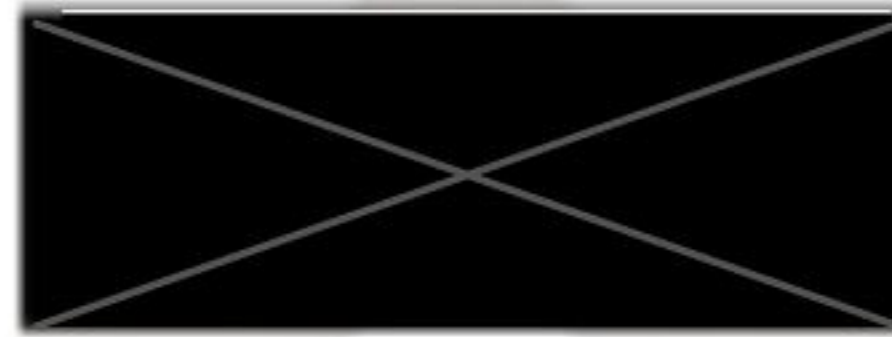


Warszawa, [REDACTED] r.

## Ocena Zagrożenia Wybuchem<sup>1</sup>

Wykonana na zlecenie:

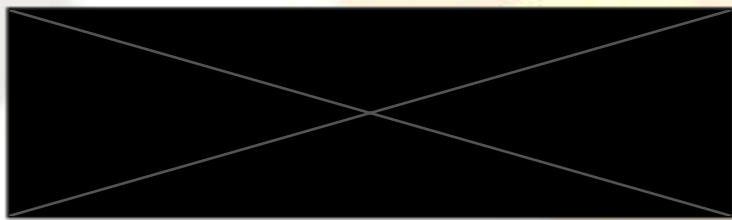



Obiekt:

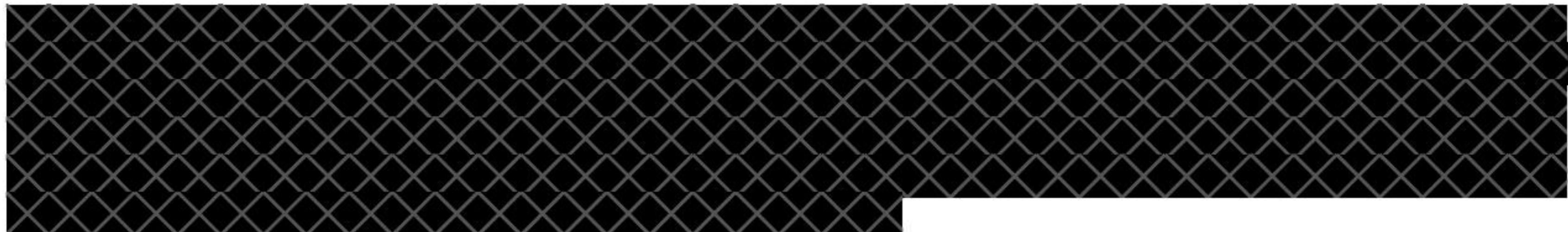
kontenerowy magazyn ogniwi li-jon

Zakład



	imię i nazwisko	data	Podpis wykonawcy
OPRACOWAŁ	Inż. Bezpieczeństwa Pożarowego 		

1



## Spis treści:

1 Podstawa opracowania. _____	3
2 Wstęp. _____	6
3 Detekcja – wykrywanie wczesnej fazy odgazowania ogniwa. _____	8
4 Parametry fizykochemiczne substancji i założenia do obliczeń. _____	9
5 Samoczynnie uruchamiana awaryjna wentylacja mechaniczna. _____	11
6 Obliczenia, wyznaczenie stref. _____	14
6.1 Podział na segmenty, niezbędny z uwagi na oddziaływanie termiczne między ogniwami. _____	18
7 Źródła zapłonu. _____	20
8 Definicje. _____	22
9 Interpretacja graficzna i tabelaryczna, stref zagrożenia wybuchem i źródeł emisji. ____	22
10 Oznakowanie stref zagrożenia wybuchem. _____	23
11. Uwagi końcowe. _____	24

Hazards Control

## 1 Podstawa opracowania.

- [1] Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 7 czerwca 2010 r. w sprawie ochrony przeciwpożarowej budynków, innych obiektów budowlanych i terenów (Dz. U. nr 109 poz. 719).
- [2] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 22 grudnia 2005 r. w sprawie zasadniczych wymagań dla urządzeń i systemów ochronnych przeznaczonych do użytku w przestrzeniach zagrożonych wybuchem (Dz. U. Nr 263, poz.2203).
- [3] Warszawa, dnia 7 czerwca 2019 r. Poz. 1065 OBWIESZCZENIE MINISTRA INWESTYCJI I ROZWOJU<sub>1</sub> z dnia 8 kwietnia 2019 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Infrastruktury w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie.
- [4] PN-EN 1127-1:2019-10 - wersja angielska Atmosfery wybuchowe -- Zapobieganie wybuchowi i ochrona przed wybuchem -- Część 1: Pojęcia podstawowe i metodyka.
- [5] PN-EN IEC 60079-10-1:2021-09 - wersja angielska Atmosfery wybuchowe -- Część 10-1: Klasyfikacja przestrzeni -- Gazowe atmosfery wybuchowe.
- [6] PN-EN IEC 60079-0:2018-09 - wersja polska Atmosfery wybuchowe -- Część 0: Urządzenia -- Podstawowe wymagania.
- [7] 14470-1:2004 Fire safety storage cabinets – Part 1: Safety storage cabinets for flammable liquids.
- [8] NFPA 45 Standard on Fire Protection for Laboratories Using Chemicals.
- [9] Karty charakterystyk substancji niebezpiecznych otrzymane od Zleceniodawcy.
- [10] 853 NFPA Standard for the Installation of Stationary Fuel Cell Power Systems.
- [11] 855 NFPA Standard for the Installation of Stationary Energy Storage Systems.
- [12] UL Standard for Safety of Lithium Batteries 1642.
- [13] Lithium Ion Batteries Hazard and Use Assessment – Phase, III FINAL REPORT BY: R. Thomas Long Jr., P.E., CFEI Andrew Blum.
- [16] W. Kong, H. Li, X. Huang, and L. Chen, "Gas evolution behaviors for several cathode materials in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 142, no. 1, pp. 285-291, Mar. 2005.
- [17] D. H. Doughty, E. P. Roth, C. C. Crafts, G. Nagasubramanian, G. Henriksen, and K. Amine, "Effects of additives on thermal stability of Li ion cells," *Journal of Power Sources*, vol. 146, no. 1, pp. 116-120, Aug.2005.
- [18] 1141 D. Abraham, E. Roth, R. KostECKI, K. McCarthy, S. MacLaren, and D. Doughty, "Diagnostic examination of thermally abused high-power lithium-ion cells," *Journal of Power Sources*, vol. 161, no. 1, pp. 648-657,
- [19] P. Ribière, S. Grugeon, M. Morcrette, S. Boyanov, S. Laruelle, and G. Marlair, "Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry," *Energy Environmental Science*, vol. 5, no. 1, pp. 5271-5280, Jan. 2012.
- [20] V. Somandepalli, K. Marr, and Q. Horn, "Quantification of Combustion Hazards of Thermal Runaway Failures in Lithium-Ion Batteries," *SAE Int. J. Alt. Power.*, vol. 3, no. 1, pp. 98-104, May 2014.
- [21] A. W. Golubkov, D. Fuchs, J. Wagner, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, G. Voitic, A. Thaler, and V. Hacker, "Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and

- olivine-type cathodes," RSC Advances, vol. 4, no. 7, pp. 3633-3642, 2014.
- [22] F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, A. Lorén, and B.-E. Mellander, "Characteristics of lithium-ion batteries during fire tests," Journal of Power Sources, vol. 271, pp. 414-420, Dec. 2014.
- [23] N. S. Spinner, C. R. Field, M. H. Hammond, B. A. Williams, K. M. Myers, A. L. Lubrano, S. L. Rose-Pehrsson, and S. G. Tuttle, "Physical and chemical analysis of lithium-ion battery cell-to-cell failure events inside custom fire chamber," Journal of Power Sources, vol. 279, pp. 713-721, Apr. 2015.
- [24] Y. Fu, S. Lu, K. Li, C. Liu, X. Cheng, and H. Zhang, "An experimental study on burning behaviors of 18650 lithium ion batteries using a cone calorimeter," Journal of Power Sources, vol. 273, pp. 216-222, Jan. 2015.
- [25] Q. Yuan, F. Zhao, W. Wang, Y. Zhao, Z. Liang, and D. Yan, "Overcharge failure investigation of lithium-ion batteries," Electrochimica Acta, vol. 178, pp. 682-688, Oct. 2015.
- [26] J. Sun, J. Li, T. Zhou, K. Yang, S. Wei, N. Tang, N. Dang, H. Li, X. Qiu, and L. Chen, "Toxicity, a serious concern of thermal runaway from commercial Li-ion battery," Nano Energy, vol. 27, pp. 313-319, Sep. 2016.
- [27] M. Lammer, A. Königseder, and V. Hacker, "Holistic methodology for characterisation of the thermally induced failure of commercially available 18650 lithium ion cells," RSC Advances, vol. 7, no. 39, pp. 24 425-24 429, May 2017.
- [28] F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, and B.-E. Mellander, "Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires," Scientific Reports, vol. 7, no. 1, pp. 1-13, Aug. 2017.
- [28] Y. Fernandes, A. Bry, and S. de Persis, "Identification and quantification of gases emitted during abuse tests by overcharge of a commercial Li-ion battery," Journal of Power Sources, vol. 389, pp. 106-119, Jun. 2018.
- [29] D. G. Goodwin, H. K. Moffat, and R. L. Speth, "Cantera: An Object-Oriented Software Toolkit For Chemical Kinetics, Thermodynamics, And Transport Processes. Version 2.3.0," Jan. 2017.
- [30] M. Frenklach, T. Bowman, and G. Smith, "GRI-MECH."
- [31] H. Le Chatelier, "Estimation of firedamp by flammability limits," Annals of Mines, vol. 19, no.8, pp.388-395, 1891.22
- [32] F. Wu and G. Yushin, "Conversion cathodes for rechargeable lithium and lithium-ion batteries," Energy E4 Environmental Science, vol. 10, no. 2, pp. 435-459, Feb. 2017.
- [33] Artykuł naukowy MDPI Applied Sciences "A Review on the Thermal Hazards of the Li-ion Battery and the Corresponding Countermeasures".
- [34] Artykuł naukowy University of Wisconsin Milwaukee "Investigation of Electrolyte Wetting in Lithium Ion Batteries: Effect of Electrode Pore Structures and Solution".
- [35] Explosion Hazards from Lithium-Ion Battery Vent Gas. The University of Texas at Austin Department of Mechanical Engineering. Sandia National Laboratories Building and Fire Safety Department. June 3, 2019. Austin R. Bair, Erik J. Archibald P.E., Kevin C. Marr, Ph.D., P.E., Ofodike A. Ezekoye, Ph.D., P.E.
- [36] DNV GL, Considerations for ESS Fire Safety, Rev.3, Jan 2017
- [37] "Gas Explosion Handbook" Bjerketvedt, Bakke and Wingerden, 2009.
- [38] Golubkov, Fuchs, Wagner, Wiltsche, Stangl, Fauler, Voitic, Thaler and Hacker, Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivine type cathodes, RSC Adv., 2014, 4, 3633
- [39] Lei, Zhao, Ziebert, Uhlmann, Rohde and Seifert, Experimental Analysis of Thermal Runaway in 18650 Cylindrical Li-Ion Cells Using an Accelerating Rate Calorimeter, Batteries 2017, 3, 14
- [40] IEC 62298 Railway application – Rolling stock – Onboard lithium-ion batteries (2017-12)
- [41] IEC 62619 Secondary cells and batteries containing alkaline or other non-acid electrolytes – Safety requirements for secondary lithium cells and batteries, for use in industrial applications (2017-02)
- [42] IEC 62933-1 Electrical energy storage (EES) systems – Part 1: Vocabulary (2018-02)
- [43] DNVGL Ship rules Pt.6 Ch.2 Sec.1 Battery Power (2018-01)
- [44] <https://www.internationalgasdetectors.com/placement-gas-detector-guidelines/>

- [45] S.J. Harris, A. Timmons, W.J. Pitz A combustion chemistry analysis of carbonate solvents used in Li-ion batteries J. Power Sources, 193 (2009), pp. 855-858, 10.1016/j.jpowsour.2009.04.030  
Article
- [46] S. Hess, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Wachtler Flammability of Li-Ion battery electrolytes: flash point and self-extinguishing time measurements J. Electrochem. Soc., 162 (2015), pp. A3084-A3097, 10.1149/2.0121502jes
- [47] D. Lisbona, T. Snee A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries Process Saf. Environ. Prot., 89 (2011), pp. 434-442, 10.1016/j.psep.2011.06.022  
Article
- [48] C.C. Crafts, D.H. Doughty, J. McBreen, E.P. Roth Advanced Technology Development Program for Lithium-ion Batteries : Thermal Abuse Performance of 18650 Li-ion Cells (2004), 10.2172/918751
- [49] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen; Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery J. Power Sources, 208 (2012), pp. 210-224, 10.1016/j.jpowsour.2012.02.038  
Article
- [50] B. Lei, W. Zhao, C. Ziebert, N. Uhlmann, M. Rohde, H. Seifert  
Experimental analysis of thermal runaway in 18650 cylindrical Li-Ion cells using an accelerating rate calorimeter  
Batteries, 3 (2017), p. 14, 10.3390/batteries3020014
- [51] F. Jiang, K. Liu, Z. Wang, X. Tong, L. Guo; Theoretical analysis of lithium-ion battery failure characteristics under different states of charge Fire Mater., 42 (2018), pp. 680-686, 10.1002/fam.2522
- [52] P. Ribière, S. Grugeon, M. Morcrette, S. Boyanov, S. Laruelle, G. Marlair  
Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry  
Synth. Lect. Energy Environ. Technol. Sci. Soc., 5 (2012), pp. 5271-5280, 10.1039/C1EE02218K
- [53] J. Johnsplass, M. Henriksen, K. Vaagsaether, J. Lundberg, D. Bjerketvedt  
Simulation of Burning Velocities in Gases Vented From Thermal run-a-way Lithium Ion Batteries (2017), pp. 157-161, 10.3384/ecp17138157
- [54] C. Mikolajczak, M. Kahn, K. White, R.T. Long; Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment Springer US, Boston, MA (2011), 10.1007/978-1-4614-3486-3
- [55] D.A. Crowl, J.F. Louvar; Chemical Process Safety: Fundamentals With Applications, (2nd ed.), Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, N.J (2002)
- [56] T. Inoue, K. Mukai. Roles of positive or negative electrodes in the thermal runaway of lithium-ion batteries: accelerating rate calorimetry analyses with an all-inclusive microcell Electrochem. Commun., 77 (2017), pp. 28-31, 10.1016/j.elecom.2017.02.008  
Article

Hazards Control

## **2 Wstęp.**

Ocena zagrożenia wybuchem opracowana została w celu ochrony życia i majątku w kontekście zagrożenia wybuchem i dotyczy kontenera magazynowego wskazanego w części graficznej opracowania. Wypełnia wymagania zawarte w rozporządzeniu [1]. Opracowanie dotyczy wyłącznie zagrożeń wybuchem substancji. Nie dotyczy właściwości trujących i innych. Opracowanie zakłada spełnienie wymogów zawartych w kartach charakterystyki substancji niebezpiecznych oraz dokumentacji technicznej urządzeń.

W magazynie kontenerowym DA ogniwa li-jon NMC i NMCA (moduły ogniw, rozmontowane ogniwa) będą przechowywane, bez prowadzenia innych procesów. W magazynie kontenerowym DA jedynym procesem jest przechowywanie/magazynowanie.

Poleganie wyłącznie na czujnikach dolnej granicy wybuchowości w celu wykrycia wczesnych etapów zdarzenia termicznego (odgazowania ogniwa) jest niewystarczające.

Baterie są zwykle umieszczane w obudowach (pomieszczeniach lub w kontenerach), gdzie szafy modułowe są upakowane dość gęsto. Rozmiar pomieszczenia jest ograniczony, a w przypadku odgazowania, gdy wytworzona zostanie wystarczająca ilość palnych gazów, zwykle zapala się wcześniej i powoduje gwałtowny pożar, ale bez eksplozji. Ciepło ze zdarzenia odgazowania jest często wyższe od temperatury samozapłonu gazu, co powoduje wczesny zapłon. Jednak w niektórych przypadkach gazy nie zapalają się wcześniej i mogą wówczas stworzyć w pomieszczeniu atmosferę wybuchową. Jeśli uwolnienie jest wystarczająco duże, może spowodować poważną eksplozję. Jest to również ryzyko cofnięcia się ognia lub drugiego zapłonu. Może się to zdarzyć, jeśli pierwszy zapłon powoduje mały pożar, który zużywa cały tlen w pomieszczeniu. Wtedy gaz z wydarzenia będzie wydzielany bez spalania, tworząc ewentualną dużą łatwopalną chmurę.

Zarówno czujnik dymu, jak i Li-ion Tamer® mogą wykrywać gaz w przypadkach ze spalaniem zewnętrznym i bez niego. Li-ion Tamer® wykrywa gaz jako pierwszy we wszystkich testach, 10-45 sekund szybciej niż czujnik dymu.

Wczesne wykrycie gazu, wentylacja ograniczająca ilość gazu, stanowią główne bariery ochronne.

Computational Fluid Dynamics (CFD) – obliczeniowa dynamika płynów stosowana w aspekcie zagrożeń związanych z ogniwem Li-Jon, jest wykorzystywana do analizy zagrożenia. Wyniki uzyskane w renomowanych ośrodkach badawczych wskazują odpowiednie sposoby ograniczenia zagrożenia.

Obecnie na rynku światowym, stosuje się różne filozofie wentylacji gazów. Dwie główne zasady to albo; zawierające moduły ogniwi i gazy odlotowe w gazoszczelnych obudowach prowadzących bezpośrednio do bezpiecznego obszaru na terenie otwartym, bez wcześniejszego mijania pomieszczenia akumulatorowego. Inną opcją jest; otwarte stojaki/regaly na baterie, w których gaz odlotowy jest uwalniany najpierw do pomieszczenia, zanim zostanie rozproszony przez wymuszony układ wentylacji o wystarczającej wymianie powietrza na godzinę (ACH).

Między składowanymi próbkami i także obudowami, w których będą składowane ogniwa, zostanie zapewniona swobodny przepływ powietrza.

Wiele testów i opracowań zostało wykonanych w zakresie oceny skuteczności urządzeń gaśniczych, dla pożarów ogniwi i opisanych w literaturze naukowo-technicznej. Urządzenie gaśnicze jest znacznie bardziej efektywne przy wczesnym wykryciu i uruchomieniu. Ma wpływ na chłodzenie przestrzeni i ogniwi a także absorbcję gazu. W różnym zakresie zależnie od przyjętej technologii gaszenia. Właściwości te nie są ujęte w opracowaniu.

Maksymalna ilość amperogodzin Ah ogniwa li-jon wynosi 161Ah, a dla modułu li-jon wynosi 284 Ah. Ilość ogniwi w największym module wynosi 32. Maksymalna emisja gazów palnych 7l/Ah dla ogniwa NMC. Spodziewana przyjęta maksymalna emisja 1127 l z 161Ah.

### **3 Detekcja – wykrywanie wczesnej fazy odgazowania ogniwa.**

Szybkie wykrawanie stanu awaryjnego ogniwa, pozwala uruchomić mechaniczną wentylację awaryjną w kilka sekund od rozpoczęcia odgazowania, jeszcze przed stanem intensywnej emisji.

Tlenek węgla jest głównym składnikiem obecnym przez najdłuższy okres i jest uważany za szczególnie ważny dla wczesnego wykrywania.

Jeden z większej ilości dostępnych systemów detekcji<sup>2</sup> Li-ion Tamer® wykrywa gazy palne zaledwie kilka sekund po wystąpieniu odgazowania z ogniwa li-jon. Algorytm na podstawie wyniku pomiaru wielu gazów charakterystycznych dla awarii ogniwa li-jon aktywuje alarm i załącza wentylację awaryjną mechaniczną. Odgazowanie ogniw jest najniebezpieczniejszym rodzajem awarii z uwagi na zagrożenie wybuchem. Stanowić może też źródło zapłonu dla gazów oraz awarii kolejnych ogniw poprzez oddziaływanie ciepła.

Ponadto może wystąpić wyciek cieczy palnej – elektrolitu dlatego niezbędna jest detekcja par elektrolitu – czujniki dostosowane do substancji opisanych w kartach charakterystyki substancji (Ethyl methyl carbonate CAS NO. 623-53-0 dla elektrolitu E1A-10G i inne określone przez technologów procesu), próg alarmu i uruchomienia wentylacji awaryjnej poniżej 10% dolnej granicy wybuchowości.

Wentylację uruchamiana będzie w oparciu o wczesne wykrywanie gazów za pomocą czujników (CO i H<sub>2</sub>) znajdujących się w pobliżu lub wewnątrz obudowy modułów.

---

<sup>2</sup> kolejny przykład: <https://www.pureairemonitoring.com/monitoring-off-gases-to-guard-against-thermal-runaway-risk-with-li-ion-batteries/>.

#### 4 Parametry fizykochemiczne substancji i założenia do obliczeń.

Substancja uznana za najniebezpieczniejszą, przyjęta do obliczeń przyrostu ciśnienia: H<sub>2</sub>.

Lp.	Nazwa substancji	Wzór chemiczny	Masa cząsteczkowa kg · kmol <sup>-1</sup>	Temperatura wrzenia pod ciśnieniem normalnym °C	Temperatura topnienia °C	Temperatura zapłonu °C	Temperatura samozapłonu °C	Klasa temperaturowa	Granice wybuchowości				Grupa wybuchowości	Maksymalny przyrost ciśnienia przy wybuchu w mieszaninie z powietrzem kPa	Współczynniki równania Antoine'a			Temperaturowy zakres stosowania współczynników równania Antoine'a °C
									% obj.		g · m <sup>-3</sup> w temperaturze 20°C pod ciśnieniem normalnym				A	B	C <sub>1</sub>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
132	Wodór	H <sub>2</sub>	2,016	-253	-259,2	-	580	T1	4	75	3,4	63	IIC	625	-	-	-	-

Tab. Parametry fizykochemiczne substancji

Gas	Max % observed from cell level	LEL (%)	UEL (%)
CO	38,1%	12,5%	74,0%
CH <sub>4</sub> (methane)	19,4%	5,0%	15,0%
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ethane)	23,1%	3,0%	12,4%
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ethylene)	13,7%	2,7%	36,0%
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (propane)	5,8%	2,1%	9,5%
HCN	0,7%	5,6%	40,0%
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (benzene)	13,6%	1,3%	7,9%
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (toluene)	4,1%	1,2%	7,1%
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (ethanol)	7,0%	3,3%	19,0%
CH <sub>4</sub> O (methanol)	5,6%	6,7%	36,0%
H <sub>2</sub>	30%	4,0%	75,0%

Rys. Skład gazów (odgazowanie ogniwa).

Aby znaleźć wartości DGW i UEL dla mieszaniny gazów, stosowana jest reguła mieszania Le Chateliera (średnia ważona).

$$Gas = 1 \sum xi LFLi$$

$xi$  to procent objętościowy składnika gazu palnego

LEL i UEL mieszaniny gazów 5 i 70,3 %

Maksymalna ilość amperogodzin Ah ogniwa li-jon wynosi 161Ah, modułu li-jon wynosi 284 Ah. Ilość ogniw w największym module wynosi 32. Maksymalna emisja gazów palnych 7l/Ah dla ogniwa NMC. Spodziewana maksymalna emisja 1127 l.

Masa elektrolitu stanowi 11% masy baterii. 2 kg maksymalna masa niezabezpieczonej próbki (informacja otrzymana od inwestora), a w tym 11% to masa elektrolitu (220g), który może się rozlać na powierzchni około 0,36 m<sup>2</sup> (wewnątrz pojemnika na ogniwa).

Chemical Name Nazwa chemiczna	Common Name Nazwa zwyczajowa	CAS No. Numer CAS	Content (%) zawartość procentowa
EC (Ethylene Carbonate)	Ethylene carbonate; 1,3-Dioxolan-2-one; Ethylene glycol carbonate	96-49-1	27.98
EMC (Ethylmethyl carbonate)	Ethylmethyl carbonate; Ethyl methyl carbonate; Methyl ethyl carbonate	623-53-0	50.42

Rys. Dane z MSDS elektrolitu.

Maksymalny wymiary próbki 54 cm. Zakładając że jest to wymiar poziomy, powierzchnia parowania elektrolitu wyniesie około (60cm x 60 cm) 0,36 m<sup>2</sup>.

## 5 Samoczynnie uruchamiana awaryjna wentylacja mechaniczna.

Odgazowanie ogniwa typowo rozpoczyna się powoli z małym wydzielaniem gazu palnego, które może zostać wykryte. Wentylacja ma możliwość zadziałać zanim nastąpi najintensywniejsza emisja.

Zakładana liczba wymian powietrza na godzinę 60.

Dopływ powietrza realizowany przez cztery otwory wlotowe (minimum trzy) przy samej podłodze.

Wyciąg powietrza realizowany przez cztery (minimum trzy) otwory wylotowe bezpośrednio w suficie (równy z poziomem sufitu).

The theoretical minimum ventilation flow rate of fresh air to dilute a given release of flammable substance to a concentration below the lower flammable limit  $Q_{a \min}$  can be calculated by means of the equation:

$$Q_{a \min} = \frac{Q_g}{LFL} \times \frac{T_a}{293} \quad (J.1)$$

where

$Q_{a \min}$  is theoretical minimum ventilation flow rate of fresh air required for dilution ( $m^3/s$ );

$Q_g$  is the volumetric release rate of flammable substance ( $m^3/s$ );

$LFL$  is the lower flammable limit (vol/vol);

$T_a$  is the ambient temperature (K).

Safety margins should always be considered to account for other factors such as turbulence or uneven distribution of the fresh air.

Emisja 1127 lit; LEL 5%, czas gazowania 40s.

$Q_g$  - 0,028175  $m^3/s$

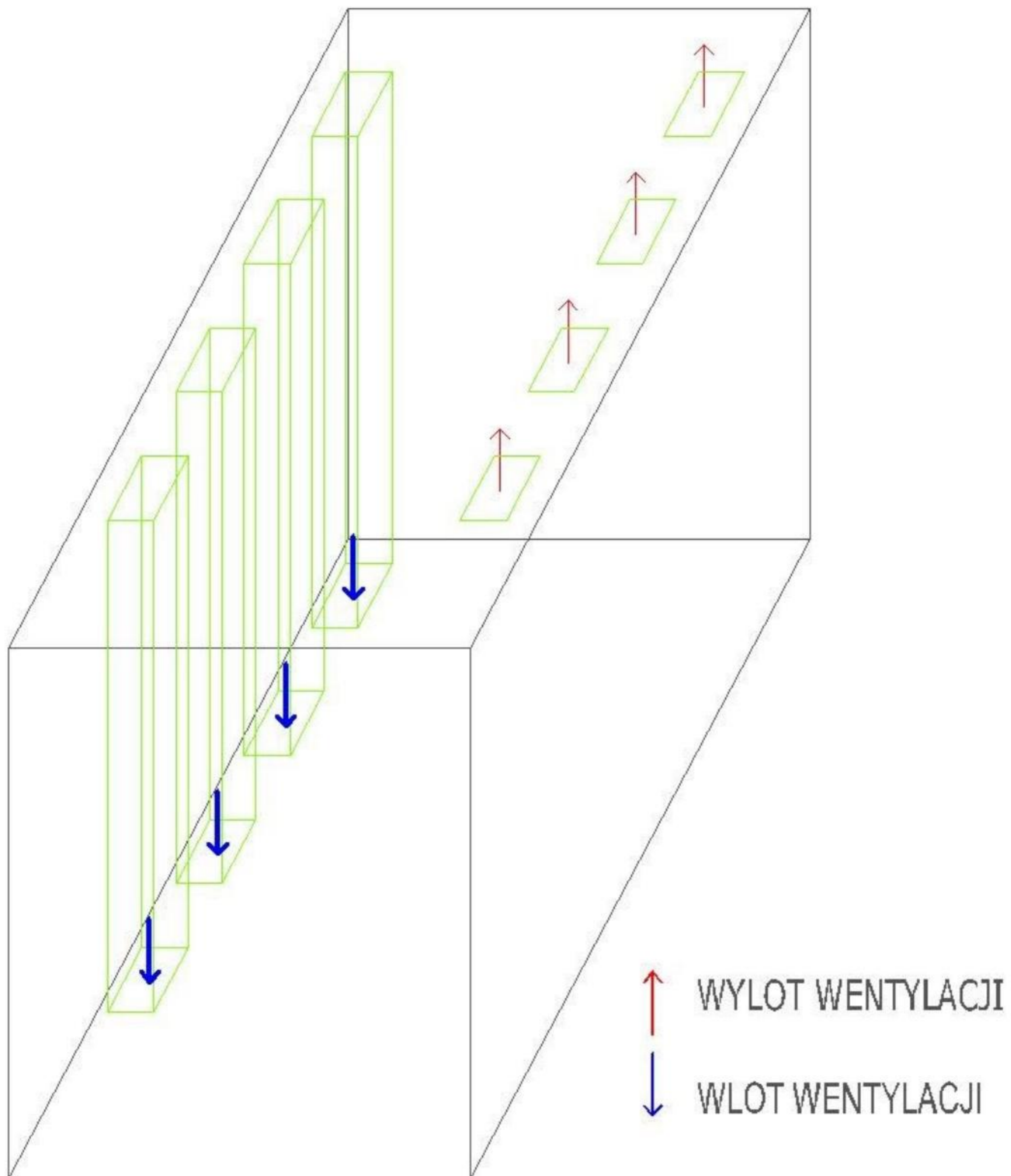
$LFL$  - 0,05

$T_a$  - 293 K

$Q_{a \min}$  - 0,5635  $m^3/s$

Przewidywana wydajność wentylacji 60 wymian na godz., kubatura wewnętrzna 60  $m^3$ :

$60 \times 60 / 3600 = 1 \text{ m}^3/s$ ;



Rys. poglądowy konfiguracji wentylacji przestrzeni wewnętrznej magazynu.

Również spełniono warunki nfpa 855 dla mechanicznej wentylacji, w zakresie minimalnej ilości wymian powietrza.

Grade of release	Effectiveness of Ventilation						
	High Dilution			Medium Dilution			Low Dilution
	Availability of ventilation						
	Good	Fair	Poor	Good	Fair	Poor	Good, fair or poor
<b>Continuous</b>	Non-hazardous (Zone 0 NE) <sup>a</sup>	Zone 2 (Zone 0 NE) <sup>a</sup>	Zone 1 (Zone 0 NE) <sup>a</sup>	Zone 0	Zone 0 + Zone 2 <sup>c</sup>	Zone 0 + Zone 1	Zone 0
<b>Primary</b>	Non-hazardous (Zone 1 NE) <sup>a</sup>	Zone 2 (Zone 1 NE) <sup>a</sup>	Zone 2 (Zone 1 NE) <sup>a</sup>	Zone 1	Zone 1 + Zone 2	Zone 1 + Zone 2	Zone 1 or zone 0 <sup>c</sup>
<b>Secondary<sup>b</sup></b>	Non-hazardous (Zone 2 NE) <sup>a</sup>	Non-hazardous (Zone 2 NE) <sup>a</sup>	Zone 2	<b>Zone 2</b>	Zone 2	Zone 2	Zone 1 and even Zone 0 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Zone 0 NE, 1 NE or 2 NE indicates a theoretical zone which would be of negligible extent under normal conditions.

<sup>b</sup> The Zone 2 area created by a secondary grade of release may exceed that attributable to a primary or continuous grade of release; in this case, the greater distance should be taken.

<sup>c</sup> Zone 1 is not needed here. I.e. small Zone 0 is in the area where the release is not controlled by the ventilation and larger Zone 2 for when ventilation fails.

<sup>d</sup> Will be Zone 0 if the ventilation is so weak and the release is such that in practice an explosive gas atmosphere exists virtually continuously (i.e. approaching a 'no ventilation' condition).

'+' signifies 'surrounded by'.

Availability of ventilation in naturally ventilated enclosed spaces is commonly not considered as good.

Rys. Parametry warunkujące kategorie stref.

Średni stopień rozcieńczenia palnego gazu, wysoka dyspozycyjność wentylacji (60079-10-1).

Hazards Control

## 6 Obliczenia, wyznaczenie stref.

Obliczenie przewidywanego przyrostu ciśnienia w pomieszczeniu nie jest wymagane w przypadku, gdy bez jego dokonania inwestor, jednostka projektowania lub użytkownik decydujący o procesie technologicznym uznaje pomieszczenie za zagrożone wybuchem [1].

Obliczenie maksymalnej masy substancji (H<sub>2</sub>), która w reakcji wybuchu spowoduje przyrost ciśnienia 5 kPa.

$$\Delta P = \frac{m_{\max} \cdot \Delta P_{\max} \cdot W}{V \cdot c_{st} \cdot \rho}$$

$$m_{\max} = \frac{V \cdot c_{st} \cdot \rho \cdot \Delta P}{\Delta P_{\max} \cdot W}$$

$$m_{\max} = \frac{50m^3 \cdot \frac{1}{3,42} \cdot 0,083895kg/m^3 \cdot 5kPa}{800kPa \cdot 0,17} = 0,04kg$$

$$\frac{50 \cdot 1}{3,42} \cdot 0,083895 \cdot 5000}{800000 \cdot 0,17} = 0,04509320175438596$$

Objętość 0,04 kg wodoru w warunkach normalnych wynosi 0,5375 m<sup>3</sup>.

Dla DGW 4% obj., 0,04 kg wodoru to objętość atmosfery wybuchowej 13,4375 m<sup>3</sup>.

Dla GGW 70% obj., 0,04 kg wodoru to objętość atmosfery wybuchowej 0,768 m<sup>3</sup>.

$$C_{st} = \frac{1}{1 + 4,84 \cdot \beta} = \frac{1}{1 + 4,84 \cdot 0,5} = \frac{1}{3,42}$$

objętościowe stężenie stechiometryczne palnych gazów

$$\beta = n_c + \frac{n_H - n_{Cl}}{4} - \frac{n_O}{2} = \frac{2}{4} = 0,5$$

stechiometryczny współczynnik tlenu w reakcji wybuchu

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{101325 \cdot 2.016}{8.31 \cdot 293} = 0.083895 \text{ kg/m}^3$$

gęstość gazu w warunkach normalnych

$m_{\max}$  - masa substancji która biorąc udział w reakcji wybuchu spowoduje przyrost ciśnienia na poziomie 5 kPa.

$\Delta P_{\max}$  - maksymalny przyrost ciśnienia wybuchu dla danej substancji przy wybuchu stechiometrycznej mieszaniny z powietrzem w zamkniętej komorze 625 [kPa] dla H<sub>2</sub>-przyjęto 800 z uwagi na właściwości gazu wytwarzanego podczas awarii ogniwa li-jon.

$W$  - współczynnik przebiegu reakcji wybuchu dla palnych gazów 0,17

$V$  - minimalna objętość wolnej przestrzeni powietrznej w pomieszczeniu 50 m<sup>3</sup> [m<sup>3</sup>]

$\Delta P$  - wartość przyrostu ciśnienia = 5 kPa

$$m_{\max} = 0,04 \text{ kg}$$

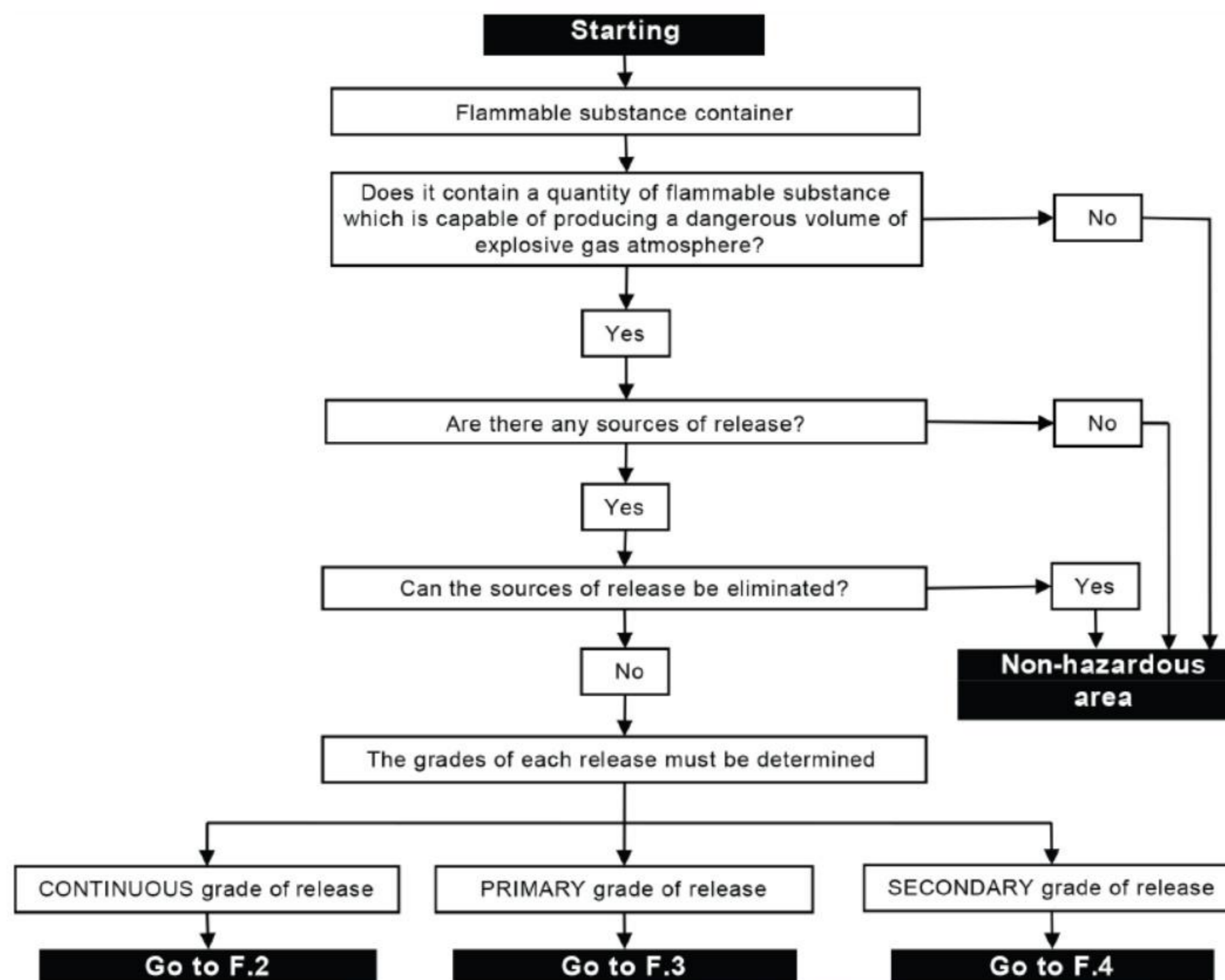
Reakcja wybuchu  $m_{\max} = 0,04 \text{ kg}$  wodoru może w pomieszczeniu nr 1 spowodować przyrost ciśnienia 5 kPa. Minimalna objętość atmosfery wybuchowej dla takiej masy wodoru wyniesie 0,768 m<sup>3</sup> a maksymalna 13,4375 m<sup>3</sup>.

Jak wynika z literatury objętość atmosfery wybuchowej nie przekroczy 0,1 m<sup>3</sup>. Przy spełnieniu założeń:

- 60 wymian powietrza na godz.;
- kubatura wolnej przestrzeni minimum 50 m<sup>3</sup>;
- minimum 3 otwory wyciągowe wentylacji bezpośrednio w suficie;
- minimum 3 otwory dolotowe wentylacji przy podłodze;
- rozmieszczenie otworów zgodnie z punkt 5 - rys. wyłącznie poglądowy;
- wykrycie awarii w początkowej fazie gazowania ogniwa li-jon;
- emisja 1127l gazu z ogniwa li-jon.

W takim scenariuszu zgodnie z danymi zawartymi w powołanej literaturze przyrost ciśnienia w pomieszczeniu wyniesie maksymalnie 0,03 Bar = 3 kPa. **Wniosek pomieszczenie magazynu kontenerowego nie kwalifikuje się jako pomieszczenie zagrożone wybuchem.**

## Klasyfikacja strefy.

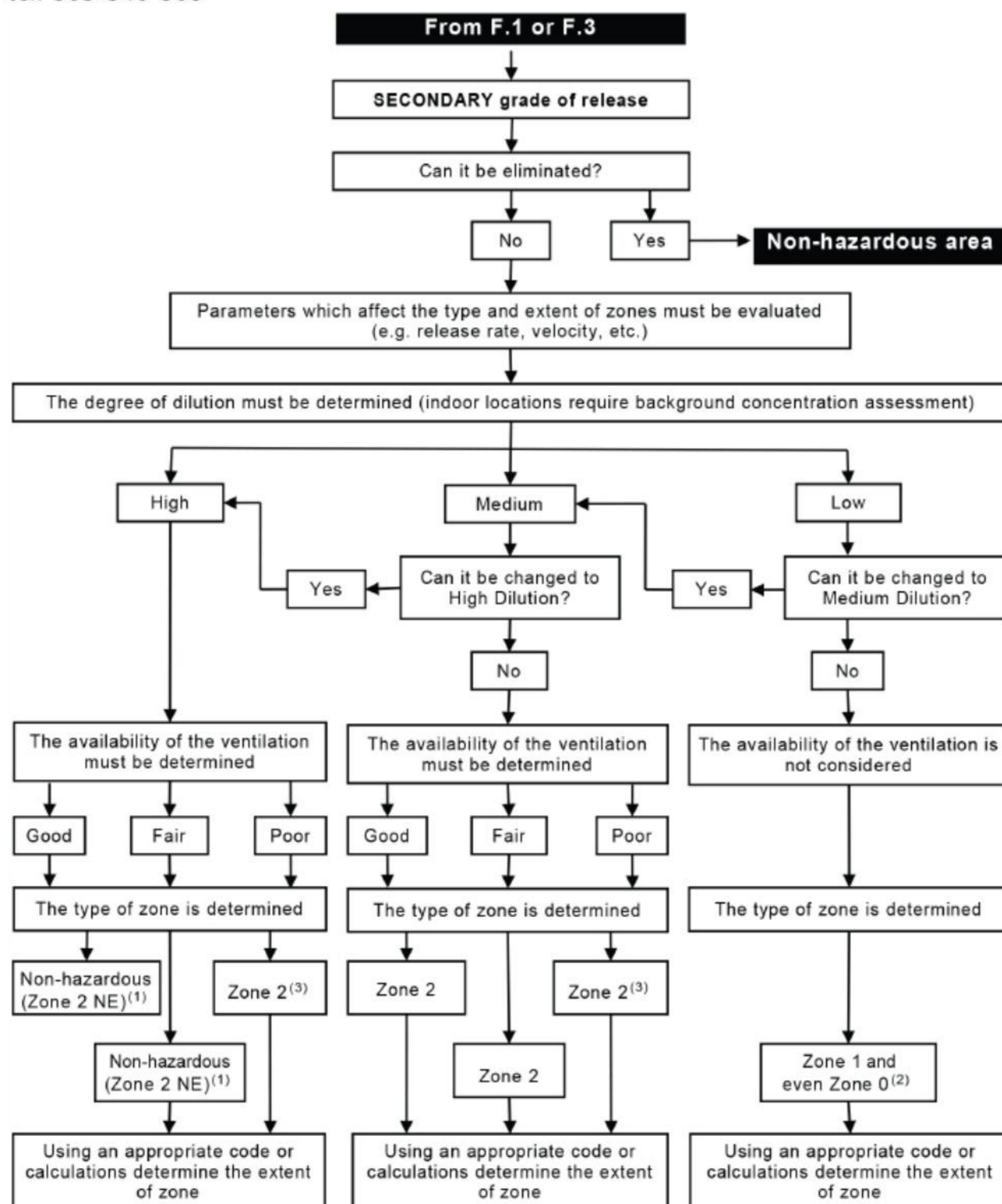


Rys. Schemat klasyfikacji źródła emisji.

### Wynik F.4

#### **secondary grade of release**

wtórny stopień emisji – uwolnienie, które nie powinno wystąpić podczas normalnej pracy, a jeśli wystąpi, prawdopodobnie wystąpi tylko rzadko i na krótkie okresy



Rys. Schemat klasyfikacji strefy.

Wynik Strefa zagrożenia wybuchem 2 (zone2).

**Strefa 2:**

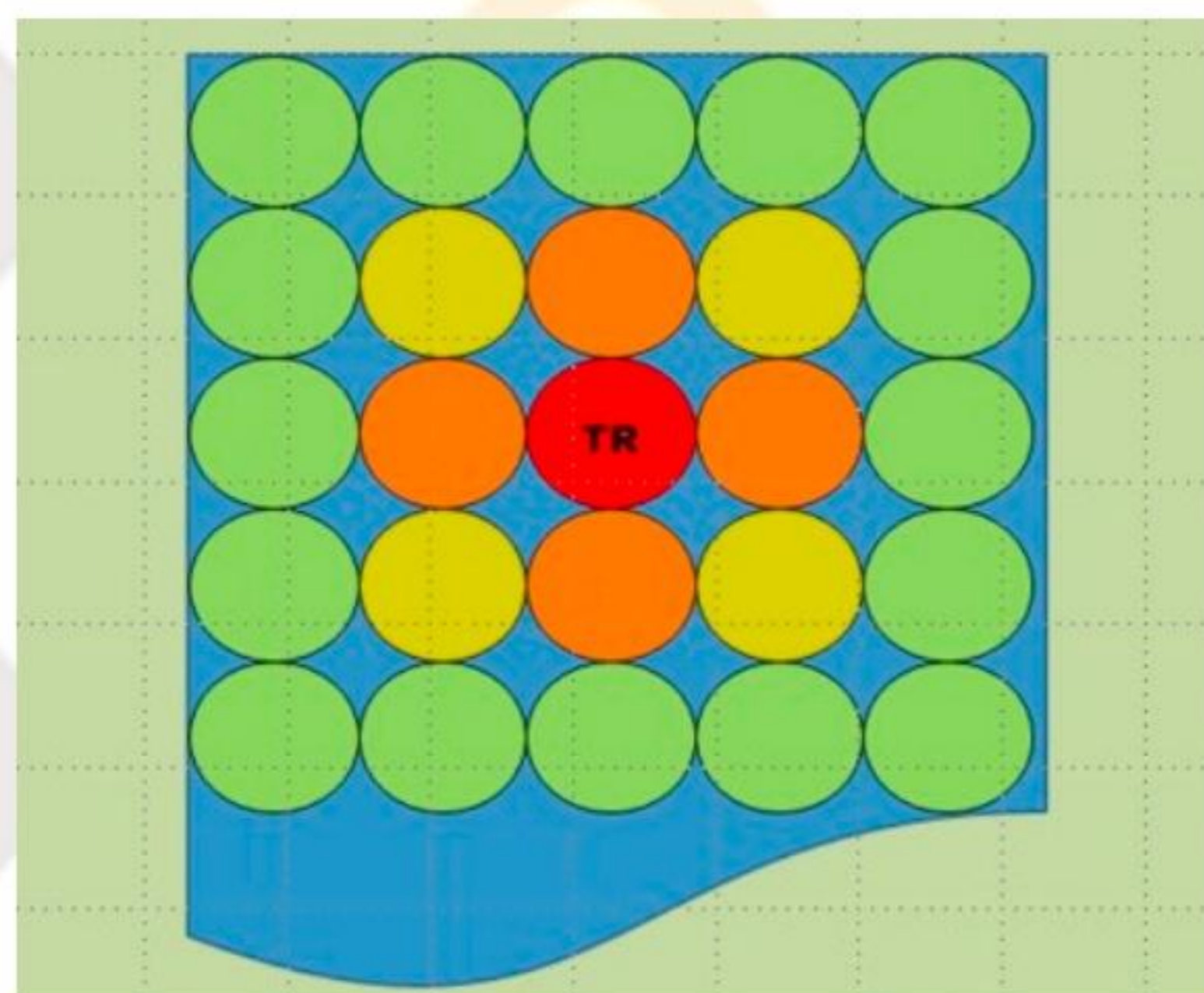
- w przestrzeni wewnętrznej kontenera;
- w przestrzeni wewnętrznej kanałów wentylacji;
- w promieniu 0,5 m od końcowego otworu wyrzutni wentylacji awaryjnej.

### 6.1 Podział na segmenty, niezbędny z uwagi na oddziaływanie termiczne między ogniwami.

Maksymalna ilość amperogodzin Ah ogniwa li-jon wynosi 161Ah, modułu li-jon wynosi 284 Ah. Ilość ogniw w największym module wynosi 32. Maksymalna emisja gazów palnych 7l/Ah dla ogniwa NMC. Spodziewana przyjęta maksymalna emisja 1127 l z 161Ah.

$284/32=8,875Ah$  (pojemność jednego ogniwa w module zbudowanym z 32 ogniw)

Mechanizm oddziaływania termicznego polegający na nagrzewaniu ogniw sąsiadujących bezpośrednio z ogniwem w stanie awarii (transfer ciepła). Następnie efekt ponawia się w stosunku do kolejnych ogniw sąsiadujących bezpośrednio z ogniwami w stanie awarii.



(Źródło: Courtesy of SGS Germany GmbH; <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/thermal-explosion>)

Rys. Ucieczka termiczna pojedynczej komórki, tzw. komórka „wyzwalająca”, inicjowana na pojedynczej komórce, będzie prowadzić do wzrostu temperatury sąsiednich.

4	4	4	4	4	4
4	3	3	3	3	3
4	3	2	2	2	3
4	3	2	1	2	3
4	3	2	2	2	3
4	3	3	3	3	3

Rys. Teoretyczny układ modułu 36 ogniw (ułożonych w jednej płaszczyźnie), wskazuje największą ilość ogniw mogąą jednocześnie ulec oddziaływaniu termicznemu od ogniw sąsiadujących. Gdy efekt termiczny rozpoczyna się od ogniwa umieszczonego w najniekorzystniejszej pozycji.

16 (trójek)

$16 \times 8,875 \text{Ah} = 142 \text{Ah}$  (to jest mniej od 161Ah)

W najgorszym przypadku spodziewane jest jednoczesne gazowanie 16 ogniw modułu. Kryterium maksymalnej emisji gazu 1127l nie przekroczone. Dzieląc w magazynie ogniwa na segmenty (izolowane przegrodą) należy kierować się powyższą zasadą. Aby nie przekraczać kryterium emisji.



Hazards Control

## **7 Źródła zapłonu.**

Klasa temperaturowa dla urządzeń przeciwwybuchowych T2 zgodnie z normą IEC 60079.

Grupa gazów jest oznaczona jako Grupa IIC zgodnie z normą IEC 60079-20-1.

Temperatura zewnętrznych powierzchni urządzeń i instalacji je zasilających, z wyłączeniem instalacji elektroenergetycznych, oraz temperatura wtłaczanego do pomieszczenia powietrza nie powinna przekraczać w zależności od rodzaju występujących w obiekcie materiałów następujących wielkości:

1) w przypadku gazów i par cieczy 2/3 maksymalnej temperatury powierzchni wyrażonej w stopniach Celsjusza (°C), określonej Polską Normą dotyczącą urządzeń elektrycznych w przestrzeniach zagrożonych wybuchem dla poszczególnych klas temperaturowych gazów i par cieczy.

PODSTAWOWYMI ŹRÓDŁAMI ZAPŁONU MOGĄ BYĆ:

- Iskry wytwarzane mechanicznie (uderzenie metalu o meta)
- Iskry elektryczne (wadliwa instalacja elektryczna np. wentylacji, oświetlenia)
- Iskry elektrostatyczne (wadliwa instalacja odprowadzająca ładunki elektrostatyczne)
- Gorące powierzchnie (rozgrzane ogniwo li jon)
- Reakcja egzotermiczna w przypadku awarii ogniwa (wada fabryczna, uderzenie kinetyczne, przegrzanie)

Należy uwzględnić ochronę przed źródłami zapłonu w postaci:

- gorących powierzchni klasa temperaturowa T2 do T6;
- płomieni i gorących gazów / zakazy palenia i używania otwartego ognia; może wystąpić w przypadku odgazowania ogniwa Li-jon
- iskier generowanych mechanicznie iskra spawalnicza – zgodnie z procedurą prac spawalniczych należy zabezpieczyć teren przyległy / cięcie, szlifowanie i inne

czynności będące źródłem iskier wykonywać zgodnie z procedurą prac pożarowo niebezpiecznych;

- urządzeń elektrycznych / klasyfikacja urządzeń;

Pary cieczy i gazy

Ex GRUPA II ; kategoria 3 (strefa 2) G;

Grupa wybuchowości IIC, klasa temperaturowa T2

- prądów błędzących i katodowej ochrony przed korozją / w przypadku urządzeń nieposiadających cert. zgodności z dyr. EMC (elektro-magnetyczna kompatybilność) które zostałyby umieszczone w pobliżu strefy zagrożenia wybuchem należy wykonać pomiary; nie są planowane takie urządzenia
- elektryczności statycznej / wymagana pełna ochrona – połączenia uziemiające, wyrównawcze – protokoły z pomiarów kontrolnych; opór uziemienia podłogi powinien być mniejszy od [REDACTED] w celu [REDACTED]

Należy wyposażyć personel przebywający w strefach zagrożenia wybuchem w odzież ochronną z tkanin bawełnianych, lnianych lub specjalnych materiałów antyelektrostatycznych zgodnie z PN -E-05204 – Ochrona przed elektrycznością statyczną. Zgodnie bowiem z dyrektywą 1999/92/EC pracownicy wykonujący czynności w obrębie atmosfer wybuchowych, powinni być zaopatrzeni w odpowiednie ubiory zawierające materiały, które nie tworzą wyładowań elektrostatycznych mogących powodować powstanie źródeł zapłonu.

- uderzenia pioruna/wyładowania atmosferyczne / ochrona podstawowa obiektu;
- fal elektromagnetycznych / nie należy dopuszczać do oddziaływania ponad normalnych fal elektromagnetycznych w strefie zagrożenia wybuchem /w strefach zagrożenia wybuchem i w pobliżu nie są zainstalowane nadajniki przemysłowe lub generatory RF,
- promieniowania jonizującego / nie występuje w strefach zagrożenia wybuchem; nie są zainstalowane źródła promieniowania jonizującego
- reakcji egzotermicznej / reakcja egzotermiczna występuje w stanie awaryjnym ogniwa li-jon.
- ultradźwięków / nie występują silne generatory w strefie zagrożenia wybuchem i w pobliżu
- zjawisko sprężania adiabatycznego i fal uderzeniowych / nie występuje.

## 8 Definicje.

### Pomieszczenie zagrożone wybuchem def. [1]

Pomieszczenie, w którym może wytworzyć się mieszanina wybuchowa, powstała z wydzielającej się takiej ilości palnych gazów, par, mgieł lub pyłów, której wybuch mógłby spowodować przyrost ciśnienia w tym pomieszczeniu przekraczający 5 kPa, określa się jako pomieszczenie zagrożone wybuchem.

### Strefa zagrożenia wybuchem def. [1]

strefie zagrożenia wybuchem — należy przez to rozumieć przestrzeń, w której może występować mieszanina wybuchowa substancji palnych z powietrzem lub innymi gazami utleniającymi, o stężeniu zawartym między dolną i górną granicą wybuchowości;

## 9 Interpretacja graficzna i tabelaryczna, stref zagrożenia wybuchem i źródeł emisji.

Z1 Arkusz danych klasyfikacji przestrzeni zagrożonych - Część I: Wykaz i charakterystyki materiałów łatwopalnych Arkusz: 1/2

Z2 Arkusz danych klasyfikacji przestrzeni zagrożonych - Część II: Wykaz źródeł emisji Arkusz: 2/2

Z3 Interpretacja graficzna, stref zagrożenia wybuchem i źródeł emisji.

Hazards Control

## 10 Oznakowanie stref zagrożenia wybuchem.

Praktycznie dwa rodzaje znaków są potrzebne w różnych formatach. Powinny być widoczne i czytelne w obszarze strefy i przy wejściu w strefę (do pomieszczenia).

Znak pierwszy może być tylko z napisem strefa 2.

Oznakowanie Ex przestrzeni zagrożonych wybuchem znakiem (przykład A,B,C):




A  
"Oznakowanie Ex przestrzeni zagrożonych wybuchem znakiem"

B i C  
"też oznakowanie przestrzeni"

Znaki występują w przeróżnych wariantach (płytki plastikowe, naklejki) i formatach.

## 11. Uwagi końcowe.

1. Należy aktualizować instrukcję bezpieczeństwa pożarowego.
2. Opracować dokument zabezpieczenia przed wybuchem, dla magazynu (Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 lipca 2010 r. w sprawie minimalnych wymagań, dotyczących bezpieczeństwa i higieny pracy, związanych z możliwością wystąpienia w miejscu pracy atmosfery wybuchowej (Dz. U. 2010 nr 138 poz. 931).
3. W pomieszczeniu podczas wykonywania prac z użyciem materiałów niebezpiecznych powinny przebywać minimum dwie osoby.
4. Po zdarzeniu awaryjnym, należy się upewnić że koncentracja gazu jest poniżej LEL, przedwczesne wyłączenie wentylacji powoduje ryzyko zjawiska „BACKFIRE”.
5. Należy zachować konfigurację wlotów powietrza (otwory nawiewne) i wylotów gazu (otwory wywiewne), w przypadku wydłużenia wymiaru magazynu kontenerowego dokładać kolejne wloty i wyloty.
6. Technolodowie  przekazali informacje, że niewielkie ilości elektrolitu mogą się wydostać w przypadku wady lub upadku ogniwa, które jest w takiej sytuacji zabezpieczone dodatkową specjalną skrzynią lub półką z rantem. Spodziewana powierzchnia parowania 0,36 m<sup>2</sup> wynika z przewidywanych rozmiarów skrzyni dostosowanej do wymiarów ogniwa, modułu. W dolnej części magazynu zostaną zainstalowane detektory skalibrowane do wykrycia par elektrolitu<sup>3</sup>. Ich zadziałanie spowoduje alarm oraz zadziałanie wentylacji awaryjnej mechanicznej. Magazyn wyposażony zostanie w adekwatny zestaw sorbentów.
7. Zachowanie poufności – dokument „Ocena Zagrożenia wybuchem”, może być wykorzystywana tylko i wyłącznie na potrzeby tej konkretnej inwestycji, dotyczącej konkretnie tego kontenera DA. W razie uzasadnionym udostępniać w niezbędnym zakresie – w części.
8. Bezpieczne przechowywanie i transport uszkodzonych lub niesprawnych akumulatorów litowych zgodnie z ADR SV 376, P 908.

Lithium ion cells or batteries and lithium metal cells or batteries identified as being damaged or defective such that they do not conform to the type tested according to the applicable provisions of the Manual of Tests and Criteria shall comply with the requirements of this special provision.

<sup>3</sup> Proponowana substancja wytypowana do kalibracji, EMC (Ethyl methyl carbonate) Methyl ethyl carbonate; CAS No. 623-53-0; flash point 23,9 C; Prężność par 43 hPa 25C; 3.04 (air:1) gęstość par w stosunku do powietrza; Masa cząsteczkowa 104,1.

For the purposes of this special provision, these may include, but are not limited to:

- Cells or batteries identified as being defective for safety reasons;
- Cells or batteries that have leaked or vented;
- Cells or batteries that cannot be diagnosed prior to carriage; or
- Cells or batteries that have sustained physical or mechanical damage.

NOTE: In assessing a battery as damaged or defective, the type of battery and its previous use and misuse shall be taken into account.

Cells and batteries shall be carried according to the provisions applicable to UN No. 3090, UN No. 3091, UN No. 3480 and No. UN 3481, except special provision 230 and as otherwise stated in this special provision.

Packages shall be marked "DAMAGED/DEFECTIVE LITHIUM-ION BATTERIES" or "DAMAGED/DEFECTIVE LITHIUM METAL BATTERIES", as applicable.

Cells and batteries shall be packed in accordance with packing instructions P908 of 4.1.4.1 or LP904 of 4.1.4.3, as applicable.

Cells and batteries liable to rapidly disassemble, dangerously react, produce a flame or a dangerous evolution of heat or a dangerous emission of toxic, corrosive or flammable gases or vapours under normal conditions of carriage shall not be carried except under conditions approved by the competent authority of any ADR Contracting Party who may also recognize an approval granted by the competent authority of a country which is not an ADR Contracting Party provided that this approval has been granted in accordance with the procedures applicable according to RID, ADR, ADN, the IMDG Code or the ICAO Technical Instructions. In this case the cells and batteries are assigned to transport category 0.

[źródło: <https://adrbook.com/en/2017/Sutun/6/376>]

Hazards Control

**Z1 Arkusz danych klasyfikacji przestrzeni zagrożonych - Część 1: Wykaz i charakterystyki materiałów łatwopalnych**
**Arkusz: 1/2**

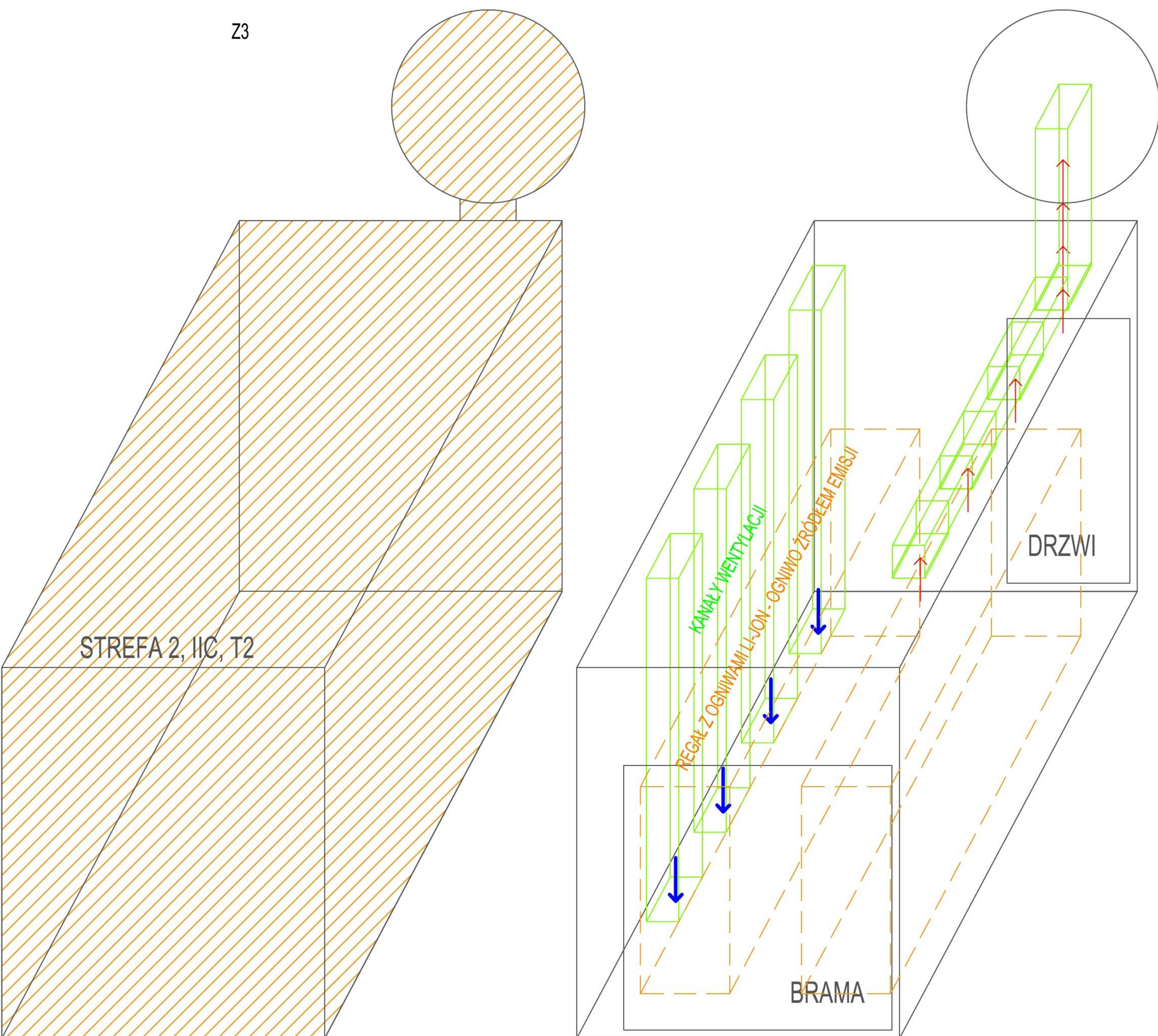
Instalacja : kontener DA											Odniesienie do rysunku: punkt 9
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Materiał palny			DGW		Lotność <sup>1)</sup>					
Nr	Nazwa	Skład	Temperatura zapłonu °C	kg/m <sup>3</sup>	% obj.	Prężność pary 20°C kPa	Temperatura wrzenia °C	Gęstość względna gazu lub pary w stosunku do powietrza <sup>2)</sup>	Temperatura samozapłonu °C	Grupa wybuchowości i klasa temperaturowa <sup>2)</sup>	Uwagi i inne odpowiednie informacje
1	Gaz wydzielany z ogniw podczas awaryjnego odgazowania	Rys. punkt 4	< 0	0,015	5	-	-	W początkowej fazie gdyż zimny gęstszy od powietrza, w fazie silnego gazowania gorący i znacznie lżejszy od powietrza	365	IIC, T2	Typowa gęstość uwalnianego gazu od 0,3 do 0,5 kg/m <sup>3</sup>
2	Gaz wydzielany z ogniw podczas awaryjnego odgazowania – zmieszany z powietrzem, do stężenia poniżej DGW	Rys. punkt 4	< 0	0,015	5	-	-	Gaz zmieszany z powietrzem, do stężenia poniżej DGW Mieszanina zbliżona ciężarem do ciężaru powietrza.	365	IIC, T2	
3	EMC (Ethyl methyl carbonate) Methyl ethyl carbonate	CCOC(=O)OC C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> Masa cząsteczkowa 104,1.	23,9 C	99	2,6	4,3	107	3,04	400	IIC, T2	Grupa IIC przyjęto z powodu braku danych
<sup>1)</sup> Normalnie, ciśnienie par jest dane, lecz w razie braku można używać temperatury wrzenia; <sup>2)</sup> Na przykład, IIB, T3.											

**Z2 Arkusz danych klasyfikacji przestrzeni zagrożonych - Część II: Wykaz źródeł emisji**
**Arkusz: 2/2**

Instalacja : kontener DA												Odniesienie do rysunku: punkt 9			
1	2	3	4	5	6		7	8			9	10	11	12	13
Źródło emisji		Materiał palny			Wentylacja			Przestrzeń zagrożona							
Lp.	Opis	Usytuowanie	Stopień emisji <sup>1)</sup>	Odniesienie <sup>2)</sup>	Temperatura i ciśnienie pracy °C                      kPa		Stan <sup>3)</sup>	Rodzaj <sup>4)</sup>	Stopień <sup>5)</sup>	Dyspozycyjność	Rodzaj strefy 0-1-2	Zasięg strefy m poziomy                      pionowy		Odniesienie	Uwagi i inne odpowiednie informacje
1	Ogniwa - Odgazowanie ogniwa Li-jon	Regał próbek	S	1	Otoczenia	Otoczenia	G	A	Średni	Dobra	2	*	*	-	* cała przestrzeń wewnętrzna magazynu
2	Wyrzutnia wentylacji mechanicznej	dach	S	2	Otoczenia	Otoczenia	G	N	Wysoki	Wysoka	2	0,5*	0,5*	-	* od końca wyrzutni
3	Nieszczelność próbki	Regał próbek	C	3	Otoczenia	Otoczenia	L	A	Średni	Dobra	2	*	*	-	* cała przestrzeń wewnętrzna magazynu

<sup>1)</sup> C - ciągła; P - pierwszy; S - drugi;  
<sup>2)</sup> Powołano się na numer listy w części 1;  
<sup>3)</sup> G - gaz; L - ciecz; LG - ciekły gaz; S - ciało stałe;  
<sup>4)</sup> N - naturalna; A - mechaniczna;

Z3



↑ WYLOT WENTYLACJI

↓ WLOT WENTYLACJI