden Tools Home appliance Electromobility Energy Storage	High Power Power Tools Garden Tools Electromobility Military Emergency- Lighting Energy Storage

Abbildung 2-12 Eigenschaften unterschiedlicher Kathodenmaterialien [7, S. 67]

Da die Elektroden aus mehreren Schichten, beziehungsweise Folien, bestehen können, wird ihnen ein Bindemittel beigefügt, welches meist aus Polyvinylidenfluorid (PVdF) besteht. Den

bezeichnet. Der dreistellige Zahlencode der Erweiterung "NCM111" beschreibt das Verhältnis der einzelnen Komponenten zueinander. In diesem Fall besteht das Kathodenmaterial zu gleichen Teilen aus Nickel, Mangan und Cobaltoxid.

Separator bildet ein nicht-leitendes, dafür aber ionen-durchlässiges Material. Dies kann aus verschiedenen Polymeren bestehen. "Das am häufigsten verwendete Grundmaterial für aktuelle kommerzielle Separatoren sind PE (Polyethylen) und PP (Polypropylen). Der PE/PPbasierte Separator schrumpft, wenn die Temperatur seinen Schmelzpunkt erreicht. Die Schmelzpunkte der PE- und PP-Separatoren liegen bei ca. 130°C bzw. 170 °C. Das Schmelzen des Separators ist ein endothermer Prozess, und die Temperaturerhöhung verlangsamt sich somit. Die Löcher am Separator werden während des Schmelzens geschlossen, was es für Lithium-Ionen schwierig macht, in die Zelle zu wandern. Daher zeigt der Abbau des Separators einen Abschalteffekt mit einer starken Erhöhung des Zellwiderstands an. Der Kollaps des Separators folgt der Schrumpfung, wenn die Temperatur so hoch ist, dass der Separator verdampft." [20, S. 258]

Der Elektrolyt besteht aus einem organischen Carbonatlösungsmittel, kombiniert mit einem Elektrolytsalz. Während als Elektrolytsalz Lithiumhexafluorphosphat (LiPF₆) zum Einsatz kommt, kann sich das Lösungsmittel in unterschiedlichen Anteilen aus Ethylencarbonat (EC, $C_3H_4O_3$), Diethylcarbonat (DEC, $C_5H_{10}O_3$), Dimethylcarbonat (DMC, $C_3H_6O_3$) oder Ethylmethylcarbonat (EMC, $C_4H_8O_3$) zusammensetzen.

Vereinfacht dargestellt, werden den in der Kathode eingelagerten Lithium-Atomen während des Ladens Elektronen entzogen, die durch den Ableiter wandern. Die nun positiv geladenen Lithium-Ionen werden aus der Kathode ausgelagert, wandern über den Elektrolyten und durch den Separator zur Anode, in welcher sie sich wieder einlagern und ein Elektron aufnehmen, wodurch sie wieder eine neutrale Ladung erhalten. Beim Entladen der Batterie läuft der Prozess in umgekehrter Reihenfolge ab, wobei die Elektronen über Ableiter und Stromabnehmer, in diesem Fall den Elektromotor des Fahrzeugs, wandern. Durch den Erhalt der Kristallstruktur der Elektroden, in welche sich die Ionen während der Zyklen ein- bzw. auslagern, diese jedoch chemisch nicht verändern, handelt es sich um Interkalationsbatterien.

2.2.3 Thermal Runaway

"Unter dem Begriff << Thermal Runaway>> versteht man einen sich selbstverstärkenden Prozess, der nicht mehr zu stoppen ist. Ab Temperaturen von 160 °C beginnt sich das i.d.R. oxidische Kathodenaktivmaterial in der Zelle exotherm, d.h. unter Wärmeabgabe, zu zersetzen. Die zusätzliche Wärme beschleunigt den Zersetzungsprozess, was zu einer starken Temperaturzunahme führen kann. Zudem wird Sauerstoff freigesetzt." [7, S. 59]

"Das Ereignis des thermischen Durchgehens wird bei einer Heizrate von 2 ° C min –1 oder mehr definiert. Da das Gehäuse zu diesem Zeitpunkt geöffnet ist, wird kontinuierlich Gas freigesetzt. Die letzte Phase des thermischen Durchgehens (TR) - die Verpuffung der Zelle - ist zu beobachten, wenn die Temperatur stark auf über 800 ° C ansteigt." [21, S. 24427]

Der Thermal Runaway, auch "Thermisches Durchgehen" genannt, ist der für diese Arbeit wichtigste Aspekt bezüglich des Brandverhaltens einer Batterie. Während die genauen Definitionen auseinandergehen, siehe oben, stimmen sie jedoch darin überein, dass es sich hierbei um eine starke exotherme Reaktion handelt, bei welcher es zu einer signifikanten Gasentwicklung kommt. Durch die Erwärmung und Gasentwicklung, hervorgerufen durch Verdampfung und Zersetzung des Elektrolyten, kommt es zu einer Expansion der Zelle, welche diesen aufgebauten Druck bestenfalls über das dafür vorgesehene Sicherheitsventil ablässt (das sogenannte "Ausgasen", "Ablassen" oder "Entlüften"), oder aber das Gehäuse an anderer Stelle

aufplatzt und es dort zu einem Gasaustritt kommt.³ Hierbei können häufig richtiggehende Stichflammen beobachtet werden. Abbildung 2-13 gibt einen Überblick über die zellinternen Reaktionen, hervorgerufen durch Überladen, und die dafür vorgesehenen verschiedenen Sicherheitsmechanismen. Das Ausgasen über das Sicherheitsventil entspricht dementsprechend dem letzten Schritt.



Abbildung 2-13 Sicherheitsmechanismen bei Überladen einer Zelle [7, S. 61]

"In Übereinstimmung mit dem Ausfallmechanismus des Separators kann der ISC⁴ in drei Kategorien eingeteilt werden:

1) verursacht durch mechanischen Missbrauch, z.B. die Verformung und Fraktur des Separators durch Nageleindringen oder Zerquetschen

2) durch elektrischen Missbrauch verursacht, z.B. kann der Separator durch einen Dendriten durchbohrt werden, dessen Wachstum durch Überladung/Überentladung induziert werden kann

3) verursacht durch thermischen Missbrauch, Schrumpfung und Kollaps des Separators mit massivem ISC, verursacht durch extreme hohe Temperaturen" [20, S. 252]

Batterietechnologien jüngerer Generation sind deutlich weniger anfällig hinsichtlich elektrischen Missbrauchs, wie zum Beispiel Überladen oder ein externer Kurzschluss, was vor allem bei Ladestationen in Garagen wichtig ist. Die weiterhin bestehenden Gefahren der mechanischen oder thermischen Überlastung sind bei Verkehrsunfällen von Bedeutung, da es hierbei durchaus zu Verformungen durch einen Aufprall oder Zusammenstoß oder Wärmeeinwirkung durch ein nebenstehendes Brandfahrzeug, bzw. Brandüberschlag durch einen anderweitig im Fahrzeug entstandenen Brand kommen kann. In beiden Fällen kommt es in Folge der Beschädigung des zellinternen Separators zu einem internen Kurzschluss.

Die Zersetzung eine Batteriezelle durchläuft verschiedene Phasen, bis es zum endgültigen Thermal Runaway kommt. Der Beginn der Erwärmung, die Anfangsphase, wird durch die

³ Dies konnte bei Versuchen im Zuge dieser Arbeit beobachtet werden

⁴ Internal Short Circuit (interner Kurzschluss)

Zersetzung der SEI⁵-Schicht an der Anode ausgelöst. Hier liegt die Selbsterwärmungsrate noch bei etwa 0.2 °C/min. Wird diese Wärme jedoch nicht abgeführt, kommt es zu einer Kettenreaktion, welche die Selbsterwärmung stark beschleunigt und als Beschleunigungsstufe bezeichnet wird. Schließlich folgt die letzte Phase, der Thermal Runaway, dessen Einsetzen stark von Material, Zellentyp und Konstruktion abhängt. [22]

Bereits bei Bränden einzelner Batteriezellen können Temperaturen mehrerer hundert Grad Celsius entstehen. Sind diese Zellen in einem Modul zusammengefügt, kommt es demnach, selbst bei einer einzigen schadhaften Zelle, innerhalb eines Moduls zu einer Kettenreaktion, wobei die Hitze von einer Zelle auf die nächste übergreift. Die dabei generierten Temperaturen reichen aus, um von einem Modul auf das nächste überzugehen. Hier ist jedoch zu erwähnen, dass es nicht zwingend zu einer Entzündung der Gase oder des Elektrolyten kommen muss.

In diesem Kapitel wurden Batteriesysteme anhand einiger konkreter Beispiele und die Notwendigkeit über die Kenntnis der genauen Position der Batterie im Sinne eines gezielten Löschens im Brandfall besprochen. Weiters wurde der generelle Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie und die darin verbauten Bestandteile und deren chemische Zusammensetzung erörtert. Abschließend wurde näher auf den Prozess des Thermal Runaways und dessen Bedeutung für das Brandverhalten eines batterie-elektrischen Fahrzeuges eingegangen.

⁵ SEI = Solid-Electrolyte-Interface, Schnittstelle/Oberfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt

3 Forschungsstand

Wie bereits eingangs erwähnt, beschäftigt sich die Forschung zu Batteriebränden emissionsmäßig mit speziellen Schadstoffen, mit besonderem Fokus auf Fluorwasserstoff (HF). Dieses Kapitel befasst sich mit bisher durchgeführten Brandversuchen auf Modul- und Fahrzeugebene, den hierbei gemessenen Brandparamatern und Schadstoffen und erörtert den bestehenden Knowledge Gap auf dem Gebiet der Brandversuche in einer realitätsnahen Tunnelumgebung.

3.1 Bisher durchgeführte Brandversuche

Während bereits seit den frühen 2000er Jahren Brandversuche auf Zellebene durchgeführt wurden (siehe z. B. [20], [23], [24], [25], [26], [27], [28], [29]), bleiben Versuche auf Modulebene oder mit Gesamtfahrzeugen weiterhin in der Minderheit.

Sturk et al. [30] untersuchten das Brandverhalten zweier Typen von Pouchzellen mit ähnlicher Geometrie aber unterschiedlicher Zellchemie. Hierbei handelte es sich um LFP-Zellen mit 7 Ah und NMC-Zellen mit 14 Ah Kapazität. Ein zusätzliches Batterypack von NMC-Zellen wurde ebenfalls getestet. Die Zellen wurden auf unterschiedliche Ladezustände (SOC) geladen, wobei der Ladezustand zwischen 0 – 100 % variierte. Je höher der Ladezustand einer Zelle, desto schneller erfolgt eine Reaktion. Die Gasemissionen wurden gemäß ISO19702 mittels Fourier-Transformation-Infrarot (FTIR) erfasst, was jedoch auf CO, CO₂, HF und POF₃ begrenzt war. Zusätzlich wurden Waschflaschen zur HF-Messung eingesetzt. Darüber hinaus wurden der Masseverlust und die Wärmefreisetzungsrate (HRR) aufgezeichnet.

Einzelzellen und Aufbauten mit wenigen Zellen emittierten hierbei weniger HF pro Zelle als Aufbauten mit mehr Zellen. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass sich das hochreaktive HF und sein Zwischenprodukt PF_5 innerhalb der Zelle aufbauen können, bevor ein Ausgasen eintritt. Dadurch gelangen sie nicht direkt nach außen, da sie durch umliegende, der Flamme zugewandte Zellen, thermisch abgeschirmt sind, während Einzelzellen unmittelbar der Flamme ausgesetzt sind. Weiters waren HF-Emissionen bei NMC-Zellen deutlich geringer als bei LFP-Zellen.

Schließlich war auch zu beobachten, dass NMC-Zellen zwar eine höhere Reaktivität in Form von höherer HRR zeigten, die gesamte freigesetzte Energie aufgrund einer längeren Branddauer der LFP-Zellen aber ähnlich war. Dies ist insofern interessant, als dass die Zellen unterschiedliche Kapazitäten, aber gleiche Volumina besaßen. Dies lässt den Schluss zu, dass die chemische Energie hier eine größere Rolle als die elektrische Energie spielt.

Mellert et al. [31] testeten verschiedene Schädigungsmechanismen an Modulen mit NMC-Technologie, welche auf 95 % SOC geladen waren. Während sie kritische Konzentrationen von Schwermetallen wie Cobalt, Lithium und Mangan beobachteten, konnten keine hohen Konzentrationen an HF nachgewiesen werden. Es wird davon ausgegangen, dass tatsächlich große Mengen gebildet wurden, diese sich jedoch entlang des Testgeländes vor dem Messpunkt, welcher 160 Meter stromabwärts lag, ablagerten. Aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaften ist HF anfällig für Reaktionen mit umgebender Luftfeuchtigkeit.

Truchot et al. [32] führten Brandversuche an verschiedenen Fahrzeugtypen durch, darunter ein BEV mittlerer Größe. Hier wurden FTIR und Waschflaschen zur Emissionsmessung verwendet. In einem ersten Spitzenwert erreichte die Konzentration von HF im Brandrauch bis zu 450 ppm für das BEV, und etwa 390 ppm für ein entsprechendes ICEV. Während die Konzentration danach für das ICEV kontinuierlich abnahm, konnten für das BEV danach noch zahlreiche kleinere Spitzen von bis zu 80 ppm gemessen werden. Dies korrespondiert mit Beobachtungen, dass Fahrzeugkomponenten wie das Kühlsystem ebenfalls zu HF-Emissionen

führen können. Während allerdings Kühlflüssigkeit schnell verbrennt, was mutmaßlich zu jener deutlichen ersten Spitze führt, handelt es sich bei einem Batteriebrand, wie bereits erwähnt, um eine Kettenreaktion in welcher einzelne Zellen nacheinander reagieren und somit über einen längeren Zeitraum Emissionsspitzen gemessen werden können.

Weiters wurde festgestellt, dass "die Entwicklung der Konzentration von sauren Gasen im Rauch während der Versuche zeigt [...], dass die Emissionsdynamik für jedes Gas spezifisch ist, mit einem Hauptpeak für die HF-Emission, einer kontinuierlichen Emission von HCN und mehreren Peaks für HCl. "[32, S. 114]

Ein weiterer Brandversuch im realen Maßstab wurde von Watanabe et al. [33] durchgeführt, in welchem das Brandverhalten eines BEV mit jenem eines äquivalenten ICEV verglichen wurde. Es wurden keine Gasemissionen gemessen. Beide Fahrzeuge waren voll aufgeladen oder vollgetankt. Die Studie kam zu dem Schluss, dass das BEV in Bezug auf HRR und Wärmestrahlung kein unmittelbar größeres Brandrisiko als das ICEV darstellte.

Die beiden größten Brandversuche an Fahrzeugen mit Elektro- und Verbrennungsmotoren wurden von Lam et al. [34] und Lecocq et al. [35] durchgeführt. Lecocq et al. [35] verglichen zwei BEV verschiedener Hersteller mit ihren korrespondierenden ICEV, die alle voll aufgeladen oder betankt waren. Lam et al. [34] führten eine Testreihe mit drei PHEV, zwei BEV und zwei ICEV durch. Während die Tanks der ICEV und PHEV vollgetankt waren, unterschieden sich die Ladezustände der BEV von 85 – 100 % SOC. Beide Studien saugten Gasproben über ein kontrolliertes Ablufthaubensystem ab und verwendeten FTIR zum Nachweis von CO, CO2, HCN, HF und HCl. Hinsichtlich der HRR erreichten alle Fahrzeugtypen die gleiche Größenordnung. Lecocq et al. [35] berichteten über signifikant höhere HF-Emissionen für BEV als für ICEV.

Während Sturk seine Versuche in einem geschlossenen Versuchsraum durchführte, wählte Mellert den Schweizer Versuchsstollen Hagerbach als Versuchsort. Wie bereits erwähnt, lagen hier Brand- und Messort möglicherweise zu weit auseinander, um aussagekräftige Messwerte zu generieren.

Bei Lam und Watanabe fanden die Versuche in Versuchshallen statt, wobei die Fahrzeuge auf eigenen Plattformen positioniert wurden und nur Lam durch gezielte Absaugung mittels Ablufthaube Gasproben nahm. Truchot und Lecocq führten ihre Versuche in einer speziell für Großbrandversuche errichteten Feuergalerie des französischen *National Institute of Industrial Environment and Risks* (INERIS) durch, welche in Abbildung 3-1 dargestellt ist.



Abbildung 3-1 Testaufbau Feuergalerie INERIS [35, S. 4]

Der Abtransport der Rauchgase geschieht über den Kamin am Ende der Feuergalerie, welcher der Absaugung dient. Darüber hinaus lassen sich dadurch gezielte Proben nehmen, sowie eine optische Messung leicht installieren.

Tabelle 3-1 gibt einen Überblick über bisher gemessene thermische Brandparameter.

T-1-11-21	TT1	D		C4 11
Tapelle 3-1	I nermische	Parameter	ausgewanter	Smalen
rubene 5 r	Inclinische	1 urumeter	uusse wunter	Studien

Brandversuch		[31]	[32]	[33]	[34]	[35]	
	BEV	_	4,5	6,3	6,9	4,7	
Max. HRR [MW]	ICEV	_	5,9	2,1	10,8	6,1	
	PHEV	_	_	_	7,9	_	
	BEV	98	8540 6400		4910	8540	
Max. Energie [MJ]	ICEV	_	10600	4300	4950	10000	
	PHEV	_	_	_	5850	_	
	BEV	750		_	1100	_	
	ICEV	_	_				
Max. Temperatur [°C]					950	_	
	PHEV	_			900		
	BEV	_	_	61	43	_	
Max. Wärmestrahlung [kW/m²]	ICEV	_	_	48	34	_	
	PHEV	_	_	_	54	_	
Max. Branddauer [min]		26	_	120	30	90	

Aus Tabelle 3-1 und den oben diskutierten Studien geht hervor, dass relevante thermische Brandparameter bei BEV-Bränden sich in der gleichen Größenordnung bewegen wie jene von ICEV-Bränden.

Summenformel	Aggregatzustand (20 °C, 1 bar)	Bezeichnung		
СО	gasförmig	Kohlenstoffmonoxid		
CO ₂	gasförmig	Kohlenstoffdioxid		
NO	gasförmig	Stickstoffmonoxid		
NO ₂	gasförmig	Stickstoffdioxid		
HF	gasförmig	Fluorwasserstoff		
HC1	gasförmig	Chlorwasserstoff		
HCN	flüssig	Cyanwasserstoff		
PH ₃	gasförmig	Monophosphan		
H ₃ PO ₄	fest	Phosphorsäure		
Со	fest	Kobalt		
Li	fest	Lithium		
Mn	fest	Mangan		
F-	gasförmig	Fluoridion		
C ₆ H ₆	flüssig	Benzol		
C7H8	flüssig	Toluol		
C ₈ H ₁₀	flüssig	Xylol		
C ₈ H ₈	flüssig	Styrol		

Tabelle 3-2 listet bisher bei Brandversuchen mit BEV gemessene Rauchgaskomponenten auf. Tabelle 3-2 Bisher gemessene Rauchgaskomponenten

Stöchiometrische Rechnungen, siehe Formel 3-1 und Formel 3-2, lassen darauf schließen, dass neben den leichter messbaren Stoffen ebenso schädliche, jedoch weitaus flüchtigere Stoffe im Brandfall auftreten können. [36] [37]

$$LiPF_6 \leftrightarrow LiF + PF_5$$
 Formel 3-1

$$LiPF_6 + H_2O \rightarrow LiF + POF_3 + 2HF$$
 Formel 3-2

 PF_5 wird auch als Phosphorpentafluorid bezeichnet. Es ist bei Standardbedingungen ein farbloses, sehr giftiges und nicht brennbares Gas mit stechendem Geruch. In feuchter Luft oder in Wasser gelöst reagiert es heftig unter Bildung von Fluorwasserstoff HF und Phosphorsäure H₃PO₄.

POF₃, Phosphoroxidfluorid, ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches in hohen Konzentrationen Glas angreifen kann. PF₅ ist sehr reaktiv und gilt daher als nur kurzlebiges Zwischenprodukt. [36] Keines dieser beiden Gase wurde bei den eingangs erwähnten Brandversuchen ([31], [38], [39]) gemessen.

Durch thermische Zersetzung von kristalliner Phosphorsäure kann es weiters zur Entstehung von PH_3 , Monophosphan⁶ kommen, siehe Formel 3-3. Es handelt sich um ein brennbares, äußerst giftiges, farb- und geruchloses Gas.

$$4H_3PO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$$
 Formel 3-3

 PH_3 kann bei verschiedenen Messmethoden einen Einfluss auf die gemessenen Konzentrationen von HF haben. So zeigen z. B. Drägerröhrchen, auf welche in Abschnitt 4.1.2 noch näher eingegangen wird, bei Vorhandensein von PH_3 eine höhere HF-Konzentration an, als tatsächlich vorherrscht. Mellert et al. [31] konnten PH_3 bei ihren Versuchen nachweisen.

3.2 Betrachtung der Schadstoffe

In diesem Abschnitt wird näher auf die in Tabelle 3-2 angeführten Schadstoffe eingegangen. Einerseits werden Eigenschaften und Gefahren näher beleuchtet, um das bestehende Risikopotential einschätzen zu können, andererseits werden geltende Grenzwerte besprochen, um diese später mit möglichen Konzentrationen vergleichen zu können.

3.2.1 Qualitative Betrachtung

In Tabelle 3-3 sind Eigenschaften und Gefahren, welche für Tunnelbrände relevant sind, zusammengefasst. Die Eigenschaften beziehen sich auf Gefahren- und Sicherheitshinweise des globalen harmonisierten Systems zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien der Vereinten Nationen, sogenannte P- und H-Sätze und die diese erweiternden, in der Europäischen Union geltenden, EUH-Sätze. Es ist schnell ersichtlich, dass je nach Dosis oder Konzentration, die potenzielle Gefährdung der Tunnelnutzer und Tunnelnutzerinnen hoch sein kann. Neben den Risiken für Atemwege, Augen und Haut stellen auch die Entzündbarkeit und mögliche explosive Atmosphäre eine Gefahr dar.

⁶ veraltet "Phosphan", "Phosphin"

Eigenschaften	HF	HCN	HCl	CO	CO_2	NO	NO ₂	PH ₃	H ₃ PO ₄	Co	Li	Mn
Lebensgefahr												
bei												
Verschlucken,	х	х										
Hautkontakt												
oder Einatmen												
Verursacht												
schwere												
Verätzungen der	v	v	v			v	v	v	v		v	
Haut und	л	л	л			л	Λ	Λ	Λ		л	
schwere												
Augenschäden												
Verursacht												
schwere										х		
Augenreizung												
Giftig bei			v	v								
Einatmen			л	л								
Wirkt ätzend auf			v			v	v					
Atemwege			л			Λ	Λ					
Lebensgefahr						v	v	v		v		
bei Einatmen						Λ	Λ	Λ		л		
Entzündbar		Х		х				Х		х		х
Kann Brand												
verursachen oder						х	Х					
verstärken												
Kann bei												
Erwärmung			Х	Х	Х	Х	Х	Х				
explodieren												

Tabelle 3-3 Eigenschaften und Gefahren Schadstoffe (eigene Darstellung nach [40])

Einige dieser Stoffe lassen sich weiters in Reizgase und Stickgase einteilen. Stickgase, oder asphyxierende Gase, verhindern einerseits die aktive Aufnahme von Sauerstoff und andererseits dessen Transport innerhalb des menschlichen Organismus. Die wichtigsten Stickgase in dieser Auflistung sind CO, CO₂ und HCN. "*Ein Asphyxiant (Erstickungsmittel) ist ein Giftstoff, der eine Hypoxie (eine Verringerung der Sauerstoffzufuhr zum oder der Sauerstoffverwertung durch das Körpergewebe) verursacht, was zu einer Depression des zentralen Nervensystems mit Bewusstseinsverlust und schließlich zum Tod führt. Die Auswirkungen dieser Giftstoffe hängen von der akkumulierten Dosis ab, d. h. sie sind eine Funktion sowohl der Konzentration als auch der Zeit oder Dauer der Exposition. Die Schwere der Wirkungen nimmt mit steigender Dosis zu. Von den Brandgasen wurden Kohlenmonoxid und Cyanwasserstoff am meisten untersucht und sind am besten bekannt, was ihre Fähigkeit angeht, bei den Exponierten Handlungsunfähigkeit und Tod zu verursachen." [41, S. 14]*

Reizgase haben umgehende Effekte wie Reizungen der Augen, Atemwege und Schleimhäute und können dadurch zu erheblicher Beeinträchtigung und damit zur Einschränkung der Fluchtfähigkeit führen. Neben den sofortigen Auswirkungen können auch Langzeiteffekte auftreten. "Sensorische/obere Atemwegsreizung stimuliert Nervenrezeptoren in Augen, Nase, Rachen und oberen Atemwegen. Die Wirkungen scheinen nur mit der Konzentration zusammenzuhängen und liegen auf einer Skala, die von leichten Augen- und oberen Atemwegsbeschwerden bis hin zu starken Schmerzen reicht. Sie treten weitgehend sofort nach der Exposition auf. Abhängig von der Konzentration eines Reizstoffs und der Empfindlichkeit des Individuums können die Wirkungen Tränenfluss und reflexartiges Blinzeln der Augen, Schmerzen in Nase, Rachen und Brust, Atemanhalten, Husten, übermäßige Schleimsekretion, Bronchialverengung und sogar Kehlkopfkrämpfe umfassen." [41, S. 16] HCl dissoziiert vollständig in Wasser und bildet eine starke Säure, HF ist ein sehr reizendes Gas und bildet in Verbindung mit Wasser Flusssäure, NO₂ kann beim Lösen Salpetersäure bilden. Diese Säuren können in hohen Konzentrationen Lungenödeme hervorrufen.

3.2.2 Rechtliche Betrachtung

In Österreich werden Grenzwerte für verschiedene Bereiche in unterschiedlichen Verordnungen festgelegt. Die für diese Arbeit herangezogenen Werte stammen aus der Grenzwerteverordnung 2020 [42]. Parallel dazu wurden auch Werte der US-amerikanischen Agentur für Arbeitssicherheit herangezogen.

Stoff	IDLH [ppm]	IDLH [mg/m³]	KZW-MAK [ppm]	KZW-MAK [mg/m³]	Anmerkungen	
HF	30	24,9	3	2,5	KZW-MAK [15 min (Miw) 4x]	
HCN	50	56,5	4,5	5	KZW-MAK [15 min (Miw) 4x]	
HCl	50	76	10	15	KZW-MAK [5 min (Mow) 8x]	
CO	1200	1380	60	66	KZW-MAK [15 min (Miw) 4x]	
CO ₂	40000	72000	10000	18000	KZW-MAK [60 min (Mow) 3x]	
NO	100	125	—	—		
NO ₂	13	24,96	1	1,91	KZW-MAK [5 min (Mow) 8x]	
PH ₃	50	71	0,2	0,3	KZW-MAK [5 min (Mow) 8x]	
H ₃ PO ₄	1000	4070	_	2	KZW-MAK [15 min (Miw) 4x]	
POF ₃	-	_		_	unbekannt	
Со	_	20	_	2 E	KZW-MAK [15 min (Miw) 4x] IDLH Staub und Rauch	
Ni	_	10	_	_		
Li	_	_	_	0,02 E	KZW-MAK [15 min (Miw) 4x] Lithiumhydrid	
Mn	_	500	-	1,6 E	KZW-MAK [15 min (Miw) 4x]	

 Tabelle 3-4 Grenzwerte Schadstoffe

Unmittelbar lebens- oder gesundheitsgefährdend (IDLH) ist eine Atmosphäre, die eine unmittelbare Gefahr für das Leben darstellt, irreversible gesundheitliche Beeinträchtigungen verursachen oder die Fähigkeit einer Person beeinträchtigen würde, aus einer gefährlichen Atmosphäre zu entkommen. [43] Die Werte beziehen sich auf eine 30-minütige Einwirkung eines Stoffes und wurden ab den 1970er Jahren von der US-amerikanischen Agentur für Arbeitssicherheit (NIOSH) zusammengetragen. Eine weitere Kategorie an Grenzwerten, welche zur Unfallverhütung oder im Katastrophenfall zur Anwendung kommen können, sind Acute Exposure Guideline Levels (AEGL), welche in Expositionsdauern (10, 30, 60, 240 und 480 Minuten) und 3 Schweregrade (spürbares Unwohlsein, schwerwiegende und fluchtbehindernde Wirkung, tödliche Wirkung) eingeteilt sind. Diese Guidelines sind allerdings noch in Entwicklung und decken nicht alle gefragten Stoffe ab, weshalb von einer Anwendung

abgesehen wurde.

MAK-Werte bezeichnen die vom österreichischen Gesetzgeber maximal zulässige Arbeitsplatzkonzentration eines Stoffes. "MAK-Werte werden für gesunde Personen im erwerbsfähigen Alter festgelegt. Bei Einhaltung der MAK-Werte wird im Allgemeinen die Gesundheit von ArbeitnehmerInnen nicht beeinträchtigt und werden diese nicht unangemessen belästigt." [42] Bei MAK-Werten wird zwischen Tagesmittelwerten (TMW) und Kurzzeitwerten (KZW) unterschieden, wobei hier nur KZW herangezogen werden. Weiters können sich die Angaben auf den Mittelwert über den Beurteilungszeitraum (Miw) oder den Momentanwert (Mow) beziehen. Werte, welche mit "E" gekennzeichnet sind, beziehen sich auf einatembare Fraktionen. Die Grenzwerteverordnung regelt die zulässige Dauer der Exposition, bzw. deren Berechnungszeitraum, sowie die Häufigkeit deren Auftretens während einer einzelnen Arbeitsschicht.

Für Kohlenwasserstoffe gibt es keine den jeweiligen Stoffen zugewiesenen Grenzwerte, sondern lediglich für Kohlenwasserstoffgemische. Diese variieren je nach Zusammensetzung des Gemischs, bei unbekannter Zusammensetzung gilt jedoch ein Wert von 20 ml/m³.

Diese beiden Grenzwertregelwerke wurden herangezogen, da die Ansprüche der Kriterien von "*die Gesundheit wird nicht beeinträchtig"* bis *"unmittelbar lebens- oder gesundheitsgefährdend"* reichen. Es ist daher nicht überraschend, dass IDLH-Werte teilweise mehrere Größenordnungen über jenen der MAK-Werte liegen. Dies wird später für die Gefahrbeurteilung der Konzentrationen wichtig sein.

In diesem Kapitel wurde eine kurze Zusammenfassung über bisher publizierte Brandversuche in größerem Maßstab gegeben, sowie deren Versuchsaufbau, -durchführung und Ergebnisse besprochen. In weiterer Folge wurden die gemessenen Schadstoffe anhand ihrer Eigenschaften und Schädlichkeit analysiert und zwei Arten von Grenzwerten angeführt.

4 Gasmessung

In diesem Kapitel werden kurz Normen angeführt, welche sich mit Messmethoden zur Schadstoffmessung in Brandrauch befassen und einen hilfreichen Leitfaden zu diesem Thema darstellen. Der Fokus liegt hierbei auf für Lithium-Ionen-Brände spezifischen Komponenten, wie sauren Gasen und Schwermetallen. Klassische Brandgase wie CO, CO₂, NO oder NO₂ können durch herkömmliche, im Haus befindliche, Gasanalysatoren erfasst werden. Hierbei werden CO und CO₂ mittels NDIR (nicht-dispersives Infrarot), NO_x mit Chemielumineszenz und O₂ mit einer galvanischen Zelle gemessen. Der Analysator läuft kontinuierlich und zeichnet somit ein Konzentrationsprofil über den Zeitverlauf auf. Dem Gerät ist zum inneren Schutz ein Natronkalkfilter vorgeschalten.

Anschließend wird näher auf einzelne Messmethoden eingegangen. Nicht alle der im folgenden genannten Messmethoden kamen bei bisherigen Brandversuchen zum Einsatz. Weiters ist zu erwähnen, dass es sich ausschließlich um Probenahme- und kontinuierliche Messmethoden handelt, die anschließende chemische Analyse der Proben ist nicht Teil dieser Arbeit.

ISO 19701 "Verfahren zur Probenahme und Analyse für Brandgase" behandelt mehrere Verfahren, welche eine Bandbreite von Anwendungen abdecken [44]. ISO 19702 "Leitfaden für die Probenahme und Analyse von toxischen Gasen und Dämpfen in Brandgasen unter Anwendung der FTIR - Spektroskopie." [45] geht speziell auf die Möglichkeiten der Anwendung von FTIR-Spektroskopie ein, welche in Abschnitt 4.5 näher erklärt wird.

Mit ISO19701 steht ein ausführliches und übersichtliches Regelwerk zu diesem Thema zur Verfügung. Die Probenahme lässt sich in kontinuierlich und diskontinuierlich, extraktiv und Open Path, sowie passiv gliedern.

Während kontinuierliche Probenahme die Berechnung und Erstellung einer durchgehenden Konzentration-Zeit-Kurve ermöglicht, beschränkt sich diskontinuierliche Probenahme auf Stichproben, welche nur über beschränkte Zeitintervalle genommen werden können, bzw. durch eine Beprobung über den gesamten Versuchszeitraum die Summe der angefallenen Stoffe in Absolutmengen aufnimmt.

Die gängigsten Probenahmen erfolgen extraktiv. Dem Brandgasstrom wird über Rohre oder Schläuche und Pumpen ein Teilstrom entnommen, welcher entweder in ein Sammelsystem oder direkt in einen Analysator geleitet wird. Dies hat zum Nachteil, dass die gewonnenen Werte nur die Brandgaszusammensetzung an genau dieser Stelle wiedergeben. Vorteilig ist jedoch, dass durch eine passende Leitungslegung sensible Infrastruktur wie Pumpen und Analysatoren nicht im Brandgasstrom, sondern außerhalb davon positioniert werden kann. Für die extraktive Probenahme im Brandrauch ist zum Schutz vor Verunreinigung durch Ruß und Partikel ein Vorabscheider vor jeder Art von Sammelsystem unerlässlich.

Open Path Systeme beschreiben optische Systeme, welche mit Atomabsorption arbeiten. Die Wellenlänge des Lichts kann im infraroten oder ultravioletten Bereich liegen. Open Path Messungen ermöglichen die Konzentrationsmessung über eine gewählte Messstrecke. Die Licht-Sender- und Empfängereinheiten stellen eine optische Messstrecke durch den Innendurchmesser eines Kamins oder Abgaskanals her. Die Messergebnisse stellen einen zeitlichen Verlauf der Durchschnittskonzentration dar. Anhand des ausgegebenen Spektrums können schließlich die Rauchgaskomponenten zugeordnet werden.

Die Messtrecke des Lichtstrahls kann einige Meter bis mehrere Kilometer betragen, wodurch solche Systeme im Labormaßstab nicht zur Anwendung kommen. Die Lichtstrecke kann direkt laufen oder über Spiegel geleitet werden, was in einer Tunnelmessung von Vorteil sein kann. Nachteilig ist die Tatsache, dass stark rußhaltige Rauchwolken eine hohe Lichtstreuung zur Folge haben, wodurch der Lichtstrahl möglicherweise nicht beim Empfänger ankommt.

Weiters kann es durch eine Positionierung im Rauchgasstrom zu starker Verschmutzung des Geräts oder seiner Komponenten kommen, wodurch die Funktionsfähigkeit beeinträchtigt werden könnte. Bei bisherigen Brandversuchen kamen keine Open Path Messungen zum Einsatz.

Passivsammler sind stoffspezifisch und erfordern daher je Stoff eine eigene Probenahme. Durch die gezielte Entnahme mehrerer Proben kann eine lokale Mengenänderung der Stoffe erfasst und somit ein Verteilungsprofil erstellt werden. Gängige Produkte haben nur wenige Zentimeter Durchmesser, was wiederum eine punktuelle Probenahme zur Folge hat. Passivsammler haben den Vorteil durch ihre Stoffspezifität genaue Aussagen über die gesuchten Stoffe zu treffen. Bei vielen Komponenten steigt allerdings der Kostenfaktor der Anschaffung, da es sich um Einwegprodukte handelt.

Das Ziel einer passiven Probenahme ist, die Kontamination der Tunnelwand zu eruieren, um daraus Rückschlüsse auf notwendige Reinigungsmaßnahmen ziehen zu können. Bei bisherigen Brandversuchen kam noch keine passive Probenahme zum Einsatz.

Im Folgenden wird näher auf einzelne Messmethoden eingegangen.

4.1 Sorptionsröhrchen

Diskontinuierliche extraktive Methoden stellen etwa Sorptionsröhrchen dar. Diese arbeiten mittels Adsorption und/oder Absorption und können mit verschiedensten Sorptionsmitteln befüllt sein. Abhängig vom zu messenden Stoff muss das richtige Sorptionsmittel ausgewählt werden. [46, 47] "Mit den Dräger-Probenahme-Systemen werden die in der Luft enthaltenen Gefahrstoffe zunächst an einem geeigneten Medium durch Adsorption oder Chemisorption gesammelt. [...] Bei der sogenannten stationären Messung wird das Probenahmesystem für die Dauer der Probenahme am ausgewählten Messort platziert. " [48, S. 64]

4.1.1 Langzeitröhrchen

"Bei der aktiven Probenahme wird die zu untersuchende Luft mit einer Pumpe durch ein Probenahmeröhrchen gesaugt. Die in der Luftprobe enthaltenen adsorbierbaren Stoffe werden am Sorptionsmittel angelagert. Mit der durch die Analyse ermittelten Schadstoffmasse [...] und dem durch das Probenahmeröhrchen gesaugten Luftvolumen [...] kann die Konzentration [...] des Schadstoffes leicht errechnet werden." [48, S. 64] Langzeitröhrchen stellen eine robuste Form der Probenahme dar und wurden bei bisherigen Brandversuchen über den gesamten Versuchszeitraum beprobt. Dies ermöglicht später aber nur die Ermittlung einer Durchschnittskonzentration, bzw. Absolutmenge, und zeigt keine zeitlichen Änderungen im Konzentrationsverlauf auf. [47]

Als Absorptionsmittel kommen Aktivkohle, Silicagel, Natronkalk oder ähnliches zur Anwendung. Die Analyse wird ex-situ in einem Labor durchgeführt.

"Aktivkohle ist das wirksamste Adsorbens für alle Arten von Dämpfen in der Luft. […] Man pumpt Luft mit einer Durchsatzgeschwindigkeit von ca. 1 l/min und registriert das Volumen mit einem geeigneten Gasometergerät. Durch Waschen mit einem geeigneten Lösungsmittel wie etwa Schwefelkohlenstoff werden die gesammelten Substanzen eluiert und anschließend gaschromatographisch untersucht." [49, S. 106]

4.1.2 Dräger Röhrchen

Im Unterschied zu Langzeitröhrchen, die im Nachhinein eine Analyse mehrerer Stoffe ermöglichen, handelt es sich bei Dräger Kurzzeitröhrchen um stoffspezifische Sorptionsröhrchen. "Kurzzeitröhrchen sind zur Messung von Momentankonzentrationen bestimmt. Die Dauer der Messung nimmt in der Regel eine Zeitspanne von 10 s bis 15 min in Anspruch. Die gemessene Konzentration ergibt die Menge des zu bestimmenden Stoffes für die Zeitspanne der Messdauer. Der Aufbau der Kurzzeitröhrchen ist abhängig von der jeweiligen Messaufgabe, insbesondere von der zu messenden Substanz und dem zu bestimmenden Konzentrationsbereich." [48, S. 35]

"Das Prüfröhrchen ist mit einer Substanz gefüllt, die mit dem nachzuweisenden Gas eine chemische Reaktion eingeht. Durch diese Reaktion kommt es entweder direkt zu einem Farbumschlag oder er wird durch eine weitere Substanz eingeleitet. Die Substanzen befinden sich in einem abgeschlossenen Glasröhrchen, das erst kurz vor der Messung, an den dafür vorgesehenen Stellen (Sollbruchstelle), geöffnet wird. Das nachzuweisende Gas wird dann, mit Hilfe einer Handpumpe, durch das Prüfröhrchen gesaugt und es finden die entsprechenden chemischen Reaktionen statt." [50, S. 272]

An der Außenseite des Glasröhrchens ist eine Konzentrationsskala angebracht. Anhand des Farbumschlags kann dadurch sofort die erreichte Konzentration bestimmt werden. Hier gibt es allerdings die Problematik, dass Querempfindlichkeiten auftreten, welche die Ergebnisse verfälschen können. Die möglichen Störstoffe werden je Prüfröhrchen vom Hersteller angeführt und ein Vorhandensein muss im Zuge der Probenahme abgeklärt werden. Für unterschiedliche Stoffe gibt es mehrere Prüfröhrchen die verschiedene Messbereiche abdecken. Es ist daher wichtig im Vorhinein den richtigen Konzentrationsbereich abzuschätzen. "Der Messbereich der Prüfröhrchen ist auf dem Glaskolben angegeben und bezieht sich immer auf definiertes Volumen V. Dieses Volumen wird durch eine bestimmte Hubzahl n mit der dafür vorgesehenen Gasspürpumpe vorgegeben. Die Hubzahl n kann je nach Stoff zwischen n = 1 und n = 30 liegen." [50, S. 273]



Abbildung 4-1 Schematische Darstellung Dräger Röhrchen in a) geschlossenem Zustand und b) geöffnetem Zustand nach Farbumschlag [50]

Dräger Röhrchen kommen vor allem bei Untersuchungen über die Einhaltung maximaler Grenzwerte am Arbeitsplatz zum Einsatz. Da sie klein und handlich sind, keine Stromversorgung benötigen und sofortige Ergebnisse liefern, können sie in fast jeder Umgebung angewandt werden. Der große Nachteil hinsichtlich Brandversuchen ist allerdings, dass eine automatisierte Beprobung schwierig umsetzbar ist und eine direkt anschließende Ablesung der Konzentration nicht möglich ist, ohne den potenziellen Ableser dem Brandrauch auszusetzen.

4.2 Waschflaschen

Waschflaschen gelten, ähnlich wie Langzeitröhrchen, als robuste Probenahmemethode. "Bei der Impingermethode wird Luft mittels einer Pumpe durch eine mit einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gefüllte Waschflasche (Impinger) gesaugt. Die Probenkomponenten gehen dann bei geeigneter Löslichkeit in die flüssige Phase über. "[51, 3-16 - 3-17]. Auch hier gilt es, die richtigen Lösungsmittel auszuwählen. [36] Die Analyse wird ebenso ex-situ durchgeführt. Waschflaschen wurden in bisher durchgeführten Laborversuchen an einer Stelle beprobt, den gesamten Versuchszeitraum wodurch sich nur eine über lokale Durchschnittskonzentration ermitteln lässt. Aufgrund des höheren Montageaufwandes gegenüber den Röhrchen gelten sie für Brandversuche in einem realen Tunnel als nicht praktikabel. [47]

4.3 Gasbeutel

Gasbeutel bieten eine einfache, billige und schnelle Form der Probenahme. Hier ist vor allem auf das Beutelmaterial, bzw. dessen Innenbeschichtung zu achten, da diese gegenüber den zu messenden Stoffen beständig sein müssen.

"Die Befüllung erfolgt über eine Pumpe oder Systeme, welche ein direktes Einströmen der Luft ermöglichen, ohne erst die Pumpe passieren zu müssen (Kontaminationsgefahr). Gegenüber Metall- oder Glasbehältern besitzen Kunststoffbeutel neben der Möglichkeit der Volumenvariation den Vorteil, dass sie nur ein geringes Gewicht aufweisen, wenig Platz vor der Befüllung in Anspruch nehmen, gegen Stoß weitgehend unempfindlich sind und unabhängig vom Befüllungsgrad den gleichen Druck wie die Umgebung aufweisen." [51, 3-14 - 3-15]

Problematisch ist allerdings die geringe Beständigkeit der Brandgase innerhalb des Beutels. Diese können aufgrund des Temperaturunterschiedes an der Beutelwand kondensieren oder miteinander reagieren. Die Probe sollte bereits nach wenigen Stunden analysiert werden, eine lange Lagerzeit der befüllten Beutel ist daher nicht möglich. Weiters lässt das geringe Volumen eines Beutels und dessen einmalige Befüllung eine Anreicherung von Stoffen, die in zu geringer Konzentration vorliegen nicht zu. [46] Gasbeutel wurden daher bisher nur in Laborversuchen angewandt und eignen sich nur eingeschränkt für Brandversuche in einem realen Tunnel.

Nedjalkov et al. [47] kombinierten bei ihren Versuchen zu Zellbränden von Lithium-Ionen-Zellen Absorptionsröhrchen, Waschflaschen und Gasbeutel. Ein schematischer Messaufbau ist in Abbildung 4-2 zu sehen. Die Lithium-Ionen-Zellen wurden hierbei in einem luftdichten Fass positioniert und die Brandgase kontrolliert abgesaugt. Mittels Durchflussregler wurde der Brandgasstrom einerseits durch zwei parallel geschaltene Sorptionsröhrchen, und andererseits durch Waschflaschen geleitet. "Gasförmige Proben für gaschromatographische Analysen wurden mit Proberöhrchen entnommen, die mit Aktivkohle (Aktivkohle Typ G, Dräger) und Silicagel (Silica Typ G) gefüllt waren. [...] Gasförmige Proben für die Fluoridbestimmung wurden in Waschflaschen mit je 40 ml 0,1 M NaOH gesammelt." [47, S. 4] Der aus diesen


Medien führende restliche Luftstrom wurde für weitere Analysen in einen Gasbeutel geleitet.

Abbildung 4-2 Messaufbau nach Nedjalkov et al. [47, S. 2]

4.4 Passivsammler

Im Regelfall werden Passivsammler an Orten mit vermuteter Beeinträchtigung der Umgebungsluft positioniert und über einen längeren Zeitraum beprobt. Ähnlich wie Dräger Röhrchen können auch sie zur Überprüfung der Einhaltung von maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen eingesetzt werden.

"Sie beruhen auf dem ersten Fick'schen Gesetz. Im Falle der passiven Probenahme wird ein mit einem Adsorptionsmaterial gefüllter Hohlkörper [...] der Umgebung ausgesetzt. Aufgrund der Diffusion wandern die Moleküle vom Ort der höheren Stoffmengenkonzentration (Umgebungsluft) zum Sammelmaterial über eine definierte Diffusionsstrecke, die vor konvektiven Gasströmungen zu schützen ist." [51, S. 3-19]

"Die Diffusionssammler sind im Allgemeinen für Probenahmen über einen längeren Zeitraum zur Ermittlung von Durchschnittskonzentrationen ausgelegt. Sie werden üblicherweise über einen Zeitraum von 1 bis zu 8 Stunden eingesetzt." [48, S. 66] Durch den großen Querschnitt eines Straßentunnels und damit einhergehender großer Fläche an Tunnelwand ist die Anschaffung dementsprechend vieler stoffspezifischer Passivsammler als nicht wirtschaftlich umsetzbar anzusehen. Weiters ist mit Versuchsdauern von unter einer Stunde zu rechnen.

Die Kontamination der Tunnelwand und des Löschwassers wird durch Projektpartner analysiert und ist nicht Teil dieser Arbeit.

4.5 Photometrie

Kontinuierliche extraktive photometrische Methoden arbeiten mit einer Gaszelle, worin das angesaugte Gas in-situ analysiert wird. Sie können nur die Konzentrationen des ihnen zugeführten Luftstromes darstellen. Es handelt sich also um punktuelle Messungen, die allerdings den zeitlichen Konzentrationsverlauf abbilden können. Aufgrund der hohen Kosten ist es leider meist nicht möglich mehrere Analysatoren an unterschiedlichen Positionen einzusetzen.

Open Path Messungen basieren auf der Spektralanalyse des Gases, welches vom Lichtstrahl

durchschritten wird. Die sogenannte "Fingerprintregion" beschreibt die Wellenzahl, bei welcher ein Molekül sein eindeutig zuordenbares Spektrum bildet. Dadurch ist es möglich, einzelne Stoffe durch ein Gesamtspektrum zu identifizieren und je nach Peakhöhe auch zu quantifizieren. Das Lambert-Beer'sche Absorptionsgesetz beschreibt hierbei den Zusammenhang zwischen der Extinktion des Lichtstrahls in Abhängigkeit von der Länge der Messstrecke, Stoffmengenkonzentration und Wellenlänge des Lichts, siehe Formel 4-1.

$$E_{\lambda} = log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_{\lambda} * c * d$$
 Formel 4-1

E	Extinktion
λ	Wellenlänge
Io	Intensität zu Zeitpunkt t=0
I	Intensität nach Messung
3	Extinktionskoeffizient
с	Stoffmengenkonzentration
d	Messstrecke

Open Path Systeme bestehen aus Sender-Empfänger-Einheiten und anschließender Analyse. Als Sender kommt eine Lichtquelle zum Einsatz, welche die notwendigen Wellenlängen generieren können muss. Der Empfänger besteht aus mehreren Spiegeln und Linsen, welche den Lichtstrahl an ein Glasfaserkabel weitergeben, welches an einen Analysator angeschlossen ist. Weiters besteht die Möglichkeit, den Lichtstrahl über Spiegel zu leiten und somit die Messstrecke abzulenken oder zu verlängern.

Im Folgenden werden zwei Varianten der Open Path Messung näher beschrieben:

- 1. Fourier-Transformation-Spektroskopie im Infrarotbereich (FTIR)
- 2. Differentielle Optische Absorptions-Spektroskopie (DOAS)

FTIR-Strahlung liegt im Infrarotbereich, mit Wellenlängen zwischen 2.5 und 50 μ m (Wellenzahlen zwischen 200 und 4000 cm⁻¹). Da die Hauptbestandteile der Luft N₂, O₂, Argon sowie aus gleichen Atomen bestehende zweiatomige Moleküle nicht IR-aktiv sind und somit keinen Einfluss auf die Spektren haben, eignet sich diese Technologie besonders zur Detektion von Luftschadstoffen. Die durch die Strahlung in den Molekülen erzeugten Schwingungen führen zum Wechsel der Valenzelektronen zwischen Energieniveaus und somit zu kurzfristiger Energieaufnahme (Absorption) oder Energieabgabe (Emission). Das Spektrum wird schließlich mithilfe einer Fourier-Transformation eines zuvor gemessenen Interferogramms bestimmt. Der Einsatz von FTIR ist in ISO19702 "Leitfaden für die Probenahme und Analyse von toxischen Gasen und Dämpfen in Brandgasen unter Anwendung der FTIR – Spektroskopie" genau beschrieben.

"FTIR kann zur Analyse von Brandgasen mit diesen beiden Methoden verwendet werden:

a) Analyse mit offenem Weg, bei der der Infrarotstrahl innerhalb und/oder außerhalb der Brandversuchsapparatur quer über den Abgasstrom gerichtet wird;

b) extraktive Analyse, bei der ein Bruchteil des Abgasstroms aus einer Brandversuchsapparatur

kontinuierlich durch ein beheiztes Probenahmesystem durch die Gaszelle des FTIR-Instruments gezogen wird, was eine Fernmessung ermöglicht. " [45, S. vi-vii]

DOAS hingegen bewegt sich im ultravioletten Bereich mit Wellenlängen zwischen 100 und 400 nm (Wellenzahlen zwischen 25000 und 100000 cm⁻¹). Ähnlich wie bei Infrarotspektroskopie werden auch hier die Valenzelektronen der Moleküle im Messgas angeregt, jedoch werden hier aufgrund hoher Anteile von Störstrahlung nur die Wellenlängenbereiche der zu messenden Moleküle abgeschritten. Es ist daher notwendig, bereits im Vorhinein zu wissen und festzulegen welche Stoffe gemessen werden sollen. Zu Störstrahlung zählen zum Beispiel Rayleigh Streuung (Streuung an Luftmolekülen) und Mie Streuung (Streuung an atmosphärischen Aerosolen), auf welche hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll. Durch Einberechnung dieser Störungen und weiterer Faktoren wird schließlich die differentielle Absorption in einem entsprechenden Spektrum dargestellt.

Obwohl solche Analysatoren eine große Bandbreite an Stoffen messen und bestimmen können, sind sie dennoch nicht universell einsetzbar [46][36]. Es gilt Dinge wie die Wellenzahl des zu messenden Stoffes und die daher notwendige Auflösung des Geräts zu berücksichtigen. Manche Stoffe überlagern sich oder bilden unscharfe Peaks, was die Identifizierung erschwert.

4.6 Filterstacks

Eine weitere Möglichkeit der Probenahme von Luftschadstoffen und sauren Gasen im Speziellen, ist der Einsatz von Filterstacks, welche nicht in den eingangs erwähnten Normen angeführt werden, sondern in ÖNORM M 5852 "Luftuntersuchung – Probenahme zur kontinuierlichen Immissionsmessung". Abbildung 4-3 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen.



Abbildung 4-3 Schematischer Aufbau eines Filterstacks [52, S. 6]

"Zur Probenahme wird die Raumluft mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch eine Doppelfilterkombination gesaugt. Der erste unbehandelte Filter sammelt die partikulären Fluoride, während auf dem zweiten – mit Natriumcarbonat imprägnierten – Filter der gasförmige Fluorwasserstoff erfasst wird. Zur Elution wird eine wässrige Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonatlösung eingesetzt. Die quantitative Bestimmung erfolgt ionenchromatographisch." [53, S. 5]

Je nach Anwendung kann ein Filterstack unterschiedlich bestückt werden. Für den Einsatz in Brandrauch ist ein Vorabscheider, welcher Partikel herausfiltert, unerlässlich. Die in Abbildung 4-3 eingezeichneten Membranen können aus unterschiedlichem Material sein und in ihrer Anzahl variieren. Für die Probenahme saurer Gase empfiehlt sich die Anwendung basisch bedampfter Papierfilter. Dadurch werden die Säuren in einer Säure-Base-Reaktion gebunden und können anschließend im Labor eluiert werden, ganz ähnlich dem Prinzip der Waschflaschen. Als Vorabscheider können ebenfalls Papierfilter, welche mit Quarz oder Teflon beschichtet sind, eingesetzt werden.

Gleich wie bei Waschflaschen und Langzeitröhrchen wird auch hier ein Luftstrom durch den Aufbau gesaugt. Nachteilig ist die höhere Selektivität dieser Art von Probenahme. Es können nur wenige Stoffe gleichzeitig analysiert werden. Vorteilhaft ist jedoch, dass pro Versuch nur die Filter, nicht jedoch der ganze Filterstack getauscht werden muss, was deutlich wirtschaftlicher und ressourcenschonender ist. Im Gegensatz zu Waschflaschen muss hier vor Ort nicht mit Flüssigkeiten hantiert werden. Durch die vorher erfolgte Bedampfung handelt es sich um trockene Filter, was das Verletzungsrisiko im Vergleich zu eventuell ätzenden Flüssigkeiten für den Anwender reduziert. Weiters wird dadurch die Montage erheblich erleichtert, da nicht auf ein mögliches Ausrinnen geachtet werden muss und die Art der Befestigung leicht den örtlichen Gegebenheiten angepasst werden kann.

Mittels Filterstacks oder Waschflaschen können keine direkten Säurekonzentrationen erfasst werden. Es werden Anionen analysiert und anhand des stöchiometrischen Faktors die Konzentrationen der entsprechenden Säuren berechnet.

In diesem Kapitel wurden verschiedene Probenahmemethoden für Rauchgaskomponenten erörtert. Als diskontinuierliche Methoden wurden Sorptionsröhrchen für die Langzeit- und Kurzzeitanwendung, Filterstacks, Waschflaschen, Gasbeutel und Passivsammler behandelt. Als Kontinuierliche Messmethode wurde die Photometrie besprochen, welche extraktiv oder Open Path durchgeführt werden kann. Keine dieser Methoden kann universell eingesetzt werden, es gilt in jedem Fall einen Kompromiss zu finden, was in Abschnitt 0 näher erörtert wird.

5 Rauchausbreitung in Tunnelbauwerken

Tunnelbrände oder Verkehrsunfälle mit Brandfolge im Tunnel treten nicht häufig ein, können dafür aber verheerende Folgen haben. Einerseits kann es zu substanziellen Schäden an Tunnelinfrastruktur kommen, was eine mögliche Totalsperre einer Tunnelröhre nach sich ziehen und somit zu erheblichen Verkehrsverzögerungen, sowie zu hohen Kosten für die Wiederinstandsetzung führen kann. Andererseits geht von solchen Bränden eine erhebliche Gefahr für im Tunnel befindliche Personen aus, welche durch folgende drei Parameter definiert wird [54]:

- 1. Hitze
- 2. Einschränkung der Sicht
- 3. Toxizität

Im Falle eines neben einem Feuer platzierten Objekts, wie einem Fahrzeug oder einem Menschen, spielt Wärmestrahlung die entscheidende Rolle der Wärmeübertragung. Konvektion oder Wärmeleitung in der Tunnelschalung können hier vernachlässigt werden.

Während Hitze durch Strahlung von Flammen für Tunnelnutzer und Tunnelnutzerinnen nur in unmittelbarer Nähe zu einem Brand eine Gefahr für Leib und Leben darstellt, betrifft eine Einschränkung der Sicht durch Rauchausbreitung innerhalb des Tunnels auch weiter entfernte Personen. Durch verminderte Sichtweite kommt es aufgrund von Orientierungslosigkeit und langsamerer Fortbewegung zu einer Einschränkung der Selbstrettungsfähigkeit, was wiederum eine längere Verweildauer im Brandrauch bedeutet. Generell gilt die Toxizität des Brandrauchs als die häufigste Todesursache bei Bränden. Die verschiedenen Rauchgaskomponenten und deren Auswirkungen auf den menschlichen Körper wurden bereits in Abschnitt 3.2 besprochen.

Laut österreichischem Straßentunnel-Sicherheitsgesetz müssen Straßentunnel mit einer Länge über 1000 Meter und einem gewissen Verkehrsaufkommen mit Lüftungsanlagen ausgestattet sein, die eine ausreichende Verdünnung und Abtransport des Brandrauchs je nach Tunnelbauart gewährleisten [55].

Im Folgenden wird näher auf Fahrzeugbrände in Tunneln und die damit einhergehende Rauchausbreitung eingegangen.

5.1 Einfluss der Lüftungsgeschwindigkeit

Tunnelbrände können im Wesentlichen auf zwei Arten ablaufen:

- 1. Kraftstoffgesteuert
- 2. Lüftungsgesteuert

Bei kraftstoffgesteuerten Bränden kommt es zu vollständiger Verbrennung des Kraftstoffes und der Brand wird von unverbrauchter, nicht mit dem Brand reagierender Luft umströmt. Es handelt sich um ein gut belüftetes Feuer. Bei lüftungsgesteuerten Bränden hängt deren Ablauf von der zur Verfügung stehenden Menge an zugeführter Frischluft ab. Es handelt sich also um ein unterbelüftetes Feuer, wodurch es zu unvollständiger Verbrennung und als deren Produkt einhergehenden großen Mengen toxischer Gase kommt. "*Tunnelbrände sind in der Regel kraftstoffgesteuert, da der Zugang zu Luft nur selten eingeschränkt ist.*" [56, S. 25]

In der Tunnellüftung werden drei Luftgeschwindigkeitsbereiche unterschieden [56, S. 322]:

- 1. Niedrige oder keine erzwungene Luftgeschwindigkeit: 0 1 m/s
- 2. Mäßig erzwungene Luftgeschwindigkeit: 1 3 m/s

3. Hohe erzwungene Luftgeschwindigkeit: > 3 m/s

Die Lüftungsstrategien in österreichischen Straßentunneln fallen in die zweite Kategorie. Hier wird im Brandfall bei Richtungsverkehr eine Lüftungsgeschwindigkeit von 1.5 - 2 m/s angestrebt. Abbildung 5-1 zeigt die schematische Rauchausbreitung für diese Gruppe, wobei "Lb" für "Länge des Back-Layerings" steht.



Abbildung 5-1 Rauchausbreitung bei Luftgeschwindigkeit von 1 - 3 m/s [56]

Das sogenannte *Back-Layering* bezeichnet ein Phänomen, welches bei zu niedrigen Lüftungsgeschwindigkeiten auftritt. Ist dies der Fall, so wirkt der Gegenstrom der heißen Gase, welcher an der Tunneldecke erzeugt wird, entgegen der Lüftungsrichtung und der Rauch wird stromaufwärts gedrückt. Nach Abkühlung der Brandgase sinkt der Rauch ab und wird vom Frischluftstrom wieder stromabwärts geblasen. Um Back-Layering vollständig vermeiden zu können, müsste die Lüftungsgeschwindigkeit, je nach Längsneigung des Tunnelbauwerks und Brandleistung des Fahrzeugbrandes, bei über 3 m/s liegen, was als "kritische Geschwindigkeit" bezeichnet wird.

5.2 Rauchschichtung

Heißrauch weist durch höhere Temperaturen eine geringere Dichte als Umgebungsluft auf, was zu einer Druckdifferenz und somit zu einer Auftriebskraft führt, wodurch die heißen Gase zur Tunneldecke aufsteigen. Dort bewegen sie sich in Längsrichtung an der Tunneldecke entlang und verlieren mit steigender Entfernung zum Brandort und Wärmeverluste an die Tunnelwand zunehmend an Temperatur. Durch die sinkende Temperatur nimmt auch der thermische Auftrieb ab, wodurch der Brandrauch absinkt.

Aufgrund dieser unterschiedlichen Höhen, in welchen sich der giftige Brandrauch bewegt, kommt es zu sogenannten Rauchschichten. Bei Lüftungsgeschwindigkeiten von 1-3 m/s hängt die Schichtung stark von der tatsächlichen Luftgeschwindigkeit ab und kann eine Länge von 0-25-mal der Firsthöhe erreichen. Abbildung 5-2 zeigt nach Ingason et al. [56] definierte Regionen der Rauchschichtung, auf welche im Folgenden näher eingegangen werden soll.



Abbildung 5-2 Regionen der Rauchschichtung [56]

Die Höhe, beziehungsweise Schichtung, der Rauchgase hängt, wie bereits erwähnt, von deren

Temperatur ab. Die Regionen unterscheiden sich in ihren Temperaturprofilen über die Tunnelhöhe. Während in Region I der heiße Brandrauch deutlich an der Decke fließt, bewegt sich darunter ein Frischluftstrom in Umgebungstemperatur. In Region II nimmt die Auftriebskraft durch sinkende Gastemperaturen bereits etwas ab, wodurch Wechselwirkungen zwischen der verbleibenden Auftriebskraft und der Längsströmung einen stärkeren Effekt haben. Es besteht nach wie vor ein vertikaler Temperaturgradient, und es entstehen stärker vermischte Schichten, wobei der Großteil der Brandgase oben verbleibt. In Region III ist kein signifikanter Temperaturgradient mehr vorhanden und es liegt somit auch keine wesentliche Schichtung mehr vor. Hier wird von einer vollständigen Durchmischung zwischen Brandrauch und Frischluft gesprochen.

Die Regionen werden durch die sogenannte Froude-Zahl bestimmt und wie folgt gegliedert:

- Region I: $Fr \le 0.9$
- Region II: $0.9 \le Fr \le 3.2$
- Region III: Fr > 3,2

Die Froude-Zahl beschreibt das Verhältnis von Trägheitskräften zur Schwerkraft, in diesem konkreten Fall also das Verhältnis des Impulses in Längsrichtung zum Auftrieb. Mittels Froude-Zahl können Aussagen über die Durchmischung an einer bestimmten Position im Tunnel zu einem festgelegten Zeitpunkt getroffen werden, wodurch sich diese einer Region zuordnen lässt.

Zur Berechnung der Froude-Zahl werden nach Ingason et al. [56] folgende Eingangsparameter benötigt:

$$\dot{m} = \dot{m_0} = \rho_0 * u_0 * A_T$$
 Formel 5-1

$$u_{avg} = \frac{u * T_{avg}}{T_0}$$
 Formel 5-2

$$u_{avg}(x) = \frac{u_0}{T_0} * T_{avg}(x)$$
 Formel 5-3

$$\tau = t - \int_0^x \frac{dx}{u_{avg}(x)}$$
 Formel 5-4

$$\Delta T_{avg}(0,\tau) = \frac{2Q(\tau)}{3\dot{m}_0 c_p}$$
 Formel 5-5

$$\Delta T_{avg}(x,t) = \Delta T_{avg}(0,\tau) * e^{-\frac{h_t * w_p}{m_0 * c_p} * x}$$
 Formel 5-6

$$\Delta T_{cf} = T_c - T_f \qquad \text{Formel 5-7}$$

$$\Delta T_{cf} = 0,255 * \frac{g * H * \Delta T_{avg}^2}{T_{avg} * u_{avg}^2}$$
 Formel 5-8

$$Fr = \frac{u_{avg}^{2}}{\sqrt{\frac{g * H * \Delta T_{cf}}{T_{avg}}}}$$
Formel 5-9

Nach Berechnung des Luftmassenstroms \dot{m} in Formel 5-1, der durchschnittlichen Luftgeschwindigkeit u_{avg} und $u_{avg}(x)$ in Formel 5-2 und Formel 5-3, sowie der tatsächlich verstrichenen Zeit τ in Formel 5-4 können die Temperaturdifferenz ΔT_{avg} zwischen Zeitpunkt 0 und τ mit Formel 5-5, und $\Delta T_{avg}(x, t)$ an Ort x zu Zeitpunkt t mit Formel 5-6 berechnet werden. Über Formel 5-7 und Formel 5-8 kann schließlich der Temperaturgradient ΔT_{cf} zwischen Tunneldecke und Tunnelboden errechnet werden, womit abschließend in Formel 5-9 die Froude-Zahl Fr berechnet wird.

Tabelle 5-1 zeigt die Legende zu den besprochenen Gleichungen.

Parameter	Bedeutung	Einheit
t	Zeitpunkt	S
x	Entfernung zum Brandort	m
Ż	HRR	kJ/s
ρ_0	Luftdichte	kg/m³
<i>u</i> ₀	Luftgeschwindigkeit	m/s
A _T	Tunnelquerschnitt	m²
T ₀	Temperatur Frischluft	К
g	Erdbeschleunigung	m/s²
Н	Tunnelhöhe	m
ht	Wärmeübertragungskoeffizient	kW/m²K
Wp	Tunnelumfang	m
c _p	Wärmekapazität	kJ/(kg·K)

Tabelle 5-1 Legende zu Formel 5-1 bis Formel 5-9

Bei bekannter Tunnelgeometrie, Umgebungstemperatur und Wärmefreisetzungsrate kann also bereits im Vorhinein abgeschätzt werden, wo sich welche Regionen gemäß Abbildung 5-2 befinden werden.

In diesem Kapitel wurde die Rauchausbreitung in Tunnelbauwerken und die damit einhergehenden Gefahren von Hitze, Sichteinschränkung und Toxizität der Rauchgase besprochen. Tunnelbrände gelten in der Regel als kraftstoffgesteuert. In österreichischen Straßentunneln wird eine mäßig erzwungene Lüftungsgeschwindigkeit von etwa 2 m/s angestrebt, wodurch ein gewisses Back-Layering entstehen kann. Durch einen vertikalen Temperaturgradienten kommt es zu verschiedenen Rauchschichten, welche in Regionen stromabwärts des Brandortes eingeteilt werden. Die Lage dieser Regionen lässt sich mittels Froude-Zahl ermitteln.

6 Messkonzept

In diesem Kapitel wird anhand der bisher genannten Faktoren Schadstoffe, Messmethoden und Rauchausbreitung ein Messkonzept erstellt. Wie bereits erwähnt, können nicht alle Schadstoffe mit einer einzigen Messmethode erfasst werden. Es gilt daher als erstes festzulegen, welche Stoffe von besonderer Relevanz sind, bzw. welche mit möglichst wenigen Probenahmemethoden abgedeckt werden können. Hier spielt auch der wirtschaftliche Faktor eine Rolle, da wie bereits beschrieben, z. B. mehrere photometrische Analysatoren aufgrund der enorm hohen Kosten keine reale Option sind.

6.1 Stoffe

Wie bereits ausführlich erörtert, stellen hohe Konzentrationen von HF ein großes Gefahrenpotenzial bei Bränden von Lithium-Ionen-Batterien dar. Die damit einhergehend entstehenden oder vermuteten Stoffe PH₃, PF₅ und POF₃ stellen ebenfalls ein Gesundheitsrisiko dar. Da aber bisher weder PF₅ noch POF₃ analytisch nachgewiesen werden konnten, werden sie für dieses Messkonzept nicht berücksichtigt.

Als Leitfaden wird hier die ISO 13571 "Lebensbedrohende Bestandteile von Feuer - Leitlinien zur Abschätzung der für die Flucht zur Verfügung stehenden Zeit unter Berücksichtigung von brandschutzrelevanten Messwerten" und die darin bereits genannte Einteilung in Stickgase und Reizgase herangezogen [41]. Die in Abschnitt 3.2 angeführten Schadstoffe lassen sich demnach wie folgt einteilen:

- Stickgase: HCN, CO, CO₂
- Reizgase: HF, HCl, H₃PO₄, PH₃, NO, NO₂

Schwermetalle fallen in keine dieser Kategorien, sind aber aufgrund ihrer hohen Schädlichkeit für den menschlichen Organismus auf jeden Fall aufzunehmen. Wie bereits erwähnt, stehen Analysatoren zur Messung der klassischen Brandgase CO, CO₂, NO und NO₂ zur Verfügung. Somit bleiben Probenahmemethoden für Schwermetalle und die Stoffe HCN, HF, HCl, H₃PO₄, PH₃ festzulegen.

6.2 Messmethoden

In diesem Abschnitt werden Messmethoden ausgewählt, welche bei Modulbrandversuchen zum Einsatz kommen und anschließend evaluiert werden. Eine Festlegung, welche Methoden bei den späteren Fahrzeugbrandversuchen zum Einsatz kommen, wird erst anhand der Evaluierung getroffen.

Aufgrund der zu erwartenden starken Rußbildung werden photometrische Open Path Systeme ausgeschlossen, ebenso, wie bereits einleitend erwähnt, extraktive photometrische Methoden.

Das Projekt sieht verschiedene Serien an Brandversuchen vor, wobei zu Anfang einzelne Module, im Anschluss ganze Batterypacks und anschließend Gesamtfahrzeuge verbrannt werden sollen. Es bietet sich also an, unterschiedliche Messmethoden im kleinen Maßstab der Modulversuche zu testen und anschließend zu evaluieren, welche sich für die größeren Versuche am besten eignen. Für die Modulversuche wird daher ein Aufbau in kleinerem Maßstab errichtet, welcher in Abschnitt 7.1.1 beschrieben wird. Die Messmethoden werden im Anschluss evaluiert und passende Systeme für die weiteren Versuche ausgewählt.

Da Schwermetalle nur in fester Form als Partikel im Rauch transportiert werden, können sie leicht mittels Vorabscheider, welche bei jeder extraktiven Methode nötig sind, gesammelt werden. Für die Versuchsreihe an Einzelmodulen wird eine Reihe an Messmethoden vorgeschlagen. Zur Probenahme von HF, HCl und H₃PO4 werden Waschflaschen und Filterstacks eingesetzt und im Anschluss verglichen und evaluiert. Als Vorabscheider kommen in einem ersten Schritt sowohl mit Quarz (QAT), als auch mit Teflon beschichtete Papierfilter zum Einsatz.

Aufgrund der anschließenden Analysemethode im Labor ist eine Messung von HCN mit dieser Methode nicht möglich. Zur Überprüfung des Vorkommens von HCN und PH₃ werden Dräger Röhrchen eingesetzt. Zur Kontrolle der Konzentrationsbereiche und des Einflusses der Umgebungsbedingungen werden zusätzlich Dräger Röhrchen für HF und HCl angewandt. Die Auswahl der benötigten Röhrchen bezüglich der vermuteten Konzentrationsbereiche erfolgt anhand bisher gemessener Werte aus den eingangs erwähnten Publikationen. Die Produktblätter finden sich im Anhang. Die Probenahme erfolgt zuerst über Gasbeutel, aus welchen schließlich die Röhrchen mittels Handpumpe beprobt werden können. Sorptionsröhrchen, wie Aktivkohleröhrchen, welche mehrere Stoffe auf einmal abdecken könnten, werden aufgrund wirtschaftlicher Überlegungen ausgeschlossen. Bei Fahrzeugbrandversuchen mit mehreren Messpunkten und mehreren seriell zu beprobenden Röhrchen wäre der Kostenfaktor zu hoch.

Die gesamte Probenahme erfolgt über Teflonschläuche, welche in das Innere eines Testtunnels geleitet werden, welcher den großen Versuchstunnel, welcher im folgenden Abschnitt näher beschrieben wird, im kleinen Maßstab darstellen soll.

6.3 Messpunkte

In diesem Abschnitt werden anhand der aus der Literatur bekannten Größenordnung der Wärmefreisetzungsrate bei Bränden von Batterypacks und Gesamtfahrzeugen, sowie mithilfe der Froude-Zahl die gewünschten Abstände der Messpunkte zum Brandort festgelegt.

Die Versuche werden im Tunnelforschungszentrum Zentrum am Berg (im Folgenden ZaB) durchgeführt. Abbildung 6-1 zeigt das umfassende Tunnelnetzwerk dieses Forschungszentrums.



Abbildung 6-1 Plan des Tunnelnetzwerkes des ZaB (© Montanuniversität Leoben)

Aufgrund von Infrastruktur, Lüftungs- und Fluchtwegen wurde der Eisenbahntunnel-West (im Folgenden EBW) als Durchführungsort festgelegt. Die Versuche werden zwischen Tunnelportal und Querschlag (strichliert markierter Bereich in Abbildung 6-1) durchgeführt. Abbildung 6-2 zeigt die bauliche Ausgestaltung des EBW.



Abbildung 6-2 EBW mit mobilem Lüfter im Hintergrund

Der Querschnitt des EBW entspricht einem Hufeisenquerschnitt mit einer Fahrbahnbreite von 10 Meter und einer Firsthöhe von 7.55 Meter.

Eine kontrollierte Luftabsaugung wie bei Truchot et al. [32] oder Nedjalkov et al. [47] wird aufgrund der angestrebten realitätsnahen Tunnelumgebung ausgeschlossen. Es gilt daher, möglichst repräsentative Positionen zu finden, welche die vorherrschende Rauchgasbelastung am besten widerspiegeln. Diese können durch die in Abschnitt 5.2 besprochene Froude-Zahl ermittelt werden. Aufgrund des Montageaufwands wird angestrebt, die Befestigungen der Messpunkte bei allen Versuchen im großen Querschnitt beizubehalten. Weiters gilt es, keine zu weiten Entfernungen zwischen Brandort und Messpunkt zu haben, um möglich Verluste, wie bei Mellert et al. [31] vermutet, zu vermeiden. Für Brandversuche mit Batterypacks wird eine HRR von \dot{Q} =500 kJ/s, für jene mit Gesamtfahrzeugen \dot{Q} =5000 kJ/s angenommen. Tabelle 6-1 listet alle in die Berechnung einfließenden Parameter auf.

Parameter	Wert	Einheit	
t	10 - 1800	S	
X	15 - 30	m	
Q	500 - 5000	kJ/s	
$ ho_0$	1.20	kg/m³	
u ₀	1.80	m/s	
A_T	23.88	m²	
T ₀	293.15	К	

Tabelle 6-1 Parameter zur Berechnung der Froude-Zahl

g	9.81	m/s²
Н	7.55	m
ht	0.03	kW/(m²·K)
Wp	20.05	m
Cp	1.00	kJ/(kg·K)

Es wurden Zeitspannen zwischen 10 und 1800 s als Versuchsdauer angenommen. Durch im Vorfeld durchgeführte Strömungsversuche in besagtem Tunnel wurde eine realistische mittlere Strömungsgeschwindigkeit u_0 von 1.80 m/s ermittelt. Messpunkte im Abstand von 15 und 30 Meter vom Brandort ergaben mittels Berechnung durch Formel 5-1 bis Formel 5-9 eine Froude-Zahl zwischen 1.29 und 2.77 und liegen somit in Region II, gemäß Abbildung 5-2, der Rauchdurchmischung. Obwohl erst in Region III eine vollständige Durchmischung von Rauchgasen und Frischluft vorliegt, wurde dennoch Region II angestrebt, da die Messtechnik keinem Heißrauch ausgesetzt sein sollte und in dieser Region bereits eine Abkühlung der Brandgase stattgefunden hat, jedoch die Gefahr von Verflüchtigung und Ablagerung geringer ist als in Region III.

In diesem Kapitel wurden an erster Stelle die Schadstoffe festgelegt, welche von höchstem Interesse sind. Dafür wurden an zweiter Stelle Probenahmemethoden ausgewählt, welche diese Stoffe sammeln können, wobei hier mehrere Methoden gewählt wurden, welche in einer ersten Versuchsserie ausprobiert und danach evaluiert werden. Der dritte und letzte Punkt bezieht sich hingegen bereits auf die Versuchsreihen im großen Querschnitt des EBW des Tunnelforschungszentrums Zentrum am Berg. Hier liegt der Fokus auf der Positionierung in einer Zone mit mittlerer Rauchschichtung und Temperatur, wobei Abstände in 15 - 30 Meter vom Brandort als ausreichend befunden wurden.

7 Brandversuche

Dieses Kapitel behandelt die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Brandversuche. Als Vorversuche wurden Brandversuche mit einer geringen Anzahl einzelner Module in einem eigens dafür errichteten Testtunnel durchgeführt, was einerseits der Beobachtung des tatsächlichen Brandverlaufs einer solchen Batteriedimension, und andererseits der Erprobung mehrerer Gasmesstechniken diente. In weiterer Folge wurden Brandversuche an mehreren Modulen, welche in etwa der Anzahl eines ganzen Batterypacks entsprachen, durchgeführt. Dies geschah bereits im großen Querschnitt des Versuchstunnels Eisenbahntunnel-West des ZaB, wobei der Fokus auf der passenden Positionierung der diversen Messtechnik lag. Schlussendlich wurden Brandversuche an ganzen Fahrzeugen durchgeführt, wobei es sich hierbei um BEV und ICEV verschiedener Fahrzeughersteller handelte.

7.1 Versuchsreihe mit einzelnen Modulen

Als Versuchsträger kamen Module zweier Hersteller, im Weiteren A und B genannt, sowie eines E-Lok Prototypen C zum Einsatz. Bis auf jene des Typs C waren alle Module im Voraus auf 100 % SOC geladen. Bei den Modulen der Klassen A und B handelte es sich um NCM (Nickel-Cobalt-Mangan) Zellen, bei jenen der Klasse C um LFP (Lithium-Eisen-Phosphat). Bei allen handelte es sich um Zellen prismatischer Bauart, Details können Tabelle 7-1 entnommen werden.

Hersteller	Zelltechnologie	Zelltyp	Kapazität [Ah]	Anzahl an Zellen pro Modul
А	NMC	Prismatisch	25	24
В	NMC	Prismatisch	60	13
С	LFP	Prismatisch	20	40

Tabelle 7-1 Eigenschaften der Versuchsträger Module

Tabelle 7-2 gibt eine Übersicht über die Versuchsreihe mit einzelnen Modulen.

Tabelle 7-2 Übersicht über Versuche mit einzelnen Modulen

Versuch Nummer	Hersteller	SOC [%]	Anzahl an Modulen	Zündquelle
1	А	100	1	1 Propanbrenner
2	А	100	1	1 Propanbrenner
3	А	100	2	1 Propanbrenner
4	А	100	2	1 Propanbrenner
5	С	100	1	1 Propanbrenner
6	В	100	1	1 Propanbrenner
7	В	100	7	2 Propanbrenner

7.1.1 Versuchsaufbau

Die Entzündung der Module wurde mittels Gasbrenner durchgeführt. Um eine konstante und ausreichend hohe Strömungsgeschwindigkeit im Tunnel zu gewährleisten, kam ein mobiler Lüfter zum Einsatz, wie er bereits in Abbildung 6-2 zu erkennen ist.

Aufgrund der geringen Größe der einzelnen Module und damit einhergehenden geringen Mengen an Schadstoffen bezogen auf den Tunnelquerschnitt, wurden die Brandversuche in einem dafür vorbereiteten Testtunnel durchgeführt. Die Maße dieses Tunnels betrugen 1,25 x 1,50 x 10,00 Meter (H x B x L). Zur Einführung des Gasbrenners und zur einfacheren Entfernung, bzw. Tausches der Module am Brandort wurde seitlich eine Tür installiert, welche nach erfolgreicher Entzündung der Versuchsträger sofort geschlossen wurde. Abbildung 7-1 zeigt den Testtunnel.



Abbildung 7-1 Testtunnel zur Durchführung der Brandversuche mit einzelnen Modulen

Um eine ausreichende Durchmischung der Brandgase innerhalb dieses Testtunnels zu gewährleisten, wurden stromabwärts hinter dem Brandort zusätzlich zwei kleinere portable Lüfter positioniert.

Die Module wurden in eine Brandtasse aus Stahlblech gelegt, welche wiederum auf Wägezellen stand. Die Temperaturmessung an den Modulen geschah durch Thermoelemente, welche auf der dem Flämmer abgewandten Seite angebracht waren, siehe Abbildung 7-2 und Abbildung 7-3.



Abbildung 7-2 Exemplarische Darstellung der Positionierung eines Moduls



Abbildung 7-3 Exemplarische Darstellung der Entzündung eines Moduls

Um die Erwärmung der Versuchsträger zu beschleunigen, wurde während des Erhitzens stirnseitig der Luftstrom durch eine den Tunneleingang vollständig verdeckende Gipskartonplatte abgehalten. Diese wurde nach erfolgreicher Entzündung sofort entfernt.

7.1.2 Gasmessung

Für die Gasmessung kamen folgende Methoden zum Einsatz:

- Filterstacks mit Vorabscheidern
- Waschflaschen mit Vorabscheider

- Gasbeutel mit direkt anschließender Analyse durch Dräger-Kurzzeitröhrchen
- Horiba PG-250A Portable Gas Analyzer mit vorgeschaltenem Natronkalkfilter

Alle Positionen der Probenahme befanden sich stromabwärts am hinteren Ende des Testtunnels. Die Proben wurden mittels Pumpen über Teflonschläuche, welche in das Innere des Testtunnels geleitet wurden, entnommen, siehe Abbildung 7-4 und Abbildung 7-5.



Abbildung 7-4 Anordnung der Gasmesstechnik am Testtunnel



Abbildung 7-5 Einleitung der Teflonschläuche im Detail

Es kamen zwei parallel geschaltene Filterstacks zum Einsatz. Einer war mit einem Quarzfilter, der andere mit einem Teflonfilter als Vorabscheider ausgestattet. Die Stacks selbst waren beide mit KOH-beschichteten Papierfiltern bestückt. Die Filterstacks galten der Analyse von HF, HCl und H₃PO4.



Abbildung 7-6 Exemplarische Darstellung eines Filterstacks

Es wurden vier seriell geschaltene Waschflaschen verwendet, wovon die ersten zwei mit 0.1 M Natronlauge (NaOH) und die hinteren zwei mit destilliertem Wasser befüllt waren. Die Waschflaschen galten der Probenahme von HF, HCl und H₃PO₄. Den Waschflaschen war ein Quarzfilter vorgeschalten, welcher nach jedem Versuch gewechselt und für eine spätere Analyse gesichert wurde.

Der Gasbeutel bestand aus säurebeständigem Tedlar TM und hatte ein Fassungsvermögen von 101. Aus dem Gasbeutel wurden nach den Versuchen Dräger Kurzzeitröhrchen der Stoffe PH₃, HF, HCl und HCN mittels Handpumpe beprobt. Die Beprobung erfolgt durch eine eigens dafür vorgesehene Balgpumpe, deren Hub 100 ml beträgt.

Ein Horiba PG-250A Gasanalysator kam zur parallelen Analyse von NO_X , CO, CO₂ und O₂ zum Einsatz. Bei allen Methoden handelte es sich aufgrund der Probenahme durch 6 mm Teflonschläuche an einzelnen Positionen nur um punktuelle Messungen, die keine Aussage über die durchschnittliche Konzentration im Testtunnel zulassen. Der Horiba PG-250A Gasanalysator lief durchgehend, die restliche Gasmessung wurde stets ab Einsetzen des Thermal Runaways zugeschalten.

7.1.3 Versuche

Die Gasbeutel wurden direkt mittels Membranpumpe beprobt. Hierfür wurde ein Teflonschlauch vom Ort der Probenahme am Ende des Testtunnels zurück auf Höhe des Querschlags geleitet, wo die Gasbeutel positioniert waren. Die zuführende Schlauchleitung war unbeheizt und wurde am Boden geführt. Die Module wurden mit einer einzelnen Gaslanze beflammt und entzündet.

1. Versuch: 1 Modul A

Die Entzündung des Moduls verlief ohne Probleme. Die Strömungsgeschwindigkeit reichte zeitweise nicht aus, um ein gewisses Back-Layering zu verhindern, was zu einem stirnseitigen Rauchaustritt aus dem Testtunnel führte. Aufgrund der zeitlichen Länge des Versuches wurden zwei Gasbeutel beprobt, wobei der zweite Beutel kaum befüllt wurde. Die Umschaltung von Beutel #1 auf Beutel #2 erfolgte 11 Minuten nach Beginn der Gasmessung.

2. Versuch: 1 Modul A

Die Brandentwicklung verlief weniger kontinuierlich als beim 1. Versuch. Da es anfänglich nur zu Gasaustritt ohne Entzündung kam, wurden die Rauchgase mittels Flämmer entzündet, was allerdings wenig Effekt hatte. Anschließend wurde das Modul durch den Flämmer weiter erhitzt, bevor es schließlich zu einem selbsterhaltenden Brand kam.

Die Luftströmung reichte aus, um Back-Layering weitestgehend zu verhindern. Es wurden wieder zwei Gasbeutel beprobt. Die Umschaltung von Beutel #1 auf Beutel #2 erfolgte 17 Minuten nach Beginn der Gasmessung, wobei die gesamte Gasmessung fast doppelt so lange lief als beim 1. Versuch, wodurch auch Beutel #2 ausreichend befüllt wurde.

3. Versuch: 2 Module A

Die Entzündung der zwei Module dauerte deutlich länger als bei den vorangegangenen Versuchen mit Einzelmodulen. Aufgrund der starken Rauchentwicklung kam es teilweise wieder zu starkem Back-Layering. Es wurde nur ein einzelner Gasbeutel beprobt. Während des Versuchs senkten sich im vorderen Bereich einzelne Gipsfaserplatten an der Decke des Testtunnels, wodurch ein Spalt entstand, durch welchen es zum Rauchaustritt kam.

4. Versuch: 2 Module A

Bei diesen Versuch kam es schneller zum Thermal Runaway als beim 3. Versuch. Bei diesem Versuch wurden 2 Gasbeutel parallel beprobt, wobei die Entnahmestelle für den ersten Beutel wie gehabt am hinteren Ende des Testtunnels positioniert war und jene für den zweiten Beutel etwas hinter dem Brandort an der Tunneldecke.

Für die folgenden Versuche wurden die Gasbeutel indirekt beprobt. Hierfür wurde ein Beutel in ein luftdichtes Fass gehängt, aus welchem anschließend Luft gesaugt wurde. Die Probenahme erfolgte wieder etwas hinter dem Brandort an der Tunneldecke, wo auch das Fass positioniert wurde. Dies geschah einerseits zur Schonung der Membranpumpe und andererseits um mögliche Ablagerungen der gesuchten Stoffe an der Schlauchinnenseite, welche aufgrund der langen Leitung von mehreren Metern vermutet wurden, zu verhindern.



Abbildung 7-7 Indirekte Beprobung eines Gasbeutels

Der 5. und 6. Versuch wurde mit einer einzelnen Gaslanze zur Entzündung durchgeführt, beim 7. Versuch kamen zwei Gaslanzen zum Einsatz.

5. Versuch: 1 Modul C

Nachdem es nach 6 Minuten Erhitzung zu einem ersten Ausgasen kam, wurde die stirnseitige Schutzplatte entfernt und weitere 2 Minuten beflammt, wodurch es schließlich zu einem Thermal Runaway kam. Die ersten Minuten handelte es sich um ein leichtes Feuer, nach ca. 10 Minuten stand das Modul dann in Vollbrand.

6. Versuch: 1 Modul B

Dieser Versuch verlief ohne nennenswerte Auffälligkeiten. Das Modul wurde beflammt, was nach 5 Minuten zum Thermal Runaway führte, welcher 32 Minuten andauerte. Es gab typische Stichflammen und alle 13 Zellen reagierten nacheinander ab. Abbildung 7-8 und Abbildung 7-9 zeigen exemplarisch das Brandverhalten sowie ein abgebranntes Modul.



Abbildung 7-8 Exemplarische Darstellung Brandverhalten Modulversuch



Abbildung 7-9 Exemplarische Darstellung eines abgebrannten Moduls

7. Versuch: 7 Module B

Bei diesem Versuch wurde die Brandtasse um 20 Zentimeter erhöht aufgestellt, um ein Beflammen von unten zu ermöglichen.



Abbildung 7-10 Anordnung der Versuchsträger des 7. Modulversuchs

Das Beflammen erfolgte in 3 Schritten:

- a. Vorwärmen der Brandtasse von unten durch beide Gaslanzen
- b. Weitere Erhitzung durch eine Gaslanze unter der Brandtasse (indirekte Erhitzung) und eine Gaslanze von oben (direkte Erhitzung)

c. Direkte Erhitzung von oben durch beide Gaslanzen, welche langsam über alle Module geführt wurden

Nach 10 Minuten kam es zum Thermal Runaway und die Gaslanzen wurden entfernt. Aufgrund der hohen Anzahl an Modulen hatte der Brand deutlich mehr Leistung als bei allen vorangegangenen Versuchen. Es kam zu deutlich wahrnehmbaren Explosionen, wodurch Teile mehrere Meter weit umhergeschleudert wurden. Es kam zum Flammenaustritt durch einen neu entstandenen Spalt an der Decke, sowie den bereits vorhandenen Türspalt.



Abbildung 7-11 Brandverhalten 7. Modulversuch

Durch die brennenden verteilten Teile geriet die Bodenplatte stellenweise in Brand. Dies führte zu einem anfänglichen Besprühen mittels handelsüblichen Feuerlöscher und schließlich zu einem Versuchsabbruch durch gänzliches Löschen durch die Feuerwehr mittels Feuerwehrschlauch.

Der Gasbeutel war trotz der ausreichenden Fülldauer nicht voll. Nach genauerer Begutachtung stellte sich heraus, dass das Schlauchende, welches in den Testtunnel führte, geschmolzen war, wodurch eine fachgerechte Probenahme nicht mehr möglich war.

7.1.4 Zwischenergebnisse und Evaluierung der Gasmesstechnik

Zur Festlegung der weiteren Vorgangsweise bezüglich Gasmesstechnik wurden die Proben der oben besprochenen Testserie ausgewertet und evaluiert.

Die Ablesung der Konzentrationen laut Dräger Röhrchen erfolgte anhand des Farbumschlages an der dafür vorgesehenen Konzentrationsskala. Dies geschah im Querschlag, bei Umgebungstemperatur und künstlichem Licht und mit weißem Papier als Hintergrund. Wie selbst vom Hersteller erwähnt, handelt es sich bei der Einschätzung des Farbumschlags um eine persönliche Meinung und ist daher sehr subjektiv. Dies wurde durch ein Vieraugenprinzip entschärft. Es wurde im Vorhinein darauf geachtet, dass die zulässigen Rahmenbedingungen, welche eine volle Funktionalität der Röhrchen garantieren, eingehalten wurden. Abbildung 7-12 zeigt eine exemplarische Darstellung verfärbter Dräger Röhrchen.



Abbildung 7-12 Exemplarische Darstellung verfärbter Dräger Röhrchen

Abbildung 7-13 zeigt die Ergebnisse der Ablesung, welche jeweils auf ein einziges Modul heruntergerechnet wurden.



Abbildung 7-13 Normierte Ergebnisse laut Dräger Röhrchen

Hier fällt auf, dass für HF beim 5. Versuch, bei welchem LFP Technologie zum Einsatz kam, der Wert um ein Vielfaches höher liegt als bei den übrigen Versuchen. Dieser Wert wurde als Ausreißer betrachtet und herausgerechnet, siehe Abbildung 7-14. Es zeigt sich, dass bis auf HF beim 8. Versuch (LFP) kein einziger Wert den entsprechenden KZW-MAK- oder IDLH-Wert, welcher aufgrund der Größenordnung nicht eingezeichnet wurde, erreichte.



Abbildung 7-14 Normierte Werte ohne Ausreißer

Abbildung 7-15 zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse der Ablesungen an den Dräger Röhrchen. Die Fehlerbalken zeigen jeweils die Standardabweichung vom Mittelwert des betreffenden Schadstoffes an. Aufgrund der geringen Probenmenge lässt sich über deren Aussagekraft diskutieren. Auffällig ist jedoch das minimale Vorkommen von PH₃ und das ebenfalls geringe Vorkommen von HCl. Es darf jedoch nicht vergessen werden, dass es sich hierbei um Werte bezogen auf ein einziges Modul handelt.



Abbildung 7-15 Zusammenfassung Ergebnisse Dräger Röhrchen

Abbildung 7-16 und Abbildung 7-17 zeigen die Konzentrationen von HF und HCl, ebenfalls normiert auf ein Modul, nach Probenahmemethode. Während bei HF überwiegend Filterstacks mit Quarzfilter die höchsten Konzentrationen zeigt, hält sich bei HCl die Waage zwischen ebenjenen und Waschflaschen. Teflon eignete sich nicht als Vorabscheider, da es hier zu Verstopfung der Membranen kam.



Abbildung 7-16 Vergleich der HF-Konzentrationen in Abhängigkeit der Probenahmemethode



Abbildung 7-17 Vergleich der HCl-Konzentrationen in Abhängigkeit der Probenahmemethode

Dräger Röhrchen wurden aufgrund ihrer Handhabung als Messmethode für größere Brandversuche ausgeschlossen. Weiters konnte aufgrund der Querempfindlichkeit von PH3 auf den Mechanismus der HF-Röhrchen eine Verfälschung der HF-Konzentrationen nicht ausgeschlossen werden. Filterstacks und Waschflaschen lieferten beide erfolgversprechende Ergebnisse. Aufgrund der bereits in Abschnitt 4.2 erwähnten Probleme wie Gefahr des Flüssigkeitsaustritts und Schwierigkeiten in der Handhabung, welche sich während der Versuche bestätigten, wurden Waschflaschen ebenfalls als Probenahmemethode ausgeschlossen. Es wurden daher Filterstacks mit Quarzfiltern als Vorabscheidern als weitere Probenahmemethode ausgewählt. Die Quarzfilter sollten gleichzeitig der Probenahme für Schwermetalle dienen. Um trotz diskontinuierlicher Probenahme etwaige Konzentrationsänderung während des Brandverlaufs abbilden zu können, sollen mehrere Stacks seriell für mehrere Minuten beprobt werden, um so die Annäherung einer KonzentrationZeit-Kurve zu ermöglichen.

7.2 Versuchsreihe Batterypacks

Als Versuchsträger kamen Module eines Batterypacks der Klasse B, sowie der Klasse C zum Einsatz, wobei bei letzterer die tatsächliche Anzahl an Modulen für ein Batterypack unbekannt war. Bis auf jene der Klasse C waren alle Module im Voraus auf 100 % SOC geladen worden. Bei den Klasse B Modulen handelte es sich um NCM (Nickel-Cobalt-Mangan) Zellen, bei jenen aus Klasse C um LFP (Lithium-Eisen-Phosphat). Bei beiden handelte es sich um Zellen prismatischer Bauart, wie bereits in Tabelle 7-1 beschrieben. Tabelle 7-3 gibt einen Überblick über diese Versuche.

Test Nummer	Hersteller	SOC [%]	Anzahl an Versuchsträgern	Zündquelle
1	С	unbekannt	18	6 Propanbrenner
2	В	100	27 Einem ganzen Batterypack entsprechend	6 Propanbrenner

Tabelle 7-3 Übersicht über Versuchsreihe mit Batterypacks

7.2.1 Versuchsaufbau

Die Entzündung der Module wurde wieder mittels Gasbrenner durchgeführt. Die Module wurden dafür in zwei erhöht angebracht Brandtassen gelegt. Unter den Brandtassen wurden jeweils zwei Gasbrenner fixiert, die eine konstante Erwärmung von unten gewährleisteten. Zusätzlich dazu wurden die Module händisch mit zwei Gaslanzen von oben beflammt. Um eine konstante und ausreichend hohe Strömungsgeschwindigkeit im Tunnel zu gewährleisten, kam ein mobiler Lüfter zum Einsatz.

Die Versuche fanden im EBW des ZaB statt. Die Brandtassen befanden sich 25 Meter stromabwärts des Querschlags in der Mitte des Tunnels.



Abbildung 7-18 Exemplarische Darstellung der Anordnung der Versuchsträger als Batterypacks



Abbildung 7-19 Exemplarische Darstellung der Entzündung der Batterypacks

7.2.2 Gasmessung

Nach eingehender Analyse der in den Modulversuchen angewandten Gasmesstechnik wurden folgende Methoden für weiterführende Brandversuche ausgewählt:

- Filterstacks mit Quarzfilter als Vorabscheider
- Horiba PG-250A Portable Gas Analyzer mit vorgeschaltenen Waschflaschen

Die Position der Probenahme befand sich 15 Meter stromabwärts vom Brandort in 5.5 - 6.5

Meter Höhe. Um den Konzentrationsverlauf eruieren zu können, wurde alle 10 Minuten ein neuer Filterstack beprobt. Die Umschaltung erfolgte händisch über Magnetventile, welche vom Boden aus angesteuert wurden. Die Messung der Gasanalysators verlief kontinuierlich. Abbildung 7-20 und Abbildung 7-21 zeigen die Anordnung und Position der Probenahme im Detail.

Es kamen 6 seriell geschaltene Filterstacks zum Einsatz, welche mit einem Quarzfilter als Vorabscheider ausgestattet waren. Die Stacks selbst bestanden beide aus KOH-beschichteten Papierfiltern. Die Filterstacks galten der Analyse von HF, HCl und H₃PO₄.

Ein Horiba PG-250A Gasanalysator kam zur parallelen Analyse von NO_X , CO, CO₂ und O₂ zum Einsatz. Dem Gerät war zum inneren Schutz ein Natronkalkfilter vorgeschalten.

Bei beiden Methoden handelte es sich aufgrund der Probenahme durch 6 mm Teflonschläuche an einzelnen Positionen nur um punktuelle Messungen, die keine Aussage über die durchschnittliche Konzentration über den gesamten Querschnitt zulassen, jedoch durch die serielle Probenahme den zeitlichen Verlauf annähern können.

Der Horiba PG-250A Gasanalysator lief durchgehend, die Filterstacks wurden stets beginnend mit dem Thermal Runaway zugeschalten.



Abbildung 7-20 Anordnung Filterstacks



Abbildung 7-21 Position Gasmessung und Temperaturschnur

7.2.3 Versuche

1. Versuch: 18 Module C

Die Entzündung der Module dauerte einige Zeit. Erst nach 40 Minuten kam ein selbsterhaltender Brand zustande. Die Strömungsgeschwindigkeit war zeitweise zu gering,

wodurch es zu Back-Layering bis hinter den Querschlag kam. Wie bei vorangegangenen Brandversuchen mit diesem Zelltyp, kam es auch hier wieder zu keinen markanten Stichflammen. Es handelte sich um einen ruhigen, kontinuierlichen Brand, siehe Abbildung 7-22. Die Gasmessung war in 6.5 Metern Höhe angebracht.



Abbildung 7-22 Brandverhalten 1. Versuch Batterypacks Typ C

2. Versuch: 27 Module B (= 1 Pack)

Die Entzündung der Module dauerte etwa 15 Minuten, danach kam es regelmäßig zu Thermal Runaways einzelner Zellen, welche durch Stichflammen eindeutig erkennbar waren. Es waren regelmäßig kleinere Explosionen wahrnehmbar, wodurch brennende Teile mehrere Meter weg vom Brandort geschleudert wurden, siehe Abbildung 7-23. Die Gasmessung war in 5.5 Metern Höhe angebracht.



Abbildung 7-23 Brandverhalten 2. Versuch Batterypacks Typ B

Tabelle 7-4 gibt einen Überblick über die Versuche. Die lange Versuchsdauer beim 1. Versuch ergibt sich einerseits aus der langen Entzündungsphase und andererseits dadurch, dass die Module nicht wie jene beim 2. Versuch durch schnell eintretende Thermal Runaways abreagierten, sondern noch lange weiterbrannten.

Tabelle 7-4 Übersicht Versuche Batterypacks

Versuch	Anzahl Module	Zelltechnologie	Dauer Gasmessung [min]	Versuchsdauer [min]
1	18	LFP	70	204
2	27	NCM	30	40

7.2.4 Zwischenergebnisse und Evaluierung der Messpunkte

Wie bereits besprochen, dauerte der erste Versuch deutlich länger als der zweite, was sich auch in den unten angeführten Ergebnissen widerspiegelt und den in Abschnitt 3.1 genannten Erkenntnissen entspricht. Optisch betrachtet befanden sich beide Messpunkte in dichtem Rauch.

Den beobachteten Brandverläufen entsprechend, stellen sich die Konzentrationsverläufe der klassischen Brandgase konsistent dar, siehe Abbildung 7-24 und Abbildung 7-25. Während der Verlauf des 1. Versuchs eher ruhig mit vielen kleinen Peaks in der CO-Konzentration ablief, ist die starke Verbrennungsphase des 2. Versuchs, während welcher mehrere Module gleichzeitig reagierten, durch einen deutlichen Peak erkennbar. Die konstante Sauerstoffkonzentration bestätigt, dass es sich hierbei um kraftstoffgesteuerte Brände handelte. Für keines dieser Brandgase wurde ein Grenzwert überschritten.



Abbildung 7-24 1. Versuch Batterypacks Typ C – Klassische Brandgase



Abbildung 7-25 2. Versuch Batterypacks Typ B – Klassische Brandgase

Abbildung 7-26 und Abbildung 7-27 zeigen die durch die serielle Beprobung der Filterstacks angenäherten Konzentrationskurven. Die Werte setzen sich aus der Analyse der KOHbeschichteten und der Quarzfilter zusammen, wobei der Anionenanteil des letzteren mittels stöchiometrische Faktoren addiert wurde.

Entsprechend der unterschiedlichen Brandverläufe zeigt Abbildung 7-26 für einen längeren Zeitraum erhöhte Konzentrationswerte, während Abbildung 7-27 nur einen Peak zeigt, was auch auf die kurze Versuchsdauer und damit einhergehende Beprobungszeit zurückzuführen ist. Auffällig sind die deutlich höheren Werte von HF und H₃PO₄ während des ersten Versuchs, was jedoch mit Erfahrungen aus der Literatur korrespondiert. [vgl. Abschnitt 3.1]

Hinsichtlich Grenzwerten wurden bei beiden Versuchen die KZW-MAK (2.5 mg/m³) und beim ersten Versuch zusätzlich die IDLH-Werte (24.9 mg/m³) für HF überschritten. Da dies allerdings auf einer Höhe von 5.5-6.5 Metern geschah, kann keine Aussage über die Auswirkungen auf Tunnelnutzer und Tunnelnutzerinnen auf Bodenebene getroffen werden.



Abbildung 7-26 1. Versuch Batterypacks Typ C – Saure Gase



Abbildung 7-27 2. Versuch Batterypacks Typ B – Saure Gase

Abschließend kann gesagt werden, dass die Positionen der Probenahme aufschlussreiche Ergebnisse lieferten und als Ausgangspunkte für die folgenden Fahrzeugbrandversuche herangezogen wurden.

7.3 Versuchsreihe Gesamtfahrzeuge

Die Bezeichnung der Fahrzeughersteller ist äquivalent zu jener aus Abschnitt 7.1. Bei sämtlichen BEV handelte es sich bei der Hochvoltbatterie um NMC-Technologie, die ICEV

waren Dieselfahrzeuge.

Um eine konstante und ausreichend hohe Strömungsgeschwindigkeit im Tunnel zu gewährleisten, kam wieder ein mobiler Lüfter zum Einsatz. Die Fahrzeuge wurden sowohl vor als auch nach dem Versuch gewogen. Die Versuche fanden ebenfalls im Eisenbahntunnel West (EBW) des ZaB statt. Tabelle 7-5 gibt einen Überblick über die Versuchsträger.

Versuch Nummer	Fahrzeughersteller	Fahrzeugklasse	Fahrzeugtyp
1	D	Kleintransporter	BEV
2	А	Kompaktwagen	BEV
3	А	SUV	ICEV
4	Е	Kleintransporter	ICEV
5	А	SUV	BEV

Tabelle 7-5 Übersicht über Versuchsträger Fahrzeuge

7.3.1 1. Versuch

Als Versuchsträger kam ein Fahrzeug des Herstellers D, Baujahr 2016, zum Einsatz, welcher auf 100% SOC geladen worden war. Die Hochvoltbatterie wies als Zellchemie NCM auf und bestand aus Pouchzellen. Das Fahrzeug wies einen mechanischen Totalschaden auf, war jedoch eingeschränkt fahrtüchtig und die Hochvoltbatterie unbeschädigt.



Abbildung 7-28 Versuchsträger 1. Fahrzeugbrandversuch

7.3.1.1 Versuchsaufbau

Abbildung 7-29 zeigt schematisch den Versuchsaufbau und Positionen der einzelnen Messpunkte.



Abbildung 7-29 Versuchsaufbau 1. Fahrzeugbrandversuch

Die Entzündung des Fahrzeugs wurde mittels Gasbrenner durchgeführt. Das Fahrzeug wurde auf Betonblöcke in etwa 0.4 Meter Höhe aufgebockt, wodurch 2 Gasbrenner darunter fixiert werden konnten. 2 weitere Gasbrenner wurden händisch bedient und kamen sowohl unterhalb als auch an der Oberseite des Fahrzeugs zum Einsatz. Der Asphalt darunter wurde mittels Sand geschützt. Der Brandort befand sich mittig auf der Fahrbahn, 15 Meter vom Querschlag entfernt.

In 15 Meter und 30 Meter Abstand stromabwärts des Brandorts wurden ebenfalls mittig Temperaturschnüre befestigt, welche in 0.5 Meter bis 1 Meter Abständen die Temperatur von First bis Boden aufnahmen. Ebenfalls in 15 Meter Abstand kam die Gasmessung zum Einsatz. Der Probenahmeort für die Filterstacks befand sich in 6 Meter Höhe, jene für den Gasanalysator auf 1.6 Meter, was als Kopfhöhe definiert wurde.

Für die Gasmessung kamen folgende Methoden zum Einsatz:

- Filterstacks mit Quarzfilter als Vorabscheider
- Horiba Portable Gas Analyzer mit vorgeschaltenen Waschflaschen

Um den Konzentrationsverlauf eruieren zu können, wurde alle 15 Minuten ein neuer Filterstack beprobt. Die Umschaltung erfolgte händisch über Magnetventile, welche vom Boden aus angesteuert wurden. Es standen 7 seriell geschaltene Filterstacks bereit, welche für eine maximale Branddauer von 105 Minuten ausgelegt waren. Die Messung des Gasanalysators verlief kontinuierlich.



Abbildung 7-30 Pumpen und Magnetschaltventile

Bei beiden Methoden handelte es sich aufgrund der Probenahme durch 6 Millimeter Teflonschläuche an einzelnen Positionen nur um punktuelle Messungen, die keine Aussage über die durchschnittliche Konzentration über den gesamten Querschnitt zulassen, jedoch den zeitlichen Verlauf abbilden können.

7.3.1.2 Versuchsdurchführung

Die Entzündung des Fahrzeugs geschah innerhalb weniger Minuten. Als das Fahrzeug in Vollbrand stand, wurden die Gasbrenner entfernt, bzw. abgedreht. Nach kurzer Zeit kam es zu Back-Layering bis hinter den Querschlag, woraufhin die Lüfterleistung erhöht wurde. Es kam zu regelmäßigen Explosionen, die sicher auch mit dem Ausgasen der Batteriezellen in Verbindung standen. Etwa 9 Minuten nach Erreichen des Vollbrands kam es zu einem Stromausfall, wodurch einige Geräte für mehrere Minuten ausfielen. Dies konnte 8 Minuten später jedoch weitgehend behoben werden.


Abbildung 7-31 Brandverhalten 1. Fahrzeugbrandversuch

Nachdem "Brand aus" gegeben wurde, wurden die restlichen Glutnester mittels konventionellem Wasser durch ein C-Rohr gelöscht. Dies erfolgte von außen, sowie nach Aufbruch des Wracks auch von innen.



Abbildung 7-32 Versuchsträger nach dem 1. Fahrzeugbrandversuch

Tabelle 7-6 gibt einen Überblick über den Versuchsablauf.

Tabelle 7-6 Versuchsablauf 1. Fahrzeugbrandversuch

Aktion	Zeitpunkt [hh·min]
AKUUII	
Start Entzündung	00:00
Vollbrand	00:16
Start Gasmessung	00:15
Ende Gasmessung	00:53
Start Löschung	00:57
Ende Löschung	01:08
Dauer Gasmessung [min]	00:38

Nachfolgende Untersuchung ergab, dass der Stromausfall durch durchgeschmorte Kabel ausgelöst wurde. Kabel und Schläuche waren am Boden an der Tunnelwand verlegt, jedoch nicht gegen die Strahlungshitze isoliert worden. Bei konventionellen Brandversuchen werden Brandtassen mit einem Benzin-Diesel-Gemisch in 1 Meter Höhe positioniert, wodurch ein zusätzlicher Schutz etwaiger Leitungen am Boden nicht notwendig ist. Bei diesem Versuch stand das Fahrzeug jedoch nur leicht erhöht. Hinzu kam, dass die Hochvoltbatterie im Fahrzeugboden verbaut war, wodurch ein erheblicher Teil der Brandleistung in Bodennähe freigesetzt wurde.

Neben einzelnen Stromkabeln war auch der Zuleitungsschlauch zum Gasanalysator geschmolzen, wodurch die Probenahme an unbestimmter Stelle erfolgte.

Weiters stellte sich heraus, dass die Magnetventile ungünstig gelagert und dadurch durchgehend leicht geöffnet waren. Dies führte zu einem kleinen kontinuierlichen Volumenstrom durch alle Filterstacks, wodurch alle verunreinigt wurden. Aufgrund der kurzen Versuchsdauer wurden nur 3 Stacks aktiv beprobt (3 x 15 Minuten) (Ventile vollständig geöffnet), durch die Fehlfunktion der Ventile kann jedoch nicht genau gesagt werden, welcher Volumenstrom tatsächlich durchfloss.

7.3.2 2. Versuch

Nach Evaluierung des vorangegangenen Versuchs, wurden für folgende Versuche sämtliche Leitungen gegen Hitze isoliert, um einen erneuten Stromausfall oder Verfälschung der Gasmessung zu vermeiden.

Als Versuchsträger kam ein Kompaktwagen der neuesten Generation des Fahrzeugherstellers A zum Einsatz. Es handelte sich um ein BEV, welches auf 100 % SOC geladen war.



Abbildung 7-33 Versuchsträger 2. Fahrzeugbrandversuch

7.3.2.1 Versuchsaufbau

Abbildung 7-34 zeigt den Versuchsaufbau der folgenden Fahrzeugbrandversuche. Wie bereits in Abbildung 7-29 sind auch hier die einzelnen Messpunkte verzeichnet, wobei hier auf die deutlich größere Anzahl an Messpunkten zur Gasmessung hinzuweisen ist. Neben Filterstacks (gelb), sind des Weiteren 5 Positionen zur CO-Messung (rot) gekennzeichnet, wobei es sich bei jenen an Position CO3.x um Horiba PG-250 Gasanalysatoren und an den Positionen CO2.x um herkömmliche CO-Analyzer EC 400C zur ausschließlichen Messung von Kohlenmonoxid handelte. Abbildung 7-35 zeigt die Positionen der Filterstacks im Detail. Um ein adäquates Bild der Konzentrationsverteilung zu erhalten, wurden 6.35, 4.85 und 1.60 Meter über Bodenniveau als Messhöhen ausgewählt.



Abbildung 7-34 Versuchsaufbau 2. – 5. Versuch Fahrzeugbrandversuche [57]



Abbildung 7-35 Positionen der Gasmessung im Detail

7.3.2.2 Versuchsdurchführung

Zur Entzündung des Fahrzeuges wurde ein direkter Zugang in das Batterypack gelegt, durch welchen eine Salzlösung direkt eingeleitet werden konnte. Durch die Flutung kam es zu einem Kurzschluss mit anschließendem Brand. Die Zeitspanne zwischen Beginn der Befüllung und Brandausbruch betrug etwa 6 min. Als Löschmethode wurde eine Löschdecke erprobt, wie sie bei konventionellen Fahrzeugbränden zum Einsatz kommen kann. Die Anwendung erwies sich als nicht-zielführend, die Decke konnte nicht an Ort und Stelle gehalten werden und den Brand ersticken, siehe Abbildung 7-37. Schließlich wurde konventionell mit Wasser aus 2 C-Rohren des bereitstehenden Löschzugs gelöscht.



Abbildung 7-36 Brandverhalten 2. Fahrzeugbrandversuch



Abbildung 7-37 Einsatz Löschdecke 2. Fahrzeugbrandversuch

Tabelle 7-7 zeigt einen kurzen Überblick über den Versuchsablauf des 2. Fahrzeugbrandversuchs. Abbildung 7-38 zeigt den abgebrannten Versuchsträger nach dem Versuch.

Tabelle 7-7	Versuchsablauf 2.	Fahrzeugbrandversuch
-------------	-------------------	----------------------

Aktion	Zeitpunkt [hh:min]
Start Entzündung	00:00
Vollbrand	00:06
Start Gasmessung	00:06
Ende Gasmessung	00:23
Start Löschung	00:18
Ende Löschung	00:23
Dauer Gasmessung [min]	00:17



Abbildung 7-38 Versuchsträger nach dem 2. Fahrzeugbrandversuch

7.3.3 3. Versuch

Als Versuchsträger kam ein ICEV SUV der neuesten Generation des Fahrzeugherstellers A zum Einsatz, siehe Abbildung 7-39. Die Entzündung erfolgte durch Befeuern des vorderen Innenraums. Da nach 10 Minuten noch kein selbsterhaltender Brand zustande gekommen war, wurde auch die Rückbank entzündet. Der Brandverlauf war tendenziell ruhiger als bei den vorangegangenen Brandversuchen, da es zu keinen Stichflammen kam. Abbildung 7-40 zeigt exemplarisch das Brandverhalten. Der Brand wurde mittels C-Rohr gelöscht.



Abbildung 7-39 Versuchsträger 3. Fahrzeugbrandversuch



Abbildung 7-40 Brandverhalten 3. Fahrzeugbrandversuch

Tabelle 7-8 gibt einen Überblick über den Versuchsablauf, Abbildung 7-41 zeigt den Versuchsträger nach dem Versuch.

Aktion	Zeitpunkt [hh:min]
Start Entzündung	00:00
Vollbrand	00:01
Start Gasmessung	00:02
Ende Gasmessung	00:42
Start Löschung	00:34
Ende Löschung	00:38
Dauer Gasmessung [min]	00:40

Tabelle 7-8 Versuchsablauf 3. Fahrzeugbrandversuch



Abbildung 7-41 Versuchsträger nach dem 3. Fahrzeugbrandversuch

7.3.4 4. Versuch

Als Versuchsträger kam ein Kleintransporter des Fahrzeugherstellers E, Baujahr 2010, zum Einsatz, siehe Abbildung 7-42. Die Entzündung erfolgte durch Befeuern des Motorraums. Da das Fahrzeug mit dem Heck stromaufwärts ausgerichtet war, kam es nicht zu einem Feuerüberschlag auf den Tank, womit es zu keinem Dieselbrand kam. Das Brandverhalten und der im Vergleich zu den vorherigen sichtlich weniger abgebrannte Versuchsträger sind in Abbildung 7-43 und Abbildung 7-44 zu sehen.

Tabelle 7-9 gibt einen Überblick über den Versuchsablauf. Der Brand wurde mittels C-Rohr gelöscht.



Abbildung 7-42 Versuchsträger 4. Fahrzeugbrandversuch



Abbildung 7-43 Brandverhalten 4. Fahrzeugbrandversuch

Aktion	Zeitpunkt [hh:min]
Start Entzündung	00:00
Vollbrand	00:02
Start Gasmessung	00:02
Ende Gasmessung	00:26
Start Löschung	00:25
Ende Löschung	00:32
Dauer Gasmessung [min]	00:24

Tabelle 7-9 Versuchsablauf 4. Fahrzeugbrandversuch



Abbildung 7-44 Versuchsträger nach dem 4. Fahrzeugbrandversuch

7.3.5 5. Versuch

Als Versuchsträger kam ein BEV SUV der neuesten Generation des Fahrzeugherstellers A zum Einsatz. Als Feuerwehrübung wurde das Szenario eines BEV Brandes mit nebenstehendem Unfallgegner, aus welchem eine Person zu retten sei, angenommen. Zu diesem Zweck wurde in etwa 1 Meter Abstand stromabwärts ein Fahrzeug mit Dummy platziert. Dieses Fahrzeug war leer von Betriebsmitteln. Die Anordnung ist in Abbildung 7-45 zu sehen.



Abbildung 7-45 Versuchsträger und nebenstehender "Unfallgegner" des 5. Fahrzeugbrandversuchs

Zur Entzündung des Versuchsträgers wurde Ethanol auf der Rückbank verteilt und anschließend angezündet. Da nach 10 Minuten noch kein Brand der Batterie zustande gekommen war, wurde zusätzlich, wie beim 2. Versuch, Salzlösung direkt in die Batterie injiziert. Das anschließende Brandverhalten ist exemplarisch in Abbildung 7-46 dargestellt. Es kam zu keinem Brandüberschlag auf das zweite Fahrzeug, welches zeitweise mit Wasser gekühlt wurde. 20 Minuten nach Versuchsbeginn wurde die Personenrettung simuliert und der Dummy aus dem Fahrzeug geborgen. Anschließend kam es zum Löschen mittels Löschlanze. Diese wurde gemäß Rettungsblatt im Fußraum der Rückbank eigeschlagen, siehe Abbildung 7-47. Nachdem die Löschlanze ganz in die Batterie eingedrungen war und diese mit Wasser flutete, konnte nach 4 Minuten "Brand Aus" der Batterie gegeben werden.

Tabelle 7-10 gibt einen Überblick über den Versuchsablauf.



Abbildung 7-46 Brandverhalten 5. Fahrzeugbrandversuch Tabelle 7-10 Versuchsablauf 5. Fahrzeugbrandversuch

Aktion	Zeitpunkt [hh:min]
Start Entzündung	00:00
Vollbrand	00:13
Start Gasmessung	00:00
Ende Gasmessung	00:29
Start Löschung	00:21
Ende Löschung	00:25
Dauer Gasmessung [min]	00:29



Abbildung 7-47 Versuchsträger nach dem 5. Fahrzeugbrandversuch

In diesem Kapitel wurden ausführlich die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen besprochen. Anfangs wurden Brandversuche an Modulen variierender Anzahl in einem Testtunnel durchgeführt, was der Erprobung verschiedener Gasmesstechniken diente. Nach Auswertung und Evaluierung der dadurch erhaltenen Werte wurden Filterstacks und kontinuierliche Gasanalysatoren als Methoden ausgewählt. In weiterführenden Versuchen mit Modulen, deren Anzahl jenen zweier ganzer Batterypacks entsprachen, wurden die Positionen und die Handhabung der Gasmesstechnik im großen Querschnitt des EBW ermittelt. Schlussendlich wurden Brandversuche mit Gesamtfahrzeugen durchgeführt. Hierbei handelte es sich einerseits um BEV mit NMC-Batterietechnologie und andererseits um vergleichbare Dieselfahrzeuge. Es wurden verschiedene Entzündungs- und Löschmethoden angewandt und eine Personenrettung simuliert.

Generell war zu beobachten, dass BEV Brände aufgrund der starken Reaktionen der Batteriezellen, des in Abschnitt 2.2.3 besprochenen Thermal Runaway, turbulenter abliefen als ICEV Brände. Tabelle 7-11 gibt einen abschließenden Überblick über die Fahrzeugbrandversuche. Hier ist anzumerken, dass bei Versuchen, bei welchen die Gasmessung länger als der Versuch selbst dauerte, die Messung nach dem Löschen weiterlief, um eine mögliche Kontamination des Wasserdampfs zu erfassen.

Versuch	Fahrzeugtyp	Dauer Gasmessung [min]	Versuchsdauer [min]
1	BEV Kleintransporter	38	68
2	BEV Kompaktwagen	17	23
3	ICEV SUV	40	38
4	ICEV Kleintransporter	24	32
5	BEV SUV	29	25

Tabelle 7-11 Übersicht Fahrzeugbrandversuche

8 Ergebnisse

Kapitel wird auf die Ergebnisse der Gasmessung In diesem während der Fahrzeugbrandversuche eingegangen. Die Ergebnisse gliedern sich in jene der kontinuierlichen Gasanalysatoren an den Positionen 2.x und 3.x (vgl. Abbildung 7-34), sowie der Filterstacks. Um Einflüsse vorangegangener Brandversuche auf die Messergebnisse zu vermeiden, wurden zwischen jedem Versuch für 10 Minuten Proben genommen, welche als Hintergrund von den späteren Werten abgezogen wurden. Wie bereits in Abschnitt 7.3.1.2 erwähnt, kam es beim 1. Fahrzeugbrandversuch zu einem Stromausfall und Beschädigungen an den Zuleitungen zur Gasmessung, wodurch keine verwertbaren Ergebnisse vorliegen. Der angestrebte Vergleich zwischen dem Emissionsverhalten eines batterie-elektrischen und eines dieselbetriebenen Kleintransporters kann daher nicht gezogen werden. Alternativ werden daher die Werte des batterie-elektrischen Kompaktwagens mit jenem des dieselbetriebenen Kleintransporters verglichen. Weiters werden der batterie-elektrische SUV und der dieselbetriebene SUV einander gegenübergestellt. Da jedoch bei allen Versuchen zu einem gewissen Grad Entzündungsmethoden unterschiedliche zur Anwendung kamen und verschiedene Löschstrategien und Szenarien erprobt wurden, können die Vergleiche nur eingeschränkt gezogen werden.

8.1 Klassische Brandgase

Abbildung 8-1 und Abbildung 8-2 zeigen die Gegenüberstellung der CO-Emissionen des BEV Kompaktwagens und des ICEV Kleintransporters an den Positionen 2.1-2.3, also 16 Meter stromabwärts des Brandortes. Abbildung 8-1 zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen dem obersten Messpunkt 2.1 und den unteren Messpunkten 2.2 und 2.3, was auf eine eindeutige Rauchschichtung schließen lässt. Im Vergleich dazu zeigen die Positionen in Abbildung 8-2 keinen nennenswerten Unterschied. Hier ist jedoch anzumerken, dass es zu keinem Brandüberschlag auf den Tank kam und somit kein Kraftstoff verbrannte, welcher den größten Anteil an CO-Emissionen stellt.



Abbildung 8-1 BEV Kompaktwagen - CO an Position 2.x



Abbildung 8-2 ICEV Kleintransporter – CO an Position 2.x

Abbildung 8-3 und Abbildung 8-4 zeigen die Emissionsverläufe von CO während der Versuche für den BEV SUV und den ICEV SUV. Die Rauchschichtung zwischen Position 2.1 und 2.2 fällt hier deutlich geringer aus. Interessant ist hier vor allem, dass die Maximalkonzentration in Abbildung 8-3 fast 200 ppm niedriger liegt als in Abbildung 8-1, obwohl es sich um ein



größeres Fahrzeug, und daher größere Brandlast, desselben Herstellers mit derselben Batterietechnologie handelt. Hier gilt es, weitere Auswertungen und mögliche Korrelationen zwischen der tatsächlichen Lüftungsgeschwindigkeit und Löschinterventionen zu erstellen.





Abbildung 8-4 ICEV SUV - CO an Position 2.x

Abbildung 8-5 und Abbildung 8-6 zeigen die Konzentrationsverläufe von NO_X , CO_2 , O_2 für den BEV Kompaktwagen und ICEV Kleintransporter an Position 3.2. Durch einen Messkanalfehler konnte kein CO aufgenommen werden. Die Emissionswerte bewegen sich für beide Versuche in derselben Größenordnung. Durch das Fehlen der CO-Werte kann kein Vergleich zu Position 2.3 gezogen werden.



Abbildung 8-5 BEV Kompaktwagen - NO_X, CO₂, O₂ an Position 3.2



Abbildung 8-6 ICEV Kleintransporter - NO_X, CO₂, O₂ an Position 3.2

Im folgenden Abschnitt werden die SUV-Brände einander gegenüber gestellt. Einerseits werden die Emissionswerte der Positionen 3.1 und 3.2 je Versuch mit jenen der Positionen 2.1 und 2.3 und untereinander verglichen, andererseits die Versuche selbst.

Im direkten Vergleich von Abbildung 8-7 mit Abbildung 8-8 zeigt sich, dass noch eine Rauchschichtung besteht. Der Emissionsverlauf selbst stellt sich jedoch ähnlich dar. Verglichen mit Abbildung 8-3 zeigt sich eine leichte Senkung des CO-Maximalwerts an Position 3.1, aber eine deutliche Steigerung an Position 3.2, was sich durch ein Absinken der Rauchgase und Veränderung der Rauchschichten erklären lässt.





Abbildung 8-8 BEV SUV - CO, NO_X, CO₂, O₂ an Position 3.2

Abbildung 8-9 und Abbildung 8-10 zeigen ein ähnliches Muster. Auch hier kommt es am oberen Messpunkt zu einer Senkung, im unteren Bereich zu einer Steigerung des CO-Maximalwerts im Vergleich zu Abbildung 8-4, was auf eine Änderung der Rauchschichtung schließen lässt. Untereinander verglichen zeigt sich jedoch noch eine deutliche Schichtung,



erkennbar durch die in etwa doppelt so hohen Emissionswerte in Abbildung 8-9.

Abbildung 8-9 ICEV SUV - CO, NO_X, CO₂, O₂ an Position 3.1



Abbildung 8-10 ICEV SUV - CO, NO_X, CO₂, O₂ an Position 3.2

Generell kann gesagt werden, dass es bei BEV Bränden zu deutlich höheren CO-Emissionen kommt als bei ICEV Bränden. Dies ist auf die chemische Zusammensetzung der

Lithium-Ionen-Batterien zurückzuführen, deren Bestandteile wie organische Lösungsmittel selbst als Quelle für Sauerstoff (vgl. Abschnitt 2.2.3) und in weiterer Folge für CO dienen.

Zusammenfassend ist zu erwähnen, dass an keinem Messpunkt IDLH-Werte überschritten wurden und somit keine unmittelbare Gefahr für Leib und Leben bestand. KZW-MAK Werte wurden für CO und teilweise NO_X überschritten. Die konstanten O_2 -Verläufe bestätigen die Annahme, dass es sich auch hier um kraftstoffgesteuerte Brände handelte.

8.2 Saure Gase

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Filterstackproben besprochen⁷. Im ersten Teil werden die sauren Gase HF und HCl betrachtet. H₃PO₄ lag stets unter der Nachweisgrenze und lieferte keine Werte. Im Anschluss werden die Auswertungen der Vorabscheider besprochen, welche als Probenahme für Schwermetalle dienten.

Abbildung 8-11 zeigt die approximierten Konzentrationsverläufe von HF und HCl an unterschiedlichen Positionen. Wie bereits bei den klassischen Brandgasen, zeigt auch hier Position 1 knapp unter der Tunnelfirste die höchsten Werte, welcher für HF den IDLH-Wert übersteigt.



Abbildung 8-11 B	V Kompaktwagen -	– Saure Gase
------------------	------------------	--------------

Da der ICEV Kleintransporter als Vergleich für den BEV Kleintransporter herangezogen werden sollte, wurde wie bei letzterem nur an einer Stelle beprobt. Die Werte in Abbildung 8-12 liegen deutlich unter jenen der äquivalenten Messposition in Abbildung 8-11.

⁷ Für genaue Positionen vgl. Abbildung 7-34



Abbildung 8-12 ICEV Kleintransporter – Saure Gase

Abbildung 8-13 und Abbildung 8-14 zeigen die Konzentrationsverläufe der SUV-Brände. Hier stechen bei beiden Abbildungen die HCl-Verläufe ins Auge, welche einerseits in Abbildung 8-13 die höchsten Werte an Position 2 anzeigt, und andererseits einen starken Maximalwert in Abbildung 8-14, ähnlich zu Abbildung 8-11, zeigt. Bei keinem dieser Versuche wurden IDLH-Werte überschritten.







Abbildung 8-14 ICEV SUV - Saure Gase

Fahrzeug	CO [ppm]	CO ₂ [vol%]	NO _X [ppm]	HF [mg/m ³]	HCl [mg/m ³]
BEV Kompaktwagen	573	0.3	8	34	55
ICEV Kleintransporter	61	0.2	8	< 0	5
ICEV SUV	187	0.5	15	7	54
BEV SUV	422	0.7	17	18	31

Tabelle 8-1 fasst die jeweiligen Höchstwerte der bisher besprochenen Schadstoffe zusammen. Tabelle 8-1 Höchstwerte Gasemissionen Fahrzeugbrandversuche

8.3 Schwermetalle

Im Folgenden werden Schwermetallkonzentrationen betrachtet. Im Gegensatz zu den sauren Gasen wurden diese jeweils über den gesamten Versuchszeitraum beprobt, die Ergebnisse stellen daher nur Durchschnittskonzentrationen an den einzelnen Positionen dar. Abbildung 8-15 zeigt die Ergebnisse des BEV Kompaktwagens, Abbildung 8-16 des BEV SUV und Abbildung 8-17 des ICEV SUV. Hier ist auf den sehr viel kleineren Maßstab der Ordinate hinzuweisen. Die Werte für den ICEV Kleintransporter lagen durchgehend unter der Nachweisgrenze.



Abbildung 8-15 BEV Kompaktwagen – Schwermetalle







Abbildung 8-17 ICEV SUV – Schwermetalle

Bei beiden BEV Bränden kam es zu teilweisem Überschreiten der IDLH-Werte und fast überall zu einem Überschreiten der KZW-MAK Werte. Beim Brand des Dieselfahrzeugs kam es zu keinen starken Schwermetallemissionen.

Beide BEV Brände zeigen erhöhte Werte der Elemente Al, Co, Li, Mn und Ni, was sich durch die chemische Zusammensetzung der eingesetzten Batterietechnologie erklären lässt. Die Hauptbestandteile der NCM Batterie setzen sich aus Nickel, Cobalt und Mangan in der Kathode, Lithium im Elektrolyt und Aluminium als Umhausung zusammen. Kupfer ist als elektrischer Leiter in Kabeln verbaut. Tabelle 8-2 fasst die Höchstwerte der wichtigsten gemessenen Schwermetalle zusammen.

Fahrzeug	Al	Co	Cu	Li	Mn	Ni
BEV Kompaktwagen	5	8	< 1	5	10	23
ICEV Kleintransporter	-	-	-	_	_	_
BEV SUV	4	5	< 1	3	7	25
ICEV SUV	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

Tabelle 8-2 Höchstwerte Schwermetalle [mg/m³] Fahrzeugbrandversuche

Dieses Kapitel behandelte die Ergebnisse der unterschiedlichen Probenahmemethoden während der Fahrzeugbrandversuche. Als erstes wurden die Werte der kontinuierlichen Gasanalysatoren besprochen, wobei hier der Fokus auf den CO-Emissionen lag. Zweitens wurde auf die Ergebnisse der Analyse der sauren Gase eingegangen, wobei nur HF und HCl Werte lieferten. Als letztes wurden die Durchschnittskonzentrationen der Schwermetallemissionen erörtert, wobei sich bei den BEV Bränden die Zusammensetzung der Batterie deutlich in den Ergebnissen widerspiegelt. Wie bereits einleitend erwähnt, lassen sich die Fahrzeugbrände aufgrund unterschiedlicher Löschstrategien und Versuchsabläufe nur bedingt miteinander vergleichen. Die Brandverläufe lassen sich am besten über CO-Konzentrationen ablesen, die Werte für saure Gase und Schwermetalle sollten daher damit verbunden betrachtet werden.

9 Schlussfolgerungen und Ausblick

Abschließend sollen Erkenntnisse aus den durchgeführten Fahrzeugbrandversuchen und Empfehlungen für mögliche weitere Projekte angeführt werden. Die in Kapitel 8 besprochenen Ergebnisse sind im finanziellen Rahmen des vorliegenden Forschungsprojekts als zufriedenstellend anzusehen. Abbildung 9-1 zeigt einen Vergleich der emittierten Gesamtmengen von HCl und HF mit Werten aus der Literatur. Es zeigt sich, dass vor allem Werte des Versuchs mit dem BEV Kompaktwagen in derselben Größenordnung liegen. Dies ist aufgrund des im Vergleich fehlenden Abluftsystems und dadurch wesentlich größeren Tunnelquerschnitts und damit einhergehender Rauchgasverdünnung interessant und spricht für repräsentative Messpunkte.



Abbildung 9-1 Vergleich emittierter Gesamtmengen von HCl und HF mit Literatur

Es konnte bestätigt werden, dass bei Bränden von batterie-elektrischen Fahrzeugen tatsächlich deutlich höhere Emissionen an HF und Schwermetallen anfallen als bei konventionellen Fahrzeugbränden. Anders als in der Literatur konnte bei diesen jedoch keine signifikante HF-Emission zu Brandanfang nachgewiesen werden, allerdings wurden die Kühlsysteme im Vorfeld nicht auf ihre Funktionstüchtigkeit überprüft.

Grenzwerte wurden an der für Menschen relevanten Höhe von 1.60 Metern nicht überschritten. Ausgehend von einer Reaktionszeit der Feuerwehr von 15 Minuten sollte ein BEV-Brand daher im Vergleich zu einem konventionellen Fahrzeugbrand keine unmittelbar größere Gefahr für Leib und Leben von Tunnelnutzern und Tunnelnutzerinnen darstellen. Anhand der verschiedenen Messpunkte für CO und der Temperaturverteilung soll in weiterer Folge ein Konzentrationsprofil erstellt werden, welches schließlich auch auf andere Schadstoffe wie HF übertragen werden kann. Weiters gilt es, die jeweiligen HRR und Löschinterventionen zu verknüpfen und mit den hier angeführten Emissionswerten zu korrelieren, was jedoch den Rahmen dieser Arbeit übersteigt.

Die Magnetschaltventile wurden händisch bedient und je nach Brandverlauf unterschiedlich umgeschalten, was verschiedene Beprobungszeiträume der Filterstacks zur Folge hatte. Für weitere Versuche wird eine automatisierte Umschaltung zu vorgegebenen Zeitpunkten vorgeschlagen, was die Vergleichbarkeit der Messungen verbessern würde. Weiters werden kürzere Intervalle empfohlen, um damit genauere Konzentrationsverläufe abzubilden.

Für weitere Versuche werden Sorptionsröhrchen als Probenahmemethode empfohlen, da mehr

Stoffe erfassbar sind und somit ein vollständigeres Emissionsbild erstellt werden kann. Dies ist allerdings mit einem deutlich größeren Kostenfaktor verbunden. Während der Fokus dieses Forschungsprojektes auf der allgemeinen Emission von Bränden von batterie-elektrischen Fahrzeugen lag, und daher auch an Positionen gemessen wurde, die für Tunnelnutzer und Tunnelnutzerinnen irrelevant sind, werden für zukünftige konkrete Fragestellungen, ob erhöhte Gefahr für Tunnelnutzer und Tunnelnutzerinnen besteht, Messungen an mehreren Positionen auf 1.60 Metern empfohlen.

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2-1 Typische Kenngrößen einer Batterie (eigene Gestaltung nach [16] und [7])19
Tabelle 2-2 Abkürzungen gängiger Zellchemie und deren Bedeutung21
Tabelle 3-1 Thermische Parameter ausgewählter Studien
Tabelle 3-2 Bisher gemessene Rauchgaskomponenten
Tabelle 3-3 Eigenschaften und Gefahren Schadstoffe (eigene Darstellung nach [40])30
Tabelle 3-4 Grenzwerte Schadstoffe
Tabelle 5-1 Legende zu Formel 5-1 bis Formel 5-945
Tabelle 6-1 Parameter zur Berechnung der Froude-Zahl 49
Tabelle 7-1 Eigenschaften der Versuchsträger Module 51
Tabelle 7-2 Übersicht über Versuche mit einzelnen Modulen
Tabelle 7-3 Übersicht über Versuchsreihe mit Batterypacks
Tabelle 7-4 Übersicht Versuche Batterypacks
Tabelle 7-5 Übersicht über Versuchsträger Fahrzeuge
Tabelle 7-6 Versuchsablauf 1. Fahrzeugbrandversuch74
Tabelle 7-7 Versuchsablauf 2. Fahrzeugbrandversuch
Tabelle 7-8 Versuchsablauf 3. Fahrzeugbrandversuch80
Tabelle 7-9 Versuchsablauf 4. Fahrzeugbrandversuch
Tabelle 7-10 Versuchsablauf 5. Fahrzeugbrandversuch
Tabelle 7-11 Übersicht Fahrzeugbrandversuche
Tabelle 8-1 Höchstwerte Gasemissionen Fahrzeugbrandversuche 96
Tabelle 8-2 Höchstwerte Schwermetalle [mg/m³] Fahrzeugbrandversuche

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2-1 Exemplarischer Aufbau eines Batteriesystems [6]	16
Abbildung 2-2 Verschaltungsarten von Zellen [7, S. 87]	16
Abbildung 2-3 VW Golf GTE [8]	17
Abbildung 2-4 VW e-Golf [9]	17
Abbildung 2-5 Audi e-tron [10]	17
Abbildung 2-6 Volvo C30 Electric [11]	17
Abbildung 2-7 Renault Zoe 50 [12]	18
Abbildung 2-8 Nissan Leaf [13]	18
Abbildung 2-9 Tesla Model S [14]	18
Abbildung 2-10 Ford Focus E=LECTRIC [15]	18
Abbildung 2-11 Schematischer Aufbau unterschiedlicher Zellgeometrien [19]	20
Abbildung 2-12 Eigenschaften unterschiedlicher Kathodenmaterialien [7, S. 67]	21
Abbildung 2-13 Sicherheitsmechanismen bei Überladen einer Zelle [7, S. 61]	23
Abbildung 3-1 Testaufbau Feuergalerie INERIS [35, S. 4]	26
Abbildung 4-1 Schematische Darstellung Dräger Röhrchen in a) geschlossenem Zustand u b) geöffnetem Zustand nach Farbumschlag [50]	und 35
Abbildung 4-2 Messaufbau nach Nedjalkov et al. [47, S. 2]	37
Abbildung 4-3 Schematischer Aufbau eines Filterstacks [52, S. 6]	40
Abbildung 5-1 Rauchausbreitung bei Luftgeschwindigkeit von 1 – 3 m/s [56]	43
Abbildung 5-2 Regionen der Rauchschichtung [56]	43
Abbildung 6-1 Plan des Tunnelnetzwerkes des ZaB (© Montanuniversität Leoben)	48
Abbildung 6-2 EBW mit mobilem Lüfter im Hintergrund	49
Abbildung 7-1 Testtunnel zur Durchführung der Brandversuche mit einzelnen Modulen	52
Abbildung 7-2 Exemplarische Darstellung der Positionierung eines Moduls	53
Abbildung 7-3 Exemplarische Darstellung der Entzündung eines Moduls	53
Abbildung 7-4 Anordnung der Gasmesstechnik am Testtunnel	54
Abbildung 7-5 Einleitung der Teflonschläuche im Detail	54
Abbildung 7-6 Exemplarische Darstellung eines Filterstacks	55
Abbildung 7-7 Indirekte Beprobung eines Gasbeutels	56
Abbildung 7-8 Exemplarische Darstellung Brandverhalten Modulversuch	57
Abbildung 7-9 Exemplarische Darstellung eines abgebrannten Moduls	58
Abbildung 7-10 Anordnung der Versuchsträger des 7. Modulversuchs	58
Abbildung 7-11 Brandverhalten 7. Modulversuch	59
Abbildung 7-12 Exemplarische Darstellung verfärbter Dräger Röhrchen	60

Abbildung 7-13 Normierte Ergebnisse laut Dräger Röhrchen	60
Abbildung 7-14 Normierte Werte ohne Ausreißer	61
Abbildung 7-15 Zusammenfassung Ergebnisse Dräger Röhrchen	61
Abbildung 7-16 Vergleich der HF-Konzentrationen in Abhängigkeit der Probenahmem	ethode
Abbildung 7-17 Vergleich der HCl-Konzentrationen in Abhängigkeit der Probenahmemethode	62
Abbildung 7-18 Exemplarische Darstellung der Anordnung der Versuchsträger als Batterypacks	64
Abbildung 7-19 Exemplarische Darstellung der Entzündung der Batterypacks	64
Abbildung 7-20 Anordnung Filterstacks	65
Abbildung 7-21 Position Gasmessung und Temperaturschnur	65
Abbildung 7-22 Brandverhalten 1. Versuch Batterypacks Typ C	66
Abbildung 7-23 Brandverhalten 2. Versuch Batterypacks Typ B	67
Abbildung 7-24 1. Versuch Batterypacks Typ C – Klassische Brandgase	68
Abbildung 7-25 2. Versuch Batterypacks Typ B – Klassische Brandgase	68
Abbildung 7-26 1. Versuch Batterypacks Typ C – Saure Gase	69
Abbildung 7-27 2. Versuch Batterypacks Typ B – Saure Gase	69
Abbildung 7-28 Versuchsträger 1. Fahrzeugbrandversuch	70
Abbildung 7-29 Versuchsaufbau 1. Fahrzeugbrandversuch	71
Abbildung 7-30 Pumpen und Magnetschaltventile	72
Abbildung 7-31 Brandverhalten 1. Fahrzeugbrandversuch	73
Abbildung 7-32 Versuchsträger nach dem 1. Fahrzeugbrandversuch	73
Abbildung 7-33 Versuchsträger 2. Fahrzeugbrandversuch	75
Abbildung 7-34 Versuchsaufbau 2. – 5. Versuch Fahrzeugbrandversuche [57]	75
Abbildung 7-35 Positionen der Gasmessung im Detail	76
Abbildung 7-36 Brandverhalten 2. Fahrzeugbrandversuch	77
Abbildung 7-37 Einsatz Löschdecke 2. Fahrzeugbrandversuch	77
Abbildung 7-38 Versuchsträger nach dem 2. Fahrzeugbrandversuch	78
Abbildung 7-39 Versuchsträger 3. Fahrzeugbrandversuch	79
Abbildung 7-40 Brandverhalten 3. Fahrzeugbrandversuch	79
Abbildung 7-41 Versuchsträger nach dem 3. Fahrzeugbrandversuch	80
Abbildung 7-42 Versuchsträger 4. Fahrzeugbrandversuch	81
Abbildung 7-43 Brandverhalten 4. Fahrzeugbrandversuch	81
Abbildung 7-44 Versuchsträger nach dem 4. Fahrzeugbrandversuch	82
Abbildung 7-45 Versuchsträger und nebenstehender "Unfallgegner" des 5. Fahrzeugbrandversuchs	83

Abbildung 7-46 Brandverhalten 5. Fahrzeugbrandversuch	84
Abbildung 7-47 Versuchsträger nach dem 5. Fahrzeugbrandversuch	85
Abbildung 8-1 BEV Kompaktwagen – CO an Position 2.x	87
Abbildung 8-2 ICEV Kleintransporter – CO an Position 2.x	87
Abbildung 8-3 BEV SUV – CO an Position 2.x	88
Abbildung 8-4 ICEV SUV – CO an Position 2.x	88
Abbildung 8-5 BEV Kompaktwagen - NO _X , CO ₂ , O ₂ an Position 3.2	89
Abbildung 8-6 ICEV Kleintransporter - NO _X , CO ₂ , O ₂ an Position 3.2	90
Abbildung 8-7 BEV SUV – CO, NO _x , CO ₂ , O ₂ an Position 3.1	91
Abbildung 8-8 BEV SUV - CO, NO _X , CO ₂ , O ₂ an Position 3.2	91
Abbildung 8-9 ICEV SUV - CO, NO _x , CO ₂ , O ₂ an Position 3.1	92
Abbildung 8-10 ICEV SUV - CO, NO _x , CO ₂ , O ₂ an Position 3.2	92
Abbildung 8-11 BEV Kompaktwagen – Saure Gase	93
Abbildung 8-12 ICEV Kleintransporter – Saure Gase	94
Abbildung 8-13 BEV SUV – Saure Gase	95
Abbildung 8-14 ICEV SUV – Saure Gase	95
Abbildung 8-15 BEV Kompaktwagen – Schwermetalle	96
Abbildung 8-16 BEV SUV – Schwermetalle	97
Abbildung 8-17 ICEV SUV – Schwermetalle	97
Abbildung 9-1 Vergleich emittierter Gesamtmengen von HCl und HF mit Literatur	99

Literatur

- [1] Statistik Austria, Vorläufiger Fahrzeug-Bestand am 30.04.2020: Absolut und Anteile.
 [Online]. Verfügbar unter: https://www.statistik.at/web_de/statistiken/energie_umwelt_innovation_mobilitaet/verke hr/strasse/kraftfahrzeuge_-_bestand/index.html (Zugriff am: 17. Juni 2020).
- [2] Statistik Austria, KFZ-Neuzulassungen 2015 bis 2019, 1. Halbjahr nach Kraftstoffarten bzw. Energiequelle und KFZ-Arten: Absolut, Anteile und Veränderung zur jeweiligen Vorjahresperiode. [Online]. Verfügbar unter: https://www.statistik.at/web_de/statistiken/energie_umwelt_innovation_mobilitaet/verke hr/strasse/kraftfahrzeuge_-_neuzulassungen/index.html (Zugriff am: 17. Juni 2020).
- [3] A. Kern, *Feuerwehr in Österreich 2019.* [Online]. Verfügbar unter: https://www.bundesfeuerwehrverband.at/service/download/?lang=&tax=media_category &term=download-statistik (Zugriff am: 17. Juni 2020).
- [4] M. Schludermann, "Ausbauübersicht Tunnel Bundesstraßen A und S: Stand Jänner 2020", BMVIT Abt. IV/IVVS2, Wien, 2020.
- [5] H. Tschöke, *Die Elektrifizierung des Antriebsstrangs*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.
- [6] *Audi A3 e-tron Audi Technology Portal.* [Online]. Verfügbar unter: https://www.audi-technology-portal.de/de/mobilitaet-der-zukunft/audi-future-lab-tron-experience/test-audi-a3-e-tron (Zugriff am: 15. Juli 2020).
- [7] S. Bauer, *AkkuWelt*, 1. Aufl. Würzburg: Vogel Buchverlag, 2017. [Online]. Verfügbar unter: https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=5058410
- [8] Volkswagen AG, EKSR/5, *Golf 7 GTE (5-Türer, ab 2014)*. [Online]. Verfügbar unter: https://www.volkswagen.de/de/angebote-und-produkte/geschaeftskunden/sonderzielgruppen/rettungsfahrzeuge.html.
- [9] Volkswagen AG, EKSR/5, Volkswagen_Rettungsdatenblaetter_12-2017.
- [10] RDB_Audi_e_tron_DE. [Online]. Verfügbar unter: https://www.audi.de/content/dam/nemo/models/misc/special-purpose-vehicles/PDF/pdf-getrennt/RDB_Audi_e_tron_DE.pdf (Zugriff am: 8. April 2020).
- [11] Moditech Rescue Solutions B.V., *Volvo Rettungsdatenblätter*. [Online]. Verfügbar unter: https://www.volvocars.com/at/service-und-zubehoer/mehr-entdecken/volvo-rettungsleitfaeden.
- [12] R. Peter, *DE_Zoe50_Fev2020_v1_DE.docx*. [Online]. Verfügbar unter: https://www.renault.at/ihr-renault-und-sie/rettungskarten.html.
- [13] Moditech Rescue Solutions B.V., *Nissan Rettungsdatenblätter*. [Online]. Verfügbar unter: https://www.nissan.at/kunden/service/nissan-assistance.html.
- [14] *Emergency Response Guide*. [Online]. Verfügbar unter: https://www.tesla.com/de_AT/firstresponders.
- [15] Ford, Rettungsdatenblätter. [Online]. Verfügbar unter: http://www.etis.ford.com/fordservice/rescuecards.do;jsessionid=AHSK53rYPwN7bnjzT ZAJtBsHVwrK-8fuVribhiBO.eccvas1900d#.
- [16] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [17] G. Kermani und E. Sahraei, "Review: Characterization and Modeling of the Mechanical

Properties of Lithium-Ion Batteries", *Energies*, Jg. 10, Nr. 11, S. 1730, 2017, doi: 10.3390/en10111730.

- [18] E. Rahimzei, K. Sann und M. Vogel, "Kompendium: Li-Ionen-Batterien: Grundlagen, Bewertungskriterien, Gesetze und Normen", Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik im DIN und VDE, Frankfurt am Main, 2015.
- [19] J.-M. Tarascon und M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries" in *Materials for sustainable energy: A collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*, J.-M. Tarascon, M. Grätzel und V. Dusastre, Hg., Hackensack, N.J, London: Nature Pub. Group, 2011, S. 171–179, doi: 10.1142/9789814317665_0024.
- [20] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia und X. He, "Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review", *Energy Storage Materials*, Jg. 10, S. 246–267, 2018, doi: 10.1016/j.ensm.2017.05.013.
- [21] M. Lammer, A. Königseder und V. Hacker, "Holistic methodology for characterisation of the thermally induced failure of commercially available 18650 lithium ion cells", *RSC Adv.*, Jg. 7, Nr. 39, S. 24425–24429, 2017, doi: 10.1039/C7RA02635H.
- [22] R. Bisschop, O. Willstrand, F. Amon und M. Rosengren, "Fire Safety of Lithium-Ion Batteries in Road Vehicles", RISE Research Institutes of Sweden AB, Boras, Schweden 50, 2019.
- [23] A. W. Golubkov *et al.*, "Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes", *RSC Adv*, Jg. 4, Nr. 7, S. 3633–3642, 2014, doi: 10.1039/C3RA45748F.
- [24] J. Jiang und J. R. Dahn, "ARC studies of the thermal stability of three different cathode materials: LiCoO2; Li[Ni0.1Co0.8Mn0.1]O2; and LiFePO4, in LiPF6 and LiBoB EC/DEC electrolytes", *Electrochemistry Communications*, Jg. 6, Nr. 1, S. 39–43, 2004, doi: 10.1016/j.elecom.2003.10.011.
- [25] F. Larsson, S. Bertilsson, M. Furlani, I. Albinsson und B.-E. Mellander, "Gas explosions and thermal runaways during external heating abuse of commercial lithium-ion graphite-LiCoO2 cells at different levels of ageing", *Journal of Power Sources*, Jg. 373, S. 220– 231, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.10.085.
- [26] F. Larsson und B.-E. Mellander, "Abuse by External Heating, Overcharge and Short Circuiting of Commercial Lithium-Ion Battery Cells", J. Electrochem. Soc., A1611-A1617, 2014.
- [27] S. Santhanagopalan, P. Ramadass und J. Zhang, "Analysis of internal short-circuit in a lithium ion cell", *Journal of Power Sources*, Jg. 194, Nr. 1, S. 550–557, 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.05.002.
- [28] R. Spotnitz und J. Franklin, "Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells", *Journal* of Power Sources, Nr. 113, S. 81–100, 2003.
- [29] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun und C. Chen, "Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery", *Journal of Power Sources*, Jg. 208, S. 210–224, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.038.
- [30] D. Sturk, L. Hoffmann und A. Ahlberg Tidblad, "Fire Tests on E-vehicle Battery Cells and Packs" (eng), *Traffic injury prevention*, 16 Suppl 1, S159-64, 2015, doi: 10.1080/15389588.2015.1015117.
- [31] L. D. Mellert, U. Welte, M. Hermann, M. Kompatscher und X. Ponticq, "Electric

Mobility and Road Tunnel Safety: Hazards of Electric Vehicles" in 9th International Conference 'Tunnel Safety Ventilation' 2018, Graz, S. 258–265.

- [32] B. Truchot, F. Fouillen und S. Collet, "An experimental evaluation of toxic gas emissions from vehicle fires", *Fire Safety Journal*, Nr. 97, S. 111–118, 2018.
- [33] N. Watanabe, O. Sugawa, T. Suwa und Y. Ogawa, "Comparison of fire behaviors of an electric.battery-powered vehicle and gasoline-powered vehicle in a real-scale fire test" in *Proceedings from 2nd International Conference on Fires in Vehicles - FIVE 2012*, Chicago, USA, 2012, S. 195–206.
- [34] C. Lam, D. MacNeil, R. Kroeker, G. Lougheed und G. Lalime, "Full-Scale Fire Testing of Electric and Internal Combustion Engine Vehicles" in *4th International Conference* on Fires in Vehicles - FIVE 2016, Baltimore, USA, 2016, S. 95–106.
- [35] A. Lecocq, M. Bertana, B. Truchot und G. Marlair, Hg., *Comparison of the fire consequences of an electric vehicle and an internal combustion engine vehicle*, 2012.
 [Online]. Verfügbar unter: http://hal-ineris.ccsd.cnrs.fr/ineris-00973680
- [36] F. Larsson, "Lithium-ion battery safety: Assessment by Abuse Testing, Fluoride Gas Emissions and Fire Propagation". Dissertation, Department of Physics, Chalmers tekniska högskola, Göteborg, Schweden, 2017.
- [37] N. P. Lebedeva und L. Boon-Brett, "Considerations on the Chemical Toxicity of Contemporary Li-Ion Battery Electrolytes and Their Components", J. Electrochem. Soc., Nr. 163, S. 821–830, 2016.
- [38] J. Jankovic, W. Jones, J. Burkhart und G. Noonan, "Environmental Study of Firefighters", *Annual occupational hygiene*, Jg. 35, Nr. 6, S. 581–602, 1991.
- [39] A. F. Grand, H. L. Kaplan, Beitel J. J. III, W. G. Switzer und G. E. Hartzell, "An Evaluation of Toxic Hazards from Full-Scale Furnished Room Fire Studies" in *Fire Safety: Science and Engineering*, S. 330–353.
- [40] Drägerwerk AG & Co. KGaA, *Dräger VOICE*. [Online]. Verfügbar unter: https://www.draeger.com/de.
- [41] Life-threatening components of fire Guidelines for the estimation of tie available for escape using fire data, 13571, International Standard, Genf, Schweiz, Jun. 2007.
- [42] "Grenzwerteverordnung 2020: GKV" in BGBl. II Nr. 253/2001. [Online]. Verfügbar unter: https://www.ris.bka.gv.at/Dokumente/Bundesnormen/NOR40020028/NOR40020028.ht ml
- [43] The National Institute for Occupational Safety and Health, *Immediately Dangerous to Life or Health (IDLH) Values*. [Online]. Verfügbar unter: https://www.cdc.gov/niosh/idlh/ (Zugriff am: 24. Oktober 2020).
- [44] Methods for sampling and analysis of fire effluents, 19701, International Standard, Genf, Schweiz, Apr. 2013.
- [45] Guidance for sampling and analysis of toxic gases and vapours in fire effluents using Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, 19702, International Standard, Genf, Schweiz, Jan. 2015.
- [46] H. L. Kaplan, A. F. Grand und W. G. Switzer, "Acute inhalation toxicity of the smoke produced by five halogenated polymers", *Journal of Fire Sciences*, Nr. 2, S. 153–172, 1984.
- [47] A. Nedjalkov et al., "Toxic Gas Emissions from Damaged Lithium Ion Batteries—

Analysis and Safety Enhancement Solution", *Batteries*, Jg. 2, Nr. 1, S. 5, 2016, doi: 10.3390/batteries2010005.

- [48] Dräger Safety AG & Co. KGaA, "Dräger-Röhrchen & CMS-Handbuch: Boden-, Wasserund Luftuntersuchungen sowie technische Gasanalyse", Lübeck, 2018.
- [49] I. L. Marr, M. S. Cresser, L. J. Ottendorfer, I. L. Marr, M. S. Cresser und L. J. Ottendorfer, Analytische Chemie für die Praxis // Umweltanalytik: Umweltanalytik // Eine allgemeine Einführung ; 47 Tabellen. Eine allgemeine Einführung. Stuttgart: Georg Thieme Verlag; Thieme, 1988.
- [50] G. Wiegleb, *Gasmesstechnik in Theorie und Praxis*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016.
- [51] Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung, 1. Aufl. Heidelberg: Spektrum Akad. Verl., 2010.
- [52] R. Fellinger, "Ausarbeitung und Bewertung einer mehrstufigen Filtermeßmethode zur Bestimmung von Salpetersäure, Schwefeldioxid, Ammoniak sowie teilchenförmigem Nitrat, Sulfat und Ammonium in Reinluftgebieten". Diplomarbeit, Institut für Analytische Chemie, Technische Universität Wien, Wien, 1991.
- [53] D. Breuer und K. Gusbeth, "Fluorwasserstoff und Fluoride [Air Monitoring Methods in German language, 2005]" in *The MAK-collection for occupational health and safety*, Germany: Wiley-VCH Verl., 2002?-, S. 1–14, doi: 10.1002/3527600418.am766439d0014.
- [54] A. Stec und R. Hull, Hg., Fire toxicity. Oxford: CRC Press, 2010.
- [55] Strassentunnel-Sicherheitsgesetz: STSG, 2010.
- [56] H. Ingason, Y. Z. Li und A. Lönnermark, *Tunnel Fire Dynamics*. New York, NY: Springer New York, 2015.
- [57] P. Sturm *et al.*, "Brandversuch mit E-Fahrzeugen in Tunnelanlagen", *Berg Huettenmaenn Monatsh*, Jg. 165, Nr. 12, S. 651–657, 2020, doi: 10.1007/s00501-020-01054-2.
Anhang

Phosphorwasserstoff 0,01/a

Bestell-Nr. 81 01 611

Allgemeine Daten

Standardmessbereich:	0,1 bis 1,0 ppm	/ 0,01 bis 0,3 ppm
Hubzahl n:	3	/ 10
Dauer der Messung:	ca. 2,5 min	/ ca. 8 min
Standardabweichung:	± 10 bis 15 %	
Farbumschlag:	gelb → rot	

Zulässige Umgebungsbedingungen

Temperatur:	2 bis 40 °C
Feuchte:	kleiner 20 mg H_2O / L

Reaktionsprinzip

 $HgCl_2 + PH_3 \rightarrow Hg-Phosphid + HCl$ HCl + ph-Indikator \rightarrow rotes Reaktionsprodukt

Querempfindlichkeit

Maximal 6 ppm Schwefeldioxid oder 15 ppm Chlorwasserstoff stören die Anzeige nicht. Höhere Konzentrationen ergeben Plus-Fehler.

- Ammoniak (>100 ppm) ergeben Minus-Fehler.
- Arsenwasserstoff wird mit unterschiedlicher Empfindlichkeit angezeigt.
- Schwefelwasserstoff wird mit unterschiedlicher Empfindlichkeit angezeigt.
- 30 ppm Blausäure stören bei der 3-Hub-Messung nicht. Bei der 10-Hub-Messung treten Minus-Fehler bis 50 % auf.



Fluorwasserstoff 0,5/a

Bestell-Nr. 81 03 251

Allgemeine Daten

Standardmessbereich:	0,5 bis 15 ppm	/ 10 bis 90 ppm
Hubzahl n:	10	/ 2
Dauer der Messung:	ca. 2 min	/ ca. 25 s
Standardabweichung:	± 20 bis 30 %	
Farbumschlag:	blauviolett → ge	elb

Zulässige Umgebungsbedingungen

Temperatur:	10 bis 40 °C
Feuchte:	30 bis 80 %

Reaktionsprinzip

HF + pH-Indikator \rightarrow gelbes Reaktionsprodukt

Querempfindlichkeit

Mineralsäuren wie z. B. Salzsäure oder Salpetersäure werden ebenfalls angezeigt.

Basische Gase wie z. B. Ammoniak verursachen Minusfehler bzw. können eine Anzeige ganz verhindern.



ST-69-2001

Salzsäure 50/a Bestell-Nr. 67 28 181

Allgemeine Daten

Farbumschlag:	blau → weißgelblich	
Standardabweichung:	± 10 bis 15 %	
Dauer der Messung:	ca. 30 s	/ ca. 5 min
Hubzahl n:	1	/ 10
Standardmessbereich:	500 bis 5000 ppm	/ 50 bis 500 ppm

Zulässige Umgebungsbedingungen

Temperatur:	10 bis 50 °C
Feuchte:	max. 15 mg $\rm H_2O$ / L

Reaktionsprinzip

HCl + Bromphenolblau → gelbliches Reaktionsprodukt

Querempfindlichkeit

Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid stören im Bereich ihrer AGW-Werte nicht. In Gegenwart anderer Mineralsäuren ist eine Salzsäure-Messung nicht möglich.

Chlor und Stickstoffdioxid werden ebenfalls angezeigt, jedoch mit unterschiedlicher Empfindlichkeit.



50

101

20

30

Blausäure 0,5/a

Bestell-Nr 81 03 601

Allgemeine Daten

Farbumschlag:	gelb → rot	
Standardabweichung:	± 10 bis 15 %	
Dauer der Messung:	ca. 2,5 min.	/ ca. 0,5 min.
Hubzahl n:	10	/ 2
Standardmessbereich:	0,5 bis 5 ppm	/ 5 bis 50 ppm

Zulässige Umgebungsbedingungen

Temperatur:	0 bis 40 °C
Feuchte:	max. 40 mg H_2 O / L

Reaktionsprinzip

a) HCN + HgCl₂ → HCl
b) HCl + Methylrot → rotes Reaktionsprodukt

Querempfindlichkeit

30 ppm Schwefelwasserstoff, 300 ppm Ammoniak, 40 ppm Schwefeldioxid, 20 ppm Stickstoffdioxid sowie 1000 ppm Salzsäure stören die Anzeige nicht.

Schwefelwasserstoff färbt die Vorschicht dunkelbraun.

Ammoniak-Konzentrationen oberhalb 300 ppm können die Anzeige am Anfang der Schicht wieder entfärben.

Keine Störung der Anzeige durch Acrylnitril bis 1000 ppm.

In Gegenwart von Phosphorwasserstoff ist eine Blausäure-Messung nicht möglich.

