



Rijksinstituut voor Volksgezondheid  
en Milieu  
*Ministerie van Volksgezondheid,  
Welzijn en Sport*

## **Risico's van rook door branden van Li-ion- batterijen**

RIVM-briefrapport 2021-0019  
N.W. van Veen | A. Koppen | E.M. van Putten





Rijksinstituut voor Volksgezondheid  
en Milieu  
*Ministerie van Volksgezondheid,  
Welzijn en Sport*

## **Risico's van rook door branden van Li-ion-batterijen**

RIVM-briefrapport 2021-0019  
N.W. van Veen | A. Koppen | E.M. van Putten

## Colofon

© RIVM 2021

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave.

DOI 10.21945/RIVM-2021-0019

N.W. van Veen (auteur), RIVM  
A. Koppen (auteur), NVIC  
E.M. van Putten (auteur), RIVM

Contact:

N.W. van Veen  
Centrum Veiligheid / Milieu-incidenten, Veiligheid en Security  
Niels.van.veen@rivm.nl

Met medewerking van:

Nationaal Vergiftigingen Informatie Centrum (NVIC)  
Veiligheidsregio Noord- en Oost- Gelderland (VNOG)  
Technische Universiteit Eindhoven  
Universiteit Utrecht  
RPS - Laboratoria  
TNO - Applied Environmental Chemistry

Met dank aan:

G.G. Trip, G.A.J. Holtkamp (VNOG)  
D.W. de Lange, A.P.G. Wijnands-Kleukers (NVIC)  
W. Mennes, J.B.M. Roelofs, M.E. Boshuis-Hilverdink, H.G.H.B. Schreurs (RIVM)

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van het DCC van het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat in het kader van kennisopbouw incidenten.

Disclaimer

Deze rapportage bevat meetresultaten van een beperkt aantal brandexperimenten die door de Milieu Ongevallen Dienst (MOD) van het RIVM i.s.m. de VNOG zijn uitgevoerd. Dit rapport bouwt conclusies op een beperkt aantal metingen. De resultaten zijn indicatief van aard.

Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid  
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven  
Nederland  
www.rivm.nl

## Publiekssamenvatting

### **Risico's van rook door branden van Li-ion-batterijen**

Li-ion-batterijen zitten vaak in bijvoorbeeld telefoons, elektrische auto's en fietsen. Vanwege de overgang naar duurzame energie zal dit type batterij steeds vaker worden gebruikt. Hierdoor wordt ook de kans groter dat ze bij een brand betrokken raken. Li-ion-batterijen bevatten chemische stoffen en zware metalen die kunnen vrijkomen als de batterijen verbranden. Een voorbeeld daarvan is het gevaarlijke fluorwaterstof. Over de risico's van deze stof in rook was nog onvoldoende bekend.

Blootstelling aan deze stof kan gevaarlijk zijn. Daarom zijn brandexperimenten uitgevoerd om eigenschappen van de rook beter te begrijpen en wat dat betekent voor brandweerpersoneel. De concentratie fluorwaterstof in rook daalt in de praktijk snel doordat het zich bindt aan bijvoorbeeld rookdeeltjes, wanden en vloeren. Het gevaar van fluorwaterstof in de rook neemt daarom sneller af dan verwacht. Wel raken de oppervlakken in de ruimte van de brand hiermee vervuild. Zo komt het ook op de kleding van brandweerpersoneel dat in deze rook werkt.

Het grootste risico voor brandweerpersoneel is huidschade als de huid in contact komt met fluorwaterstof. Het kwetsbaarste onderdeel van brandweerkleding is de balaclava, een soort bivakmuts die beschermt tegen de hitte. De balaclava blijkt fluorwaterstof uit rook niet volledig tegen te houden. Hoewel de fluorwaterstof niet bij elke Li-ion brand een groot risico is voor brandweerpersoneel, is het wel zinvol om er rekening mee te houden. Dit kan door voorzorgsmaatregelen te nemen. Voorbeelden zijn de balaclava na de brand snel afdoen en de huid schoonspelen als deze na een brandweerinzet pijnlijk aanvoelt.

Het RIVM heeft de experimenten met de Veiligheidsregio Noord- en Oost-Gelderland uitgevoerd. De gezondheidsrisico's zijn beoordeeld in samenwerking met het Nationaal Vergiftigingen Informatie Centrum (NVIC). Er bestaan al interventiewaarden om te kunnen inschatten wanneer er gezondheidsrisico's zijn voor de bevolking als er bij een brand fluorwaterstof vrijkomt.

**Kernwoorden:** Li-ion-batterijen, brand / brandexperimenten, fluorwaterstof, lithiumhydroxide, huidblootstelling, persoonlijke beschermingsmiddelen, balaclava, concentratie afname, detectiemiddelen, uitwassen rook



## Synopsis

### **Risks of smoke released when Li-ion batteries burn**

Li-ion batteries are often used in telephones, electric cars and bicycles, for example, and, because of our transition to renewable energy, they will be used even more in the future. The likelihood of these batteries being involved in fires will therefore also increase. Li-ion batteries contain heavy metals and chemical substances, which can be released if they are burned. One of the substances that can be formed when Li-ion batteries burn is hydrogen fluoride. Until recently, little was known about the risks of hydrogen fluoride in smoke.

Exposure to this substance can be dangerous so fire experiments have been carried out to better understand the properties of this smoke and the significance of these properties for fire fighters. In practice, the concentration of hydrogen fluoride in smoke decreases rapidly because it settles or condenses on, or is adsorbed by, solids with which it comes into contact, such as smoke particles, walls and floors. The danger associated with hydrogen fluoride in the smoke therefore decreases faster than expected. The surfaces in the room in which the fire occurs do, however, become contaminated with it, which means that it also becomes deposited on the clothing of the fire fighters working to combat the fire.

If their skin comes into contact with hydrogen fluoride, skin damage is the greatest risk for fire fighters. The most vulnerable component of fire fighting clothing is the fire hood, a form of cloth headgear which protects the head from heat. It appears that the fire hood does not fully prevent the hydrogen fluoride in the smoke from reaching the skin. Although hydrogen fluoride is not a big risk for fire fighters in every Li-ion fire, it is advisable to take it into account. Precautionary measures can be taken, such as removing the fire hood immediately after a fire and rinsing the skin clean if it hurts.

RIVM and Safety Region Noord- en Oost-Gelderland carried out these experiments jointly. The health risks were assessed in cooperation with the Nationaal Vergiftigingen Informatie Centrum (National Poisons Information Centre, NVIC). Emergency Response Planning Guidelines already exist for assessing whether there are health risks for the population if hydrogen fluoride is released during a fire.

**Keywords:** Li-ion batteries, fire/fire experiments, hydrogen fluoride, lithium hydroxide, skin exposure, personal protective equipment, fire hood, decrease in concentration, detection equipment, scrubbing smoke





## Inhoud

### **Samenvatting — 9**

### **Samenvatting Engels — 11**

## **1 Aanleiding — 13**

## **2 Doel en onderzoeksvragen — 15**

2.1 Doel — 15

2.2 Onderzoeksvragen — 15

## **3 Onderzoeksopzet — 17**

3.1 Onderzoeksmethodiek — 17

## **4 Concentratieverloop van fluorwaterstof in rook — 19**

4.1 Het belang van onderzoek naar concentratieverloop van fluorwaterstof — 19

4.2 Verloop fluorwaterstofconcentratie — 19

4.3 Depositievorming — 20

## **5 Beschermende eigenschappen van de balaclava — 23**

5.1 Resultaten onderzoek — 23

5.2 Brandexperimenten en meetmethode — 23

## **6 Uitwassen van rookgassen en koelwater — 25**

6.1 Analyse van koelwater van batterijen — 25

6.2 Uitwassen van rookgassen — 25

## **7 Schatting van risico's huidblootstelling door optreden in Li-ion rook in besloten ruimten — 27**

7.1 Grootste risico's — 27

7.2 Handelsperspectief — 28

## **8 Detectiemiddelen bij Li-ion branden — 31**

8.1 Gasmeebuisjes — 31

8.2 Fluoride testpapier — 31

8.3 Objectglaasjes — 31

8.4 CO en CO<sub>2</sub> meters als tracer bij Li-ion branden — 32

## **9 Referenties — 33**

## **10 Bijlage 1 Onderzoeksopzet — 35**

10.1 Algemene onderzoeksopzet — 35

10.2 Knelpunten bij de monsternamen en detectie — 36

## **11 Bijlage 2 Meettechnieken — 39**

## **12 Bijlage 3 Fluorwaterstofconcentratie in rook — 43**

12.1 Interpretatie van meetresultaten — 43

12.2 Meetresultaten impingers — 44

12.3 Meetresultaten FTIR — 46

12.4 Vergelijking concentratieafname FTIR en impingers — 50

12.5	Meetresultaten oppervlakte monsters — 51
12.6	Gemiddelde concentratie fluorwaterstof — 53
<b>13</b>	<b>Bijlage 4 Beschermende eigenschappen van de balaclava — 55</b>
13.1	Inleiding — 55
13.2	Balaclava test — 55
13.3	Meetresultaten — 58
13.4	Analyse opgeloste stoffen in balaclava — 61
<b>14</b>	<b>Bijlage 5 Uitwassen rookgassen en koelwater batterijen — 63</b>
14.1	Onderzoekopzet — 63
14.2	Meetresultaten uitwassen — 64
14.3	Meetresultaten koelwater batterijen — 65
<b>15</b>	<b>Bijlage 6 Risico's huidblootstelling fluorwaterstof door optreden in rook van Li-ion-batterijen in besloten ruimten — 67</b>
15.1	Inleiding — 67
15.2	Gezondheidseffecten van fluorwaterstof — 67
15.2.1	Lokale effecten na blootstelling aan fluorwaterstofzuur — 67
15.2.2	Systemische effecten na huidblootstelling — 69
15.2.3	Effecten op botweefsel — 70
15.2.4	Effecten van huidblootstelling aan fluorwaterstofgas. — 70
15.2.5	Huidblootstelling met adembescherming — 72
15.3	Systemische gezondheidseffecten in relatie tot fluoridedosis — 73
15.4	Vertaling meetwaarden experimenten naar gezondheidseffecten — 75
15.5	Invloed van lithiumhydroxide op huidabsorptie fluorwaterstofzuur — 76
<b>16</b>	<b>Bijlage 7 Fluoride in filters van Li-ion brandexperimenten — 77</b>
<b>17</b>	<b>Bijlage 8 Brandexperimenten in een kleine ruimte — 79</b>
17.1	Inleiding — 79
17.2	Experiment ruimte 24m <sup>3</sup> zonder luchtturbulentie — 80
17.2.1	Experiment opzet — 80
17.2.2	Depositieverspreiding in de ruimte — 81
17.2.3	Rookgasanalyse fluorwaterstof — 83
17.2.4	Luchtfilteranalyse — 85
17.2.5	Conclusie experiment in ruimte van 24 m <sup>3</sup> — 86
17.3	Experiment ruimte 4,4m <sup>3</sup> met luchtturbulentie — 86
17.3.1	Experiment opzet — 86
17.3.2	Afzetting van fluoride houdende depositie — 87
17.3.3	Rookgasanalyse fluorwaterstof — 87
17.3.4	Luchtfilteranalyse — 89
17.3.5	Luchtbemonstering voor analyse op VOC — 90
17.3.6	Koelwateranalyse — 91
17.3.7	Conclusie experiment ruimte 4,4m <sup>3</sup> met luchtturbulentie — 92
<b>18</b>	<b>Bijlage 9 Detectiemiddelen bij Li-ion branden — 93</b>
18.1	Gasmeetbuisjes — 93
18.2	Fluoride testpapier — 94
18.3	Etsing van glas — 98
18.4	CO en CO <sub>2</sub> meters als tracer bij Li-ion branden — 99
18.5	Indicatie risico huidopname van fluorwaterstofzuur vanuit vochtige balaclava — 99

## Samenvatting

Het RIVM heeft in samenwerking met de Veiligheidsregio Noord- en Oost-Gelderland brandexperimenten uitgevoerd met Li-ion-batterijen. Bij branden met Li-ion-batterijen komen gevaarlijks stoffen vrij, waaronder fluorwaterstof en (zware) metalen. Het doel van deze experimenten was kennis opbouwen over de gevaren van rook met fluorwaterstof in besloten ruimten voor de brand- en effectbestrijding.

Fluorwaterstof is een reactieve stof die zich bindt aan andere stoffen en rookdeeltjes. De fluorwaterstofconcentratie in rook neemt daarom sneller af dan de concentratie van minder reactieve rookgassen zoals kooldioxide. Experimenten toonden aan dat na 10 tot 20 minuten meer dan de helft van de fluorwaterstof uit de rook is verdwenen.

Fluorwaterstof is grotendeels in de depositie terug te vinden en zet zich af op de bodem, de wanden en het plafond. Door de snelle afname van concentraties van fluorwaterstof neemt het gevaar van de rook af, maar raakt bijvoorbeeld bluskleiding van brandweerpersoneel meer besmet. Door de lagere concentraties in lucht draagt fluorwaterstof minder bij aan het risico van rook voor de gezondheid.

Een test met een brandweer balaclava<sup>1</sup> laat zien dat watervrij fluorwaterstof gedeeltelijk door de balaclava heen diffundeert. Een droge balaclava laat meer fluorwaterstof door dan een vochtige balaclava. Wel bevat de vochtige balaclava na afloop hogere concentraties schadelijke stoffen, zoals metalen en anionen van zuren. Ook buiten de rook blijkt blootstelling van fluorwaterstof aan de onderliggende huid in frisse lucht nog door te gaan wanneer de met rook verzadigde balaclava nog niet is verwijderd.

Bij bestrijding van Li-ion-batterijbranden kan huidblootstelling aan fluorwaterstof een reëel scenario zijn. Daarom is in samenwerking met het Nationaal Vergiftigingen Informatie Centrum (NVIC) aanvullend onderzoek gedaan naar de acute gezondheidsrisico's van deze blootstelling. De gezondheidseffecten voor brandweerpersoneel bij dit soort branden zijn onder te verdelen in lokale effecten (huidschade) en systemische gezondheidseffecten (effecten op andere locaties in het lichaam dan waar de besmetting plaatsvindt).

Lokale klachten in de vorm van huidschade zullen eerder optreden dan systemische effecten. In lichte vorm zal bij huidblootstelling huidirritatie ontstaan en in ernstige vorm ontstaan chemische brandwonden. Op basis van literatuurstudie is af te leiden dat pijn kan worden waargenomen bij huidblootstelling aan fluorwaterstof(gas). Waarschijnlijk blijven de gevolgen van huidschade beperkt als het brandweerpersoneel direct de rook verlaat zodra ze pijn voelen aan de huid. In die situatie zijn na afloop van de brandbestrijding snelle en adequate hygiënemaatregelen nodig, zoals de huid spoelen.

<sup>1</sup> De balaclava is een bivakmuts tegen hitte, in het Engels een fire hood genoemd.

Wanneer fluorwaterstof (gas) door de balaclava heen gaat en oplost in transpiratievocht dat op de huid zit, ontstaat een sterk verdunde fluorwaterstofzuuroplossing. In lage concentraties veroorzaakt fluorwaterstofzuur geen directe pijnsensatie, maar er kan wel huidschade ontstaan. Onder andere hierdoor is huidirritatie na een langdurende interventie in rook met hoge concentraties fluorwaterstof niet uit te sluiten.

Hoewel fluorwaterstof in rook van Li-ion-batterijen een gezondheidsrisico kan vormen, blijven brandrisico's (zoals gaswolkontbranding, hitte, dichte rook) naar verwachting in veel gevallen een relevanter gevaar. Het gezondheidsrisico van fluorwaterstof is ook in sterke mate afhankelijk van situationele factoren zoals het type Li-ion-batterij dat bij de brand betrokken is en het brandscenario.

Bij incidentbestrijders is er soms discussie of het effectief is om schadelijke emissies uit te wassen. Daarom is onderzocht of schadelijke stoffen uit de rook uitwasbaar zijn. Bij een test met een fijne sproeinevel en onder ideale omstandigheden bleek dat veel verbrandingscomponenten (fluorwaterstof en metaalverbindingen) zich goed uit de rook laten wassen. In de praktijk hangt het van de omstandigheden af of deze maatregel toe te passen is. Het zal daarom niet altijd zinvol of mogelijk zijn om rook uit te wassen. Als het type NMC<sup>2</sup> Li-on-batterijen verbranden kunnen in de rook relatief hoge concentraties nikkel, mangaan en kobalt zitten.

In het verbrande batterijresidu kunnen nog hoge concentraties fluoriden en lithium(hydr)oxiden achterblijven. Wanneer batterijen na een brand in koelwater worden gedompeld, kunnen deze stoffen oplossen. In het koelwater zitten in verhouding veel minder kobalt, mangaan en nikkel dan lithium, ook bij het type NMC Li-ion-batterij. De concentratie gevaarlijke stoffen in het koelwater blijkt ook samen te hangen met de beschadiging van de batterijen. Batterijen die door een explosie volledig zijn opengescheurd, vervuilen het koelwater meer dan batterijen waarvan de omhulling meer intact is gebleven.

<sup>2</sup> NMC = Nikkel, Manganese Cobalt, een type Li-ion-batterij.

## Summary

RIVM has carried out fire experiments with Li-ion batteries in cooperation with Safety Region Noord- en Oost-Gelderland. Fires involving Li-ion batteries cause the release of hazardous substances, including heavy metals and hydrogen fluoride. The objective of these experiments was to build up knowledge on the dangers of smoke containing hydrogen fluoride in enclosed spaces to help combat fire and its effects.

Hydrogen fluoride is a reactive substance which adheres to other substances and smoke particles. The hydrogen fluoride concentration in smoke therefore decreases more rapidly than that of less reactive smoke gases, such as carbon dioxide. Experiments showed that after 10-20 minutes, more than half of the hydrogen fluoride present has disappeared from the smoke.

Most of this hydrogen fluoride can be found in deposits on the floor, walls and ceiling. Because of the rapid drop in concentration of hydrogen fluoride, the risk of the smoke decreases but the clothing of fire fighters, for example, becomes highly contaminated. The lower concentration of hydrogen fluoride in the air means that it contributes less to the risk of the smoke.

A test with a fire fighter's fire hood shows that anhydrous hydrogen fluoride partially diffuses through a fire hood. A dry fire hood allows more hydrogen fluoride to penetrate than a slightly moistened fire hood. The latter does, however, contain higher concentrations of hazardous substances, such as metals and acid anions. Even when out of the smoke and in fresh air, hydrogen fluoride appears to continue to impact the underlying skin if a smoke-saturated fire hood has not yet been removed.

When combating Li-ion battery fires, exposure of the skin to hydrogen fluoride can be a real issue. This is why additional research has been carried out, in cooperation with the Nationaal Vergiftigingen Informatie Centrum (National Poisons Information Centre, NVIC), on the acute health risks of this exposure. The health risks for fire fighters in this type of fire can be divided into local effects (skin damage) and systemic health effects (effects on other locations of the body than where the contamination takes place).

Local complaints in the form of skin damage are more likely to arise than systemic effects. Limited exposure of the skin will lead to irritation and severe exposure will lead to chemical burns. A study of the available literature indicated that pain can be felt when the skin is exposed to hydrogen fluoride (gas). The consequences of skin damage probably remain limited if fire fighters leave the smoke as soon as their skin begins to hurt. In this situation, rapid, adequate hygiene measures, such as rinsing the skin with water, must be taken after the fire fighting activities.

If hydrogen fluoride gas permeates through a balaclava and dissolves in perspiration on the skin, a highly diluted solution of hydrofluoric acid

forms. In low concentrations, hydrofluoric acid does not cause the immediate sensation of pain but skin damage can arise. Therefore skin irritation cannot be ruled out after prolonged intervention in smoke with high concentrations of hydrogen fluoride.

Although hydrogen fluoride in smoke from Li-ion batteries forms a health risk, general fire risks (such as gas cloud ignition, heat, dense smoke) are expected to form a more relevant danger in many cases. The health risk of hydrogen fluoride is also largely dependent on situational factors such as the type of Li-ion battery involved in the fire and the fire scenario.

The efficacy of scrubbing hazardous emissions from smoke has been discussed in relation to incident fighters. Research has therefore also been carried out on whether hazardous substances can be removed from smoke by scrubbing. A test carried out with a fine spray aerosol under ideal conditions showed that the bulk of the combustion components (metal compounds and hydrogen fluoride) can easily be removed from the smoke in this way. Whether scrubbing is applicable in practice will depend on the circumstances, so it may not always be worthwhile, or even possible, to use this measure. A test with cylindrical NMC-type Li-ion batteries, demonstrated relatively high concentrations of nickel, manganese and cobalt in the smoke.

High concentrations of fluorides and lithium oxides or hydroxides can be left behind in the burned battery residue. If, after a fire, batteries are immersed in cooling water, these substances can dissolve. In the cooling water, there is proportionally much less cobalt, manganese and nickel in the water than lithium; this is also the case with NMC-type Li-ion batteries. The concentration of hazardous substances in the cooling water appears to be linked to the extent of damage to the batteries too. Batteries that burst fully open due to an explosion pollute the cooling water more than batteries whose housing remains more intact.

## 1 Aanleiding

De kans op branden met Li-ion-batterijen neemt toe door de groei van het aantal toepassingen. Bij branden met Li-ion-batterijen komen gevaarlijke stoffen vrij waaronder fluorwaterstof. Een andere typerende eigenschap is de aanwezigheid van relatief hoge concentraties metalen of metaalverbindingen in de rook, zoals bijvoorbeeld lithium, nikkel, mangaan en kobalt.

Fluorwaterstof is een giftige en corrosieve stof die door de huid kan worden opgenomen. Daarom focust dit rapport zich op de risico's van fluorwaterstof. Huidopname van fluorwaterstof speelt vooral een rol in relatief hoge luchtconcentraties en langdurige blootstelling. Het risico van huidopname is daarmee met name relevant voor brandweerpersoneel bij branden in besloten ruimten. De rookdichtheid kan in besloten ruimten hoger oplopen in vergelijking met de buitenlucht. Daardoor kunnen vooral in besloten ruimten relatief hoge luchtconcentraties fluorwaterstof ontstaan. Een voorbeeld waarbij dit risico relevant kan worden zijn branden in ondergrondse parkeergarages waarbij meerdere elektrische auto's betrokken zijn. Kortom, in een besloten ruimte komen hogere concentraties gevaarlijke stoffen voor dan in vergelijking met eenzelfde scenario dat zich in de buitenlucht afspeelt.

Fluorwaterstof heeft de neiging zich te binden aan waterdamp en aan vaste stoffen in de rook (adsorptie). Hierdoor kan fluorhoudend aerosol ontstaan waardoor de verspreiding meer wordt beïnvloed door zwaartekracht. Fluorwaterstof en fluorhoudend aerosol condenseert en zet zich af aan oppervlakten waar het mee in contact komt. Eerder door het RIVM en VNOG uitgevoerde Li-ion brandexperimenten (mei 2019) gaven aanwijzingen dat het proces van adsorptie en afzetting (depositie) de fluorwaterstofconcentratie in rook sterk liet afnemen. Depositie van fluorwaterstof geeft een verhoogde kans van besmetting van materialen die aan de rook zijn blootgesteld.

De risico's van emissies van fluorwaterstof waren aanleiding tot vragen van onder andere de veiligheidsregio's en de Milieu Ongevallen Dienst (MOD) van het RIVM. Literatuuronderzoek gaf geen volledig antwoord op alle vragen. Daarom is besloten toegepast onderzoek uit te voeren door brandexperimenten met Li-ion-batterijen. De bevindingen van deze brandexperimenten zijn beschreven in dit rapport.





## 2 Doel en onderzoeksvragen

### 2.1 Doel

Het doel van de experimenten is het opbouwen van praktische kennis over rook van Li-ion-batterijbranden. Deze kennis richt zich in dit onderzoek vooral op de afname snelheid van de fluorwaterstofconcentratie en een inschatting van de gezondheidsrisico's voor brandweerpersoneel door werkzaamheden in de rook.

Afname van de fluorwaterstof concentratie van de rook kan de risico's van deze rook ook in belangrijke mate beïnvloeden. Door onderzoek te doen naar gezondheidsrisico's voor brandweerpersoneel kunnen veiligheidsregio's zich adequater voorbereiden op incidentbestrijding van Li-ion-batterijbranden.

### 2.2 Onderzoeksvragen

De brandexperimenten hebben als doel om antwoord te geven op de volgende onderzoeksvragen:

1. Hoe ontwikkelt de fluorwaterstofconcentratie zich in rook na verloop van tijd?
  - a. Neemt de concentratie fluorwaterstof in de rook na verloop van tijd af en zo ja in welke mate?
  - b. Hoe relevant is depositie van de fluorwaterstof?
2. Beschermt een standaard balaclava<sup>3</sup> tegen fluorwaterstof?
  - a. Wat is het verschil in fluorwaterstof blootstelling tussen een onbeschermd monster, een met droge balaclava beschermd monster en een met vochtige<sup>4</sup> balaclava beschermd monster?
  - b. Welke concentraties anorganische zuren en metalen blijven achter in de balaclava?
3. Is het zinvol rookgassen te 'wassen' met een sproeistraal om concentraties fluorwaterstof te laten afnemen?
  - a. Welke concentraties fluorwaterstof zijn terug te vinden in het waswater van de rookgassen?
  - b. Welke concentraties fluorwaterstof zijn terug te vinden in het koelwater van de verbrande batterijen?

N.B. Doordat uit brandexperimenten blijkt dat de balaclava geen volledige bescherming biedt is in samenwerking met toxicologen van het RIVM en het Nationaal Vergiftigingen Informatie Centrum (NVIC) onderzoek gedaan naar de gezondheidseffecten van huidblootstelling van fluorwaterstof. Dit onderzoek is in dit rapport verwerkt.

<sup>3</sup> Een balaclava is een soort bivakmuts die beschermt tegen hitte. De Balaclava wordt onder de brandweerhelm en aansluitend aan het ademluchtmasker gedragen en beschermt vooral de hals en de nek.

<sup>4</sup> Een balaclava kan vochtig worden door transpiratie, bluswerkzaamheden en waterdamp



## 3 Onderzoeksopzet

### 3.1 Onderzoeksmethodiek

Het RIVM heeft de brandexperimenten in samenwerking met de Veiligheidsregio Noord- en Oost- Gelderland (VNOG) uitgevoerd.

Tijdens de experimenten zijn verschillende Li-ion-batterijen in een vat met een gasbrander tot ontbranding gebracht. De focus van de experimenten is primair gericht op de eigenschappen van rook en niet op het brandgedrag van de Li-ion-batterijen.

De rook is opgevangen in een gesloten cilindervormige monsternamenzak waarna het +/- 50 minuten is geanalyseerd met een FTIR (Fourier-Transformatie-Infraroodspectrometer) en bemonsterd door middel van impingers (gaswassers met absorberende vloeistof). Het doel is om het concentratieverloop van fluorwaterstof over de tijd te onderzoeken. Gasmeetbuisjes zijn getest ter vergelijking met geavanceerdere meettechnieken.



Figuur 1 Opzet experiment met meet- en monsternamemiddelen.

Ook balaclava 's en zg. "objectglasjes" zijn aan de rook blootgesteld. Aan het einde van het experiment zijn depositiemonsters aan de binnenzijde genomen van de zak waar de rook is opgevangen.

In een tweede experiment is de rook niet opgevangen in een monsternamenzak maar door een buis geleid en met water beneveld. Het water is opgevangen en geanalyseerd op fluoriden en metalen. Ook het koelwater waar de batterijen na het experiment in zijn gekoeld is geanalyseerd op fluoriden en metalen.

In bijlage 1 en 2 is een uitgebreidere beschrijving gegeven van de methode en de gebruikte meet- en monsternametechnieken.

Na analyse van de monsters zijn de gegevens gebruikt voor een duiding van de gezondheidsrisico's door het Nationaal Vergiftigingen Informatie Centrum (NVIC) en de toxicologen van het RIVM. De risico's van fluorwaterstof staan centraal in dit onderzoek maar andere risicovolle stoffen (zoals metalen en anionen van zuren) zijn ook gerapporteerd.



## 4 Concentratieverloop van fluorwaterstof in rook

In dit hoofdstuk zijn de belangrijkste conclusies opgenomen over de afname van fluorwaterstof in de rook en depositievorming. Gedetailleerde informatie, grafieken en de meetresultaten waarop deze conclusies zijn gebaseerd zijn opgenomen in bijlage 3. In bijlage 8 zijn brandexperimenten beschreven waar dezelfde bevindingen zijn gedaan.

### 4.1 Het belang van onderzoek naar concentratieverloop van fluorwaterstof

De fluorwaterstofconcentratiedaling in rook kan zowel leiden tot een verhoogd of juist een verlaagd risico. Lagere luchtconcentraties gevaarlijke stoffen leiden over het algemeen tot lagere risico's. De concentratieafname leidt ook tot depositie van gevaarlijke stoffen. Depositie zal vooral bij een langdurig brandweeroptreden in rook van Li-ion branden leiden tot een hogere mate van besmetting van kleding en materieel. Dit geldt zowel voor vrijgekomen (zware) metalen als fluoriden. Na een interventie in dichte rook afkomstig van Li-ion-batterijbranden zijn mede hierom adequate arbeid hygiënische maatregelen nodig.

Door concentratieafname van fluorwaterstof in de rook kan de omvang van een effectgebied lager uitvallen in verhouding met een effectgebied zonder concentratieafname. Dit speelt vooral wanneer fluorwaterstof houdende rook eerst in een besloten ruimte circuleert voordat het in de buitenlucht vrijkomt. Een deel van de fluoride houdende componenten zal uit de rook worden afgezet aan oppervlakten in de ruimte (wanden, plafonds etc). Dit kan bijvoorbeeld bij parkeergaragebranden een rol van betekenis spelen. Hierdoor zal de omvang van het effectgebied van zowel de fluorwaterstof als de metaal(verbindingen) emissie verhoudingsgewijs lager zijn in vergelijking met een brand waarbij de rook direct in de buitenlucht vrijkomt.

Wellicht ten overvloede: wanneer na een brand luchtmetingen worden verricht met als doel om een inschatting te maken van de fluorwaterstofconcentratie op een eerder moment, is het essentieel te realiseren dat de werkelijke concentratie significant hoger kan zijn geweest dan tijdens de meting. Dit is te verklaren door zowel de concentratieafname van fluorwaterstof in de rook als ventilatie in de brandruimte. Door ventilatie (zowel natuurlijk als mechanisch) zal rook verdunnen en zullen schadelijke stoffen de ruimte verlaten<sup>5</sup>. Een praktijkvoorbeeld is ook zichtbaar in Figuur 23, Figuur 24 en Figuur 25 van Bijlage 8.

### 4.2 Verloop fluorwaterstofconcentratie

Veel rookbestanddelen zetten zich af, condenseren op, of worden geabsorbeerd door stoffen waar ze contact mee maken. Dit geldt in sterke mate voor het reactieve fluorwaterstof, waardoor rookgasconcentraties van fluorwaterstof in de rook na verloop van tijd afnemen. De fluorwaterstofconcentratie in rook lijkt vooral in de beginfase sterk af te nemen

<sup>5</sup> Ventilatievoorschriften per type ruimte zijn opgenomen in: [https://rijksoverheid.bouwbesluit.com/Inhoud/docs/wet/bb2012\\_nvt/artikelsgewijs/hfd3/afd3-6](https://rijksoverheid.bouwbesluit.com/Inhoud/docs/wet/bb2012_nvt/artikelsgewijs/hfd3/afd3-6)

terwijl andere inerte rookgassen als koolstofdioxide dat niet of nauwelijks doen. De eerste 20 minuten lijkt er sprake te zijn van een exponentiële concentratieafname waarna een stabilisering van de concentratie lijkt te ontstaan. De snelheid van concentratieafname verschilt per experiment. De concentratie fluorwaterstof na 20 minuten varieert tussen 8 % tot 50 % ten opzichte van de begin concentratie bij aanvang van het experiment.

Grafieken zijn opgenomen in bijlage 3. Aanvullende praktijkmetingen zijn weergegeven in bijlage 8. M. Rham en A. Leandersson beschreven in Electrical cabinet fire extinguishment testing [12] een nog grotere concentratieafname van fluorwaterstof. Het is niet duidelijk welke rol ventilatie in deze concentratie afname heeft gespeeld.

N.B. Het hierboven beschreven verloop van de fluorwaterstofconcentratie is van toepassing op een rookgasmonster waar geen nieuwe stoffen aan worden toegevoegd. In de praktijk kunnen tijdens een brand steeds nieuwe Li-ion cellen bij de brand betrokken raken en bijdragen tot nieuwe emissies van gevaarlijke stoffen. Door deze nieuwe emissies zal de fluorwaterstofconcentratie zeker dicht bij de brand niet richting nul dalen. Door de "halfwaardetijd" van fluorwaterstof in rook zal de rookgasconcentratie op enige afstand van de bron (en dus vaak "oudere" rook waaruit meer fluorwaterstof verdwenen is) lager uitvallen dan wanneer deze concentratieafname geen rol zou spelen. De verwachting is dat deze concentratieafname vooral bij branden in besloten ruimten een rol spelen, omdat de rook dan geconcentreerder is en er meer gelegenheid is tot contact met andere rookdeeltjes en of gebouwdelen.

### 4.3 Depositievorming

Fluorwaterstof in gasvorm (watervrij HF) heeft de neiging zich te binden aan onder andere waterdamp en vaste stoffen uit de rook (adsorptie). We spreken dan van fluoride houdend aerosol. Verspreiding van fluoride houdend aerosol wordt onder andere beïnvloed door zwaartekracht. In de monsternamenzak was sprake van een hoge luchtvochtigheidsgraad (>90 %)⁶. Een hoge luchtvochtigheid leidt in het algemeen tot snellere depositie van aerosol [2]. Hoewel bij vrijwel iedere brand waterdamp vrijkomt kunnen luchtvochtigheidswaarden bij branden sterk variëren. Naast luchtvochtigheid zijn er veel andere factoren van invloed op depositie vorming. De fluoridebinding in rookdeeltjes kan langdurig in stand blijven. Uit analyses van rookstoffilters blijken fluorideverbindingen na een jaar droogtijd nog altijd in relatief hoge concentraties aanwezig te zijn (zie bijlage 7). Dit geeft aan dat fluorwaterstof een sterke binding aangaat met de deeltjes en/of dat er hoge concentraties fluorideverbindingen vrijkomen die geen fluorwaterstof zijn, zoals fluorhoudende zouten.

De afname van de fluorwaterstofconcentratie leidt tot fluoride houdende depositie, waarin zowel hoge concentraties fluoride als metalen⁷ aanwezig zijn. De fluoride in de depositie was tijdens het experiment in hoge concentraties ook duidelijk aantoonbaar met fluoride testpapier.

⁶ De hoge luchtvochtigheid werd voornamelijk veroorzaakt door de hoge luchtvochtigheid van de buitenlucht.

⁷ In Li-ion-batterijen zijn veel verschillende metalen verwerkt waarbij de metalen lithium, nikkel, mangaan en kobalt vaak toegepast worden, zie ook: [https://batteryuniversity.com/learn/article/types\\_of\\_lithium\\_ion](https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion). Door de fijne verdelingsgraad komen bij een Li-ion brand veel van deze metalen vrij als deeltjes en/of aerosol.

Van de depositie zijn monsters genomen. Uit de analyseresultaten blijkt dat de fluoriden en concentraties zware metalen op de bodem van de monsternamezak een factor twee tot drie maal hoger zijn dan de concentraties aan de bovenzijde van de monsternamezak. De hoeveelheid metalen in de depositie verschilt sterk per type batterij. Specifiek bij cilindrische NMC<sup>8</sup> batterijen komen zowel grote hoeveelheden metalen als fluoriden vrij (zie bijlage 1 voor een overzicht van de toegepaste batterijen).

Veel fluoridezouten (of andere fluorideverbindingen) zijn schadelijk bij inademing. Fluoride houdend aerosol is niet met FTIR<sup>9</sup> gasanalyse aantoonbaar. Rook van brandende Li-ion-batterijen met aantoonbaar lage fluorwaterstof gehalten zijn daarom niet vanzelfsprekend beduidend minder gevaarlijk dan rook afkomstig van brandende Li-ion-batterijen met aantoonbaar hogere fluorwaterstof emissies.

Bij de in dit rapport beschreven brandexperimenten is er sprake van vrijwel stilstaande rook. Bij RIVM-VNOG brandexperimenten uitgevoerd in mei 2019 werd juist luchtturbulentie veroorzaakt door een ventilator. In beide onderzoeken zijn significante fluorhoudende depositie op oppervlakken aangetroffen. Sterke luchtturbulentie leidt niet tot een beperking van afzetting en depositie van fluoride houdende componenten. Fluorhoudende afzetting en de daarmee samenhangende concentratieafname van fluorwaterstof speelt een rol bij branden in het algemeen en niet alleen bij stilstaande rook.

Er zijn veel factoren van invloed op de snelheid van de fluorwaterstof concentratieafname in rook. Het is waarschijnlijk dat onder andere luchtvochtigheid, rookdichtheid en de uiteindelijke samenstelling van rook de afnamesnelheid beïnvloedt. Dit onderzoek toont aan dat concentratieafname een rol van betekenis speelt met betrekking tot de gezondheidsrisico's. Exacte snelheden van concentratieafname en factoren die dit beïnvloeden zijn op basis van deze experimenten alleen niet vast te stellen.

<sup>8</sup> Lithium nickel manganese cobalt oxide batterij, dit is een type Li-ion-batterij

<sup>9</sup> Fourier-transform infrarood spectroscopy





## 5 Beschermende eigenschappen van de balaclava

In dit hoofdstuk zijn de belangrijkste conclusies opgenomen met betrekking tot de testen met balaclava's. Gedetailleerde informatie, grafieken en de meetresultaten zijn weergegeven in bijlage 4. De balaclava is bij blootstelling aan rook van Li-ion-batterij branden ingeschat als het meest kwetsbare onderdeel van het blustenuue. Wingfors, Fredman en Thunell toonden in een onderzoek [5] naar beschermende eigenschappen van bluskleiding aan dat het bluspak voldoende weerstand tegen penetratie van fluorwaterstof gas biedt voor luchtconcentraties die bij brandbestrijding van Li-ion branden redelijkerwijs mogelijk zijn.

### 5.1 Resultaten onderzoek

Voor de brandexperimenten is gebruik gemaakt van een standaard professionele balaclava met Nomex/Viscose®. De geteste balaclava reduceert de blootstelling aan fluorwaterstof (gas) in droge toestand met +/- 50 % en in licht bevochtigde toestand met +/-75 %. In tegenstelling tot fluorwaterstofgas lijken grotere fluorhoudende deeltjes (aerosol) goed door de balaclava te worden tegengehouden. Uit de brandexperimenten blijkt dat significante blootstelling doorgaat nadat de balaclava monsters uit de rook zijn verwijderd. Het is voor brandweerpersoneel daarom belangrijk na een inzet in rook met hoge concentraties fluorwaterstof de balaclava snel te verwijderen om voortdurende blootstelling aan de huid te beëindigen.

### 5.2 Brandexperimenten en meetmethode

Er zijn twee soorten mediums toegepast om fluoride houdende diffusie door de balaclava aan te tonen. Dit zijn een fluorwaterstof absorberend middel (HF filters) en een materiaal dat (ten behoeve van dit experiment voldoende) resistent is voor fluorwaterstof (PVC).

De HF filters tonen duidelijke doorslag van fluorwaterstof door de balaclava terwijl de hoeveelheid fluorwaterstof op het PVC oppervlak beneden de detectiegrens blijft. Dit grote verschil in meetresultaten is verklaarbaar doordat:

1. Fluorwaterstof in gasvorm wel door de balaclava diffundeert terwijl fluorhoudende deeltjes (aerosol en roet) worden tegengehouden.
2. Het ontvangend medium bepalend is over de hoeveel fluorwaterstof (gas) dat zich bindt aan dit medium. Een resistent medium als PVC bindt fluorwaterstof niet. De hoeveelheid gecondenseerd fluorwaterstof op de PVC buis blijft onder de detectiegrens. Het fluorwaterstof absorberend filter bindt fluorwaterstof juist in sterke mate.

Het verschil tussen de twee meetresultaten toont aan dat fluorhoudende deeltjes (aerosol) die zich in de rook bevinden niet of nauwelijks door de beschermende barrière van balaclava heen trekken en op het oppervlak achter de balaclava neerslaat (in de praktijk is het oppervlak achter de balaclava de menselijke huid). Zou dit wel gebeuren, dan zouden fluorhoudende componenten aantoonbaar op het PVC aanwezig moeten zijn.

Een vergelijking met fluoride houdende depositie van onbeschermd op-pervlakten toont aan dat de balaclava ruim 99 % van fluorhoudende ae-rosol tegenhoudt.

Bij brandbestrijding kan zweet en waterdamp de balaclava vochtig ma-ken. Om deze reden is gekozen een test met een droge en een vochtige balaclava uit te voeren. Een vochtige balaclava is vanuit het oogpunt van thermisch beschermend vermogen bij hoge temperaturen niet wen-selijk.

Een droge balaclava laat bij een gelijke blootstelling meer fluorwaterstof door dan een vochtige balaclava. In de vochtige balaclava vindt wel een hogere accumulatie van meerdere schadelijke stoffen plaats (zie *Tabel 10*). Het is mede hierdoor niet zeker of een vochtige balaclava betere chemische bescherming biedt dan een droge balaclava. Ook kan de overdracht naar de menselijke huid vanuit een vochtige balaclava moge-lijk anders verlopen dan bij een droge balaclava. Dit verschil is niet on-derzocht. Door bovenstaande motivering wordt niet geadviseerd om een balaclava vooraf te bevochtigen bij een inzet bij brandende Li-ion bate-rijen.

De meetwaarden van filters die zijn blootgesteld aan alle experimenten tonen aan dat blootstelling vanuit de met fluorwaterstof verzadigde balaclava naar HF filter doorgaat nadat de monsters uit de rook zijn ver-wijderd. Hieruit blijkt dat huidadsorptie van HF pas stopt nadat de be-smette kleding is verwijderd (en de huid is gereinigd).

In de balaclava kunnen ook hoge concentraties lithiumhydroxide voorko-men. Lithiumhydroxide zal tot een stijging van de pH waarde leiden en aanwezige zuren zoals zoutzuur en fluorwaterstofzuur neutraliseren. De pH van de balaclava 's was na de experimenten neutraal. In bijlage 4 zijn de meetresultaten weergegeven. In hoofdstuk 7 wordt verder inge-gaan op gezondheidsrisico's van fluorwaterstof en de rol van hydroxide op het risico van huidopname van fluorwaterstof.

## 6 Uitwassen van rookgassen en koelwater

Bij de testopstelling met een sproeinevel zijn fluoriden, lithiumhydroxide en zware metalen als nikkel, mangaan en kobalt uit de rook gewassen. Er is niet onderzocht welk percentage stoffen afgevangen wordt, maar de gemeten hoeveelheden lijken significant. Het volume koelwater waar de batterijen direct na de brandexperimenten in zijn gelegd is bepaald en geanalyseerd op fluoriden en metalen. Meetresultaten en toelichting van de onderzoeksopzet zijn weergegeven in bijlage 5.

### 6.1 Analyse van koelwater van batterijen

In het koelwater van de batterijen komen relatief hoge concentraties lithium en fluoride voor. Gezien de hoge pH waarden zal het lithium grotendeels als opgelost lithium(hydr)oxide in het koelwater aanwezig zijn. De pH waarden en concentraties gevaarlijke stoffen (zoals fluoriden en metaalverbindingen) hangen grotendeels ook samen met de hoeveelheid koelwater waarin de batterijen gekoeld worden, ofwel de verdunning. Bij dit experiment is een geringe hoeveelheid koelwater toegepast wat logischerwijs leidt tot hogere concentraties gevaarlijke stoffen.

De concentratie gevaarlijke stoffen in het koelwater blijkt ook samen te hangen met de beschadiging van de batterijen. Batterijen die door explosie volledig opengescheurd zijn geven een hogere vervuiling van koelwater dan batterijen waarvan de omhulling meer intact is gebleven. In verhouding tot de uitgewassen rook blijken in het koelwater significant lagere concentraties van de elementen nikkel, mangaan en kobalt aanwezig te zijn. Deze metaalverbindingen lossen in het koelwater minder goed op dan lithiumverbindingen en fluorideverbindingen. Het lijkt dat nikkel, mangaan en kobalt in het koelwater grotendeels in het batterijresidu achterblijven.

Omdat bij de meetopstelling een zeer geringe hoeveelheid koelwater is gebruikt van maximaal 75 mL per batterij is er sprake van een geconcentreerde oplossing. In deze geconcentreerde vorm blijkt het koelwater sterk corrosief te zijn (pH 13). Koelwater van batterijen kan een serieus risico voor oogletsel en/of huidletsel of het milieu vormen. Dit speelt vooral als de batterijen volledig uitgebrand zijn en deze gekoeld worden in een geringe hoeveelheid water. De pH loopt soms pas na verloop van tijd op waardoor dit risico niet altijd direct meetbaar is.

### 6.2 Uitwassen van rookgassen

In de uitgewassen rook zijn de verhoudingen van metaalconcentraties beduidend anders dan de verhoudingen in het koelwater van de batterijen die gebruikt zijn voor deze proef. In de uitgewassen rook bevinden zich in verhouding tot het vrijgekomen (element) lithium relatief hoge concentraties aan nikkel, mangaan en kobalt. Deze metalen zijn in elementaire vorm en als oxide, niet of slecht oplosbaar. Het is met dit experiment niet te zeggen of ook niet-oplosbare stoffen worden uitgewassen omdat ze in rook voorkomen als relatief grote deeltjes / aerosol, of dat nikkel, mangaan en kobalt mogelijk bij verbranding beter oplosbare (fluoride)verbindingen vormen en daarom neergeslagen worden.

Dat schadelijke stoffen zich uit laten wassen wordt ook aangetoond in een onderzoek van DNV-GL [6]. Watermistssystemen lijken in deze onderzoeken effectiever voor het uitwassen van schadelijke stoffen dan een sprinklerinstallatie. Dit bewijst dat de fractie van de uitgewassen stoffen onder andere sterk afhankelijk is van de druppelgrootte van de wasinstallatie. Het effect van de maatregel zal bij kleinere druppels groter zijn.

Uitwassen van rook kan in de praktijk op twee manieren worden toegepast:

- a) Als preventieve stationaire voorziening bij objecten waar veel Lithium-ion-batterijcapaciteit in een verhoudingsgewijs kleine ruimte is opgeslagen zoals parkeergarages. Er is in dit onderzoek niet beoordeeld of deze systemen ook voldoende koelcapaciteit leveren om branduitbreiding te voorkomen.
- b) Als operationele maatregel bij brand om de concentratie gevaarlijke stoffen in rook te reduceren. Of deze maatregel in de praktijk ook uitvoerbaar is hangt af van diverse factoren, zoals bijvoorbeeld de bereikbaarheid van de rookpluim. Ook hierbij zijn parkeergarages een voorbeeld waar rookafvoer schachten mogelijk gebruikt kunnen worden om schadelijke stoffen uit de rook neer te slaan. Deze maatregel is naar verwachting alleen effectief als een sproeinevel met kleine druppels kan worden gerealiseerd. Wanneer de brandweer alleen blusmiddelen met relatief grote druppels tot haar beschikking heeft, zal het effect van het uitwassen lager zijn. De pluimstijging zal afnemen wanneer warme rook wordt neergeslagen met een sproeistraal. Dit kan ongunstig zijn voor het effectgebied.

## 7 Schatting van risico's huidblootstelling door optreden in Li-ion rook in besloten ruimten

In dit hoofdstuk zijn de gezondheidsrisico's van fluorwaterstof uit de rook van Li-ion branden toegelicht en wordt handelingsperspectief voor brandweerpersoneel gegeven over het verminderen van de risico's. Dit onderdeel is opgesteld door een samenwerking tussen het RIVM en NVIC. In bijlage 6 is een uitgebreide beschrijving gegeven van de gezondheidseffecten door blootstelling aan fluorwaterstof. Als uitgangspunt is genomen dat het brandweerpersoneel is uitgerust in volledig blus-tenuue en ademluchtbescherming. Longschade is in deze casus niet te verwachten en is daarom buiten beschouwing gelaten.

### 7.1 Grootste risico's

De gezondheidseffecten zijn onder te verdelen in lokale effecten (bijvoorbeeld huidschade) en systemische gezondheidseffecten (effecten op andere locaties dan waar de besmetting plaatsvindt). Huidbeschadiging lijkt door blootstelling aan fluorwaterstof houdende rook als eerste op te treden en is daarmee voor brandweerpersoneel met ademlucht het meest relevante risico van fluorwaterstof bij Li-ion branden.

Huidschade is bij langdurige blootstelling in hoge concentraties fluorwaterstof houdende rook een niet uit te sluiten gezondheidseffect bij gebruik van een standaard balaclava en bluskleding. In lichte vorm zal huidirritatie ontstaan en in ernstige vorm chemische brandwonden. Huiduitslag kan zich ook enkele dagen na de blootstelling aan fluorwaterstof manifesteren.

Goldfrank's Toxicologic Emergencies [3] beschrijft een onderzoek naar onbeschermd blootstelling aan fluorwaterstofgas door twee proefpersonen. Dit onderzoek toonde aan dat fluorwaterstofconcentraties hoger dan  $100 \text{ mg/m}^3$  na 1 minuut blootstelling pijn aan de huid veroorzaakt. Het is aannemelijk dat chemische brandwonden niet op zullen treden wanneer brandweerpersoneel bij irritatie- of pijnklachten aan de huid zich direct terugtrekt uit de met rook gevulde ruimte.

Wanneer fluorwaterstof (gas) door de balaclava heen diffundeert en oplost in transpiratievocht dat op de huid zit, ontstaat een sterk verdunde fluorwaterstofzuuroplossing. In lage concentraties veroorzaakt fluorwaterstofzuur geen directe pijnsensatie, maar er kan wel huidschade ontstaan. Mede om deze reden is huidirritatie na een langdurige inzet in rook met hoge concentraties fluorwaterstof niet uit te sluiten.

Adequaat en snel handelen na blootstelling aan hoge concentraties fluorwaterstof vermindert de impact van gezondheidseffecten. Dit vraagt in sommige brandscenario's met Li-ion-batterijen om een wijziging in standaard hygiëne procedures na afloop van een inzet.

Op basis van de meetresultaten is af te leiden dat een zeer hoge concentratie fluorwaterstof in rook nodig is in combinatie met langdurig optreden met inadequate beschermingsmiddelen, voordat systemische

gezondheidseffecten een rol gaan spelen. Dit scenario lijkt in de praktijk niet waarschijnlijk bij brandbestrijding van Li-ion-batterijen.

In de geteste balaclava bevinden zich ook hoge concentraties lithiumhydroxide waardoor de zuurgraad in de vochtige balaclava stijgt (zie *Tabel 10*, *Tabel 11* en *Tabel 12*). De pH waarde was na de experimenten neutraal, ondanks aanwezigheid van anionen van zuren. Bij een hogere zuurgraad dissocieert het zwakke zuur fluorwaterstof tot  $H^+$  en  $F^-$  ionen.  $F^-$  ionen worden in tegenstelling tot fluorwaterstof niet door de huid opgenomen en vormen daardoor geen significant gezondheidsrisico bij uitwendige huidblootstelling. Naast de concentratie is de zuurgraad in sterke mate bepalend voor het risico van huidopname van fluorwaterstof. Er ontstaat hierdoor een onderscheid in het risico van watervrij fluorwaterstof (gas) en fluorwaterstofzuur (vloeistof) wat opgelost aanwezig kan zijn in een vochtige balaclava. Fluorwaterstofzuur vormt een lager risico als de pH in de balaclava verhoogd is door aanwezige hydroxiden.

Dat huidschade door blootstelling aan fluorwaterstof houdende rook niet uit te sluiten is, wil niet zeggen dat huidschade het meest relevante risico is van Li-ion-batterijbranden. Ontbranding van brandbare gassen, hitte en desoriëntatie in besloten ruimten kunnen mogelijk eerder een aanleiding zijn om terughoudend op te treden in besloten ruimten. Omdat er zeer grote verschillen zijn tussen fluorwaterstof emissies van verschillende Li-ion-batterijen is ook het risico op huidschade door fluorwaterstof per Li-ion brand zeer verschillend.

Hoge concentraties fluorwaterstof kunnen ontstaan wanneer grote Li-ion-batterijssystemen langdurig grote fluorwaterstof emissies veroorzaken. Dit zou bij een ontwikkelde brand in een kleine parkeergarage met elektrische auto's een rol kunnen spelen [ref 10]. Langdurige blootstelling aan hoge fluorwaterstofconcentraties is bij een kleine brand (bijvoorbeeld een brandende fietsbatterij) geen realistisch scenario. Bij dit soort brandscenario's speelt het risico van fluorwaterstof in rook geen rol van betekenis voor brandweerpersoneel. Standaard arbeidshygiëne en schoon werken is altijd belangrijk bij dit soort branden vanwege vervuilende depositie.

## 7.2 Handelsperspectief

Hieronder zijn suggesties opgenomen om de blootstelling van brandweerpersoneel aan fluorwaterstof houdende rook te beperken. Sommige vanzelfsprekende suggesties zijn toegevoegd voor een compleet beeld.

- Beperken van de blootstellingsduur aan fluorwaterstof is belangrijk. Dit wordt enerzijds bereikt door zo kort mogelijk op te treden in rook met hoge fluorwaterstofconcentraties en anderzijds door na de inzet de balaclava snel te verwijderen en de huid te reinigen aan het einde van de inzet. Dit kan door te wassen met water.
- Bij pijnklachten aan de huid is het zinvol de huid te spoelen (5-30 min) en via de geëigende kanalen (GAGS) contact te zoeken met het Nationaal Vergiftigingen en Informatie Centrum (NVIC) voor behandelingsadvies. Vaak wordt calciumgluconaat gel voorgeschreven omdat dit fluorwaterstof deels uit de huid kan

absorberen. Uitwendige behandeling met calciumgluconaat gel is zonder risico van serieuze bijwerkingen. Hoe sneller calciumgluconaat wordt opgebracht, hoe beter het resultaat. Het is daarom belangrijk dat calciumgluconaat gel snel ter plaatse beschikbaar is.

- Vermijd onnodig contact met druppels blusnevel die rook met hoge concentraties fluorwaterstof neerslaan. De nevel kan fluorwaterstof uit de rook opnemen waardoor de nevel een fluorwaterstofzuur oplossing wordt (met lage concentratie). Het opvangen waswater uit de test (zie *Tabel 14*) bevatte concentraties fluorwaterstof die bij langdurige blootstelling al tot huidschade kunnen leiden.
- Het goed aansluiten van beschermende kleding zal blootstelling van onbeschermdde huid beperken.
- Depositie van gevaarlijke stoffen speelt bij Li-ion branden een belangrijke rol bij vervuiling van brandweerkleding en materieel. Vervuiling van brandweerkleding zal vooral aan de buitenzijde terug te vinden zijn.
  - Voorkom bij vervuilde kleding en materialen inhalatie en ingestie van depositie. In depositie naast fluorwaterstof hoge concentraties (zware) metalen gemeten. Inhalatie of ingestie van sommige metalen (zoals nikkel) kunnen schadelijk zijn voor de gezondheid. Gevoelige mensen kunnen al bij een geringe hoeveelheid (0,5-5,6 mg nikkel) een huidreactie krijgen (allergie).
  - Depositie van Li-ion branden laat zich goed detecteren door de combinatie van pH papier en fluoride testpapier, zie hoofdstuk 8 en bijlage 9.
  - Vervuiling waarbij depositie of vloeistof corrosieve eigenschappen heeft (in ieder geval bij pH <2 of > 11,5) moet huidcontact met vervuilde delen altijd worden voorkomen. Mocht huidcontact toch plaatsvinden, dan de huid spoedig reinigen met water. Bij een lage pH is het risico van huidopname van fluorwaterstof groter dan bij een hoge pH.
- Een balaclava met Nomex/Viscose® blijkt in dit scenario te beschermen tegen fluorhoudend aerosol maar niet tegen diffusie van gassen. De beschermende eigenschappen van bluskleding kunnen geoptimaliseerd worden door:
  - Meerdere beschermende lagen toe te passen. De combinatie van een balaclava en een brandweerhelm met traditionele gesloten nek-flap zal naar verwachting gasdiffusie door de balaclava beperken. Bovendien zal de meeste depositie op de nek-flap neerslaan. In verband met arbeidshygiëne zijn in sommige brandweerkorpsen nekflappen niet meer in gebruik. Dan is deze combinatie niet mogelijk. Er is geen onderzoek gedaan naar andere consequenties van deze oplossing, zoals bijv. impact op hittestuwing.
  - Materialen die niet of beperkt luchtdoorlatend (winddicht) zijn zullen (fluorwaterstof) gasdiffusie naar verwachting altijd vertragen en beperken. Er zijn ook balaclava 's met een deeltjes barrière, naar verwachting bieden deze betere bescherming.
- Fluorwaterstofzuur dat in de balaclava aanwezig is, vormt een risico voor huidopname wanneer fluorwaterstofconcentraties

(relatief) hoog zijn en de zuurgraad verlaagd is. Beide criteria laten zich goed inschatten door na afloop van een inzet de balaclava met fluoride testpapier en pH papier te controleren. Fluoride testpapier zal snel en diepgeel verkleuren als concentraties hoog zijn. Bij lagere concentraties ontstaan kringen. Met deze methode kan niet ingeschat worden of personeel is blootgesteld aan watervrij fluorwaterstof (gas). Hoge fluorwaterstofconcentraties en lage pH is een aanwijzing op potentieel hogere huidabsorptie. Naast langdurig spoelen (5-30 min) met water, wat bij elke serieuze blootstelling overwogen dient te worden, kan overwogen worden om calciumgluconaat gel te gebruiken. Langdurig contact met lage concentraties fluorwaterstofzuur (vloeistof) veroorzaakt in tegenstelling tot watervrij fluorwaterstof (gas) geen snel waarneembare huidpijn.



## 8 Detectiemiddelen bij Li-ion branden

### 8.1 Gasmeetbuisjes

Tijdens de brandproeven zijn gasmeetbuisjes ingezet om de betrouwbaarheid van gasmeetbuisjes te testen bij omstandigheden met hoge luchtvochtigheid. Het RIVM heeft, in samenwerking met de VNOG, eerder een brandexperiment uitgevoerd (mei 2019) waarbij detectiemiddelen werden getest. Bij deze brandproeven was in de brandruimte een lage luchtvochtigheid (25-30 %) en relatief hoge temperatuur (30 °C). Bij deze omstandigheden bleken gasmeetbuisjes redelijke goede indicaties te geven van de aanwezige fluorwaterstofconcentraties [ref 9]. De brandexperimenten die beschreven zijn in deze rapportage vonden plaats bij een luchtvochtigheid van 80-100 % en bij 10 °C. Deze omstandigheden gaven andere resultaten. In bijlage 9 is gedetailleerde informatie over detectiemiddelen uitgewerkt.

De toegepaste gasmeetbuisjes bleken bij deze laatste brandexperimenten geen meetwaarden te geven die in de buurt kwamen van concentraties die met FTIR of impingers werden afgeleid. Afwijkende waarden van gasmeetbuisjes werden onder andere veroorzaakt door hoge concentratie roetdeeltjes en de hoge luchtvochtigheid. Roetdeeltjes verstopten de meetbuisjes en de te hoge luchtvochtigheid en lagere temperatuur beïnvloedde de snelheid van reactie met de actieve stof in het buisje.

### 8.2 Fluoride testpapier

Fluoride detectiepapier bleek bij deze brandexperimenten een eenvoudige indicator voor aanwezigheid van fluorwaterstof in rook. In het algemeen geldt, hoe sneller de verkleuring van het papier, hoe hoger de fluoride concentraties. Bij lage concentraties ontstaan lichte kringen. In besloten ruimten is detectiepapier mogelijk moeilijker af te lezen, onder andere doordat hogere rookdichtheid het papier ook sneller zwart laat verkleuren door roet. Fluoride testpapier is beter te interpreteren wanneer het vergeleken wordt met een ongebruikt blanco.

Fluoride detectiepapier blijkt in basische vloeistoffen een vals negatieve uitslag te kunnen geven. In basische depositie lijkt fluoride in hogere concentraties nog wel aantoonbaar.

Fluoride testpapier verkleurt door (oplosbare) fluorideverbindingen in het algemeen en is niet specifiek voor fluorwaterstof(zuur). Hierdoor is het mogelijk dat met fluoride testpapier een overschatting ontstaat van fluorwaterstof(zuur) concentraties.

### 8.3 Objectglasjes

Objectglasjes zijn tijdens de brandexperimenten blootgesteld aan fluorwaterstof. De glasjes waren voorzien van een aanslag maar enige vorm van etsing was niet zichtbaar. De blootstelling van de glasjes wordt gelijkwaardig ingeschat als een 20 minuten blootstelling van 27,5 mg HF/m<sup>3</sup>. Uit laboratoriumtesten blijkt dat glas geëtsd kan worden door fluorwaterstof in lucht maar dat dit pas bij langdurige blootstelling aan zeer hoge concentraties gebeurt.

#### 8.4 CO en CO<sub>2</sub> meters als tracer bij Li-ion branden

Bij Li-ion branden komt in verhouding meer koolstofmonoxide (CO) en koolstofdioxide (CO<sub>2</sub>) vrij dan fluorwaterstof (HF). Bij rookmengsels met de hoogste HF concentratie is de CO concentratie altijd nog drie keer hoger. De HF:CO ppm ratio is dan 1:3. Gemiddelde meetwaarden van Li-ion branden met lage HF emissie vertonen een verhouding in de orde van grootte van 1:300. De HF:CO<sub>2</sub> verhouding is in de orde grootte van 1:6 tot 1:600. Omdat CO en CO<sub>2</sub> eenvoudig traceerbare gassen zijn kan met behulp van deze verhoudingen een grove schatting worden gemaakt van de maximaal mogelijke HF concentratie in rook. Deze verhoudingen gelden voor de totale emissies van een batterij-brand. Uit metingen van het RIVM blijkt dat in het brandproces op enig moment de HF emissie groter kan zijn dan de CO emissie. Over de gehele brandperiode zijn CO emissies altijd hoger zoals aangegeven.

Suggestie voor vuistregel:

***Wanneer de AGW<sub>60</sub> van CO niet overschreden wordt zal de AGW<sub>60</sub> van HF ook niet overschreden worden.***

- Deze vuistregel is van toepassing op enige afstand van de brand (niet bij de bron).
- Doordat fluorwaterstof een snelle concentratieafname kent is het in de praktijk mogelijk dat op grotere afstand van een brand fluorwaterstofconcentraties in de rook nauwelijks nog detecteerbaar zijn.

## 9 Referenties

1. Fredrik Larsson, Petra Andersson, Per Blomqvist & Bengt-Erik Melander "Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires", Nature scientific reports. 2017
2. Gottfried Hanel "Influence of relative humidity on aerosol deposition by sedimentation". 1982
3. Lewis S. Nelson, Robert S. Hoffman, Mary Ann Howland, Neal A Lewin, Lewis R. Goldfrank, Silas W Smith, Goldfrank's Toxicologic Emergencies 11th. 2018
4. Jessie Wing, Lee M. Sanderson, Jean Brender, Dennis Perrotta, Richard Beauchamp "Acute health effects in a community after a release of hydrofluoric acid". Centers for disease control Atlanta Georgia & Epidemiology Division Texas Department of Health, 1991
5. Håkan Wingfors, Andreas Fredman, Marianne Thunell "Brand-skyddskläders skyddskapacitet-materialtester med kemikalier som bildas vid bränder och termisk rusning i Li-jon batterier i e-fordon. 2018
6. DNV-GL "Technical Reference for Li-ion Battery Explosion Risk and Fire Suppression". 2019
7. Stokinger HE, Voegtlin C, Hodge HC Toxicity following inhalation of fluorine and hydrogen fluoride Pharmacology and toxicology of uranium compounds: with a section on the pharmacology and toxicology of fluorine and hydrogen fluoride, eds. New York, NY: McGraw Hill Book Company, Inc. Page 1021-1057. 1949
8. Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Toxicological profile for fluorides, hydrogen fluoride, and fluorine. 2003
9. N. van Veen, E. van Putten., M. Boshuis "Detectiemiddelen bij brand met Li-ion-batterijen", RIVM 2019
10. N. van Veen, E. Kooij, L. Pompe. "Branden met elektrische voertuigen: Emissies van fluorwaterstof in ondergrondse garages en de omgeving" 2021 (in review)
11. Petra Andersson, Per Blomqvist, Anders Lorén and Fredrik Larsson "Investigation of fire emissions from Li-ion batteries" SP Report 2013
12. M. Rahm, A. Leandersson "Electrical cabinet fire extinguishment testing" SP Technical Research Institute of Sweden 2014



## 10 Bijlage 1 Onderzoeksopzet

In deze bijlage zijn de onderzoeksopzet en de toegepaste meetmiddelen beschreven voor het onderzoek naar de concentratieafname van fluorwaterstof en de beschermende eigenschappen van de balaclava.

### 10.1 Algemene onderzoeksopzet

Li-ion-batterijen zijn in een vat (stalen oliedrum) met een inhoud van +/- 200 L met een gasbrander tot thermal runaway gebracht. De vrijgekomen gassen zijn ontbrand. Vervolgens is de fluorwaterstof (HF) houdende rook met een ventilator en ventilatieslang in een lange cilindervormige nalofaan<sup>10</sup> zak geblazen. De zak heeft een diameter van +/- 30 cm en een inhoud van +/- 137 L. Aan het uiteinde van de zak bevonden zich op de bodem monsternameslangen waarmee met FTIR (Fourier-Transformatie-Infraroodspectrometer), impingers (gaswassers met absorberende vloeistof) en gasmeetbuisjes kan worden gemeten.

De rook werd aan de toevoorzijde in een plastic zak geblazen. Tijdens het vullen van de zak werd de afsluitdop aan de andere zijde losgekoppeld waardoor rook "schone lucht" uit de zak kon duwen. Direct nadat de zak volledig gevuld was met rook is de afsluitdop afgesloten en snel daarna werd de toevoer afgesloten.

Naast meet- en monsternameslangen zijn in de met verbrandingsrook gevulde nalofaan zak balaclava's en zogenaamde objectglasjes geplaatst die werden blootgesteld aan de rook. Het meten en monstername begon direct na het afsluiten van de zak. De monsternameslangen zijn dicht bij de bodem van de zak geplaatst (1-5 cm hoogte). Aan het einde van het experiment werd de zak opengeknipt waarna depositie-monsters zijn genomen.

De brandexperimenten en de metingen zijn in de buitenlucht uitgevoerd onder een overkapping. De buitenlucht temperatuur was 10 °C en de relatieve luchtvochtigheid bevond zich tussen 80-90 %.

De metingen zijn uitgevoerd op de volgende momenten met de volgende middelen:

1. FTIR: begin tot het einde experiment met continumeting
2. Impingers: 0-10 min, 20-30 min, 40-50 min.
3. Gasmeetbuisjes: in het begin van de eerste 5 minuten.
4. Depositie-metingen: na afloop van experiment.
5. Blootstelling balaclava monster middels HF filters, en PVC ondergrond.
6. Blootstelling objectglasjes: alle experimenten samen

<sup>10</sup> Nalofaan wordt toegepast als monsternameslang voor geur volgens NEN-EN 13725.

Er zijn 4 experimenten uitgevoerd in 3 rookmonsterzakken. De experimenten zijn als A, B, C en D genummerd, zie Tabel 1. Experiment C en D zijn in dezelfde monstername zak nummer 3 uitgevoerd. De depositie metingen van zak 3 zijn daarom van twee brandproeven afkomstig.

*Tabel 1 Toegepaste batterijen voor experimenten. N.B. Experiment C en D zijn in dezelfde zak uitgevoerd.*

<b>Experi- ment</b>	<b>Zak nr</b>	<b>Aantal bat- terijen</b>	<b>Batterij type</b>	<b>State of charge %</b>
<b>A</b>	1	1	Pouch (LFP)	0-25
<b>B</b>	2	1	Prisma (LFP)	75
<b>C</b>	3	5	Cilinder 18650 - 3500mA (NMC)	100
<b>D</b>	3	1	Prisma (LFP)	75

LFP = Lithium Iron Phosphate

NMC = Lithium Nickel Manganese Cobalt oxide

N.B. in de praktijk lopen de termen Li-ion accu en Li-ion-batterij door elkaar heen. Om een eenduidige terminologie te hanteren wordt in dit rapport alleen de term Li-ion-batterij gebruikt.

De focus van de experimenten is primair gericht op de eigenschappen van Li-ion rook en niet het brandgedrag van de Li-ion-batterijen zelf. De bemonsterde rook geeft een beperkt representatief beeld van de totale emissie van de batterij.



*Figuur 2 Gevulde nalofaan rookzak met daarin balaclava 's en objectglasjes, links de vulopening en rechts de monstername punten voor rookgasanalyse.*

## 10.2 Knelpunten bij de monstername en detectie

De intentie van het experiment was om een rookgasconcentratie met een fluorwaterstofconcentratie te realiseren  $> 20 \text{ mg/m}^3$ . Van deze rook is getracht om middels twee onafhankelijke meettechnieken de concentratie fluorwaterstof (FTIR) of F ionen (impingers en ionchromatografie) meten. Uit de experimenten blijkt dat het valideren van gemeten fluorwaterstof emissies met impingers niet heel goed mogelijk is wanneer zich in de rook naast fluorwaterstof hoge concentraties andere oplosbare fluorideverbindingen bevinden. Door beperkingen in de monstername of

meetopstelling is het niet altijd gelukt om twee onafhankelijke meettechnieken toe te passen. Echter, de meetresultaten van impingers komen overeen met de meetresultaten van de oppervlaktebesmetting en de doorslag van de balaclava, waardoor meetresultaten bevestigd zijn.

De volgende knelpunten zijn ontstaan:

- Rook bemonsterd door impingers bevatte een lage fluorwaterstofconcentratie van net boven de detectiegrens.
  - Gevolg: Afname van fluorwaterstofconcentratie is aantoonbaar maar in beperkte mate. De metingen zijn betrouwbaar maar geven beperkte duiding.
- Beïnvloeding FTIR metingen door monsternamen via onjuist filter bij experiment A
  - Gevolg: monsternamen zijn beïnvloed, waardoor de meetresultaten niet representatief zijn voor het luchtmonster. Deze FTIR meting van experiment A is buiten beschouwing gelaten en niet verwerkt in dit rapport.
- De rook bevatte bij experiment B en D een dermate "vettige" substantie, dat impingers verstopt raakten en geen betrouwbare bemonstering meer uit konden voeren.
  - Gevolg: Te weinig lucht bemonsterd waardoor meetresultaten onvoldoende representatief beeld geven van werkelijke situatie. De resultaten zijn onvoldoende betrouwbaar en zijn buiten beschouwing gelaten. Ze zijn niet verwerkt in dit document.
- Tijdens de experimenten is de wind een aantal keer in kracht toegenomen waarbij de monsternamenzak bewogen is.
  - Gevolg: de FTIR meetwaarden van experiment D zijn naar verwachting beïnvloed zijn door bewegingen van de zak. De bewegingen hebben ertoe geleid dat niet wisselende rookconcentraties aangeboden zijn waardoor fluorwaterstofconcentraties wisselen. Gemiddelde waarden geven echter een redelijke indicatie en de resultaten zijn verwerkt in dit rapport.





## 11 Bijlage 2 Meettechnieken

In deze bijlage zijn technische specificaties beschreven van monstername methodiek en meetapparatuur.

### Impingers

Impingers zijn luchtmonstername middelen die een te bemonsteren lucht (of in dit geval rook) door een vloeistof leiden. De lucht wordt tot fijne luchtbelletjes verdeeld waardoor de te bemonsteren stof, in dit geval fluorwaterstof (HF), in de monstername vloeistof wordt opgenomen. De vloeistof is basisch waardoor HF zich grotendeels dissocieert tot  $\text{H}^+$  en  $\text{F}^-$  ionen. Het  $\text{F}^-$  ionen gehalte wordt vervolgens middels ionchromatografie bepaald. Ook fluoride zouten (bijvoorbeeld, LiF) zullen (deels) oplossen in de vloeistof tot (in dit geval)  $\text{Li}^+$  en  $\text{F}^-$ . Wanneer het luchtmonster zowel HF als LiF bevat en aangenomen wordt dat alle  $\text{F}^-$  van HF afkomstig is, zal de fluorwaterstofconcentratie overschat worden.

De toegepaste impingers bevatte 50 mL monsternamevloeistof met 8 mmol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en 1 mmol  $\text{NaHCO}_3$  oplossing. De pompcapaciteit is ingesteld op 1 L/minuut. Door de totale concentratie in de vloeistof te delen door de bemonsterde hoeveelheid lucht, is de concentratie in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  te bepalen. Deze luchtconcentratie is het gemiddelde van de meetperiode. De rapportagegrens is vastgesteld op 5  $\mu\text{g}$  bij 50 mL monsternamevloeistof. De impingers zijn bij dit onderzoek enkelvoudig uitgevoerd. Dat wil zeggen dat de lucht na impinger bemonstering niet opnieuw door een impinger is geleid. Er zijn filters in de aanvoerslang geplaatst om grote roetdeeltjes te filteren. Het is mogelijk dat in deze filters fluoride houdende deeltjes zijn afgevangen, waardoor de werkelijke luchtconcentraties hoger zijn geweest dan aangegeven. Dit speelt overigens ook voor alle teflon monsterslangen waar afzetting van fluoride heeft plaatsgevonden. Dit fenomeen doet zich voor bij vrijwel alle brandexperimenten die worden uitgevoerd met Li-ion-batterijen en is niet uniek voor de door het RIVM bemonsterde experimenten.



*Figuur 3 Toegepaste impingers bij de brandexperimenten. Rechts het fritje wat bij experiment B en D snel verstopt raakte door een vettige substantie van de rook.*

Afgevangen vloeistoffen van de impinger worden geanalyseerd volgens een afgeleide van NIOSH 7903 en zijn geanalyseerd met type ionchromatograaf ICF1500.

### **FTIR**

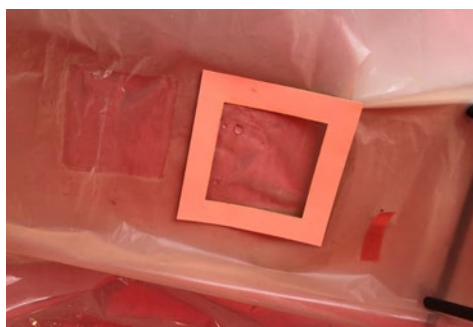
FTIR analyses zijn uitgevoerd met behulp van de Gasmeter DX4010 FT-IR Gas Analyzer. De absorptiespectra voor HF zijn afgeleid van onderzoek naar HF emissies door P. Andersson et al. 2013 [11] en Larsson et al. 2017 [1].

### **Fluorwaterstof absorberende filters**

De fluorwaterstof absorberende filters (HF filters) zijn geïmpregneerd met 1,5 mol/L natriumcarbonaat. De diameter van het ronde filter is 2,5 cm, het oppervlak 4,9 cm<sup>2</sup>. Hiervan is een deel direct blootgesteld met een diameter van 2,0 cm, ofwel 3,14 cm<sup>2</sup>. Het overige deel is deels afgeschermd door de filterhouder. Deze fluorwaterstof filters zijn ontworpen voor actieve bemonstering terwijl in dit experiment passief bemonsterd is. Bij actieve bemonstering wordt er lucht door het filter gepompt terwijl passieve bemonstering uitsluitend door gasdiffusie plaatsvindt. Dit heeft als consequentie dat meetresultaten door de monstermethode niet voldoen aan ISO standaard en niet zeer nauwkeurig zijn. De uiteindelijke hoeveelheid HF in de filters zelf is wel nauwkeurig bepaald middels ionchromatografie. Type ionchromatograaf ICF1500.

### **Swabs**

Swabs zijn gebruikt voor het nemen van een depositiemonster. De monsternamen zijn uitgevoerd in een raamwerk van 10 x 10 cm ofwel 100 cm<sup>2</sup>. Het gehalte fluoride is vastgesteld met ionchromatografie. Metalen zijn geanalyseerd met ICP-MS ICAP RQ. Voor ICP-MS analyse zijn de metalen geëxtraheerd met een 65 % HNO<sub>3</sub> oplossing. Er is na extractie geen aanvullende destructie uitgevoerd op een eventueel residu. Eerder uitgevoerde analyses toonden aan dat een aanvullende destructie geen significante aanvullingen opleverde voor de elementen Li, Mn, Co en Ni. De elementen Cu, Al en Fe toonden na destructie wel significant hogere waarden. Het is mogelijk dat de concentratie van deze laatste groep elementen (Cu, Al en Fe) hoger is dan getoond in enkele tabellen.



*Figuur 4 Swab test op een oppervlak van 100 cm<sup>2</sup> bij experiment B. Indicatief voor de hoeveelheid fluoriden is het beeld dat het fluoride testpapier (rechtsonder) nog niet verkleurd bij een "contactmeting".*

### Balaclava voor diffusie naar fluorwaterstof filter of PVC buis

Onderzoek naar diffusie van fluorwaterstof door balaclava naar fluorwaterstoffilters is uitgevoerd door de balaclava in stukken te knippen en over de filters te bevestigen. De achterzijde van de filters werden beschermd met een PVC deksel.

Als balaclava is een met Viscose gebreide stof met Nomex® gekozen. Deze balaclava bestaat deels uit enkele stoflaag en deels uit een dubbele stoflaag. Bij deze proeven is alleen de dubbele stoflaag toegepast. Deze balaclava wordt beschouwd als een representatieve standaard voor brandweerpersoneel.

Alle balaclava proeven zijn uitgevoerd met een vochtige en een droge balaclava. Demi water is gebruikt om balaclava 's te bevochtigen. Deze zijn vervolgens met de hand uitgeknepen tot er geen water meer uitdruppelde. Bij het monster van de PVC buis is gewogen hoeveel water in de balaclava aanwezig was. Hierbij is +/- 12 mL per stuk stof van 100 cm<sup>2</sup> ofwel +/- 135 mL per balaclava aan water achtergebleven. Het bevochtigen van de balaclava leidde tot een massa toename van een factor +/- 2,5.



Figuur 5 Van links naar rechts: Balaclava en HF filter op PVC dop. Statief met daaronder met droge, natte en onbeschermdde HF filters. Balaclava om PVC buis, en Balaclava om PVC buis klaar voor test.

### Gehalte metalen en ionen in balaclava

De balaclava 's (1 natte en 1 droge) die de PVC buis bedekten zijn geanalyseerd op het gehalte anorganische zuren en metalen. Er is uit de balaclava een stuk van +/- 10 x 10 cm geknipt wat in 100 mL vloeistof monsternamenvloeistof met 8 mmol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en 1 mmol NaHCO<sub>3</sub> oplossing is ondergedompeld. Deze vloeistof is vervolgens geanalyseerd middels ionchromatografie (anorganische zuren) en ICP-MS (metalen). De toegepaste analyse apparatuur zijn ICF1500 (ionchromatograaf) ICP-MS ICAP RQ (ICP-MS).

Net als bij swab analyses zijn voor ICP-MS analyse de metalen geëxtraheerd met een 65 % HNO<sub>3</sub> oplossing. Er is na extractie geen aanvullende destructie uitgevoerd op een eventueel residu. Eerder uitgevoerde analyses toonden aan dat een aanvullende destructie geen significante aanvullingen opleverde voor de elementen Li, Mn, Co en Ni. De elementen Cu, Al en Fe toonden na destructie wel verhoogde waarden. Het is mogelijk dat de concentratie van deze laatste groep elementen (Cu, Al en Fe) hoger is dan getoond in enkele tabellen.

Omdat het met de hand niet mogelijk is exact even grote stukken stof uit te knippen zijn de stukjes stof na analyse gedroogd en gewogen. De getoonde waarden zijn gecorrigeerd voor het gewicht van de balaclava waardoor ze onderling te vergelijken zijn alsof het gelijke stukken betreft. Het oppervlak van de uitgeknipte 10x10 cm is bij benadering bepaald en hier kan een afwijking in bevinden.

### **Gasmeetbuisjes**

Toegepaste gasmeetbuisjes voor fluorwaterstofdetectie zijn:

- Dräger Hydrogen Fluoride 0,5a (meetprincipe op basis van pH indicatie)
- Dräger Hydrogen Fluoride 1,5b (meetprincipe op basis van de reactie met Zirkoniumhydroxide)

### **Fluoride testpapier**

Bij de brandexperimenten is gebruik gemaakt van fluoride testpapier van Machery-Nagel (907 50). Wanneer het papier is aangezuurd dan is een 0,1 M HCl oplossing gebruikt.

## 12 Bijlage 3 Fluorwaterstofconcentratie in rook

### 12.1 Interpretatie van meetresultaten

Bij dit onderzoek is gebruik gemaakt van twee verschillende analysemethoden die beide tot doel hebben fluorwaterstof aan te tonen. FTIR analyses van fluorwaterstof zijn gebaseerd op typerende absorptiespectra van het fluorwaterstof molecuul, terwijl fluorwaterstofconcentraties van impinger bemonstering (of beter ionchromatografie) gebaseerd zijn op het concentraties van fluoride in een oplossing. Fluoride ( $F^-$ ) is het anion van fluor wat vrijkomt wanneer HF in een basische vloeistof dissocieert tot  $H^+$  en  $F^-$  ionen. Ook fluoride zouten zoals bijvoorbeeld  $LiPF_6$  en  $LiF$  zullen in lage concentraties oplossen in een vloeistof en bijdragen aan een toename van het fluoride gehalte. <sup>11 12</sup>

Het lijkt aannemelijk dat niet alle met impingers afgevangen fluoride uitsluitend afkomstig is van fluorwaterstof. De verwachting is dat er ook deels fluoridezouten in de rook aanwezig zijn. Uit rookstofmonsters blijkt dat fluorideverbindingen ook na ruim een jaar nog steeds in hoge concentraties aanwezig zijn in rookdeeltjes (zie bijlage 7). Het is aannemelijk dat HF na een dergelijke periode onder normale (ongebonden) omstandigheden verdampt zou zijn.

Wanneer in de rook veel fluorideverbindingen aanwezig zijn die geen fluorwaterstof zijn, dan zal de gerapporteerde fluorwaterstofconcentratie hoger zijn dan in werkelijkheid aanwezig is (overschatting). Dit geldt voor alle analyses die zijn uitgevoerd met ionchromatografie.

In de publicatie 'Toxic fluoride gas emission from Li-ion battery fires' [1] worden met impingers (gas washing bottles) de bemonsterde concentraties fluoride ionen toegewezen aan de aanwezigheid van fluorwaterstof. Er is gekozen in principe dezelfde lijn te volgen omdat dit een worst case benadering is. Alle analyse resultaten van fluoriden middels van ionchromatografie zijn gerapporteerd als fluorwaterstof of fluorwaterstofzuur (fluorwaterstof in oplossing).

Met de impingers zijn ook het gehalte fosfaationen ( $PO_4^{3-}$ ) bepaald. Net als fluoride ionen worden fosfaationen als fosforzuur gerapporteerd. De concentraties fosforzuur worden gerapporteerd omdat de concentraties van beide ionen (ionen  $F^-$  en  $PO_4^{3-}$  aanwezig in de impingervloeistof) in een rookwolk in min of meer gelijke mate af lijken te nemen. Beide waarden tonen een concentratie ontwikkeling. Afname van luchtconcentraties lijkt niet uniek voor fluorwaterstof. Het gezondheidsrisico van fosfaationen zelf is (in verhouding tot fluorwaterstof) in lage concentraties is niet buitengewoon relevant.

<sup>11</sup>  $LiPF_6$  is een zout wat in het elektrolyt van Li-ion-batterijen op grote schaal wordt toegepast.

<sup>12</sup> Lithiumfluoride kan ontstaan door de reactie tussen lithiumhydroxide en fluorwaterstof of decompositie van  $LiPF_6$  in combinatie met  $H_2O$ .

## 12.2 Meetresultaten impingers

De met behulp van de impingers vastgestelde luchtconcentraties zijn de gemiddelde concentraties over een meetperiode van 10 min. Door een afname van fluorwaterstof en fosforzuur in de luchtconcentratie over de tijd kunnen deze gemiddelden niet gebruikt worden voor bepaling van de concentratie op een specifiek moment. De bemonsteringperiodes zijn per experiment: 0-10 min, 20-30 min en 40-50 min en leveren de gemiddelde concentratie in dat tijdvak.

Tabel 2 Meetresultaten impingers van experiment A en C per monstername periode. De rode waarden zijn onder de detectiegrens.

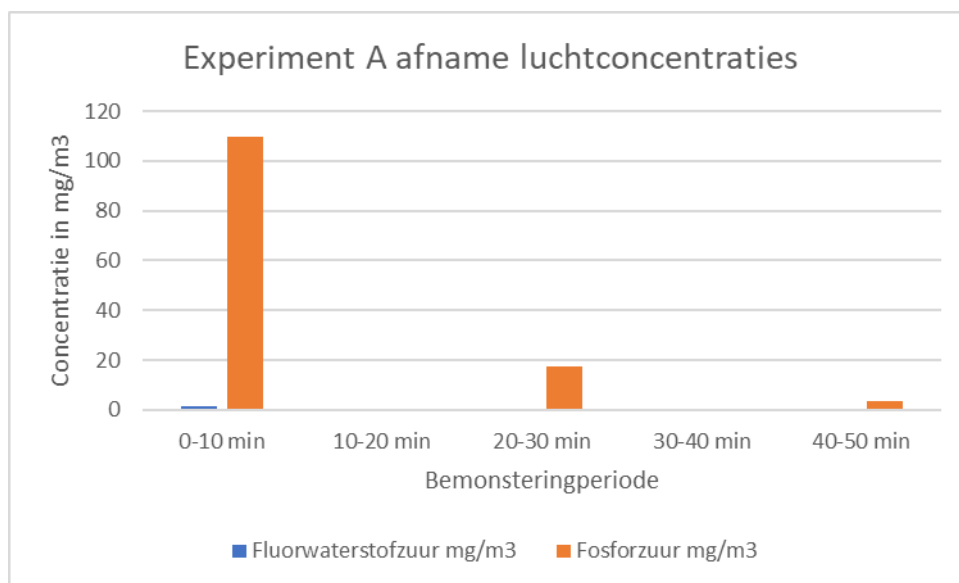
Experiment	Metings nr.	Meetperiode	Fluorwaterstofzuur $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Fosforzuur $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Fluorwaterstofzuur $\mu\text{g}$ in zak (totaal)	Fosforzuur $\mu\text{g}$ in zak (totaal)	Fluorwaterstofzuur % t.o.v. 1e meting	Fosforzuur % t.o.v. 1e meting
A	1	0-10 min	1450	110000	200	15143	100 %	100 %
	2	20-30 min	<981	17200	<135	2368	0-68 %	16 %
	3	40-50 min	<886	3670	<122	505	0-61 %	3 %
C	1	0-10 min	86500	57000	11908	7847	100 %	100 %
	2	20-30 min	7210	4920	993	677	8 %	9 %
	3	40-50 min	5160	3880	710	534	6 %	7 %

De monstername met impingers van experiment A en C zijn bruikbaar voor het bepalen van de concentratie fluorwaterstof en fosforzuur.

De Li-ion-batterij van experiment B en D veroorzaakten een dermate "vette" rook dat impingers vrij snel dichtsloegen. De meetresultaten van impingers zijn bij deze experimenten onvoldoende betrouwbaar en niet verwerkt in deze rapportage. De FTIR metingen van deze experimenten zijn wel gebruikt.

### Experiment A

De concentratie fluorwaterstofzuur van experiment A is relatief laag. Meting A1 bevindt zich boven de detectiegrens. Nadat de concentratie fluorwaterstofzuur bij meting A2 afneemt daalt de luchtconcentratie fluorwaterstof onder de detectiegrens (rood gemarkeerd). Dit betekent dat de waarden tenminste lager zijn dan de gerapporteerde waarde.

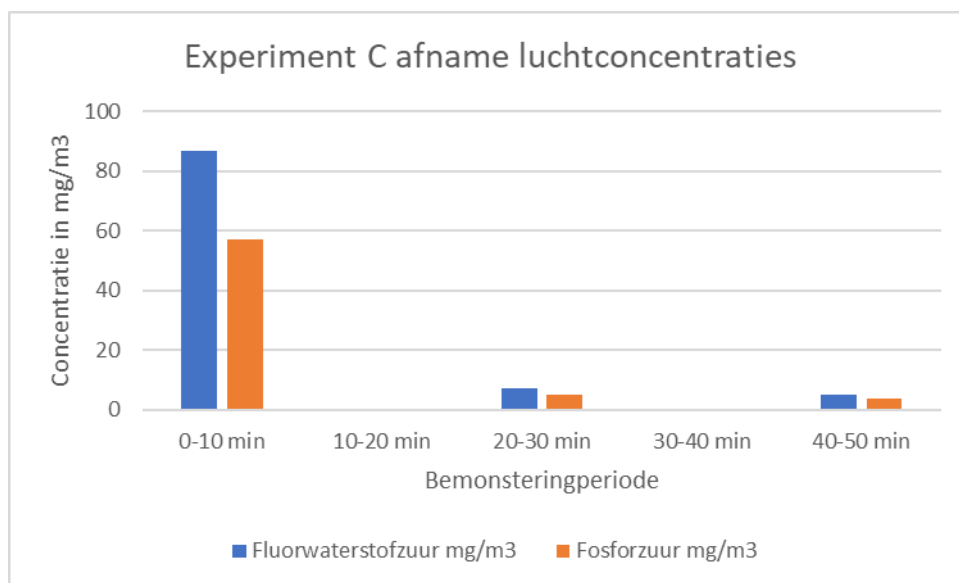


Figuur 6 Afname concentraties in rook van experiment A, bemonsterd met impingens. De resultaten zijn het gemiddelde van 10 minuten bemonstering.

Doordat bij experiment A lage fluorwaterstofconcentraties waren is de afname van fluorwaterstof in de rook ook beperkt zichtbaar. De concentratie fosforzuur bevindt zich continu boven de detectiegrens en neemt zowel bij experiment A en C af in de tijd. Als aangenomen wordt dat fosforzuur concentratieafname bij experiment C een indicatie geeft over de fluorwaterstof afname, dan kan deze verhouding ook toegepast worden op experiment A. In dat geval is de concentratie fluorwaterstof bij meting A2 tussen 200-250  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (16 % van oorspronkelijke concentratie) en bij meting A3 ongeveer 40-60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (3 % van oorspronkelijke concentratie).

### Experiment C

Bij experiment C neemt in 20 minuten (tussen meting C1 en C2) de fluorwaterstofzuur concentratie af tot 8 % ten opzichte van de eerste meting. Na meting C3 daalt de fluorwaterstofzuur concentratie langzamer tot 6 % van de eerste meting.



Figuur 7 Afname concentraties in rook van experiment C, bemonsterd met impingers. De resultaten zijn het gemiddelde van 10 minuten monsternametijd.

### 12.3 Meetresultaten FTIR

Bij de start van het vullen van de monstername zak en aan het einde van het experiment vinden grote veranderingen plaats in de samenstelling van de aangeboden rook. Pas nadat de zak gesloten was en de rooksamenstelling niet meer veranderde, zijn meetgegevens als representatief beschouwd voor het onderzoek. FTIR analyses werden tijdens deze experimenten iedere 51 seconden uitgevoerd.

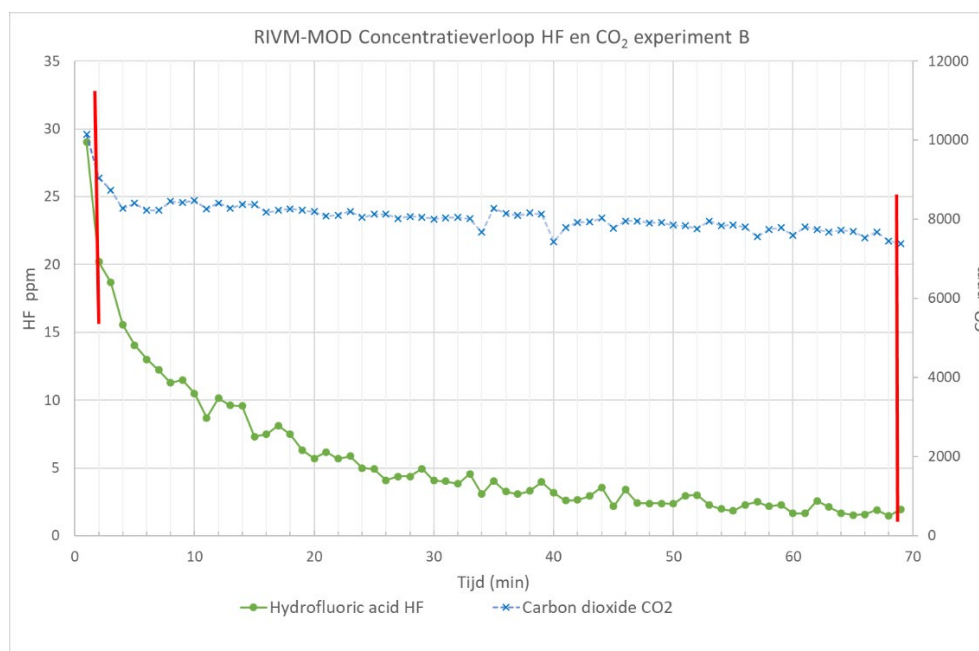
De meetgegevens van experiment B, C en D zijn weergegeven. Bij experiment A is de FTIR bemonsteringslang verkeerd aangesloten waardoor deze meting mislukt is. Uit overige meetwaarden blijkt dat de fluorwaterstofconcentraties bij experiment A laag waren.

De resultaten tonen de periode van sluiten van de zak (fluorwaterstofpiekwaarde) tot het einde van het experiment. De verticale rode lijn markeert de aanvang en het einde van het experiment. De fluorwaterstof en kooldioxide concentraties zijn afgebeeld als functie van de tijd.



### Experiment B

De fluorwaterstofconcentratie is bij het vastgestelde aanvangsmoment 20 ppm. De gemeten concentratie is 10 minuten later gedaald tot +/- 10 ppm en weer 10 min later tot +/- 5 ppm. Daarna verloopt de concentratiedaling minder snel. De fluorwaterstofconcentratie lijkt in de beginfase exponentieel af te nemen maar na 20 minuten gaat dit niet meer op. Er lijkt dan een stabilisering te ontstaan.



Figuur 8 FTIR resultaten van het concentratieverloop van de gassen HF en CO<sub>2</sub>. HF op de linker as en CO<sub>2</sub> op de rechter as. Aanvang en einde van experiment is tussen de rode lijnen aangegeven.

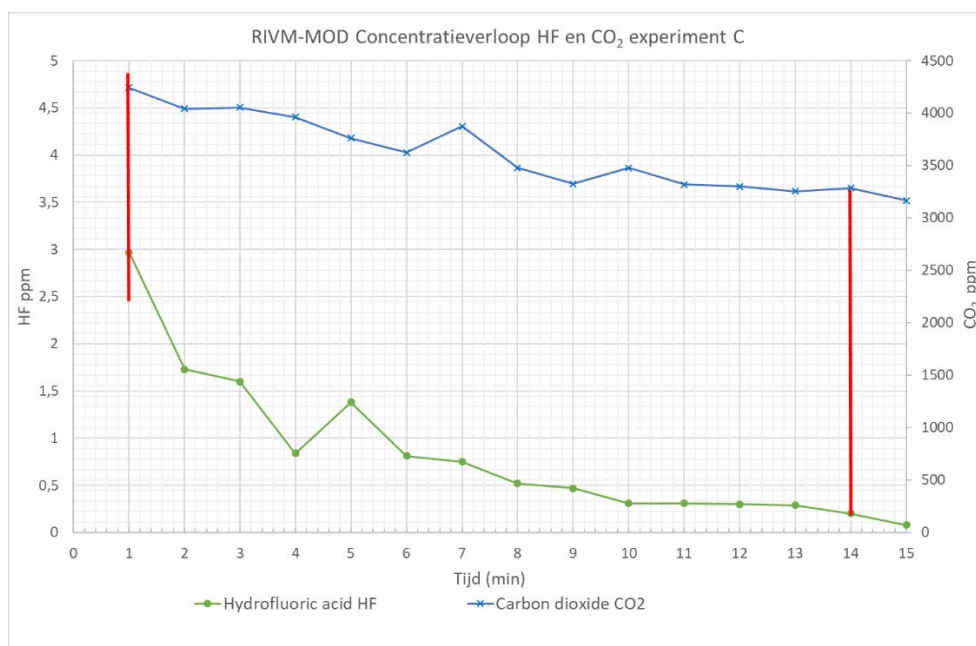
De referentiewaarden van het inerte CO<sub>2</sub> dalen tijdens de afgebeelde meettijd 18 % in een min of meer lineaire afname. Deze afname duidt waarschijnlijk op lekkage van de zak. In Tabel 3 is een aantal momentopnamen weergegeven inclusief correctie voor lekkage. Daaruit blijkt dat deze lekkage niet de aanleiding is voor de concentratieafname van fluorwaterstof.

Tabel 3 Momentwaarden en concentratiepercentages van HF, CO<sub>2</sub> en het percentage HF gecorrigeerd voor lekkage. T=0 is het begin van de meting, T=10 na 10 minuten enzevoort.

	T=0		T=10		T=20		T=30		T=60	
	ppm	% begin	ppm	% begin	ppm	% begin	ppm	% begin	ppm	% begin
HF	20,19	100%	9,56	47 %	4,1	20 %	3,32	16 %	1,95	10 %
CO <sub>2</sub>	9050	100 %	8382	93 %	8123	90 %	8156	90 %	7384	82 %
% HF gecorrigeerd		100 %		51 %		22 %		18 %		12 %

### Experiment C

De fluorwaterstof concentratie is bij het vastgestelde aanvangsmoment 3 ppm. De gemeten concentratie is 10 minuten later verdwenen in de ruis. Meetwaarden nabij of lager dan 1 ppm bevinden zich onder de detectiegrens en zijn niet erg betrouwbaar.



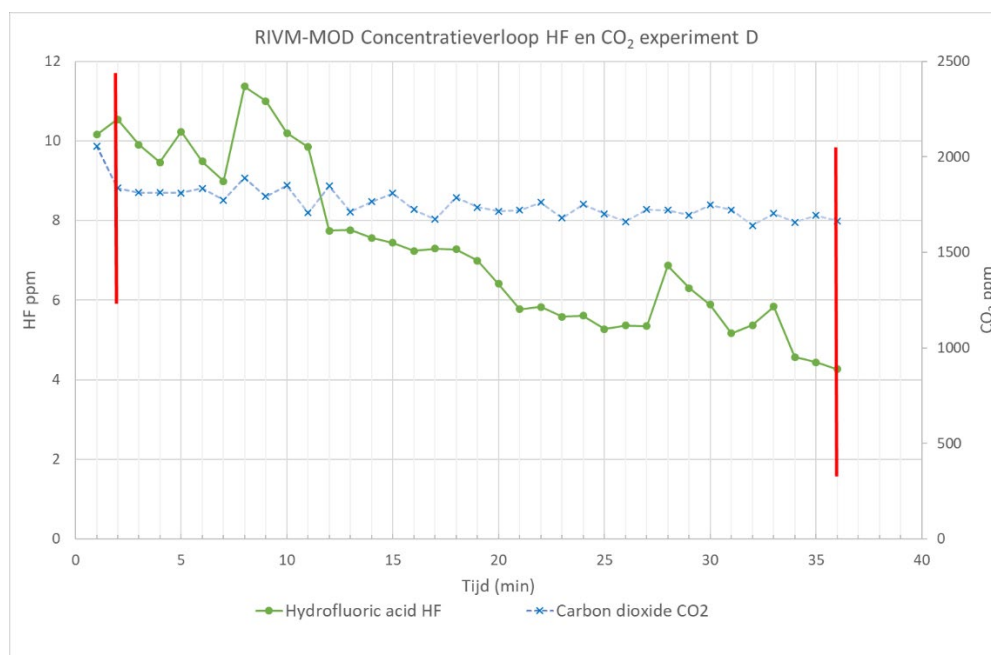
*Figuur 9 FTIR analyse van experiment C. Fluorwaterstofconcentraties zijn weergegeven op de linker as, CO<sub>2</sub> op de rechter as. Fluorwaterstofconcentraties nabij of onder 1 ppm zijn onder de rapportagegrens en weinig betrouwbaar.*

De FTIR meetwaarden tonen lage fluorwaterstofconcentraties bij experiment C. De meetwaarden van de impingers (zie Figuur 7) tonen juist hoge concentraties fluoriden (gerapporteerd als HF). De hoge waarden van de impingers worden bevestigd door de hoge depositiewaarden. De lage fluorwaterstofconcentraties van de FTIR worden bevestigd door de gemeten waarden in de HF filters van de balaclava (zie bijlage 4).

De grote verschillen tussen de metingen geven de indruk dat er niet alleen fluorwaterstof maar ook andere wateroplosbare fluorhoudende deeltjes in hoge concentraties in de rook van experiment C voorkomen. Omdat bij experiment C ook hoge concentraties metalen meetbaar zijn zou dit aan kunnen wijzen dat het om fluoridezouten gaat.

## Experiment D

Aan het einde van dit experiment C is nieuwe rook van een andere LFP batterij in dezelfde monstername zak geblazen. Dit is experiment D. Tijdens de metingen bij dit experiment is een aantal windvlagen gepasseerd. Doordat de monstername zak windgevoelig is, kan dat de meetresultaten deels beïnvloed hebben. Windinvloeden en ruis zijn aanleiding voor het grillig verloop van de grafieklijn.



Figuur 10 FTIR analyse van experiment D. Fluorwaterstofconcentraties zijn weergegeven op de linker as, CO<sub>2</sub> op de rechter as. Het gebied tussen de rode lijnen wordt beschouwd als stabiel CO<sub>2</sub> luchtmengsel.

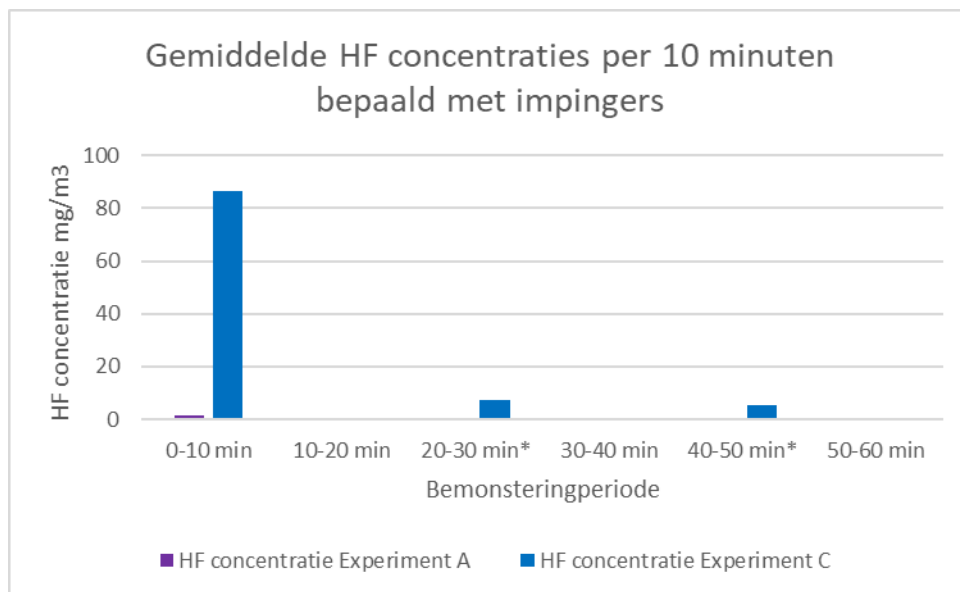
De meetresultaten zijn illustratief voor het algemene beeld dat de fluorwaterstofconcentratie na verloop van tijd afneemt. De fluorwaterstofconcentratie afname is in verhouding met experiment B lager. Het verloop in pieken is verklaarbaar door ruis en windinvloeden op de rookzak.

Tabel 4 Momentwaarden en concentratiepercentages van HF, CO<sub>2</sub> en het percentage HF gecorrigeerd voor CO<sub>2</sub> afname.

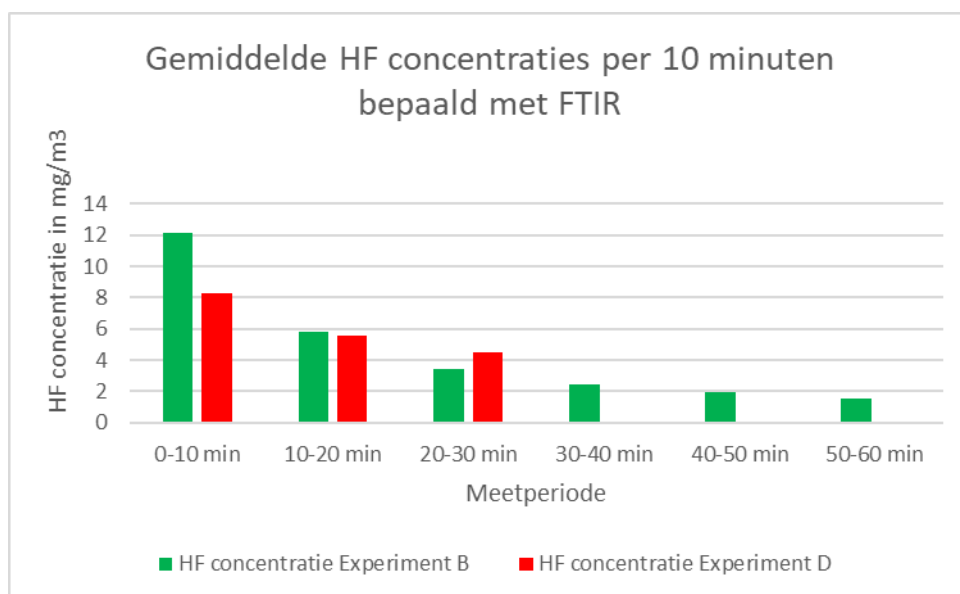
	T=0		T=10		T=20		T=29	
	ppm	% begin	ppm	% begin	ppm	% begin	ppm	% begin
HF	10,54	100 %	7,56	72 %	5,36	51 %	4,27	41 %
CO <sub>2</sub>	1837	100 %	1765	96 %	1661	90 %	1664	91 %
% HF Gecorrigeerd voor de CO <sub>2</sub> afname		100 %		75 %		56 %		45 %

## 12.4 Vergelijking concentratieafname FTIR en impingers

Een visuele vergelijking tussen de vier verschillende experimenten wordt verkregen door Area Under the Curve (AUC) van FTIR meetwaarden terug te rekenen naar gemiddelde concentratie van 10 minuten. Omdat de concentraties van experiment C veel hoger is dan experiment B en D is gekozen deze weer te geven in verschillende grafieken.



Figuur 11 Gemiddelde fluorwaterstofconcentraties gedurende 10 minuten bij experiment A en C bepaald met impingers.



Figuur 12 Gemiddelde fluorwaterstofconcentraties gedurende 10 minuten bij experiment B en C bepaald met FTIR. De concentraties zijn omgerekend in mg/m<sup>3</sup>.

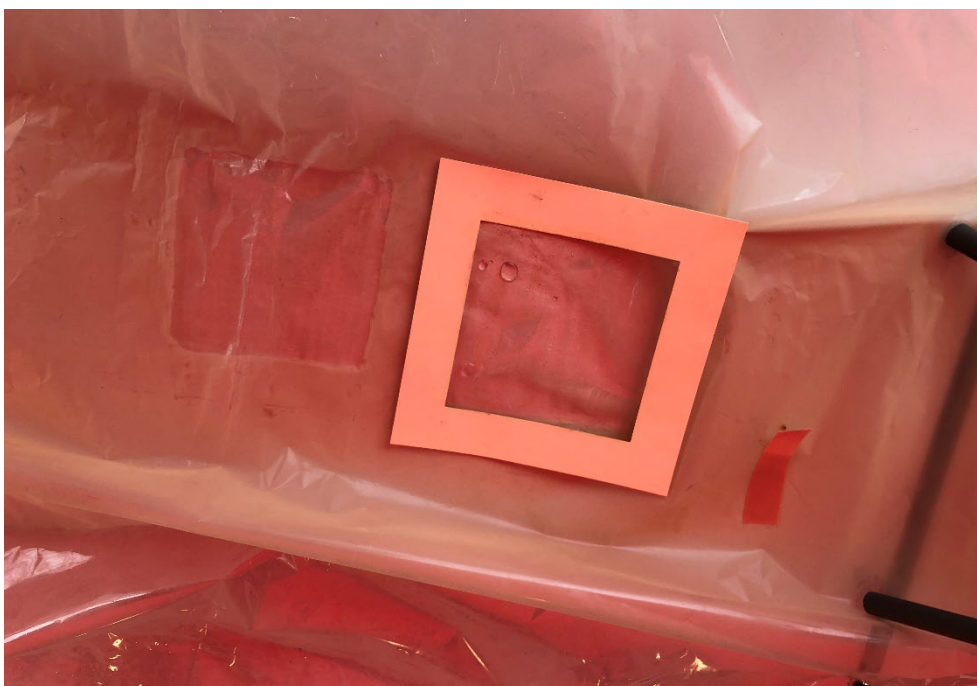
Conclusie: Ieder experiment toont een concentratieafname na verloop van tijd. De afname verschilt tussen experimenten, maar is altijd duidelijk waarneembaar en speelt een rol van betekenis.

## 12.5 Meetresultaten oppervlakte monsters

Aan het einde van het onderzoek zijn de zakken open geknipt. Met swabs zijn twee fluoride en twee metalen depositie veegmonsters genomen van een oppervlak van 10 x 10 cm. Monsters zijn genomen aan de boven- en onderzijde van de zak. De fluoride monsters zijn geanalyseerd met behulp van een ionchromatografie, de metalen met ICP-MS. De gemeten fluoride waarden worden net als bij de luchtconcentraties door impingers gerapporteerd als fluorwaterstof.



*Figuur 13 Locaties van veegmonsters aan de binnenzijde van de zak na het experiment. Rood zijn de metalen en groen de fluorwaterstof swabs.*



*Figuur 14 Swabs in raamwerk aan de binnenzijde van de zak na experiment B. Rechts van het raamwerk een fluoride testpapier dat met een contactmeting (dus zonder te vegen) nog niet verkleurt bij deze concentraties.*

### Fluorwaterstof oppervlakte monsters

In *Tabel 5* zijn de oppervlaktemonsters aan de onder- en bovenzijde van de zak weergegeven van voor een oppervlak van 100 cm<sup>2</sup>. De depositiewaarden tonen aan de onderzijde van de zak een besmetting die twee tot drie maal zo hoog is als de bovenzijde van de zak.

*Tabel 5 Fluorwaterstof veegmonsters van 100 cm<sup>2</sup> aan onder- en bovenzijde van de zak. De laatste kolom zijn geëxtrapoleerde waarden naar het oppervlak van de gehele zak. Dit zijn indicatieve waarden voor een zeer grove inschatting.*

Monstername zak en experiment nr.	Monster locatie	Fluorwaterstof µg 100 cm <sup>2</sup>
Zak 1 – Exp A	Onder	9,3 µg
Zak 2 – Exp B	Boven	3,5 µg
Zak 3 – Exp C+D	onder	15,1 µg
	boven	4,7 µg
Som zak 1, 2 en 3	onder	195 µg
	boven	77,1 µg
Som zak 1, 2 en 3	onder	219,3 µg
	boven	85,3 µg

### Metalen oppervlakte monsters

Net als voor fluoriden zijn aan het einde van het experiment bij een oppervlak van 100 cm<sup>2</sup> veegmonsters genomen aan onder en bovenzijde van de zak. Deze zijn vervolgens geanalyseerd op metalen.

*Tabel 6 Metalen analyse van de 100 cm<sup>2</sup> monsters aan onder en bovenzijde zak. LOQ = Limit Of Quantitation.*

	Li	Al	Mn	Fe	Ni	Co	Cu
	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg
<b>Experiment A onder</b>	0,37	1,21	2,07	0,26	0,46	0,06	0,45
<b>Experiment A boven</b>	0,28	1,28	2,82	0,26	0,55	0,07	0,87
<b>Experiment B onder</b>	0,11	0,88	1,56	0,25	0,25	< LOQ	0,11
<b>Experiment B boven</b>	0,06	0,77	1,36	0,2	0,28	< LOQ	0,07
<b>Experiment C +D onder</b>	160	48,4	13,9	90,4	205	30,9	23,7
<b>Experiment C + D boven</b>	85,9	12,1	2,65	6,19	63,8	10,9	7,95

Experiment C valt op door relatief hoge metalenconcentraties. Dit is verklaarbaar doordat bij dit experiment cilindrische NMC batterijen in thermal runaway zijn gebracht. Deze cilindrische batterijen scheuren krachtig of soms zelfs explosief open, waardoor veel stoffen vrijkomen. Ook bij andere (RIVM) brandexperimenten zijn van dit batterijtype relatief hoge metalen concentraties waargenomen in zowel rook, depositie als het water waarin deze batterijen na het experiment gekoeld worden.

## 12.6 Gemiddelde concentratie fluorwaterstof

De mate van fluorwaterstof blootstelling hangt o.a. samen met de fluorwaterstofconcentratie van de rook. De fluorwaterstofconcentratie blijkt in rook af te nemen. De gevolgen van blootstelling zijn eenvoudiger te duiden met een continue gelijke concentratie. Dit is mogelijk door bij de FTIR metingen het oppervlak onder de fluorwaterstof curve terug te rekenen tot een periode.

Voor deze periode wordt een tijdsduur van 20 minuten aangenomen omdat dit naar schatting een representatieve tijdsduur is hoe lang brandweerpersoneel middelzware werkzaamheden uit kan voeren met ademlucht, voordat de fles vervangen moet worden.

Omdat bij experiment A geen FTIR metingen beschikbaar zijn en de luchtconcentraties laag zijn is gekozen de metingen van de impingers om te rekenen van 10 naar 20 minuten. Omdat monsterstukken per zak zijn blootgesteld is gekozen de gemiddelde concentratie terug te rekenen per blootgesteld monster en niet per experiment.

*Tabel 7 Gemiddelde concentratie fluorwaterstof per experiment/zak in tijdseenheid van 20 minuten*

Zak	Experiment	Gelijke concentratie fluorwaterstof voor tijdsduur van 20 min
1	A	0,7 mg/m <sup>3</sup>
2	B	15,3 mg/m <sup>3</sup>
3	C + D	11,5 mg/m <sup>3</sup>
Totaal	Som van alle experimenten	27,5 mg/m <sup>3</sup>

De gegevens uit bovenstaande tabel vormen input voor volgende bijlagen. Wanneer de FTIR metingen van experiment C vervangen zouden worden door de met impingers bemonsterde luchtconcentraties, dan zou de totale blootstelling gedurende 20 min oplopen tot 75 mg/m<sup>3</sup>. Omdat de verwachting is dat dit verschil door andere fluorverbindingen wordt veroorzaakt dan fluorwaterstof is deze methode niet gekozen. Daarnaast leidt een lagere inschatting van de concentratie fluorwaterstof bij de balaclava monsters tot een conservatievere benadering.





## 13 Bijlage 4 Beschermende eigenschappen van de balaclava

### 13.1 Inleiding

Dit onderdeel van het onderzoek heeft als doel om een indruk te krijgen of de balaclava (bivakmuts tegen hitte) bescherming biedt tegen fluorwaterstof houdende rook van Li-ion-batterijen. Er is bij de experimenten gebruik gemaakt van een degelijke standaard balaclava. In deze bijlage beschrijven we de gemeten waarden en de uitkomsten voor verschillende beschermingsniveaus.

In bijlage 2 zijn details over meettechniek beschreven. Er is gedeeltelijk overlap in de beschrijving van deze bijlage omdat deze informatie op beide plaatsen relevant is.

Omdat brandbestrijding altijd plaatsvindt in bluskleiding met ademluchtbescherming lijken de meest kwetsbare lichaamsdelen de delen die beschermd worden door de dunste beschermingslaag. Dit zijn de balaclava of kieren bij slechte aansluiting tussen ademluchtmasker en balaclava. Hierbij kunnen kleine oppervlakten huid onbeschermd raken. De beschermende eigenschappen van het bluspak tegen fluorwaterstof gas is door Wingfors, Fredman en Thunell onderzocht [5]. Het pak bleek bij hoge concentraties van 4000 ppm tenminste 20 minuten bescherming te bieden. De invloed van lekkage van rook bij hals, mouwen etc. is door Winfors, Fredman en Thunell niet onderzocht. Bij actieve beweging in rook kan lekkage een rol spelen. Het is bekend dat bij blootstelling aan zeer hoge concentraties ammoniak deze stof zich na verloop van tijd onder het bluspak kan verspreiden. De rol van lekkage is buiten beschouwing gelaten omdat hier bij de auteurs geen gegevens over bekend zijn. Daarnaast lijkt het niet aannemelijk dat brandbestrijding bij zeer hoge concentraties fluorwaterstof nog mogelijk zal zijn (zoals bij de ervaringen bij ammoniak).

Niet alle brandweerkorpsen maken gebruik van eenzelfde balaclava, ook de helm in combinatie met een gefixeerde nekflap wordt toegepast. Dit beschermingstype is niet specifiek onderzocht. Dit onderzoek is in dezelfde monsternamen zak uitgevoerd als het experiment "afname fluorwaterstof concentratie in rook".

### 13.2 Balaclava test

Bij dit onderzoek zijn fluorwaterstof absorberende filters (vanaf nu: HF filters) en PVC buizen in de rookzak geplaatst. De PVC buizen zijn na afloop met Swabs bemonsterd op een vlak van 10 x 10 cm. De swabs en HF filters zijn vervolgens met ionchromatografie geanalyseerd op het fluoride gehalte. Het fluoride gehalte wordt gerapporteerd als fluorwaterstof.

#### Blootstellingsmethoden

De HF filters zijn op drie verschillende manieren blootgesteld aan rook en de PVC buizen op twee verschillende manieren. Er is gekozen de PVC buis niet onbeschermd te plaatsen omdat aangenomen wordt dat de

resultaten van onbeschermd PVC niet af zullen wijken van het gemiddelde oppervlak aan de binnenzijde van de zak (zie *Tabel 5*).

In onderstaande tabel is uiteengezet welke soorten testen zijn uitgevoerd.

*Tabel 8 Blootgestelde monsters voor de balaclava test*

	HF filter		Swab op PVC achtergrond 100 cm <sup>2</sup>
	Blootstelling aan een enkel experiment	Blootstelling aan alle experimenten	Blootstelling aan alle experimenten
<b>Onbeschermd</b>	X	X	n.v.t.
<b>Beschermd door droge balaclava</b>	X	X	X
<b>Beschermd door vochtige balaclava</b>	X	X	X

Alle monsters uit bovenstaande tabel zijn tweemaal uitgevoerd. Eenmaal met een droge balaclava en eenmaal met een natte balaclava.

### **Balaclava**

Bij dit brandexperiment is gebruik gemaakt van balaclava 's van Nomex® /Viscose gebreide stof. Bij een brandweerinzet kan de balaclava door zweet en bluswaterdruppels vochtig worden. Het bevochtigen van de balaclava had tot doel dit fenomeen na te bootsen. De balaclava is bevochtigd met demiwater en vervolgens uitknepen totdat er geen water meer uit druppelde. Dit resulteerde in +/- 12 mL water per stuk stof van 10 x 10 cm.

### **HF filters**

HF filters zijn toegepast met experimentele monsternamen technieken. De HF filters zijn ontworpen voor actieve bemonstering terwijl in dit experiment passief bemonsterd is (bij actieve bemonstering wordt er lucht door het filter gepompt terwijl passieve bemonstering uitsluitend door diffusie plaatsvindt). De afwijkende monsternamenmethode heeft als consequentie dat resultaten van HF filters niet aan een ISO norm voldoet. Ondanks de experimentele opzet geven de meetresultaten een realistisch beeld en is er vertrouwen in de methodiek en meetresultaten.

### **PVC**

De PVC buis was verticaal gepositioneerd. Over de PVC buis is een hele balaclava geplaatst en strak aangesloten. Uit deze balaclava 's zijn later stukken van 10 x 10 cm geknipt om de besmetting te bepalen (zie *Tabel 10* en *Tabel 11*). In tegenstelling tot HF filters zijn PVC buizen goed resistent tegen fluorwaterstof. Dankzij deze goede resistentie konden na het brandexperiment veegmonsters worden genomen met zekerheid dat fluorwaterstof niet aan het PVC materiaal (chemisch) gebonden was.

### Waarom twee monsternamen methoden?

Door gebruik te maken van twee monsternamen methodes, kunnen de absorberende eigenschappen van het monsternamen materiaal een bijdrage leveren in duiding van de meetresultaten.

### Analyses

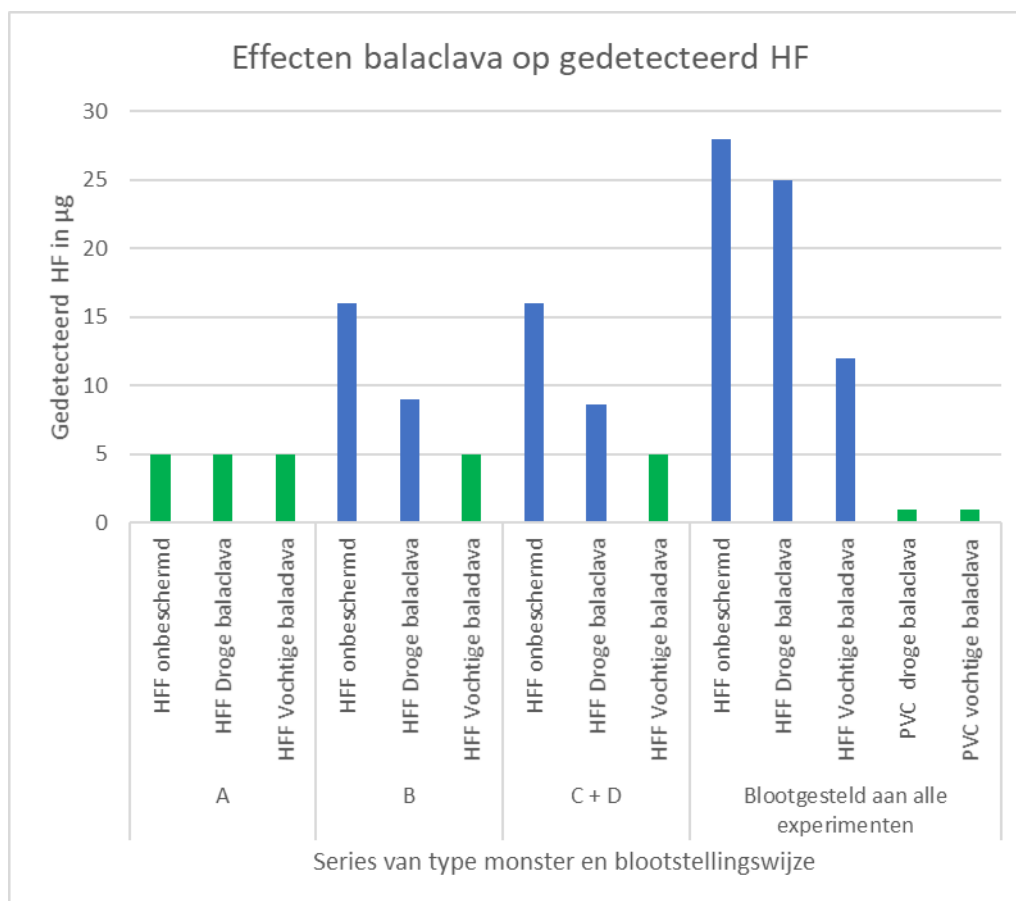
De HF filters zijn onder een statief gehangen zodat contact tussen balaclava en de wand van de zak vermeden is. Aan het einde van de drie experimenten zijn van de blootgestelde balaclava 's een stuk van 10 x 10 cm uitgeknipt en meerdere dagen ondergedompeld in een basische oplossing. Vervolgens is met ionchromatografie bepaald welk gehalte fluoride ionen in de vloeistof aanwezig is. Ook hier wordt gerapporteerd met de (conservatieve) aanname dat alle fluoride ionen afkomstig zijn van fluorwaterstof.



*Figuur 15 Stukken balaclava 's worden om het HF filter gevouwen en onder een statief gehangen om wandcontact met de zak te voorkomen. De balaclava is niet in direct contact met de stof gekomen door het rooster voor het filter.*

### 13.3 Meetresultaten

Een overzicht van de meetwaarden is weergegeven in Figuur 15.



*Figuur 16* Overzicht van gedetecteerde waarden in HF Filters (HFF) en swabs op 100 cm<sup>2</sup> PVC (PVC). Alle monsters zijn geanalyseerd met ionchromatografie. Groene resultaten zijn waarden beneden de detectiegrens. De detectiegrens ligt bij 100 cm<sup>2</sup> PVC lager dan bij de HFF.

#### HF filters Experiment A

Bij experiment A waren fluorwaterstofconcentraties laag waardoor alle waarden beneden de detectiegrens zijn gebleven.

#### HF filters Experiment B en C+D

Experiment B en C + D hebben in orde vergelijkbare gemiddelde concentraties 15,3 mg/m<sup>3</sup> respectievelijk 11,5 mg/m<sup>3</sup> (deze concentraties betreffen de geëxtrapoleerde constante concentratie, zie ook *Tabel 9*). De totale blootstellingsduur is bij experiment C + D langer dan experiment B waardoor gelijke resultaten tussen beide monsters verklaarbaar zijn.

De droge balaclava toont ongeveer de helft van de gedetecteerde waarden van een onbeschermd monster. De vochtige balaclava blijft onder de detectiegrens en doorslag blijft in orde van 50 % van de droge balaclava of lager.

### **HF filters alle experimenten**

Deze HF filters zijn aan alle experimenten blootgesteld. Aan het einde van het experiment zijn ze uit de zak verwijderd en vervolgens in de volgende zak geplaatst. Bij het overplaatsen is het stuk balaclava niet van het HF filter verwijderd. De balaclava was met rook verzadigd en blootstelling ging daarom ook in schone lucht nog deels door. Het onbeschermdde HF filter stond buiten de zak direct in contact met schone lucht waardoor blootstelling van het HF filter stopte. Dit is terug te zien in de meetresultaten.

Doorslag van de vochtige balaclava is in orde van 50 % van de doorslag bij de droge balaclava. Doorslag van droge en vochtige balaclava nadert bij deze set monsters in verhouding de waarde van de onbeschermdde balaclava. Dit toont dat blootstelling van fluorwaterstof nog door zal gaan wanneer brandweerpersoneel een balaclava niet direct afneemt na een interventie in rook met hoge fluorwaterstofconcentraties.

Tot slot valt op dat het onbeschermdde HF filter dat is blootgesteld aan alle experimenten iets lagere waarden toont dan de som van onbeschermdde filters die eenmaal zijn blootgesteld. Dit is waarschijnlijk het gevolg van een monsternamen onnauwkeurigheid. Mogelijk vormt aanslag van rook na meerdere experimenten een beschermende laag waardoor HF diffusie naar dit HF filters enigszins beperkt wordt.

### **PVC oppervlak 100 cm<sup>2</sup>**

Beide PVC oppervlakken (vochtig en droog) blijven onder de detectiegrens van 1,0 µg HF per 100 cm<sup>2</sup>. Uit *Tabel 9* blijkt dat de som van onbeschermdde oppervlakken aan onderzijde 219 µg HF en aan bovenzijde 85 µg HF per 100 cm<sup>2</sup> bevatten.

Een groot deel van de gerapporteerde HF zal naar verwachting fluoride houdend aerosol zijn. Wanneer het gemiddelde van boven- en onderzijde als representatief wordt beschouwd voor onbeschermdde blootstelling, kan gesteld worden dat de balaclava in deze experimenten tenminste 99 % van alle fluorhoudend aerosol tegenhoudt. Meetresultaten van HF filters tonen dan (watervrij) fluorwaterstof (gas) wel door de balaclava heen diffundeert. Fluorwaterstof (gas) slaat niet in grote hoeveelheden neer op het PVC oppervlak. Het absorberend vermogen van het toegepaste medium is van invloed op de hoeveelheid detecteerbaar fluorwaterstof (HF).

Wanneer neerslag van fluorhoudend aerosol en fluorwaterstof op het (voor dit experiment voldoende) resistente PVC in relevante hoeveelheden plaats zou vinden dan was dit snel detecteerbaar geweest.

Tabel 9 Overzicht meetresultaten HF filters en swabs inclusief luchtconcentraties. Rode getallen geven meetwaarden onder de rapportagegrens. Meetwaarden van HF filters zijn met maximaal twee significante cijfers weergegeven. \*De luchtconcentratie van experiment A is gebaseerd op meetresultaten van de impingers.

Experiment	Monster type	Beschermingswijze	Gedetec-teerd HF µg	Geëxtrapoleerde constante concentratie bij 20 min blootstelling in mg/m <sup>3</sup>
A	HF filter	Onbeschermd Droge balaclava Vochtige balaclava	<5.0 <5.0 <5.0	0.7*
B	HF filter	Onbeschermd Droge balaclava Vochtige balaclava	16 9.0 <5.0	15.3
C + D	HF filter	Onbeschermd Droge balaclava Vochtige balaclava	16 8.6 <5.0	11.5
Blootge-steld aan alle experi-menten	HF filter	Onbeschermd Droge balaclava Vochtige balaclava	28 25 12	27.5
	Som van alle 100 cm <sup>2</sup> monsters op bodem	Onbeschermd	219.3	
	Som van alle 100 cm <sup>2</sup> monsters aan bovenzijde	Onbeschermd	85.3	
	PVC swab	Droge balaclava Vochtige balaclava	<1.0 <1.0	

Doordat gebruik is gemaakt ongelijke bemonsteringswijze moet bij interpretatie van Tabel 9 rekening worden gehouden met het volgende: Door enkele HF filters te beschermen met een balaclava en andere filters niet, ontstaan verschillen in wijze van blootstelling door bijvoorbeeld neerslag van roetdeeltjes op het HF filter. Dit kan de blootstellingswijze en daarmee de meetresultaten beïnvloeden. De getoonde meetwaarden van HF filters zijn daarom kwalitatief van aard en staan niet altijd in verhouding tot de luchtconcentratie fluorwaterstof.

### 13.4 Analyse opgeloste stoffen in balaclava

De balaclava 's die de PVC buis beschermd hebben, zijn bij alle brandexperimenten blootgesteld aan de rook. Uit deze balaclava 's is aan het einde van het experiment een stuk van +/- 10 x 10 cm geknipt. Dit stuk stof is vervolgens geanalyseerd op gehalte anorganische zuren en gehalte metalen. De rol van een beschermende barrière door de balaclava is door deze analysemethodiek niet meegewogen. Het gehalte opgeloste stoffen aan binnen- en buitenzijde van de balaclava is door elkaar gemengd en uitgemiddeld.

De getoonde waarden voor de anorganische zuren in *Tabel 10* zijn gecorrigeerd voor oppervlakte verschillen en zijn nu vergelijkbaar alsof de stukken exact even groot zijn. De afmetingen van 10 x 10 cm zijn indicatief. De gehalten anorganische zuren zijn afgeleid van het gehalte anionen (F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en Cl<sup>-</sup>) middels ionchromatografie.

*Tabel 10 Hoeveelheden anorganische zuren in stuk balaclava (+/- 10 x 10 cm)  
De zuren zijn afgeleid van de concentratie anionen van deze zuren.*

	<b>Fluorwaterstofzuur µg</b>	<b>Fosforzuur µg</b>	<b>Salpeterzuur µg</b>	<b>Zoutzuur µg</b>
<b>natte balaclava (totaal)</b>	223	208	765	1070
<b>droge balaclava (totaal)</b>	212	112	118	518

Bij de meetresultaten van de HF filters bleek dat natte balaclava 's fluorwaterstof minder goed doorlieten dan droge balaclava 's. De verklaring dat fluorwaterstof in hogere mate wordt opgelost in de natte balaclava dan in een droge wordt niet bevestigd door de meting van *Tabel 10*. Voor de overige anorganische zuren is deze een trend wel zichtbaar. De vochtige balaclava absorbeert meer anorganische zuren dan een droge balaclava. De som van depositie aan de onderzijde van alle experimenten samen is 219,4 µg/ 10 x 10 cm (zie *Tabel 9*). Dit komt overeen met de waarden van de balaclava 's uit *Tabel 10*.

De vloeistof (en balaclava) zijn vervolgens geanalyseerd op het gehalte metalen. De waarden zijn hieronder weergegeven.

*Tabel 11 Metalen analyse*

	<b>Li µg</b>	<b>Al µg</b>	<b>Mn µg</b>	<b>Ni µg</b>	<b>Co µg</b>	<b>Cu µg</b>
<b>natte balaclava</b>	316	196	72	126	16	1077
<b>droge balaclava</b>	156	101	65	52	7	855

Doordat bekend is hoeveel water zich in de natte balaclava bevindt (12 mL) kan de concentratie zuren en hydroxiden in het vocht afgeleid worden. De volgende uitgangspunten en aannames zijn gehanteerd.

- Aanwezig lithium manifesteert zich als lithiumhydroxide. In werkelijkheid is het mogelijk dat ook andere lithiumverbindingen in de rook aanwezig zijn.

- Alle anionen uit Tabel 10 ( $F^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $NO_3^-$  en  $Cl^-$ ) zijn afkomstig van zuren. In werkelijkheid zal dit niet het geval zijn.
- Zuren en hydroxiden neutraliseren elkaar niet. In de praktijk zullen zuren en basen elkaar neutraliseren waardoor het corrosieve risico lager zal zijn dan op basis van de individuele zuren / basen verwacht wordt.

Tabel 12 concentraties zuren en basen in vochtige balaclava

	<b>Fluorwaterstofzuur mg/L</b>	<b>Fosforzuur mg/L</b>	<b>Salpeterzuur mg/L</b>	<b>Zoutzuur mg/L</b>	<b>Lithiumhydroxide mg/L</b>
<b>natte balaclava</b>	19	17	64	89	91

De werkelijk gemeten waarden is het aantal mg lithium (element gemeten middels ICP-MS) en anionen van de zuren (gemeten middels ionchromatografie) in de oplossing. Wanneer van bovenstaande tabel de molariteit van waterstofion [ $H^+$ ] en hydroxide ion [ $OH^-$ ] berekend wordt blijkt dat redelijk met elkaar in balans. De pH van de balaclava bleek na screening met pH papier ook neutraal te zijn.

De pH waarde van de rook is van diverse factoren afhankelijk. Uit andere experimenten van het RIVM bleek dat het type Li-ion-batterij grote invloed had op pH beïnvloedende geëmitteerde stoffen. Zo produceerden de door het RIVM geteste NMC Li-ion-batterijen relatief weinig fluorwaterstof maar veel lithium(hydr)oxide. Dit leidde tot een sterk basische depositie. LFP Li-ion-batterijen emitteerden in verhouding veel fluorwaterstof en beduidend minder lithium(hydr)oxide.



## 14 Bijlage 5 Uitwassen rookgassen en koelwater batterijen

### 14.1 Onderzoeksopzet

Het is bij de brandweer bekend dat goed wateroplosbare stoffen gedeeltelijk kunnen worden neergeslagen met een sproeistraal. De toegevoegde waarde van deze maatregel staat soms ter discussie. Deze geïmproviseerde test is bedoeld om te bepalen welke stoffen in de ideale situatie "uitwasbaar" zijn. Het doel is een indicatie te geven of sproeistralen in de praktijk bij kunnen dragen in het beperken van emissies van bij Li-ion branden.

Voor deze test is een Li-ion-batterij in een gesloten vat door een brander tot thermal runaway gebracht. De rook gaat via een pijp door een syphon met open uiteinde (zie Figuur 16). Bovenin de syphon wordt met een drukspruit een sproeinevel gecreëerd waardoor de rook de sproeistraal passeert. Het sproeiwater is opgevangen in een monsterfles en geanalyseerd.

De test is afgebakend tot een kwalitatieve bepaling van de uitwasbaarheid van typerende stoffen van Li-ion branden. In deze testopstelling is een min of meer ideale uitwas situatie gecreëerd. Het is niet reëel dat bij een incident eenzelfde mate van efficiëntie bereikt kan worden. Daarom is geen inspanning gepleegd om de efficiëntie te onderzoeken door te bekijken welk deel van de gevaarlijke stoffen er na het uitwassen nog in de rook overblijven.

Uitwassen van de rook ving aan vanaf het moment dat van fluoride detectiepaper verkleurde in de rook. Bij testen waarbij meerdere batterijen verbrand zijn, explodeerden niet alle batterijen op hetzelfde moment. Bij alle proeven is bij benadering 1 liter waswater opgevangen. Het feit dat bij test 3 twee maal zoveel batterijen zijn verbrand als bij test 1, wil niet zeggen dat de rookconcentraties tijdens de proef ook twee maal zo hoog is geweest.

Tabel 13 Testmaterialen uitwassen rook

Test	Aantal batterijen	Li-ion-batterij type
1	2	Samsung 2900 mAh 18650 NMC batterijen, 100 % geladen (+/- 3,6 V)
2	1	Pouch batterij +/- 5 x 17 cm, LFP, geen nadere info bekend.
3	4	Samsung 2900 mAh 18650 NMC batterijen, 100 % geladen (+/- 3,6 V)



Figuur 17 Testopstelling voor rookwassen



Figuur 18 Rook uitwassing van NMC Li-ion-batterijen

Het opgevangen waswater en koelwater is geanalyseerd op fluoridengehalte door ionchromatografie en de metalen zijn bepaald met ICP-MS.

Na de brandproef werden de NMC batterijen gekoeld in een afgemeten hoeveelheid water (150 mL per proef). Het koelwater is geanalyseerd om een beeld te krijgen wat na verbranding nog achterblijft in de batterij en om te beoordelen of de verhoudingen van concentraties schadelijke stoffen in rook anders is dan in het koelwater.

## 14.2 Meetresultaten uitwassen

De meetresultaten van het waswater is in de onderstaande tabel weergegeven.

Tabel 14 Samengevoegde resultaten van ICP-MS analyse (elementen) en ionchromatografie (ionen) uit het waswater.

	Li mg/L	F <sup>-</sup> mg/L	Al mg/L	Mn mg/L	Ni mg/L	Co mg/L	Cu mg/L
2 NMC batterijen	17,0	30,4	0,3	2,1	5,1	1,3	0,1
1 LFP pouch batterij	1,3	68,4	0,6	1,3	4,6	1,1	0,4
4 NMC batterijen	47,3	83,4	0,5	2,0	5,6	1,2	0,2

Bovenstaande meetresultaten tonen aan dat significante hoeveelheden stoffen in het waswater terug te vinden zijn. Dit geldt ook voor mangaan en nikkel, die in elementair of in oxide verbinding (mangaanoxide en nikkeloxyde) onoplosbaar zijn in water. Dit kan duiden op twee verklaringen:

1. Ook niet oplosbare stoffen / deeltjes kunnen worden neergeslagen met behulp van een effectieve sproeistraal en/of:

2. Mangaan en nikkel komen in een oplosbare zoutverbinding voor (zoals bijv. mangaanfluoride en nikkelfluoride).

Doordat de concentraties Nikkel en Mangaan in het koelwater in verhouding in lage concentraties voorkomen (*Tabel 15*) lijkt verklaring 1 het meest plausibel.

N.B. Het verschil in de lithium - fluorideverhouding blijkt bij verschillende type Li-ion-batterijen geheel anders te zijn. De LFP batterij geeft zeer lage lithium emissies en relatief hoge fluoride emissies terwijl dit bij de NMC batterij precies andersom is.

### 14.3 Meetresultaten koelwater batterijen

De NMC batterijen zijn 1,5 uur in maatbekers met 150 mL koelwater gelegd. Dit koelwater is geanalyseerd. De volgende concentraties zijn gevonden.

*Tabel 15 Samengevoegde resultaten van ICP-MS analyse (elementen) en ion-chromatografie (ionen) uit 150 mL koelwater.*

	<b>Li mg/L</b>	<b>F<sup>-</sup> mg/L</b>	<b>Al mg/L</b>	<b>Mn mg/L</b>	<b>Ni mg/L</b>	<b>Co mg/L</b>	<b>Cu mg/L</b>
<b>2 NMC batterijen</b>	1214	129,4	149,0	0,0	0,2	0,1	0,0
<b>4 NMC batterijen</b>	676	59,7	128,0	0,1	0,6	0,2	0,3

Het metalen – en fluoride gehalte van het koelwater toont aan hoeveel schadelijke stoffen er nog in een batterij aanwezig kan zijn nadat deze op het oog volledig uitgebrand is.

Een pH indicatie strip toonde een pH  $\approx 13$  ofwel een sterk basische oplossing. Wanneer als uitgangspunt wordt genomen dat  $[Li] \approx [LiOH]$  dan komt de pH waarde in orde grootte overeen met wat je zou kunnen verwachten in deze oplossing.

Het valt op dat de maatbeker met 2 batterijen ongeveer twee maal hogere concentraties lithium en fluoride bevatten in verhouding met de maatbeker met 4 batterijen. Dit is verklaarbaar doordat in deze maatbeker een batterij volledig open was gescheurd, terwijl de andere batterijen na exploderen alleen scheur van één tot twee cm hadden.

De twee tabellen geven een aantal inzichten:

1. De geteste cilindrische NMC batterijen bevatten ook na exploderen en uitbranden nog grote hoeveelheden fluoride en lithium. Fluoride en lithium dat achterblijft in het batterijresidu draagt niet bij aan emissie van rook, maar lost (deels) op in koelwater.
2. De verhouding metalen is in rook anders dan in het koelwater.
  - a. In het koelwater zijn beduidend hogere concentraties lithium (lithiumhydroxide) aanwezig dan in de rook.
  - b. In de uitgewassen rook is in verhouding tot het koelwater relatief hoge concentraties nikkel, mangaan en in mindere mate kobalt terug te vinden.

- c. Bij de NMC batterijen is de verhouding Li:Ni in het koelwater bij benadering 6000:1 terwijl deze in het waswater 3:1 is. Lithiumverbindingen laten zich in koelwater beduidend beter oplossen dan de verbindingen met nikkel, kobalt en mangaan.
3. De fluoriden zijn verhoudingsgewijs in veel hogere concentraties in het koelwater aanwezig dan de metalen nikkel, mangaan en kobalt.
4. Wanneer een batterij grotendeels openscheurt, zullen de concentraties schadelijke stoffen (sneller) hoger zijn dan wanneer er een (klein) gat ontstaat.
5. In de rook van de LFP pouch batterij komt verhoudingsgewijs weinig lithium voor en veel fluoride. De cilindrische NMC batterijen emitteren in verhouding veel lithium en weinig fluoriden. Dit beeld is ook zichtbaar in meetresultaten van andere experimenten.

## 15 Bijlage 6 Risico's huidblootstelling fluorwaterstof door optreden in rook van Li-ion-batterijen in besloten ruimten

De bijlage gezondheidsrisico's van fluorwaterstof zijn uitgewerkt in een samenwerking tussen met toxicologen van het RIVM en het NVIC.

### 15.1 Inleiding

Blootstelling aan fluorwaterstof kan tot verschillende gezondheidseffecten leiden. De aard en de ernst van deze effecten hangt onder andere samen met factoren als de blootstellingsroute, de concentratie en de aggregatietoestand (vloeistof of gas).

In de praktijk lijkt interpretatie van fluorwaterstof gerelateerde risico's niet eenvoudig. Daarom is in deze bijlage ook aandacht besteed aan risico's van fluorwaterstofzuur oplossingen. Dit speelt in principe geen rol bij een Li-ion brand maar helpt het plaatsen van risico's. In deze bijlage zijn eerst de algemene risico's van fluorwaterstof toegelicht. Vervolgens richt de scope zich op risico's voor brandweerpersoneel dat met persoonlijke beschermingsmiddelen (bluskleding en ademlucht) aan fluorwaterstof houdende rook wordt blootgesteld. De risico's van blootstelling van fluorwaterstof aan onbeschermden personen (bevolking) is niet specifiek uitgewerkt omdat er interventiewaarden voor fluorwaterstof beschikbaar zijn<sup>13</sup>.

### 15.2 Gezondheidseffecten van fluorwaterstof

Hoewel fluorwaterstof een zwak zuur is, wordt het toch beschouwd als een zeer corrosieve stof waarbij blootstelling tot ernstige gezondheidseffecten kan leiden. Deze effecten kunnen lokaal van aard zijn, maar ook systemisch. Systemische effecten zijn effecten die na blootstelling kunnen ontstaan in andere orgaansystemen dan op de plek van de initiële blootstelling.

#### 15.2.1 Lokale effecten na blootstelling aan fluorwaterstofzuur

Fluorwaterstof is oplosbaar in zowel water als in organische oplosmiddelen. Een oplossing van fluorwaterstof in water heeft de naam fluorwaterstofzuur of waterstoffluoridezuur. Fluorwaterstof heeft de neiging om bij huidblootstelling diep in de huid te penetreren<sup>14</sup>, waardoor dieper gelegen weefsel aangetast kan worden. De ernst van de schade die ontstaat na huidcontact met fluorwaterstofzuur oplossingen hangt onder andere af van:

1. de fluorwaterstofconcentratie in de oplossing,
2. de duur van de blootstelling,
3. het huidoppervlak dat blootgesteld is.

Bij oplossingen met een fluorwaterstof (fluorwaterstofzuur) met een concentratie >50 % ontstaan direct pijn en chemische brandwonden. Bij lagere concentraties is de directe (en zichtbare) schade geringer. Bij concentraties tussen de 20 % en 50 %, zullen chemische brandwonden

<sup>13</sup> <https://rvs.rivm.nl/normen/rampen-en-incidenten/interventiewaarden>

<sup>14</sup> permeabiliteit coëfficiënt van  $1,4 \times 10^{-4}$  cm/s uit: Goldfrank's Toxicologic Emergencies 11th. 2018 [3]

in de loop van enkele uren ontstaan, terwijl bij concentraties < 20 % dit uitgesteld kan zijn tot zelfs 24 uur (zie Tabel 16).

Symptomen van een chemische brandwond ten gevolge van blootstelling aan fluorwaterstofzuur zijn: witte verkleuring van de huid, roodheid (roodheid/erytheem wordt minder vaak gezien dan witverkleuring), oedeem, blaarvorming en extreme pijn.

De symptomen zijn het gevolg van zowel de directe corrosieve effecten van fluorwaterstof als het ontstaan van onoplosbare calcium- en magnesiumfluoride in het weefsel, welke voor weefselsterfte en hevige pijn zorgen. Necrose kan bijzonder diep zijn, soms tot op het periost (been- of botvlies).

Er is een onderzoek waaruit de dosis geabsorbeerd fluorwaterstof te relateren is aan het ontstaan van 3<sup>e</sup> graads chemische brandwonden. Stokinger [7,8] beschrijft een experiment waarbij 0,2 mL van een 47 % fluorwaterstof oplossing is aangebracht op een kaal geschoren konijnenhuid. De fluorwaterstof oplossing werd gefixeerd met lanoline ring met een diameter van 1,25 inch, waarna de fluorwaterstof oplossing 24 uur de tijd kreeg om op te drogen. Het is aannemelijk dat hierbij volledige huidabsorptie heeft plaatsgevonden waardoor de huid is blootgesteld aan een dosis van 94 mg fluorwaterstof ofwel 12 mg HF/cm<sup>2</sup>. Er wordt geen onmiddellijke huidreactie vermeld. Enkele dagen na blootstelling ontstaat erythema en donkere vlekken van necrose, 27 dagen na blootstelling is huidherstel nog verre van volledig.

Ook wordt in dit rapport vermeld dat konijnen blootgesteld aan fluorwaterstofzuur van 0,01 % gedurende 5 minuten zichtbare huidbeschadiging hadden, terwijl konijnen die 1 minuut waren blootgesteld aan een 2 % fluorwaterstofzuuroplossing geen zichtbare huidbeschadiging toonden. De blootstellingsduur lijkt in lage concentraties van grote invloed op de veroorzaakte huidschade.

De relatie tussen de duur van huidblootstelling, concentratie van een fluorwaterstofzuur oplossing en de ernst van huideffecten is samengevat in Tabel 16.

Tabel 16 Relatie tussen gezondheidsschade en contact met HF oplossingen (fluorwaterstofzuur).

Concentratie HF		Duur blootstelling	Effect
Vol %	g/L		
0,01 %	0,1	5 min	Zichtbare huidschade bij konijnen
0,03 %	0,3	Langdurig	Microscopisch zichtbare huidbeschadigingen
<1 %	10	Langdurig	Geen pijn, geen (ernstige) etsing
2 %	20	1 minuut	Geen huidschade bij konijnen
1-5 %	10-50	Kortdurend	Lokale roodheid, pijnsensatie pas uren later, geen (ernstige) etsing
>5 %	>50	Kortdurend	Vanaf een 5 %-oplossing zijn zelfs bij kortdurende blootstelling etsingen niet uitgesloten.
6-11 %	60-110		In een studie van 237 patiënten blootgesteld aan fluorwaterstof oplossingen van 6-11 % kreeg iets meer dan 50 % last van roodheid en zwelling, 5 % open blaren en 23 % alleen pijn.
15-20 %	150-200	Kortdurend	Heftige pijn vaak pas later optredend, vertraagd optredende etsingen.
50-70 %	500-700		Direct optredende heftige pijn, snel optredende etsingen.

### Vergelijking van vloeistofconcentraties met luchtconcentraties

Het is niet correct om concentraties fluorwaterstof in lucht en in oplossingen (fluorwaterstofzuur) met elkaar te vergelijken als deze in ppm zijn uitgedrukt: 100 ppm in een oplossing komt overeen met 100 mg/L (0,01 % oplossing).

In dampvorm komt 100 ppm echter overeen met 83 µg/L, dit een factor 1000 lager dan bij vloeistoffen<sup>15</sup>. De concentratie 83 µg/L is gelijk aan een concentratie van 83 mg/m<sup>3</sup>.

De toxicologische betekenis van 100 ppm in lucht is mede daarom geheel anders dan de toxicologische betekenis van 100 ppm in vloeistof en de effecten kunnen totaal anders zijn.

#### 15.2.2 Systemische effecten na huidblootstelling

Naast directe effecten op de huid zelf kunnen er bij huidblootstelling ook effecten in andere orgaansystemen ontstaan als gevolg van absorptie van fluoride-ionen (systemische effecten).

De voornaamste effecten ontstaan doordat fluoride-ionen reageren met calcium- en magnesiumionen tot vaste onoplosbare zouten, waardoor de concentraties van deze ionen in weefsels en bloed sterk dalen (hypocalciëmie en hypomagnesiëmie). Calcium- en magnesium-ionen zijn nodig voor allerlei cellulaire processen, zoals het samentrekken van spiercellen. Hypocalciëmie en hypomagnesiëmie kunnen zich, afhankelijk van de

<sup>15</sup> Deze waarde geldt bij een temperatuur van 20°C en een druk van 1.013mbar

ernst, uitend als sterk dorstgevoel, zwaktegevoel, tintelingen, spierkrampen, spasmen, convulsies, hartritmestoornissen en sterke bloeddrukdaalingen. Bovendien worden vaak toegenomen kalium-ion concentraties gezien (hyperkaliëmie). Symptomen kunnen levensgevaarlijk worden en patiënten kunnen hieraan overlijden.

Er is op verschillende manieren een inschatting te maken van de systemische effecten die mogelijk kunnen ontstaan.

- Ten eerste kan bij vloeistoffen op basis van de concentratie fluorwaterstof en blootgestelde huidoppervlak een grove indicatie worden gegeven van het optreden van systemische effecten. Na huidblootstelling vanaf 1 % van het lichaamsoppervlak (bijv. een complete hand) aan oplossingen met meer dan 50 % fluorwaterstof zijn ernstige systemische effecten te verwachten. Bij lagere percentages fluorwaterstof zullen de systemische effecten ernstiger worden naarmate het blootgestelde oppervlak groter is. Als het blootstellingsoppervlak groter is dan 5 % dient men ook bij lage fluorwaterstofconcentraties alert te zijn op systemische effecten.
- Ten tweede kan op basis van de concentratie van calciumionen in (bloed)serum de ernst van een intoxicatie worden ingeschat. *Tabel 17* geeft een overzicht welke symptomen kunnen voorkomen.

*Tabel 17 Symptomen door hypocalciëmie in relatie tot mate van intoxicatie.*

<b>Effecten i.r.t. afname van calciumconcentraties in bloed serum (hypocalciëmie)*</b>	
<b>Licht</b>	Verhoogde hartslag, zwaktegevoel, sterke dorst
<b>Matig</b>	Spiertrekkingen, convulsies
<b>Ernstig</b>	Beschadigingen aan het hart, overlijden

\* In Tabel 19 en Tabel 20 wordt dieper ingegaan op de relatie tussen hypocalciëmie en symptomen.

### 15.2.3 *Effecten op botweefsel*

Bot is opgebouwd uit botcellen (osteoblasten, osteocyten en osteoclasten) en botmatrix. Het botmatrix zorgt voor de hardheid van bot, mede door de depositie van calcium fosfaat ionen, een zoutvorm van calcium en fosfaat.

Bij een acute huidblootstelling aan een hoge concentratie fluorwaterstofzuur kan fluorwaterstof dusdanig diep de huid en onderliggend weefsel penetreren dat botweefsel wordt bereikt. Hierbij kan lokaal decalcificatie van bot optreden, wat gepaard gaat met hevige pijn.

Bij chronische blootstelling (door inhalatie) kan fluorose (gekenmerkt door botverdichting en tandverkleuring), verkalking van gewrichten, daling in rode en witte bloedcellen, gewichtsverlies en algehele malaise ontstaan.

Bij een eenmalige, acute blootstelling aan een lage concentratie fluorwaterstof oplossing (< 1 %) zijn effecten op botweefsel niet waarschijnlijk.

### 15.2.4 *Effecten van huidblootstelling aan fluorwaterstofgas.*

Voor onbeschermd blootstelling aan fluorwaterstof zijn interventiewaarden beschikbaar. Daarnaast is er een experiment uitgevoerd naar symptomen bij onbeschermd blootstelling aan verschillende concentraties



fluorwaterstof gas. In Tabel 18 zijn de verschillende concentraties weergegeven met bijhorend gezondheidseffect.

*Tabel 18 Interventiewaarden voor inhalatie van HF gasconcentraties en gezondheidseffecten bij HF gasconcentraties.*

<b>mg/m<sup>3</sup></b>	<b>ppm</b>	<b>tijd</b>	<b>symptomen</b>
0,83	1,0	10 minuten - 8 uur	De voorlichtingsrichtwaarde (VRW): de luchtconcentratie van een stof die met grote waarschijnlijkheid door de blootgestelde bevolking als hinderlijk wordt waargenomen of waarboven lichte gezondheidseffecten mogelijk zijn.
1	1,2	15 minuten	TGG-15min (voormalige MAC waarde).
20	24	1 uur	De alarmeringsgrenswaarde (AGW): de luchtconcentratie van een stof waarboven onherstelbare of andere ernstige gezondheidseffecten kunnen optreden of waarbij door blootstelling aan de stof personen minder goed in staat zijn zichzelf in veiligheid te brengen.
26	32	3 minuten	Blootstelling aan 2 vrijwilligers: "oncomfortabel".
29	35	30 minuten	De alarmeringsgrenswaarde (AGW): de luchtconcentratie van een stof waarboven onherstelbare of andere ernstige gezondheidseffecten kunnen optreden of waarbij door blootstelling aan de stof personen minder goed in staat zijn zichzelf in veiligheid te brengen.
36	43	1 uur	De levensbedreigende waarde (LBW): de luchtconcentratie van een stof waarboven mogelijk sterfte of levensbedreigende aandoeningen kunnen ontstaan.
50	60	1 minuut	Blootstelling aan 2 vrijwilligers: Erger dan oncomfortabel, pijn aan slijmvliezen neusholten en ogen. Geen pijn aan de huid
51	61	30 minuten	De levensbedreigende waarde (LBW): de luchtconcentratie van een stof waarboven mogelijk sterfte of levensbedreigende aandoeningen kunnen ontstaan.
79	95	10 minuten	De alarmeringsgrenswaarde (AGW): de luchtconcentratie van een stof waarboven onherstelbare of andere ernstige gezondheidseffecten kunnen optreden of waarbij door blootstelling aan de stof personen minder goed in staat zijn zichzelf in veiligheid te brengen.
100	120	1 minuut	Blootstelling aan 2 vrijwilligers: pijn aan huid en conjunctiva, respiratoire irritatie en herkenning van de zure smaak. Hoogste concentratie die verdraagbaar is bij blootstelling gedurende 1 minuut.
150	180	10 minuten	De levensbedreigende waarde (LBW): de luchtconcentratie van een stof waarboven mogelijk sterfte of levensbedreigende aandoeningen kunnen ontstaan.

Ref: <https://rvszoekstelsysteem.rivm.nl/stof/detail/738>, en Clayton GD, Clayton FE. Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. New York NY, USA; A Wiley-Interscience Publication. 1982; 3e, ed: 2945-8.

Naast de gegevens in Tabel 18 is er door Wing et al een studie [4] naar een ongeval met fluorwaterstofgas in Texas in 1987 uitgevoerd, waarbij de acute gezondheidseffecten voor de bevolking zijn beschreven. Bij dit ongeval is een grote lekkage ontstaan bij een tank met 24000 kg fluorwaterstofgas. Een wolk met hoge concentraties fluorwaterstof is over de grond door bewoond gebied getrokken.

Als gevolg van de blootstelling en daaruit voortvloeiende gezondheidsklachten zijn 939 personen medisch onderzocht. Van deze groep zijn 94 personen opgenomen geweest in ziekenhuizen. De emissie was bij aanvang van de lekkage het grootst, na een uur zijn waarden van 10 ppm gemeten en 2 uur na aanvang van lekkage 2 ppm. Er is niet beschreven waar, op welke afstand van de bron is gemeten en wat de weersomstandigheden waren tijdens het incident.

Beschreven symptomen: oog irritatie, brandende keel, benauwdheid, hoesten, misselijkheid, overgeven, hoofdpijn, duizeligheid en brandend gevoel aan de huid aangewezen als overheersende klachten. Bij onderzoek naar het percentage klachten zijn oogirritatie (+/- 42 %), brandende keel en hoofdpijn (+/- 20 %) de meest voorkomende klachten. Het aantal personen met huidklachten is 5-6 %.

Typerend is dat meerdere personen zich 4-6 dagen na blootstelling melden met huiduitslag. Na 10 dagen waren de meeste patiënten ontslagen uit het ziekenhuis. Er is in deze studie geen vermelding van blijvende gezondheidsschade bij blootgestelde personen.

Bij 18,4 % van de opgenomen patiënten en bij 14,8 % van de niet opgenomen patiënten is een lichte daling van de calciumspiegel (75-84 mg/L (1,9-2,1 mmol/L) zichtbaar (zie ook paragraaf 3 en Tabel 19). Er zijn in de studie geen systemische effecten kenmerkend voor hypocalciëmie beschreven. De beschrijving dat de longfunctie bij 50 % van de opgenomen en 30 % van de niet opgenomen patiënten is aangetast geeft de indruk dat de fluorwaterstofconcentraties ver boven de AGW grenswaarden zijn geweest.

#### 15.2.5 *Huidblootstelling met adembescherming*

De in de bovenstaande paragrafen beschreven blootstelling gaat over onbeschermden personen. Bij brandbestrijding in fluorwaterstof houdende rook is het logisch als uitgangspunt te hanteren dat brandweerpersoneel adembescherming draagt. Op huidblootstelling na, zijn de beschreven gezondheidsklachten dan niet van toepassing voor brandweerpersoneel.

Uit Tabel 18 blijkt dat huidblootstelling aan hogere concentraties fluorwaterstofgas (in orde grootte 100 mg/m<sup>3</sup>) in de onderzochte gevallen tot pijnprikkels leidt. Ook de studie van Wing et al [4] beschrijft snel optredende huidklachten na blootstelling aan fluorwaterstofgas. De tijdsduur waarbinnen huidklachten zich openbaren zal o.a. afhangen van de gasconcentratie fluorwaterstof, blootstellingsduur en de handelingen na de blootstelling. In de studie van Wing staan ook personen beschreven die zich 4 dagen na blootstelling met huidirritatie melden, onduidelijk is wanneer deze klachten ontstonden.

Een volgend stadium na huiduitslag en huidirritatie is het ontstaan van (chemische) brandwonden. Op basis van de beschikbare gegevens is er

geen grenswaarde te geven wanneer chemische brandwonden ontstaan bij huidblootstelling aan fluorwaterstof gas. Chemische brandwonden zoals beschreven in Tabel 16, zijn ontstaan na contact met een relatief hoge dosis fluorwaterstof. Uit het onderzoek op konijnen is af te leiden dat een onbehandelde fluorwaterstof dosis van 12 mg/cm<sup>2</sup> leidt tot 3<sup>e</sup> graads brandwonden.

Ter vergelijking: De maximaal gemeten besmetting bij de HF filters en depositie bij de brandexperimenten was met 8,8 µg/cm<sup>2</sup> respectievelijk 2,2 µg/cm<sup>2</sup> meer dan 1000 keer lager dan 12 mg/cm<sup>2</sup>. Deze besmetting heeft volgens een conservatieve schatting plaatsgevonden bij een 20 minuten blootstelling aan een constante concentratie van 27,5 mg/m<sup>3</sup>.

Uit de beschikbare experimenten en ongevalsanalyses van huidblootstelling aan fluorwaterstof kan worden afgeleid dat huidirritatie is waargenomen bij blootgestelde personen terwijl er nog geen sprake is van chemische brandwonden. Huiduitslag, eventueel enige tijd na blootstelling, blijkt wel mogelijk bij deze groep.

Bij een brandweerinzet in fluorwaterstof houdende rook, lijkt het besluit om terug te keren uit de rook op het moment dat huidirritatie of pijn ontstaat, een doeltreffende handelingswijze om chemische brandwonden te voorkomen. Snelle reiniging en naspoelen van de huid na de inzet vermindert de blootstelling. Eventueel kan calciumgluconaatgel worden toegepast. Het verdient de aanbeveling hierbij via de GAGS contact te zoeken met het NVIC voor medisch advies. N.B: fluorwaterstof dat door de balaclava diffundeert en oplost in zweet op de huid vormt een fluorwaterstofzuur oplossing in lage concentratie. Deze oplossing zal geen snelle pijnprikkel veroorzaken maar kan wel tot huidschade leiden.

### 15.3 Systemische gezondheidseffecten in relatie tot fluoridedosis

Over systemische effecten als gevolg van huidblootstelling aan fluorwaterstof houdende rook is weinig bekend. Een essentiële vraag voor het inschatten van gezondheidsrisico's na fluorwaterstof huidblootstelling is hoeveel fluorwaterstof via de huid moet worden opgenomen voordat calcium serumconcentraties dusdanig zijn gedaald dat er gezondheidseffecten ontstaan. Op basis van de concentratie van calciumionen in serum kan de ernst van een intoxicatie worden ingeschat. In Tabel 19 is aangegeven vanaf welke calciumconcentraties in serum welke symptomen verwacht kunnen worden.

Tabel 19 Concentraties totaal calcium in serum in relatie tot systemische effecten als gevolg van hypocalciëmie.

Calciumconcentratie (mg/L)	Calciumconcentratie (mmol/L)	Effecten
84-106	2,10-2,64	Normaalwaarde
60-76	1,5-1,9	Verhoogde hartslag, zwaktegevoel, sterke dorst
< 60	< 1,5	Spiertrekkingen, convulsies
< 40	< 1	Beschadigingen aan het hart, overlijden

Bovenstaande effecten door fluoride opname (fluoride dosis) en bijhorende daling van calcium serum concentraties kunnen op praktische wijze ingeschat worden. Daarvoor zijn algemene uitgangspunten en aannames nodig:

- Lichaamsgewicht: mannen wegen gemiddeld 84 kg, vrouwen 70 kg. Als lichaamsgewicht voor een mens is **75 kg** gekozen.
- Fluorwaterstof absorptie via de huid is volledig. Dit is een conservatieve aanname, niet alle fluoride die op de huid komt zal de bloedbaan bereiken. In de huid zit ook calcium en dat vangt een deel van het fluoride weg. Naarmate de externe blootstelling lager is zal de fractie die wordt weggevangen hoger zijn.

De systemische toxiciteit die ontstaat nadat fluorwaterstof wordt opgenomen door het lichaam wordt bepaald door de fluoride-ionen. Het NVIC heeft grenswaarden opgesteld waarmee kan worden ingeschat hoe ernstig de te verwachten symptomen zijn na inname van stoffen die fluoride-ionen bevatten.

Bij inname van fluoridezouten zorgt de lage pH in de maag voor het ontstaan van fluorwaterstof in de maag. Fluorwaterstof kan makkelijk de maagwand passeren en worden geabsorbeerd door het lichaam. Vanwege de overeenkomsten van absorptie tussen fluoridezouten en fluorwaterstof hanteert het NVIC de grenswaarden voor fluorzouten eveneens voor HF. De grenswaarden voor inname van F<sup>-</sup> zijn weergegeven in Tabel 20.

*Tabel 20. Grenswaarden voor de ingestie van fluoride-bevattende verbindingen (NVIC). De dosis is gebaseerd op de massa van de fluoride-ionen. Bij inname van bijv. NaF moeten de grenswaarden eerst worden omgerekend naar massa van NaF.*

<b>Inschatting intoxicatie</b>	<b>Dosis F<sup>-</sup> (mg/kg)</b>	<b>Dosis F<sup>-</sup> (mmol/kg)</b>
Licht vanaf	3	0,16
Matig vanaf	8	0,42
Ernstig vanaf	15	0,79

Bij een lichte intoxicatie kan een afwachtend beleid worden gehanteerd wegens te verwachten milde klachten. Bij een matige intoxicatie kunnen gezondheidseffecten dusdanig worden dat ziekenhuisobservatie en behandeling vaak nodig zijn. Bij een ernstige intoxicatie kunnen de effecten levensbedreigend worden en is observatie en behandeling in de regel nodig.

Op basis van deze gegevens worden aangenomen dat een volwassene van 75 kg bij inname van +/- 240 mg, 630 mg en 1180 mg fluorwaterstof respectievelijk milde, matige en ernstige gezondheidseffecten kan verwachten.

De aanname dat er volledige fluorwaterstof absorptie plaatsvindt, leidt er toe dat systemische effecten pas kunnen ontstaan nadat tenminste 240 mg fluoride ionen in de vorm van fluorwaterstof op de huid is afgezet.

## 15.4 Vertaling meetwaarden experimenten naar gezondheidseffecten

De meetresultaten van de brandexperimenten geven een indruk in welke mate permeabele brandweerkleding (zoals balaclava) en onbeschermdde huid besmet kunnen raken. Wanneer een aantal aannames en vereenvoudigingen worden gedaan, kan hieruit een indicatief huidblootstellingscenario aan fluorwaterstof worden afgeleid. Hiervoor zijn de volgende aannames gedaan en uitgangspunten gehanteerd:

- De meetresultaten van de brandexperimenten geven een representatief beeld voor de mate van besmetting bij werkelijke branden met Li-ion-batterijen.
- Ademluchtsystemen voor de brandweer zijn zo ontworpen dat de drager +/- 20 minuten middelzware arbeid kan verrichten. Aanname is dat blootstelling aan de fluorwaterstof houdende rook 20 minuten duurt in volledig blustenuue met ademluchtbescherming en er geen herhaalde inzet plaatsvindt.
- De luchtconcentraties van Tabel 7 zijn verantwoordelijk voor depositie van fluorwaterstof en absorptie van HF Filters.
- De bepaling van huidabsorptie wordt gedaan via twee methoden:
  - Methode 1: Het gemiddelde van de totale bodembesmetting (219,4  $\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$ ) en de besmetting van de balaclava (229  $\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$ ). De gemiddelde besmetting is 225  $\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$ . Deze besmetting is ontstaan bij een 20 minuten blootstelling aan een luchtconcentratie van 27,5  $\text{mg}/\text{m}^3$ .
  - Methode 2: De meetwaarden van de HF filters beschermd door een droge balaclava blootgesteld aan alle experimenten. Dit is 25  $\mu\text{g}$  bij een 20 minuten blootstelling aan een luchtconcentratie van 27,5  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Het onbeschermdde oppervlak van het HF filter is 3,14  $\text{cm}^2$  (worst case).
- Absorptie van fluorwaterstof vindt alleen plaats in het huidoppervlak dat uitsluitend door de balaclava beschermd wordt. Dit huidoppervlak is ingeschat als 500  $\text{cm}^2$ . Van deze 500  $\text{cm}^2$  wordt alle fluorwaterstof volledig door de huid geabsorbeerd.
- Andere (huid) absorptie van fluorwaterstof vindt niet plaats. Lekkages van fluorwaterstof houdende rook bij mouwen of hals van het bluspak worden niet meegenomen in de geabsorbeerde dosis. Penetratie van fluorwaterstof door bluskleding heen wordt als verwaarloosbaar beschouwd. Dit is in lijn met onderzoek naar resistentie van bluskleding tegen fluorwaterstofgas [5].

Wanneer bovenstaande uitgangspunten geëxtrapoleerd worden naar een 20 minuten blootstelling aan 100  $\text{mg}/\text{m}^3$  fluorwaterstofgas (de luchtconcentratie waarvan aan wordt genomen dat deze na 1 minuut onbeschermdde blootstelling pijn veroorzaakt), kan de dosis per methode uitgewerkt worden. Deze uitwerkingen zijn in Tabel 21 weergegeven.

Tabel 21 Extrapolatie van twee meetresultaten bij de brandexperimenten naar een dosis HF bij volledige huidopname. De beschreven (conservatieve) uitgangspunten zijn van toepassing op deze tabel.

	<b>Dosis HF door huidopname bij 20 min optreden in fluorwaterstof luchtconcentratie van 100 mg/m<sup>3</sup></b>
<b>Methode 1</b> Dosis afgeleid van gemiddelde fluorhoudende depositie in balaclava en bodem zak (225 µg / 100 cm <sup>2</sup> )	4,1 mg HF / 500 cm <sup>2</sup> huidoppervlak
<b>Methode 2</b> Dosis afgeleid van HF filter beschermd door droge balaclava	14,5 mg HF / 500 cm <sup>2</sup> huidoppervlak

Eerder is berekend dat milde systemische gezondheidseffecten beginnen bij een dosis van +/- 240 mg voor een volwassene van 75 kg. De dosis waarbij huidirritatie (pijn) ontstaat is volgens Tabel 21 beduidend lager. Het is daardoor aannemelijk dat lokale effecten in de vorm van huidbeschadiging eerder zullen optreden dan systemische gezondheidseffecten.

De berekende fluorwaterstof huidabsorptie van Tabel 21 is zeer conservatief gedaan. Bij methode 1 is het uitgangspunt dat een balaclava geen bescherming biedt en dat volledige huidabsorptie plaatsvindt van alle fluoriden (ook al is een deel niet afkomstig van fluorwaterstof). Bij methode 2 is het uitgangspunt dat een sterk fluorwaterstof absorberend medium als een HF filter gelijkwaardige bescherming biedt tegen fluorwaterstof absorptie als de huid. Beide methodes geven daarom waarschijnlijk een te hoge huidabsorptie dosis naar wat verwacht mag worden bij een 20 minuten blootstelling aan een concentratie van 100 mg/m<sup>3</sup> fluorwaterstof. Hierbij is vooral methode 2 een zeer conservatieve benadering.

## 15.5 Invloed van lithiumhydroxide op huidabsorptie fluorwaterstofzuur

Wanneer fluorwaterstof (gas) zich bindt aan minuscule waterdruppels (aerosol) ontstaan in feite minuscule fluorwaterstofzuurdruppels. Wanneer deze neerslaan op de huid of een kledingstuk dat in contact staat met de huid, wordt de huid blootgesteld aan fluorwaterstofzuur (vloei-stof) en niet aan fluorwaterstof (gas).

Fluorwaterstof en fluorwaterstofzuur veroorzaken beide huidschade. Een verschil is dat de pH in een vochtige balaclava een rol speelt bij het veroorzaken van huidschade door fluorwaterstofzuur. Grote hoeveelheden lithiumhydroxide in de vochtige balaclava leidt tot een stijging van de pH. Bij hogere pH verschuift het evenwicht in een fluorwaterstofzuur oplossing  $\text{HF} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$  naar rechts. Er ontstaan meer (geladen) fluoride ionen ( $\text{F}^-$ ) welke, in tegenstelling tot het ongeladen HF, vrijwel niet worden opgenomen door de huid. De  $\text{H}^+$  ionen reageren met  $\text{OH}^-$  ionen tot  $\text{H}_2\text{O}$ . De aanwezigheid van lithiumhydroxide in rook kan daarom bij een vochtige balaclava leiden tot een geringere huidopname van fluorwaterstofzuur.

## 16 Bijlage 7 Fluoride in filters van Li-ion brandexperimenten

De hypothese dat fluoride zich niet alleen in de vorm van fluorwaterstof in de rook voorkomt wordt ondersteund door meetresultaten van gedroogde rookfilters van brandexperimenten. De MOD van het RIVM heeft op 19 februari 2019 deelgenomen aan brandexperimenten met Li-ion-batterijen bij de TU Eindhoven. Bij dit experiment werden Li-ion-batterijen verbrand waarbij de rook is bemonsterd door middel van filters.

Na 15 maanden droogtijd zijn in deze filters nog steeds significante concentraties fluoriden aanwezig. Hoewel fluorwaterstofzuur in lage concentraties geen hoge dampspanning heeft zou verwacht worden dat dit na deze 15 maanden niet meer in de filters aanwezig is. De achtergebleven fluoriden zullen daarom naar verwachting afkomstig zijn van andere fluoride verbindingen dan fluorwaterstof. Het gehanteerde uitgangspunt om bij impinger metingen alle fluorideverbindingen te rapporteren als fluorwaterstof en/of fluorwaterstofzuur is daarom conservatief en levert bij de risico's van huidblootstelling over het algemeen een overschatting van het risico op.

De filters zijn na afloop gewogen, door midden geknipt en opnieuw gewogen waardoor de fracties van de filters bekend zijn. De resultaten van Tabel 22 en Tabel 23 zijn in verhouding tot de gewogen fractie teruggerekend tot hele filters.

Een deel van de filters is na het experiment met ICP-MS geanalyseerd op de gehalte metalen. De andere helft is 15 maanden op kamertemperatuur bewaard met een gemiddelde luchtvochtigheid van 40-60 % en vervolgens geanalyseerd middels ionchromatografie.

De meetresultaten van Tabel 22 en Tabel 23 tonen dat ook na lange droogtijd nog significante hoeveelheden fluoriden in de filters aanwezig zijn. Dit is een indicatie dat in de rook ook lithium-fluoridezouten aanwezig zijn die de batterij onveranderd verlaten (zoals  $\text{LiPF}_6$ ), of dat fluorwaterstof zich duurzaam bindt aan stoffen en/of deeltjes in de rook. De reactie tussen lithiumhydroxide en fluorwaterstof <sup>16</sup> is hier een voorbeeld van.

<sup>16</sup> De reactie tussen lithiumhydroxide en fluorwaterstof:  $\text{LiOH} + \text{HF} \Rightarrow \text{LiF} + \text{H}_2\text{O}$

Tabel 22 Massa verhoudingen van luchtfilters Li-ion brandexperimenten TU Eindhoven na 15 maanden droogtijd.

Experiment	Li	Al	Fe	Mn	Ni	Co	Cu	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Massa Ratio Li:F	Massa Ratio Li:Cl	Massa Ratio Li:Br
	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	F <sup>-</sup> / Li	Cl <sup>-</sup> / Li	Br <sup>-</sup> / Li
Blanco	0,5	279,4	21,2	1,1	3,5	< LOQ	1,8	11,7	20,6	0,0	24	43	0
Exp 1	0,5	291,5	27,7	2,3	2,1	0,9	3,5	658,4	36,5	21,4	1323	73	43
Exp 2	73,3	136,8	26,4	200,4	83,1	73,3	4,9	111,7	295,6	63,0	2	4	1
Exp 3	2,2	170,7	17,6	2,1	2,5	0,5	7,5	194,6	20,1	0,0	89	9	0
Exp 4	1,8	140,6	37,9	9,4	2,2	2,8	93,7	96,7	14,4	39,2	53	8	21
Exp 5	293,9	263,8	35,4	1454,6	520,0	474,8	71,6	102,1	204,4	606,8	0	1	2
Exp 6	3,9	213,0	35,8	7,4	11,1	2,7	3,1	470,3	1767,7	18,4	120	451	5
Exp 7	491,5	112,8	8,6	3279,4	1329,5	1283,8	26,3	284,8	42,9	71,8	1	0	0
Exp 8	1,8	215,5	27,8	14,7	9,1	3,9	1,5	0,0	48,6	149,6	0	28	85
Exp 9	2245,3	338,3	33,8	2891,2	2963,0	2645,2	9,2	895,2	64,1	185,9	0	0	0
Exp 10	966,2	466,4	76,6	1632,5	1116,1	849,6	8,7	2138,4	1066,6	649,6	2	1	1

Tabel 23 Mol verhoudingen van luchtfilters Li-ion brandexperimenten TU Eindhoven na 15 maanden droogtijd.

Experiment	Li	Al	Fe	Mn	Ni	Co	Cu	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Mol Ratio Li:F	Mol Ratio Li:Cl	Mol Ratio Li:Br
	µmol/m <sup>3</sup>	µmol/m <sup>3</sup>	µmol/m <sup>3</sup>	µmol/m <sup>3</sup>	µmol/m <sup>3</sup>	µmol/m <sup>3</sup>	µmol/m <sup>3</sup>	µmol/m <sup>3</sup>	µmol/m <sup>3</sup>	µmol/m <sup>3</sup>	F <sup>-</sup> / Li	Cl <sup>-</sup> / Li	Br <sup>-</sup> / Li
Blanco	0,1	10,4	0,4	0,0	0,1	< LOQ	0,0	0,6	0,6	0,0			
Exp 1	0,1	10,8	0,5	0,0	0,0	0,0	0,1	34,7	1,0	0,3	483	14	4
Exp 2	10,6	5,1	0,5	3,6	1,4	1,2	0,1	5,9	8,3	0,8	1	1	0
Exp 3	0,3	6,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,1	10,2	0,6	0,0	33	2	0
Exp 4	0,3	5,2	0,7	0,2	0,0	0,0	1,5	5,1	0,4	0,5	19	2	2
Exp 5	42,4	9,8	0,6	26,5	8,9	8,1	1,1	5,4	5,8	7,6	0	0	0
Exp 6	0,6	7,9	0,6	0,1	0,2	0,0	0,0	24,8	49,9	0,2	44	88	0
Exp 7	70,8	4,2	0,2	59,7	22,7	21,8	0,4	15,0	1,2	0,9	0	0	0
Exp 8	0,3	8,0	0,5	0,3	0,2	0,1	0,0	0,0	1,4	1,9	0	5	7
Exp 9	323,5	12,5	0,6	52,6	50,5	44,9	0,1	47,1	1,8	2,3	0	0	0
Exp 10	139,2	17,3	1,4	29,7	19,0	14,4	0,1	112,6	30,1	8,1	1	0	0

LOQ= Limit Of Quantitation



## 17 Bijlage 8 Brandexperimenten in een kleine ruimte

### 17.1 Inleiding

De MOD van het RIVM heeft in samenwerking met de VNOG een aantal brandexperimenten uitgevoerd. In deze bijlage zijn meetresultaten en ervaringen van brandexperimenten beschreven die niet in de hoofdrapportage verwerkt zijn. Sommige meetresultaten bevestigen conclusies uit de hoofdrapportage. De overige meetresultaten sluiten niet direct aan bij de onderzoeksvragen van het hoofdrapport maar geven inzicht in andere relevante onderwerpen.

De in deze bijlage uitgewerkte meetresultaten zijn afkomstig van twee verschillende experimenten in dezelfde container van +/- 24 m<sup>3</sup>. Een experiment is in deze container uitgevoerd zonder luchturbulentie. Bij het tweede experiment is in de container m.b.v. een wand een kleine ruimte gemaakt van +/- 4,4 m<sup>3</sup>. In deze ruimte is met een ventilator actieve luchturbulentie gecreëerd.



Figuur 19 De container waarin twee soorten experimenten zijn uitgevoerd.

Deze bijlage is als volgt ingedeeld:

- A) Experiment ruimte 24 m<sup>3</sup> zonder luchturbulentie
  - a. Experiment opzet
  - b. Depositieverspreiding metalen in de ruimte
  - c. Rookgasanalyse fluorwaterstof
  - d. Luchtfilteranalyse
  - e. Conclusie
  
- B) Experiment ruimte 4,4 m<sup>3</sup> met luchturbulentie
  - a. Experiment opzet
  - b. Afzetting van fluoride houdende depositie
  - c. Rookgasanalyse fluorwaterstof
  - d. Luchtfilteranalyse
  - e. Luchtbemonstering VOC
  - f. Koelwateranalyse
  - g. Conclusie

## 17.2 Experiment ruimte 24 m<sup>3</sup> zonder luchtturbulentie

### 17.2.1 Experiment opzet

In een container zijn Li-ion-batterijen tot ontbranding gebracht met een brander. Doordat warme rook opstijgt ontstaan er rooklagen aan het plafond (stratificatie). Hierdoor is in de ruimte geen homogeen rookmengsel aanwezig en meetwaarden worden sterk beïnvloed door de hoogte waarop en locatie waar metingen uitgevoerd worden. In de container was geen waarneembare luchtturbulentie tijdens de experimenten (deuren gesloten).

De afmetingen en de inhoud van de container komen bij benadering overeen met een kleine kamer en geven een illustratief beeld wat in de praktijk reële scenario's kunnen zijn.

Afmetingen:

Diepte: 5,00 m  
 Breedte: 2,43 m  
 Hoogte: 2,01 m  
 Vloeroppervlak: 12,3 m<sup>2</sup>  
 Inhoud: 24,4 m<sup>3</sup>

De weersomstandigheden waren tijdens het experiment als volgt: Lucht temperatuur 20 °C en relatieve luchtvochtigheid 40-60 %. Er zijn een aantal windvlagen gepasseerd (hoogste uurgemiddelde windsnelheid 9 m/s).

Bij de testen zijn uitsluitend batterijcellen in thermal runaway gebracht m.b.v. een gasbrander. Nadat de Li-ion-batterij is opengescheurd en afgefakkeld heeft de brander nog 1 tot 2 minuten gebrand. Per experiment zijn de volgende batterijen tot ontbranding gebracht.

Tabel 24 Toegepaste batterijen bij experiment in kleine ruimte van 24m<sup>3</sup>

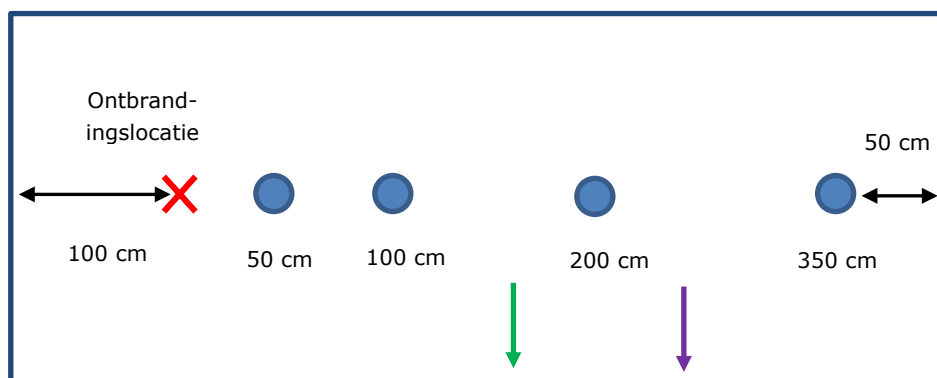
Exp nr.	aantal	type	vermogen	% lading
A	2	Cilindrisch NMC	2900 mAh, 3,7 V	100 %
B	2	Cilindrisch NMC	2900 mAh, 3,7 V	100 %
C	4	Cilindrisch NMC	2900 mAh, 3,7 V	100 %
D	5	Cilindrisch NMC	2250 mAh, 3,6 V	100 %
E	5	Cilindrisch NMC	2250 mAh, 3,6 V	100 %

De som van het totale vermogen aan verbrande batterijen is 166,84 Wh ofwel +/- 170 Wh. Dit komt in orde van grootte overeen met een halve of een derde van een fietsbatterij.

De ontbrandingslocatie bevindt zich 1 m van de kopse kant van de container. Tijdens experiment A tot en met E zijn depositieschalen op 50, 100, 200 en 350 cm van de ontbrandingslocatie geplaatst. Deze depositieschalen hebben depositie opgevangen van al deze experimenten samen, ofwel +/- 170 Wh verbrande batterijcapaciteit. De depositieschalen hebben een binnendiameter van 13,6 cm.

Op +/- 150 cm hoogte en op 30 cm van de wand zijn op twee punten rooklucht analyses gedaan en luchtstof monsters genomen. De luchtstofmonster locatie bevindt zich op +/- 200 cm van de brand (groene

pijl). De FTIR gasanalyse bevindt zich op +/- 300 cm van de brandlocatie (paarse pijl).



Figuur 20 Testopzet in container. Het rode kruis is de ontbrandingslocatie. De cirkels zijn de petrischalen met bijhorende afstand tot de ontbrandingslocatie. De groene pijl is de locatie van luchtstofbemonstering en de paarse van FTIR analyse.

### 17.2.2 Depositieverspreiding in de ruimte

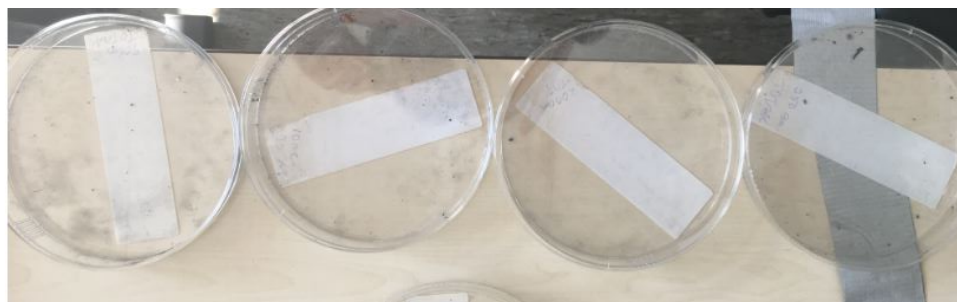
De depositie is alleen geanalyseerd op metalengehalte middels IC-PMS. Met fluoride testpapier is op de vloer naast de petrischalen aangetoond dat er ook fluorideverbindingen in de depositie aanwezig waren (zie Figuur 22). De totale depositie is zichtbaar in onderstaande Tabel 25.

Tabel 25 Selectie van de hoogste gehalten metalen in depositie van brandproeven. De depositie is het resultaat van de som van alle verbrande Li-ion-batterijen, bij benadering 170 Wh.

Afstand tot brandlocatie	Li	Al	Mn	Ni	Co	Cu
	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
50 cm	0,53	0,92	0,15	3,36	0,56	1,28
100 cm	0,30	0,78	0,16	1,87	0,39	2,42
200 cm	0,12	0,27	0,07	0,77	0,16	0,30
350 cm	0,22	0,33	0,07	0,98	0,18	0,59

De tabel toont dat de hoeveelheid metalen in de depositie binnen dit experiment afneemt bij een toenemende afstand tot de brand. De depositieschaal op 350 cm van de brandlocatie toont t.o.v. de depositieschaal op 200 cm hogere waarden. Dit is verklaarbaar omdat de schaal op 350 cm van de brandlocatie ook op 50 cm van de achterste wand staat. De rook verspreidt zich via het plafond en botst tegen de wanden waar de rooklaag daalt en in dikte toeneemt. Hierdoor ontstaat meer depositie nabij de wanden van de ruimte.

Het feit dat de luchtconcentraties met de afstand afnemen is een aanwijzing dat metalen onder invloed van zwaartekracht redelijk snel neerdalen in de vorm van depositie. De deeltjes grootte (en dus de massa) zal de verspreiding beïnvloeden. Hoe kleiner de deeltjes, hoe groter de verspreiding.



*Figuur 21 Depositieschalen na afloop van alle experimenten. Van li naar re 50, 100, 200 en 350 cm afstand van de brandlocatie. Met het blote oog is depositie beperkt waarneembaar.*

Ter hoogte van de depositieschaal op een meter afstand van de brand zijn ook fluoride testpapiertjes gebruikt op de vloer. Ter indicatie is een voorbeeld weergegeven in Figuur 22. Uit dit voorbeeld blijkt ook dat het aanzuren van het fluoride testpapier bij depositie belangrijk is voor een goed resultaat.



*Figuur 22 Fluoride testpapier na experiment C op de vloer op +/- 1 m van de brandlocatie. Beide testpapiertjes zijn aan gelijke hoeveelheden fluoride blootgesteld. Het linker papier is volgens gebruikshandleiding aangezuurd met 0,1M HCl oplossing en het rechter papier is alleen bevochtigd met demi water. Ondanks de aanwezigheid van lithiumhydroxide (vloer = pH 9 - 10) verkleurt het aangezuurde fluoride testpapier nog goed. Bevochtigen met alleen demi water kan bij depositiemetingen een vals negatieve uitslag geven.*

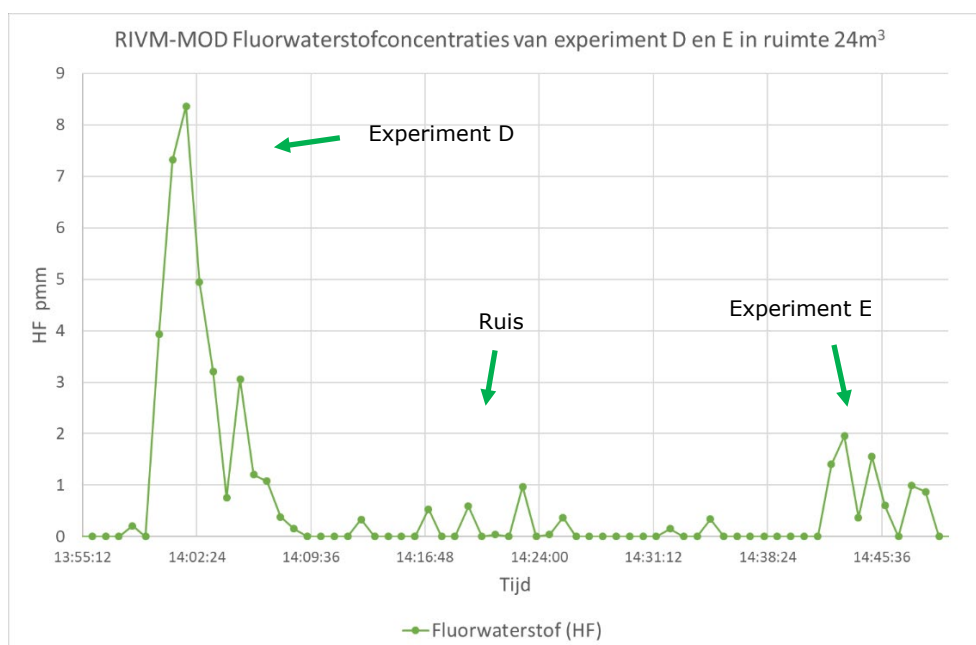
#### Gevolgen van depositie

Een brandtest naar depositieverspreiding in een kleine ruimte geeft een indicatieve waarde welke metalen concentraties mogelijk zijn in depositie. Bij deze test is +/-170 Wh aan batterijen in thermal runaway gebracht. Wanneer alle lithium vrijkomt als lithiumhydroxide, dan bevindt in dit scenario 1 tot 5 mg lithiumhydroxide in de depositie per m<sup>2</sup>. De concentraties zijn dichtbij de brandlocatie en nabij wanden verhoogd. Wanneer dergelijke hoeveelheden met een vochtig doekje worden opgeruimd kan de pH in het doekje zodanig toenemen dat er corrosieve

eigenschappen in het doekje kunnen ontstaan. Het is daarom aan te raden bij het opruimen na een Li-ion brand direct huidcontact met depositie en schoonmaakmiddelen te vermijden.

### 17.2.3 Rookgasanalyse fluorwaterstof

Tijdens de experimenten is de lucht continu geanalyseerd met de Gasmet FTIR. Dit is bij de paarse pijl op een hoogte van 150 cm zoals weergegeven in Figuur 20. Fluorwaterstof concentraties bij experiment A, B, C en E bleven op 1,50 m hoogte onder 2 ppm. Alleen bij experiment D steeg de luchtconcentratie fluorwaterstof richting 9 ppm. Bij experiment D is met een gasmeetbuisje in de rooklaag tegen het plafond een fluorwaterstof concentratie van 23 ppm gemeten.

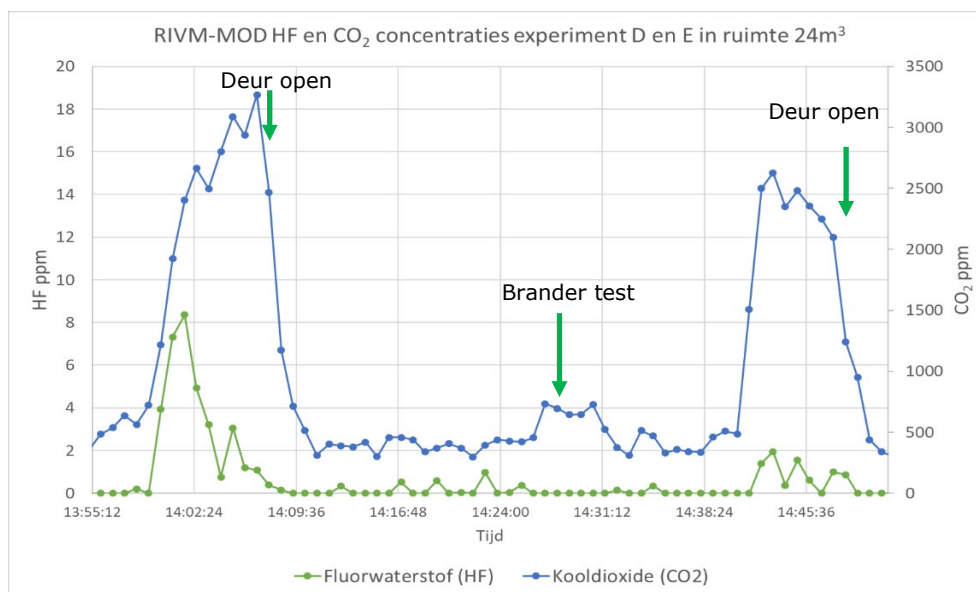


Figuur 23 Continu FTIR metingen van experiment D en E. De voorgaande experimenten A-C toonden gelijkwaardige lage fluorwaterstofwaarden als experiment E en zijn daarom niet toegevoegd aan dit figuur. Meetwaarden van +/- 1 ppm of lager vallen weg in de ruis en zijn niet betrouwbaar.

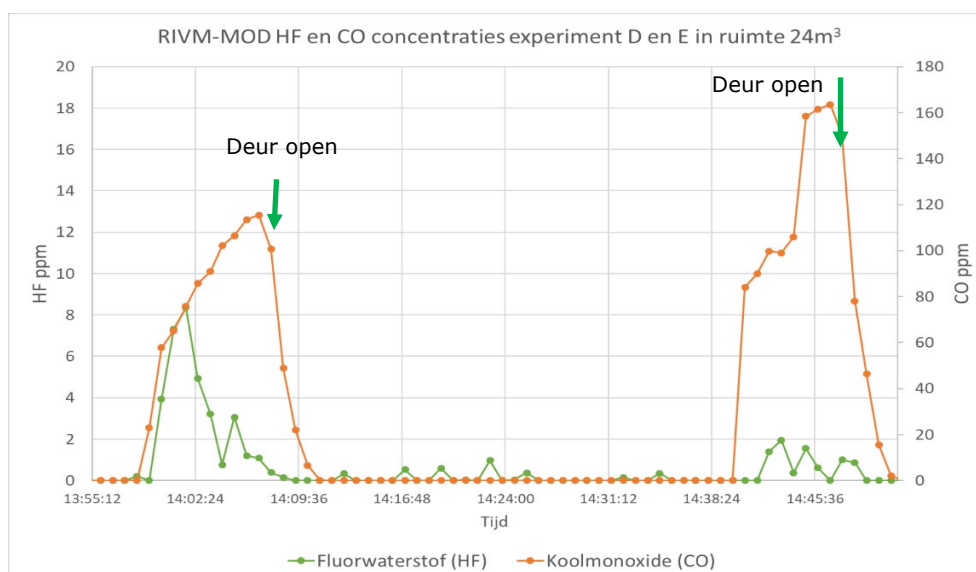
Bij experiment D bliezen vier batterijen gelijktijdig af en één batterij later. Dit is terug te zien in de (cumulatieve) fluorwaterstofpiek die hoger is dan bij experiment E. Bij experiment E bliezen drie van de vijf batterijen met een vertraging tussen de explosies. Twee batterijen zijn bij experiment minder beschadigd.

De meetgegevens van experiment D tonen dat fluorwaterstof concentraties ook in een "normale" brandruimte snel afnemen. Deze daling verloopt sneller dan de concentratieafname van minder reactieve stoffen als CO en CO<sub>2</sub>. In Figuur 24 en Figuur 25 zijn dezelfde HF concentraties weergegeven in relatie tot CO en CO<sub>2</sub> concentraties. In deze grafieken is zichtbaar dat ook hier de HF concentraties sneller afnemen dan CO en CO<sub>2</sub>. Een snelle daling van de CO en CO<sub>2</sub> concentratie is veroorzaakt door openen van de deuren aan het einde van de test.

De grafieken van Figuur 24 Figuur 25 tonen zowel een duidelijke verhouding van het concentratieverloop van CO en HF concentraties als CO<sub>2</sub> en HF concentraties. In deze grafieken is zichtbaar dat de CO concentratie in de brandruimte tenminste +/- 10 x hoger is dan de HF concentratie. De CO<sub>2</sub> concentratie is tenminste +/- 300 x hoger dan de HF concentratie.



Figuur 24 Het verschil in concentratieverloop tussen HF en CO<sub>2</sub>. HF concentratie in ppm op linker as en CO<sub>2</sub> concentratie in ppm op de rechter as. Het moment dat de deuren van de container geopend zijn is aangegeven met een groene pijl. Vanaf dit moment dalen alle luchtconcentraties snel. Bij de piek van de HF concentratie is de CO<sub>2</sub> concentratie +/- 300 x hoger.



Figuur 25 Het verschil in concentratieverloop tussen HF en CO. HF concentratie in ppm op linker as en CO concentratie in ppm op de rechter as. Het moment dat de deuren van de container geopend zijn is aangegeven met een groene pijl. Vanaf dit moment dalen alle luchtconcentraties snel. Bij de piek van de HF concentratie is de CO concentratie nog altijd +/- 10 x hoger.

Het totaal verbrande vermogen bij experiment D is bekend. Wanneer de piekwaarde van 9 ppm fluorwaterstof op 150 cm hoogte representatief is voor de gemiddelde luchtconcentratie van de gehele container en voor de totale fluorwaterstof emissie de Li-ion-batterijen, dan kan een grove schatting worden gemaakt van de genormaliseerde fluorwaterstof emissie in mg HF / Wh.

N.B. Het spreekt voor zich dat dit een sterk vereenvoudigde methode is om een genormaliseerde HF emissie in mg/Wh te berekenen.

De volgende uitgangspunten worden gehanteerd:

- 9 ppm HF  $\approx$  7,5 mg HF/m<sup>3</sup>
- De inhoud van de container is 24,4 m<sup>3</sup>.
- Het vermogen per batterij is 2250 mAh x 3,6 V = 8,1 Wh
- Slechts 4 van de 5 batterijen nemen deel aan de maximaal verkregen fluorwaterstof concentratie, ofwel 32,4 Wh vermogen.

Een vereenvoudigde praktische schatting van de fluorwaterstof (HF) emissie in mg/Wh is dan: 7,5 mg HF x 24,4 m<sup>3</sup> / 32,4 Wh = 5,6 mg HF / Wh.

Een fluorwaterstof emissie van 5,6 mg HF / Wh ligt onder het bereik van het gemiddelde van 20 - 200 mg HF / Wh zoals beschreven in Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires [1]. Dit is logisch omdat enerzijds de hier beschreven meetmethode voor genormaliseerde HF emissie / Wh onnauwkeurig is en relatief ver van de bron plaatsvindt waardoor veel HF verloren gaat. Anderzijds laat deze methode duidelijk zien dat luchtconcentraties fluorwaterstof in de praktijk lager uit kunnen vallen dan verwacht. Daarnaast blijven maximale fluorwaterstof concentraties kortdurend in stand en nemen deze concentraties snel af.

#### 17.2.4 Luchtfilteranalyse

Luchtstof is bemonsterd bij de groene pijl op een hoogte van 150 cm zoals weergegeven in Figuur 20.

*Tabel 26 ICP-MS analyse van de luchtfilters. De getoonde metalen zijn de metalen met de hoogste luchtconcentratie tijdens deze experimenten. De luchtconcentraties zijn een tijdgewogen gemiddelde van de duur van de monsternamen. De experimenten duurden 15 min. Bij een kortere monstertijd is de pomp eerder afgeslagen door verzadigde filters.*

Experiment	Bemonsterd volume m <sup>3</sup>	Tijdduur monster name (min)	Li	Ni	Co	Cu
			µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>
A	0,39	5,9	623	1785	1769	7
B	0,44	6,6	336	539	77	18
C	1,04	15,6	1029	6987	887	1122
D	0,49	7,4	2155	29141	3557	231
E	0,48	7,2	2950	40808	4915	5238

Bovenstaande tabel toont dat de luchtconcentratie van Li, Ni en Co bij experiment C lager is dan experiment D, terwijl hetzelfde aantal batterijen verbrand is (er is wel een ander type batterij gebruikt). De monsternametijd bij experiment C is ruim twee maal hoger dan de andere

experimenten. Het feit dat de luchtconcentraties bij een twee maal langere monsternametijd (meer dan) twee keer lager is geeft de indruk dat luchtconcentraties van metalen snel afnemen. De afname snelheid van luchtconcentraties metalen is niet onderzocht.

#### 17.2.5 *Conclusie experiment in ruimte van 24 m<sup>3</sup>*

Ook in een realistisch brandscenario nemen fluorwaterstof concentraties snel af. De concentraties metaalverbindingen kunnen in verhouding met fluorwaterstofconcentraties hogere waarden bereiken (experiment E: lithium 3 mg/m<sup>3</sup>, nikkel 41 mg/m<sup>3</sup> en fluorwaterstof +/- 2 mg/m<sup>3</sup>). Metaal emissies zijn net als fluorwaterstof emissies sterk afhankelijk van het batterijtype en brandomstandigheden.

Het onderzoek naar depositie van metaalverbindingen toont dat de hoeveelheden depositie afnemen met de afstand tot de bron, behalve wanneer de rook tegen een wand 'botst'. Het is aannemelijk dat luchtconcentraties van metaalstof sneller afnemen dan luchtconcentraties van stabiele gassen als CO<sub>2</sub> en CO. De snelheid van concentratieafname van metalen is niet onderzocht.

### 17.3 **Experiment ruimte 4,4 m<sup>3</sup> met luchtturbulentie**

#### 17.3.1 *Experiment opzet*

In de container is een wand geplaatst waardoor een ruimte van 4,4m<sup>3</sup> ontstaat. De ruimte is voorzien van een verticaal geplaatste ventilator om stratificatie van rook weg te nemen en een homogeen rookmengsel te vormen. De naden van de ruimte zijn dichtgeplakt, maar ondanks deze inspanningen is de ruimte niet volledig luchtdicht.

De afmetingen van de brandruimte in de container:

Diepte: 0.90 m  
 Breedte: 2,43 m  
 Hoogte: 2,01 m  
 Inhoud: 4,4 m<sup>3</sup>

De temperatuur en luchtvochtigheid zijn tijdens de experimenten in de brandruimte gemonitord. De buitenluchttemperatuur varieerde tussen 28 en 33 °C. Het verbranden van de batterijen leidde tot een geringe temperatuurstijging in de brandruimte tot 40-45 °C. Alleen bij het laatste experiment E is een temperatuurpiek van boven 60 °C waargenomen. De relatieve luchtvochtigheid schommelde tussen de 30 en 23 %. De relatieve luchtvochtigheid in de ruimte daalde enigszins tijdens de verbranding binnen deze marges. De windsnelheid was +/- 2 m/s.

In een vijftal experimenten zijn de batterijen uit Tabel 27 met een brander tot ontbranding gebracht. Tijdens het experiment zijn diverse metingen en monsters verricht. Deze zijn uitgevoerd op een hoogte van 1 meter met tenminste 25 cm afstand tot de wand. De resultaten zijn hierna per onderdeel beschreven.



Tabel 27 Overzicht experimenten, het aantal batterijen per experiment, massa verlies batterij en overige batterijenmerken.

Experi- ment	Aantal verbrande batterijen	Type batterij	Vermogen en spanning bat- terij	Lading %	Massa batte- rijen voor en na experiment
A	1	NMC Cilindrisch	2900 mAh 3,7 V	100 %	Voor: 45 g Na: 36 g
B	1	NMC Cilindrisch	2900 mAh 3,7 V	100 %	Voor: 46 g Na: 30 g
C	2	NMC Cilindrisch	2900 mAh 4,1 V	100 %	Voor: 90 g Na: 41 g
D	4	NMC Cilindrisch	2900 mAh 3,7 V	100 %	Voor: 180 g Na: -
E	4 (waarvan 2 verbrand)	NMC Pouch	mAh onbekend 16,5 V	100 %	Voor: 915 g Na: -

### 17.3.2 Afzetting van fluoride houdende depositie

Bij dit experiment in de ruimte van 4,4 m<sup>3</sup> waren sporen van fluorideafzettingen op vloeren, wanden en plafonds duidelijk aantoonbaar met fluoride testpapier. Er zijn bij dit experiment geen oppervlakte swabs genomen om het fluoride gehalte vast te stellen.

Het fluoride testpapier leek bij deze test sterker te verkleuren dan de binnenzijde van de zak van experiment B van de brandexperimenten die in de hoofdreportage beschreven. Hoewel er meetonzekerheden zijn, geeft het sterke verkleuring van fluoridepapier de indruk dat de fluoride afzetting en depositie bij dit experiment ook in hoge mate plaatsvindt.

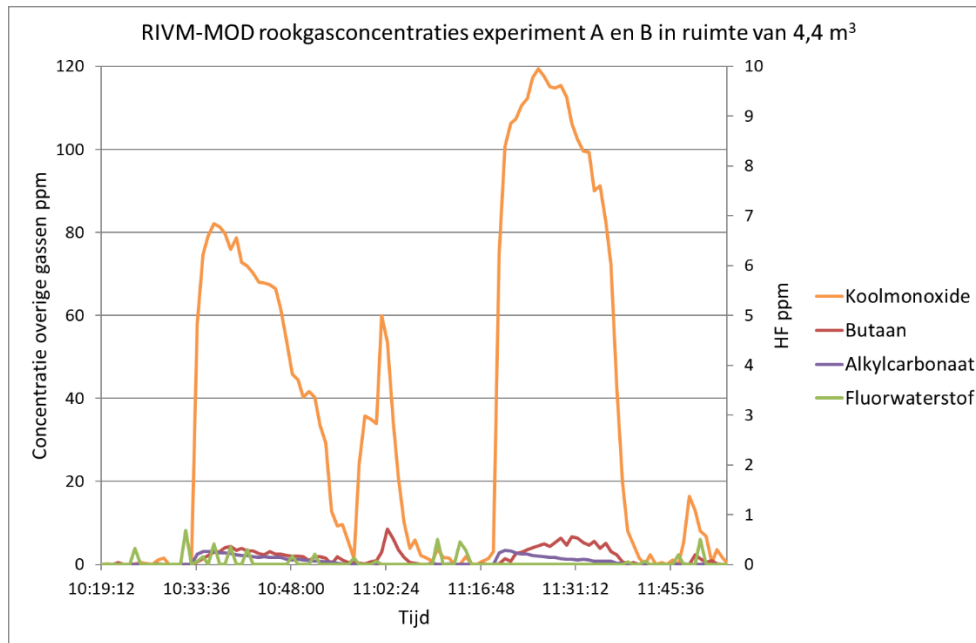


Figuur 26 Links fluoridepapier na brandexperiment in mei 2019 in ruimte van 4,4m<sup>3</sup>. Rechts fluoridepapier na contact binnenzijde zak experiment B van het hoofdreportage. Het fluoride gehalte lijkt op het rechter papier lager.

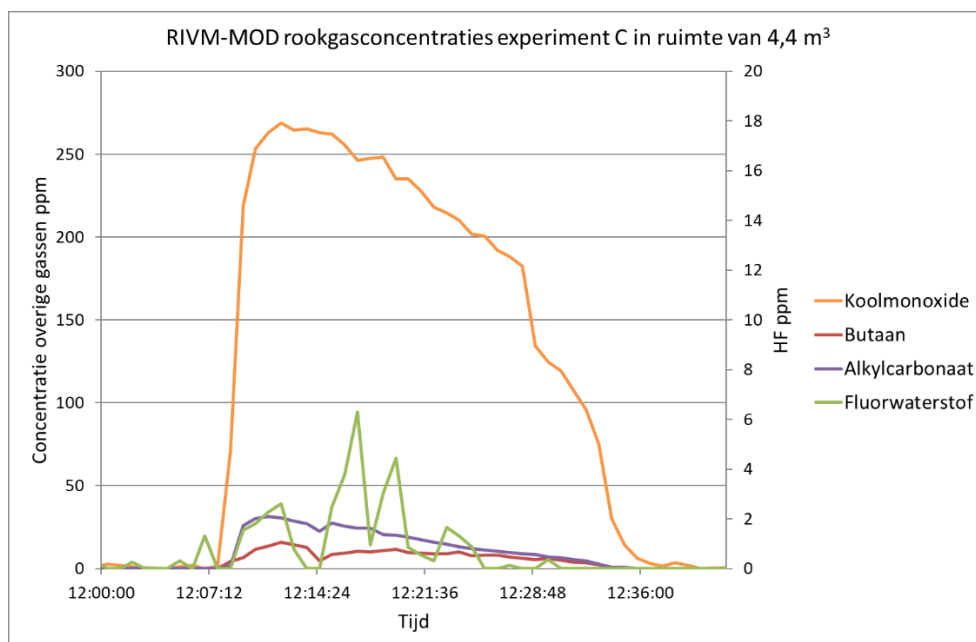
### 17.3.3 Rookgasanalyse fluorwaterstof

Bij de experimenten zijn continu FTIR gasanalyses uitgevoerd. De meetresultaten van de gasanalyses zijn in drie grafieken uiteen gezet. Alleen de FTIR resultaten van experiment A tot D zijn getoond. De FTIR resultaten van experiment E zijn beïnvloed door verstopte filters en is buiten beschouwing gelaten. De grafieken zijn samengesteld met op de linker as de stoffen koolmonoxide, butaan, en ethyl methyl carbonaat (alkylcarbonaat) weergegeven en op de rechter as fluorwaterstof. De concentraties van de gassen zijn bij ieder experiment anders. De schaalverdeling van de assen is bij iedere grafiek anders. Het is daarom niet juist de grafieken één op één onderling te vergelijken zonder deze verschillen

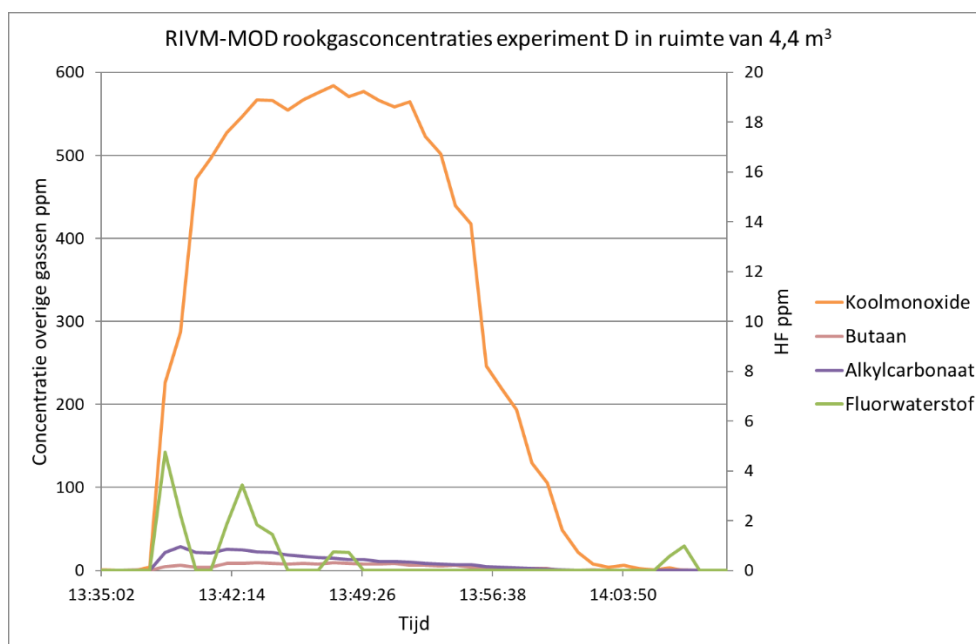
mee te nemen. De CO<sub>2</sub> concentraties zijn niet getoond omdat deze veel hoger liggen dan andere gassen. Andere gassen zijn niet meer af te lezen als CO<sub>2</sub> wordt toegevoegd aan dezelfde as.



Figuur 26 Gasconcentraties van experiment A en B. De Fluorwaterstof (rechter as) is bij deze experimenten niet aantoonbaar aanwezig, de fluorwaterstofpieken vallen weg in de ruis. Concentraties van overige stoffen (koolmonoxide, butaan, alkylcarbonaten) staan op de linker as. De korte piek in het midden is veroorzaakt door een brander test.



Figuur 27 Gasconcentraties van experiment C. Fluorwaterstof concentraties zijn aantoonbaar bij dit experiment (HF concentratie op de rechter as). Concentraties van overige stoffen (koolmonoxide, butaan, alkylcarbonaten) staan op de linker as.



Figuur 28 Gasconcentraties van experiment D. Fluorwaterstof concentraties zijn aantoonbaar bij dit experiment (concentratie op de rechter as). Concentraties van overige stoffen (koolmonoxide, butaan, alkylcarbonaten) staan op de linker as.

#### 17.3.4 Luchtfilteranalyse

De rooklucht is bemonsterd op een hoogte van 1 m. Rookdeeltjes zijn opgevangen op een filter. De pompinstelling was +/-37,5 L lucht per minuut. Bij een hoge rookdeeltjes dichtheid was het luchtstoffilter eerder verzadigd waardoor de pomp eerder afsloeg. Daarom zijn de monstertijden uit Tabel 28 niet voor ieder experiment gelijk. De weergegeven luchtconcentraties zijn een tijdgewogen gemiddelde van de monsternamperiode. Dit betekent dat luchtconcentraties tijdelijk zowel hoger als lager kunnen zijn geweest dan in Tabel 28 aangegeven.

Tabel 28 Tijdgewogen gemiddelde luchtstofconcentraties per experiment. De luchtstoffilters zijn eerst gescreend met XRF en vervolgens middels ICP-MS. De P en Cl gehalten zijn bepaald met XRF en de overige elementen met ICP-MS.

Element	Eenheid	Exp. A	Exp. B	Exp. C	Exp. D	Exp. E
Li	µg/m <sup>3</sup>	4432	4323	21063	24444	12892
Al	µg/m <sup>3</sup>	3033	1366	17932	24573	847
Mn	µg/m <sup>3</sup>	3161	6161	34740	30820	58820
Fe	µg/m <sup>3</sup>	51	37	693	388	12081
Ni	µg/m <sup>3</sup>	20554	50337	221182	198416	71423
Co	µg/m <sup>3</sup>	4281	9375	44990	39590	36405
Cu	µg/m <sup>3</sup>	85	81	11271	12904	387
Zn	µg/m <sup>3</sup>	7	11	130	44	44
P	µg/m <sup>3</sup>	971	500	260	1232	11517
Cl	µg/m <sup>3</sup>	2	2	2	3	246
monstertijd (min)		22	17	5	5	3

Doordat luchtbemonsteringstijden ongelijk zijn en luchtconcentraties na verloop van tijd afnemen, zijn meetresultaten tussen verschillende monstertijden niet heel goed te vergelijken. Het is bijvoorbeeld niet uitgesloten dat experiment A bijna 4 x hogere luchtconcentraties zou tonen als de monstertijd tot 5 minuten was teruggebracht.

Tabel 28 toont dat zeer hoge luchtconcentraties met metalen bereikt kunnen worden. Ook valt op dat cilindrische Li-ion-batterijen (experiment A-D) in verhouding hoge luchtconcentraties vertonen in vergelijking met de zogenaamde pouch Li-ion-batterijen (experiment E). Cilindrische batterijen explodeerden vaker met een krachtigere overdruk, wat naar verwachting tot hogere luchtconcentraties leidt.

De maximale fluorwaterstof concentratie was bij experiment C gedurende een kort moment 6 ppm  $\approx$  5 mg/m<sup>3</sup>. De luchtconcentraties met het element lithium (21 mg/m<sup>3</sup>), mangaan (35 mg/m<sup>3</sup>), nikkel (221 mg/m<sup>3</sup>) en kobalt (45 mg/m<sup>3</sup>) waren bij dit experiment significant hoger. Doordat de metaalconcentraties een gemiddelde zijn van een meetperiode is het aannemelijk dat deze concentraties tijdens de meetperiode nog hoger zijn geweest dan weergegeven in Tabel 28.

Er is geen onderzoek gedaan hoe snel de luchtconcentratie van metaal aerosol afneemt. Tabel 25 toont echter dat concentraties van metalen in depositie snel afnemen op afstand van de bron. Het lijkt daarom aannemelijk dat luchtconcentraties van metalen snel afnemen.

Tabel 28 toont ook dat wanneer onbeschermden personen (dicht bij de bron) blootgesteld worden aan rook van Li-ion branden, potentieel hoge concentraties metaal verbindingen in kunnen ademen.

#### 17.3.5 *Luchtbemonstering voor analyse op VOC*

Een minuut na ontbranding van de eerste batterij is bij experiment D en E een luchtmonster met een zes liter canister genomen dat middels GC-MS is geanalyseerd op samenstelling van Vluchtige Organische Componenten (VOC). De totaal gerapporteerde aantal VOC betreft 78 verschillende componenten of stoffen. In Tabel 29 is een selectie weergegeven van stoffen waarvan de concentratie bij tenminste een van de experimenten hoger was dan 1000 µg/m<sup>3</sup>.

Tabel 29 Selectie van gerapporteerde luchtconcentraties vluchtige organische componenten bij experiment D en E. De dimethylcarbonaat concentratie was bij experiment D zo hoog dat de GC-MS was overladen. De concentratie dimethylcarbonaat is bij experiment D in werkelijkheid significant hoger. N.B. de laatste vier regels tonen de groep die onder de alkylcarbonaten vallen. De concentraties alkylcarbonaten van experiment E komen niet overeen met de FTIR analyse, omdat het luchtmonster te vroeg is genomen.

		<b>Experiment D</b>	<b>Experiment E</b>
	<b>CAS</b>	<b>Concentratie in µg/m<sup>3</sup></b>	<b>Concentratie in µg/m<sup>3</sup></b>
benzene	71-43-2	5726	3939
toluene	108-88-3	1962	743
styrene	100-42-5	16819	313
naphthalene	91-20-3	4889	10529
ethanol	64-17-5	492	5241
propene	115-07-1	21555	8295
1,3-butadiene	106-99-0	5538	95
dimethyl ether	115-10-6	1621	3412
methanol	67-56-1	1736	n.a.
1-hexene	592-41-6	2363	120
dimethylcarbonate	616-38-6	49824	205
ethyl methyl carbonate	623-53-0	7968	n.a.
diethyl carbonate	105-58-8	n.a.	3572
ethylene carbonate	96-49-1	2394	205

De brandstof van de brander was een mengsel van methylacetyleen en propadieen. Het is niet uit te sluiten dat gassen van de brander de samenstelling van de rook beïnvloed hebben.

De brander is gedurende het gehele experiment aanwezig geweest waardoor vrijkomende brandbare gassen uit de Li-ion-batterijen zo veel mogelijk tot ontbranding zijn gebracht. Uit Tabel 29 is zichtbaar dat ook bij ogenschijnlijk volledige verbranding alsnog significante hoeveelheden van het elektrolyt (dimethylcarbonaat en diethyl carbonaat) onverbrand in het rookmengsel terug te vinden zijn. De som van de gerapporteerde concentratie VOC was bij experiment D 134 mg/m<sup>3</sup> en bij experiment E 40 mg/m<sup>3</sup>. Dit is een grove indicatie dat bij dit experiment op het tijdstip van monsternamen de VOC na verbranding geen significante bijdrage meer leveren voor het vormen van een brandbaar rookgas mengsel. Daarvoor is een VOC luchtconcentratie in het bereik van (boven de) grammen per m<sup>3</sup> nodig.

### 17.3.6 Koelwateranalyse

Na de brandexperimenten zijn de batterijen van experiment A, B en C in 200 mL demiwater gekoeld. Bij experiment D is 400 mL koelwater gebruikt. De pH van het koelwater van experiment A en D daalde in de eerste minuut van onderdompelen aanvankelijk tot pH 5. Na +/- 2 min steeg de pH richting 7 en na +/- een uur steeg de pH waarde naar een

niveau dat varieerde van pH 10 tot pH 12. Het koelwater van experiment B tot D is geanalyseerd met ICP-MS.

*Tabel 30 ICP-MS metalen analyse van het koelwater in mg/L. Metalen die relevant zijn of verhoogd zijn in deze tabel verwerkt. De concentraties zijn gedeeld door het aantal batterijen (exp. C twee, exp. D vier batterijen), waardoor alle concentraties vergelijkbaar zijn alsof een batterij in de vloeistof is gedompeld. De concentraties zijn omgerekend alsof de batterijen in een liter water gekoeld zijn.*

<b>Experiment</b>	<b>Li mg/L</b>	<b>Al mg/L</b>	<b>Mn mg/L</b>	<b>Fe mg/L</b>	<b>Ni mg/L</b>	<b>Co mg/L</b>	<b>Cu mg/L</b>
B	152,9	8,4	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1
C	86,1	6,7	0,1	0,0	0,3	0,1	0,1
D	22,4	2,4	0,2	0,0	0,7	0,2	0,1

Uit de tabel blijkt dat vooral lithium en aluminium verbindingen in verhouding met andere metalen relatief goed oplossen in het koelwater van de batterijen. De concentraties bij de experimenten met minder batterijen zijn waarschijnlijk hoger omdat de brander deze batterijen effectiever verwarmd heeft, waardoor meer schade aan de batterij is ontstaan. Door toegenomen beschadiging kan water beter de batterij binnendringen en metalen oplossen.

#### 17.3.7 *Conclusie experiment ruimte 4,4 m<sup>3</sup> met luchtturbulentie*

Ook dit experiment toont dat fluorwaterstof concentraties in rook van Li-ion-batterijen relatief snel afnemen. Luchtturbulentie heeft geen remmende invloed op het proces van concentratieafname. Het is niet uit te sluiten dat luchtturbulentie een concentratiedaling van fluorwaterstof versnelt.

Fluoride afzettingen zijn bij dit experiment met fluoride testpapier duidelijk aantoonbaar op wanden, vloeren, plafonds en materialen die zich in de brandruimte bevinden. Dit geeft de indruk dat fluorwaterstof condensatie, adsorptie en afzetting (depositie) bij branden in het algemeen plaatsvindt en niet alleen bij stilstaande lucht zoals beschreven in het hoofdrapport.

In een kleine ruimte kunnen de luchtconcentraties metaal verbindingen significant hogere waarden bereiken dan luchtconcentraties fluorwaterstof. Er is geen onderzoek gedaan naar gezondheidsrisico's van kortdurende blootstelling aan hoge concentraties metalen. Metaalverbindingen (bijvoorbeeld lithiumhydroxide) kunnen bij onbeschermde blootstelling gezondheidsrisico's veroorzaken. Gezondheidsrisico's van metalen worden in sterke mate bepaald van het soort metaalverbinding dat in de rook en depositie aanwezig is. Met ICP-MS is het niet mogelijk de soort metaalbinding vast te stellen.

De emissie van metaalverbindingen is afhankelijk van het type batterij, de state of charge en de kracht van het afblazen / exploderen van de batterij.

## 18 Bijlage 9 Detectiemiddelen bij Li-ion branden

In 2019 is door het RIVM het artikel 'detectiemiddelen bij branden met Li-ion-batterijen' gepubliceerd [9]. In dit artikel is aangegeven dat aanvullend onderzoek gewenst is. Aanvullende bevindingen over detectiemiddelen zijn in deze bijlage uitgewerkt.

### 18.1 Gasmeebuisjes

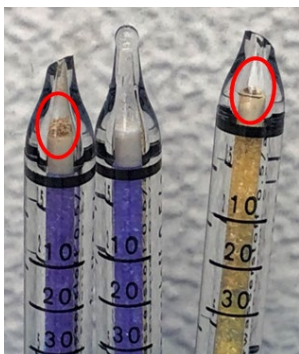
Tijdens de brandproeven van deze rapportage zijn gasmeetbuisjes ingezet om de betrouwbaarheid van gasmeetbuisjes te testen bij omstandigheden met hoge luchtvochtigheid. Het RIVM heeft i.s.m. de VNOG eerder (mei 2019) brandproeven uitgevoerd waarbij detectiemiddelen zijn getest. Bij deze brandproeven was in de brandruimte een lage luchtvochtigheid (25-30 %) en hoge temperatuur (30 °C). Bij deze omstandigheden bleken gasmeetbuisjes redelijke indicaties te geven van de aanwezige fluorwaterstof concentraties [9]. De brandexperimenten van deze rapportage vonden plaats bij een luchtvochtigheid van 80-100 % en temperatuur 10 °C. In tegenstelling tot eerdere bevindingen bleken gasmeetbuisjes geen meetwaarden te geven die in de buurt kwamen van concentraties die met FTIR of impingers werden afgeleid.

De omstandigheden van de experimenten vielen buiten de toepassingskaders van het detectiebuisje t.a.v. luchtvochtigheidspercentage (te hoge luchtvochtigheid). Als gevolg hiervan verkleurde enkele buisjes gedeeltelijk na het uitvoeren van de meting.

Een ander knelpunt was dat gasmeetbuisjes verstopt raakten met roetdeeltjes. Dit was tijdens de meting duidelijk herkenbaar doordat de pomptijd per pompslag gedurende de meting steeds verder toenam. In extreme gevallen was roetopstapeling in de kop van het buisje zichtbaar.

Naar verwachting zal bij de experimenten met hoge luchtvochtigheid een groter deel fluorwaterstof moleculen aan water en vaste rookdeeltjes gebonden zijn waardoor interactie met het reactant in het gasmeetbuisje niet of langzamer mogelijk was. De meetbuisjes koelden deze tijdens de meting ook enigszins af. De lagere omgevingstemperatuur kan de reactietijd vergroten.

Meetresultaten van gasmeetbuisjes kunnen bij metingen in rookgassen op meerdere manieren beïnvloed worden. Afhankelijk van externe omstandigheden, de juiste toepassing en interpretatie van meetresultaten zijn meetwaarden van gasmeetbuisjes meer, minder of niet betrouwbaar. Door complexiteit van deze factoren zijn meetresultaten vaak kwalitatiever van aard dan gewenst.



*Figuur 29 Toegepaste gasmeetsuisjes bij het experiment van deze rapportage. Linker buisje verstopt met rookdeeltjes, midden ongebruikt en rechts ongelijke en vertraagde verkleuring nadat de meting is uitgevoerd. Ook bij het rechterbuisje is een gedeeltelijke verstopping door roetdeeltjes ontstaan.*

## 18.2 Fluoride testpapier

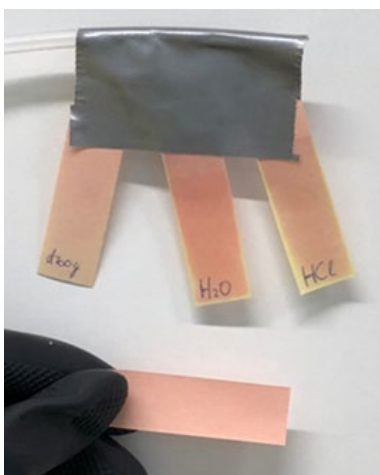
Er bestaan verschillende soorten fluoride testpapier. Er is testpapier zonder- en met een concentratie indicator. Beide typen zijn getest op toepasbaarheid bij Li-ion branden. Fluoride testpapier zonder concentratie indicator is een zinvolle aanvulling op een standaard meetpakket van de brandweer (AGS). Tijdens de brandexperimenten is fluoride testpapier gebruikt om aan te tonen of er fluorwaterstof in de rook aanwezig is. Op het moment dat tijdens het experiment het fluoride testpapier door blootstelling aan de rook in een korte periode verkleurde werd de rook afgevangen in een zg. rookzak.

Bij een ander experiment zijn detectiemiddelen getest in een zuurkast met verwarmd fluorwaterstofzuur. Door verwarming van fluorwaterstofzuur ontstonden dampen waaraan het fluoride testpapier werd blootgesteld. Bij lagere concentraties (orde grootte 5-20 ppm) ontstond na ongeveer een halve minuut eerst verkleuring aan de randen van het fluoride detectiepapier. Na 1 minuut was de verkleuring nog steeds niet volledig (zie Figuur 31). Bij concentraties die beduidend hoger lagen dan 20 ppm verkleurde het papier egaal in plaats van eerst aan de randen. De verkleuring was in ongeveer 10 tot 20 seconden volledig. Bij zeer hoge concentraties (> 200 ppm) verkleurde het papier instantaan en volledig diepgeel.

N.B. in de zuurkast was veel luchtturbulentie waardoor de hierboven vermelde concentraties indicatief van aard zijn. De verkleuring aan de randen van het papier was ook bij brandexperimenten zichtbaar bij blootstelling aan vergelijkbare concentraties (5-15 ppm bij een blootstellingsduur van 1 tot 5 minuten), zie Figuur 32.

Fluoride detectiepapier moet volgens gebruiksaanwijzing voor gebruik worden aangezuurd met tenminste 0,1 M HCl oplossing. Figuur 31 toont dat aanzuren bij detectie van fluorwaterstof in lucht niet altijd noodzakelijk is om een verkleuring waar te nemen.





*Figuur 30 Fluoride testpapier zonder concentratie indicator dat is 1 minuut is blootgesteld aan een gelijke concentratie fluorwaterstofzuur damp in een zuurkast (geen rook). De voorbehandeling van de verschillende papiertjes is anders. Links droog papier, midden met water bevochtigd en rechts met 0,1 M HCl oplossing bevochtigd papier. Het papier onderaan de foto is niet blootgesteld (blanco) en is ter vergelijking.*



*Figuur 31 Fluoride testpapier dat enkele minuten is blootgesteld aan rook met fluorwaterstof concentraties in orde van 2 - 5 ppm. Het fluoride testpapier is niet vooraf behandeld met water of een HCl oplossing.*

Het aantonen van fluoriden in vloeistof (bijv. koelwater van batterijen) blijkt met fluoride testpapier niet betrouwbaar uitgevoerd te kunnen worden op het moment dat het koelwater (sterk) basisch is. In de praktijk is dit bij koelwater van Li-ion-batterijen vaak het geval. Dit geldt zowel voor het testpapier met- en zonder concentratie indicator. Bij een test bleek dat in het basische koelwater van verbrande Li-ion-batterijen onjuiste resultaten werden behaald van het fluoride gehalte. Dit ondanks het feit dat de gebruiksaanwijzing van het fluoride testpapier met kwantitatieve indicator (stappen van 10, 25, 50 en 100 ppm) nauwkeurig werd gevolgd. De onjuiste resultaten zijn te verklaren doordat een overmaat aan hydroxiden uit het koelwater de lage pH neutraliseert. De benodigde lage pH waarde wordt daardoor in de praktijk niet bereikt. Fluoride testpapier zonder concentratie indicator kleurde bij vloeistoffen met lage pH van roze naar paars. Dit is een waarschuwing dat de pH waarde van de vloeistof niet geschikt is voor een betrouwbaar resultaat.

Bij controleren van depositie van rook van Li-ion branden lijken de hinderlijke effecten (dus een minder duidelijke verkleuring) van basische stoffen een rol te spelen. Ondanks deze effecten blijft bij fluoride

testpapier (zonder concentratie indicator) een gele verkleuring zichtbaar. Het is dan essentieel het papier aan te zuren volgens gebruiksaanwijzing.

### **Toepassing van fluoride testpapier in rook**

Het gebruik van fluoride testpapier voor een snelle inschatting in dichte rook heeft een aantal voordelen t.o.v. het gebruik van gasmeetbuisjes, te weten:

- Eenvoudig en robuust in gebruik, geen risico van verstopping
- Geschikt voor een grove indicatie, geen omrekenfactoren
- Relatief snelle beeldvorming
- Compact en geen aanvullende middelen (zoals pomp) nodig
- Goedkoop en daardoor in ruime hoeveelheid beschikbaar

Omdat fluoride testpapier goed bruikbaar is als grove indicatie van luchtconcentraties fluorwaterstof kan dit bij Li-ion brandbestrijding in sommige situaties een nuttig hulpmiddel zijn voor ingezet brandweerpersoneel. Verkleuring van fluoride testpapier duidt op aanwezigheid van fluoride in het algemeen en is niet per definitie een indicatie van gevaarlijke concentraties fluorwaterstof. Fluoridezouten kunnen bijvoorbeeld ook tot verkleuring van papier leiden. Hoewel veel fluoridezouten ook toxisch of irriterend zijn, is uitgaan van 100 % omzetting naar fluorwaterstof over het algemeen een worst case benadering. Bovendien blijkt uit experimenten met de balaclava (zie bijlage 4) dat fluoride houdend aerosol bij de experimenten niet aantoonbaar door de balaclava diffundeert waardoor het niet (of nauwelijks) in contact komt met de huid.

Samenvattend:

Fluoride testpapier verkleurt door (oplosbare) fluorideverbindingen in het algemeen en is niet specifiek voor fluorwaterstof(zuur). Hierdoor kan bij Li-ion branden met fluoride testpapier een overschatting ontstaan van fluorwaterstof(zuur) concentraties.

### **Praktische punten bij gebruik van fluoride testpapier in rook**

Er zijn een aantal kanttekeningen en praktische punten om in overweging te nemen voor het gebruik:

Fluoride testpapier moet volgens de gebruiksaanwijzing bevochtigd worden met een 0,1 M HCl oplossing voor gebruik. Figuur 31 toont in lijn met ervaringen bij brandexperimenten dat droog fluoride testpapier of testpapier bevochtigd met (kraan)water ook een goede indicatie geeft op aanwezigheid van fluorwaterstof(zuur) in rook.

Er zijn een aantal praktische knelpunten bij het gebruik van fluoride testpapier bij brandbestrijding in besloten ruimten:

- Rook ontleemt zicht en daardoor kan het aflezen van fluoride testpapier moeilijk of zelfs onmogelijk zijn.
- Roetaanslag op fluoridetestpapier kan uitlezen hinderen.
- Het gebruik van blushandschoenen, ademlucht etc. kan gebruik van fluoridetestpapier bemoeilijken of verhinderen.
- Uitlezen van fluoride testpapier moet bij voorkeur gebeuren in vergelijking met een niet blootgestelde referentie (blanco).

- De tijdsduur waarbinnen fluoride testpapier verkleurt geeft veel informatie over de concentratie fluoriden in lucht (hoe sneller de verkleuring hoe hoger de concentratie). Het is daarom zinvol fluoride testpapier niet tijdens de gehele interventie bloot te stellen. Het is beter om een momentopname te maken tijdens de brandbestrijding.

Wanneer het ondanks deze praktische beperkingen lukt fluoride testpapier te gebruiken tijdens een interventie, dan zijn de volgende indicatieve vuistregels gehanteerd worden:

- Wanneer fluoride testpapier binnen een minuut egaal verkleurt is het zinvol de tijdsduur van de interventie te beperken.
- Verkleuring die (na tenminste een minuut blootstelling aan rook) beperkt blijft tot uitsluitend de randen van het fluoride testpapier duidt op aanwezigheid van fluoriden in de lucht, maar vormt over het algemeen geen acuut risico voor brandweerpersoneel met ademlucht en persoonlijke beschermingsmiddelen.
- Het aannemelijk dat bluskleding en materialen vervuild zijn wanneer brandweer is ingezet in rook dat fluoride testpapier laat verkleuren. Dit is ongeacht de wijze van verkleuren (egaal of aan de randen). Het nauwgezet volgen van adequate hygiëneprocedures is bij verkleuring van fluoride testpapier extra relevant.

Bij pijn aan de huid is het altijd verstandig de rook direct te verlaten en adequate gezondheids- en hygiënemaatregelen te nemen ter voorkomen en of beperken van huid- en gezondheidsschade (zie bijlage 6).

### **Toepassing van fluoride testpapier in vloeistof**

Het aantonen van fluoriden in vloeistof (bijv. koelwater van batterijen) bleek met fluoride testpapier niet betrouwbaar mogelijk wanneer het koelwater basisch is. Dit geldt voor alle soorten fluoride testpapier. Testen met fluoride testpapier met kwantitatieve indicator (stappen van 10, 25, 50 en 100 ppm) bleek bij nauwkeurig volgen van de gebruiksaanwijzing onjuiste resultaten te geven bij basisch koelwater van verbrande batterijen. Hoe hoger de pH van de vloeistof, hoe onbetrouwbaarder het af te lezen resultaat lijkt te zijn van fluoride testpapier. Dit is logisch omdat fluoride testpapier met indicator aangezuurd moet worden met een HCl oplossing met pH 0,5. Een overmaat aan hydroxiden neutraliseert de benodigde lage pH waarde. Om deze reden voegt fluoride testpapier met concentratie indicator weinig toe aan het meetpakket voor Li-ion branden.

### **Toepassing van fluoride testpapier voor depositie**

Bij depositie op oppervlakken lijken de hinderlijke effecten van basische stoffen een rol te spelen maar een gele verkleuring blijft bij fluoride papier zichtbaar (papier zonder concentratie indicator). Het is altijd zinvol depositie ook met pH papier te controleren. Bij een hoge pH zal geelverkleuring van fluoride testpapier minder zichtbaar zijn. Zoals vermeld in het artikel detectiemiddelen bij brand met Li-ion-batterijen [9] moet fluoride testpapier voor depositie eerst aangezuurd worden met (tenminste) 0,1 M HCl oplossing.

Detectiepapier kan voor oppervlakken op verschillende manieren worden toegepast. De meetresultaten worden beïnvloed door de

toepassingswijze. Dit geldt zowel voor pH papier als fluoride detectiepapier. De volgende manieren zijn mogelijk:

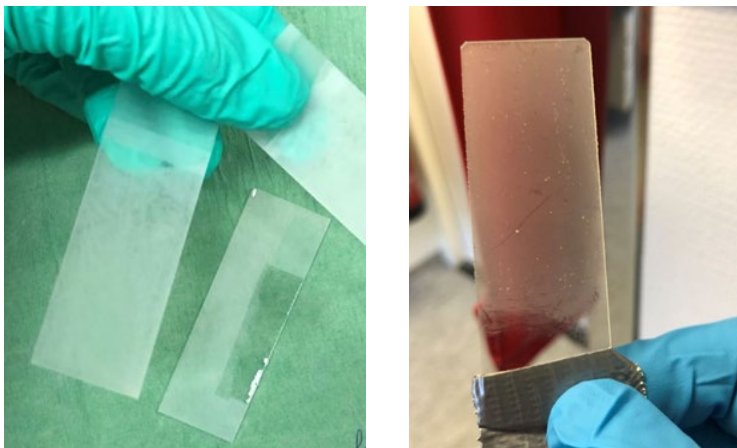
1. Directe meting: "veegproef" van een geprepareerd detectiepapierje op het besmette oppervlak. Kies hiervoor bij voorkeur een glad oppervlak (zoals bijv. een helm). Een ruw oppervlak zal in verhouding een lagere mate van besmetting tonen.
  - a. Contactmeting: het papier raakt een te controleren oppervlak zonder het papier te verschuiven. Dit geeft een representatief beeld voor de concentratie ter plekke en kan een redelijke kwantitatieve indicatie geven.
  - b. Strijkmeting: het papier wordt over het oppervlak gestreken. Hierdoor worden meer stoffen in het papier opgenomen. Hoe groter het geveegde oppervlak, hoe hoger de concentratie opgeloste stoffen in het papier. Deze methode is kwalitatiever van aard en geeft eerder uitsluitel of de gezochte stoffen (fluoride) überhaupt aanwezig zijn op het bemonsterde oppervlak. De uitslag is dan altijd een overschatting van de concentratie ter plaatse.
2. Indirecte meting: het monsteroppervlak afnemen met een monsternamemiddel (nat watje of tissue), dan het detectiepapier in contact brengen met het monsternamemiddel. Deze methode geeft uitsluitend een kwalitatief beeld.

### 18.3 Etsing van glas

Een kenmerkende eigenschap van fluorwaterstof is de potentie om glas te etsen. Een zeer grove indicatie wanneer etsing plaatsvindt is verkregen door brandexperimenten en een proef in een zuurkast.

De objectglasjes vertoonden bij de brandexperimenten ook na blootstelling aan alle experimenten geen kenmerken van etsing. Wel was een doffe laag op het glas zichtbaar, maar deze laag liet zich eenvoudig wegpoetsen. De gestatte blootstelling van deze objectglasjes is 20 minuten blootstelling aan 27,5 mg/m<sup>3</sup> fluorwaterstof (+/- 33 ppm).

Bij de test in de zuurkast vertoonden objectglasjes bij langdurige blootstelling (uren) aan concentraties ver boven 200 ppm kenmerken van etsing.



*Figuur 32 Links geëtsd glas door langdurige blootstelling (uren) aan fluorwaterstofzuurdampen met concentraties ver boven de 200 ppm. Het deel wat niet geëtsd is, was beschermd met tape. Rechts: een dof gekleurd objectglasje. De doffe kleur laat zich eenvoudig wegpoetsen (zie onderin glas). Het glas is niet*

*zichtbaar geëst bij een geschatte blootstelling van 27,5 mg/m<sup>3</sup> gedurende 20 minuten.*

#### **18.4 CO en CO<sub>2</sub> meters als tracer bij Li-ion branden**

Bij li-ion branden komt in verhouding meer koolstofmonoxide (CO) en koolstofdioxide (CO<sub>2</sub>) vrij dan fluorwaterstof (HF). Bij gemiddelde meetwaarden van rookmengsels met (in verhouding tot CO) de hoogste HF concentratie is de CO concentratie altijd tenminste drie keer hoger<sup>17</sup>. De HF:CO ppm ratio is dan 1:3. Gemiddelde meetwaarden van Li-ion branden met lage HF emissie vertonen een verhouding 1:300. De ppm concentratie van CO is dan dus 300 x hoger dan HF.

Een gelijke benadering is mogelijk voor de HF:CO<sub>2</sub> verhouding. Dan zijn de verhoudingen 1:6 tot 1:600. Met andere woorden, wanneer 1 ppm HF wordt gemeten schommelen de CO<sub>2</sub> concentraties tussen de 6 tot 600 ppm<sup>18</sup>.

Omdat CO en CO<sub>2</sub> eenvoudig traceerbare gassen zijn kan omgekeerd een schatting worden gemaakt van de maximale HF concentratie. Bijvoorbeeld: Wanneer 69 ppm CO wordt gemeten, dan zal de HF concentratie over het algemeen op of onder de AGW<sub>60</sub> concentratie liggen van HF (AGW<sub>60</sub> = 23 ppm bij 10 °C).

#### ***Suggestie vuistregel op enige afstand van de bron:***

*De AGW<sub>60</sub> van HF zal niet overschreden worden wanneer de AGW<sub>60</sub> van CO niet wordt overschreden.*

N.B:

- a) Deze vuistregel is vooral zinvol als beeldvorming van een effectgebied.
- b) Naast fluorwaterstof komen bij Li-ion branden ook andere corrosieve gassen vrij zoals chloorwaterstof (HCl) en stikstofdioxide (NO<sub>2</sub>). Deze gassen versterken gezondheidsklachten bij onbeschermde blootstelling aan HF. Het daarom niet uit te sluiten dat de gezondheidseffecten in het effectgebied verder reiken dan alleen op basis van individuele fluorwaterstof concentraties verwacht zou worden.
- c) Doordat fluorwaterstof concentraties snel afnemen zal in de praktijk de fluorwaterstof concentratie vaak significant lager liggen dan het uitgangspunt van de vuistregel.

#### **18.5 Indicatie risico huidopname van fluorwaterstofzuur vanuit vochtige balaclava**

Het risico van huidopname van fluorwaterstofzuur (vloeistof) neemt af wanneer de pH van de oplossing stijgt door toevoeging van hydroxiden. Dit kan in de praktijk voorkomen wanneer in een vochtige balaclava zowel lithiumhydroxide als fluorwaterstofzuur ophoopt. Wanneer de pH van de balaclava zuur is en/of fluoride testpapier snel en duidelijk geel uitslaat geeft dit een indicatie dat er een reëel risico is op huidopname van fluorwaterstof. Deze indicatie vormt een aanwijzing om direct over

<sup>17</sup> Deze waarden zijn gebaseerd op metingen bij brandexperimenten door het RIVM en onderzoek door DNV-GL [6]

<sup>18</sup> De getallen 6 en 600 zouden moeten zijn weergegeven met 1 significant cijfer. Het getal 600 is dus orde van grootte.

te gaan op spoelen (5-30 minuten) van de betrokken huid en toepassing van calciumgluconaat gel zal eerder overwogen moeten worden.

N.B. huidabsorptie van fluorwaterstof (gas) kan met deze methode niet aangetoond worden. Een neutrale of hoge pH en/of niet snel verkleuren van fluoride testpapier is geen garantie dat huidschade door fluorwaterstof uitblijft. Bij een zeer hoge pH kan ook huidschade ontstaan door (lithium)hydroxiden. Hierbij is het niet zinvol om calciumgluconaat gel te gebruiken. Het is dan wel zinvol dan 5-30 minuten te spoelen met lauw water.



**RIVM**

*De zorg voor morgen begint vandaag*