



LITIUMIONIAKKUPALON SAMMUTTAMINEN AKKUPALOSAMMUTTIMILLA

Loppuraportti 18.5.2021

Karoliina Meurman, Tukes
Marko Hassinen, Pelastusopisto
Kalle Kiviranta, Pelastusopisto
Juha Laitinen, Pelastusopisto
Pekka Toivanen, Pelastusopisto

Tiivistelmä

Hankkeessa vertailtiin erilaisten sammutusmenetelmien tehokkuutta litiumioniakkupalon sammuttamiseen ja eri menetelmien aiheuttamia päästöjä. Samalla arvioitiin sammutusmenetelmien aiheuttamia käyttöturvallisuusriskejä ja käyttökelpoisuutta alkusammutuksessa.

Testissä käytettiin energiamäärältään akkuporakoneen akkua vastaavaa (n. 100 Wh) kymmenen sylinterikennon kokonaisuutta, jonka akkukemia oli nikkeli-mangaani-kobolttioksidi. Tavanomainen sähköpolkupyörän akku on kooltaan noin viisinkertainen (n. 500 Wh). Toistoja tehtiin kolme kappaletta kussakin testissä. Ensimmäisessä testissä kennot upotettiin veteen 10 sekunnin sisällä niiden syttymisestä. Toisessa kennot sammutettiin vesiruiskulla ja kolmessa seuraavassa litiumioniakkupaloihin tarkoitetuilla käsisammuttimilla (Presto, Housegard ja Total) 25 sekunnin sisällä kennojen syttymisestä. Viimeisessä testissä käytettiin Gloria -vaahtosammutinta. Sammuttamistapahtumat videoitiin myöhempää visuaalista tarkastelua varten, ja niiden päästöt ilmaan (fluorivety- ja kloorivetyhappo, hiilimonoksidi, palavat kaasut ja perfluoratut alkyylilyhdisteet) mitattiin. Upotusvesistä määritettiin nikkeli-, mangaani- ja kobolttipitoisuudet sekä fluoridipitoisuudet, perfluorattujen alkyylilyhdisteiden pitoisuudet ja pH.

Sammutusteholtaan visuaalisesti tarkasteltuna parhaimmaksi osoittautui upotusmenetelmä. Sen päästöt olivat myös pienimmät, mutta tuloksia ei voi suoraan verrata käsisammuttimien vastaaviin. Kokeet osoittivat, että mitä nopeammin upotus tehtiin kennojen syttymisen jälkeen, sitä vähemmän päästöjä syntyi. Upotusveden analyysit kuitenkin osoittivat, että kennoista liukenee veteen fluoria, metalleja ja perfluorattuja alkyylilyhdisteitä, jonka vuoksi upotusvesi on käsiteltävä poikkeavana jätevetenä. Mikään testissä ollut sammutin ei pystynyt pysäyttämään termistä karkaamista eli sammuttamaan akkupaloa välittömästi. Vähiten päästöjä aiheutti Gloria -vaahtosammutin, ja sen sammutusteho oli vähintään yhtä hyvä kuin akkupaloihin suunnitelluilla sammuttimillakin. Vedellä sammuttaminen aiheutti suurimmat päästöt ja visuaalisesti tarkasteltuna sammutusvaikutus oli myös huonoin.

Toistettavan testimenetelmän kehittäminen sammutustehokkuuden mittaamiseksi litiumioniakkupalossa on haasteellista. Kennojen käyttäytyminen palon aikana on vaikeasti ennustettavaa, vaikka testiasetelma pidetään identtisenä. Lisäksi akun suojakuori tuo testiympäristöön lisähaasteita. Tämän vuoksi eri sammutusmenetelmien tehoa ei voida mustavalkoisesti verrata toisiinsa. Testeistä saatiin kuitenkin käyttökelpoista tietoa akkupalon sammuttamiseen liittyvistä yleisistä haasteista ja riskeistä.

Raportoitavissa testeissä sammuttaja oli varustautunut pelastustoimen käytössä olevilla varusteilla, eli sammutusasulla ja paineilmahengityslaitteella. Siitä huolimatta käsisammuttimella sammutettaessa heitteet aiheuttivat katkoksia jatkuvaan sammuttamiseen, kun sammuttaja joutui perääntymään. Testaajien mielestä ilman kunnollista henkilökohtaista suojausta ei akkuporakoneen tai suurempien akkujen turvallista sammuttamista käsisammuttimella voida taata. Ensimmäistä kertaa akkupaloa sammuttavalle voi tulla yllätyksenä, että jäähdyttämisellä on tärkeä rooli akkupaloissa, vaarallisia ärsyttäviä kemiallisia aineita vapautuu hengitysvyöhykkeelle, kuumia heitteitä saattaa lentää akun suojakuoren rikkoutuessa ja palavat kaasut saattavat leimahtaa aiheuttaen pistoliekin. Sammutustilanteesta voi muodostua hyvin suuri riski huonosti suojautuneelle alkusammuttajalle.

Testausryhmä pitää erittäin tärkeänä akkupalon erityispiirteiden esille tuomista akkupaloihin tarkoitettuja sammuttimia markkinoitaessa. Sammuttimien sammutustehosta myös annettava totuudenmukaiset tiedot.

Sisällys

Tiivistelmä.....	1
1. Tausta ja hankesuunnitelma.....	3
1.1 Tausta	3
1.2 Hankesuunnitelma.....	3
2. Käsisammuttimien vaatimukset	4
3. Testausjärjestelyt.....	5
3.1 Sammutustestit	5
3.1.1 Testeissä käytetyt litiumioniakkupalosammuttimet	5
3.1.2 Testeissä käytetyt muut sammutusmenetelmät.....	6
3.1.3 Sammutustestien järjestelyt.....	6
3.2 Päästöjen mittaus	9
4. Testien tulokset	10
4.1 Sammutustestit	10
4.1.1 Veteen upotus	10
4.1.2 Vesisuihku.....	11
4.1.3 Presto LB6.....	12
4.1.4 Total WD 9 F-500.....	13
4.1.5 Housegard AVD-palosammutin 6 l LITHEX6	13
4.1.6 Gloria -vaahtosammutin.....	14
4.2 Päästömittaukset.....	15
4.2.1 Päästöt ilmaan	16
4.2.2 Päästöt veteen.....	22
5. Johtopäätökset hankkeen tuloksista	25
5.1. Sammutusteho	25
5.2 Akkupalon päästöt eri sammutusmenetelmillä	25
5.2.1 Päästöt ilmaan	25
5.2.2 Päästöt upotusveteen.....	26
5.3 Alkusammuttajan turvallisuus	26
5.4. Testausasetelman kriittinen tarkastelu	27
Viitteet	29

1. Tausta ja hankesuunnitelma

1.1 Tausta

Litiumioniakkujen määrä kulutuselektronikassa, kulkuneuvojen energialähteenä ja teollisuudessa lisääntyy koko ajan. Akkuteollisuudella on ollut suuri tarve kehittää pienikokoisia ja keveitä akkuja, joiden energiatiheys on suuri. Akkujen energiatheyden lisääntyminen on saavutettu kehittämällä uusia akkukemioita, jotka voivat olla entistä herkempiä termiselle karkaamiselle.

Akkujen määrän sekä iän kasvaessa myös tulipaloriskit kasvavat. Litiumioniakkujen palokäyttäytyminen poikkeaa merkittävästi normaalista palotapahtumasta; akku sisältää tai tuottaa kaikki paloon tarvittavat elementit (lämpö, happi, palava materiaali). Litiumioniakkupaloa ei voi sammuttaa esim. tukahduttamalla, vaan palo sammutetaan jäähdyttämällä. Litiumioniakkupalot ovat sammutustyön kannalta haasteellisia. Akkujen kotelointi estää sammutteen jäähdyttävän ja sammuttavan vaikutuksen pääsyn kennojen väliin. Palossa syntyy kuumia heitteitä, joten palo leviää usein ympäristöön. Litiumioniakkupaloa voi myös syttyä uudelleen pitkänkin ajan päästä erityisesti isommissa akkupaketeissa.

Lisäksi litiumioniakkupalossa syntyy terveydelle vaarallisia yhdisteitä, kuten esimerkiksi fluorivetyä. Sammutusvedet voivat aiheuttaa riskejä ympäristölle valuessaan pohjavesiin tai upotettaessa palavia akkuja luonnonvesiin.

Suomen markkinoilla on litiumioniakkupalojen sammuttamiseen tarkoitettuja tuotteita, jotka on luokiteltu myös käsisammuttimiksi. Litiumioniakkupaloilta ei ole olemassa teholuokkaa (testipalaa), jonka perusteella tuotteiden sammutustehoa voitaisiin vertailevasti arvioida. Ottaen huomioon litiumioniakkupaloon liittyvät riskit, akkupaloon tarkoitettujen tuotteiden todellisesta sammutuskyvystä ja käytön turvallisuudesta on tiedontarvetta. Erityisesti kuluttajien ymmärrys litiumioniakkupalosta ja sen sammuttamisesta ei välttämättä ole hyvä. Myös tietoa akkupalojen alkusammutuksen turvallisuudesta on vähän, vaikka akkujen tiedetään palavan vihameilisesti tuottaen ympäristöön kuumia metallihteitä ja myrkyllisiä palokaasuja.

Litiumioniakkujen palotapahtumaan liittyvää termistä karkaamista (engl. *thermal runaway*) ei tässä raportissa avata. Aiheesta on julkaistu runsaasti materiaalia ja tutkimusraportteja.

Hankkeessa olivat mukana Pelastusopisto, Turvallisuus- ja kemikaalivirasto Tukes sekä Suomen Pelastusalan keskusjärjestö SPEK. Hankkeeseen saatiin ulkopuolista rahoitusta Palosuojelun edistämissäätiöltä.

1.2 Hankesuunnitelma

Hankkeen tavoitteet olivat seuraavat:

- Saada tietoa litiumioniakkupalosammuttimien tehosta verrattuna vaahtosammuttimeen ja veteen.
- Vahvistaa kuluttajien ymmärrystä akkupaloista, tuottaa tietoa kansalaisviestintänä ja lisätä ymmärrystä palotapahtuman kokonaisuudesta. Luoda tulosten perusteella ohjeistus kuluttajien omatoimiseen litiumioniakkujen sammuttamiseen ilman suojaimia (onko sammuttaminen järkevää suojaamattomalle henkilölle).
- Mitata fluorivety- ja kloorivetypitoisuuksia sekä palavien kaasujen ja hiilimonoksidin pitoisuuksia poistoilmakanavasta käytettäessä erilaisia sammutusmenetelmiä. Lisäksi mitata akkujen veteen

upotuksen ja vesisammutuksen aikana mahdollisesti ilmaan tulevien perfluorattujen alkyylilyhdisteiden pitoisuuksia.

- Arvioida vesiupotusmenetelmän kykyä vähentää ympäristöön vapautuvien kaasujen pitoisuuksia.
- Selvittää millaisen ympäristöriskin palava akku aiheuttaa upotettaessa se tunnettuun määrään ionivaihdettua vettä, mittaamalla veteen imeytyneet fluoridipitoisuudet sekä nikkeli-, mangaani- ja kobolttipitoisuudet sekä perfluorattujen alkyylilyhdisteiden pitoisuudet. Arvioida tulosten perusteella myös sammutusvesien aiheuttamaa riskiä ympäristölle.
- Käyttää tuloksia pohjana luotaessa ohjeistusta pelastusalan ammattilaisille, jotta operatiivisessa työssä välttyttäisiin turhilta altistumisilta ja tarpeettomilta päästöiltä ympäristöön.

2. Käsiammuttimien vaatimukset

Käsiammuttimet luokitellaan alkusammutusvälineiksi, joita koskee laki pelastustoimen laitteista (10/2007). Käsiammuttimien tarkemmista vaatimuksista on voimassa sisäasiainministeriön asetus käsiammuttimista (790/2001). Käsiammuttimien turvallisuudesta ja vaatimustenmukaisuuden täyttymisestä vastaa tuotteen maahantuoja, valmistaja ja myyjä. Käsiammuttimien vaatimustenmukaisuutta valvoo Tukes.

Pelastustoimen laitteen ml. käsiammuttimen tulee olla käyttötarkoitukseensa sopiva ja toimintavarma. Käsiammuttimen tulee olla ominaisuuksiltaan sellainen, että sitä voidaan käyttää turvallisesti ja ilman vaaraa ihmisille, omaisuudelle tai ympäristölle. Käsiammuttimen mukana tulee toimittaa sen asianmukaisessa asentamisessa, käytössä ja kunnossapidossa tarvittavat tiedot ja ohjeet. Käyttö-, huolto- ja asennusohjeissa tulee antaa riittävät tiedot laitteen ominaisuuksista, käyttötarkoituksesta ja turvallisesta käsittelytavasta. Sen, joka saattaa markkinoille tai luovuttaa toiselle käsiammuttimen, on varmistettava ja voitava luotettavasti osoittaa, että käsiammutin täyttää sille säädetty vaatimukset.

Käsiammuttimen käyttö- ja sammutusominaisuuksien sekä niiden perusteella sammuttimeen tehtävien merkintöjen on oltava voimassa olevan eurooppalaisen EN 3 -standardisarjan tai muun vastaavan vaatimustasaisen standardin tai teknisen erittelyn mukaisia. Suomessa markkinoilla olevat käsiammuttimet täyttävät sammutusominaisuuksiltaan standardin *SFS-EN 3-7 Käsiammuttimet. Osa 7: Tunnusmerkit, toimintavaatimukset ja testimenetelmät* vaatimukset. Standardi määrittelee mm. teholuokkavaatimukset sekä testipalot, joiden perusteella käsiammuttimien sammutusteho ilmaistaan. Yleisimmin käsiammuttimista annetut teholuokat ovat A, B, C ja F, jotka vastaavasti tarkoittavat puutapuli-, palava neste (heptaani), kaasus- sekä elintarvikerasvapaloja.

Suomen markkinoilla on litiumioniakkupalojen sammuttamiseen tarkoitettuja tuotteita, jotka on luokiteltu myös käsiammuttimiksi. Vaikka em. käsiammuttimilla on standardin SFS-EN 3-7 mukaiset teholuokitukset, teholuokista ei voi päätellä sammuttimien sammutuskykyä litiumioniakkupaloon. Litiumioniakkupalolle ei ole olemassa teholuokkaa (testipaloo), jonka perusteella tuotteiden sammutustehoa voitaisiin arvioida. Sammutusteho on siis valmistajan/maahantuojan ilmoitettavissa. Valmistajan/maahantuojan tulee määritellä, minkälaisen ja minkä kokoisten akkujen sammuttamiseen sammutin soveltuu. Tukesille tulee myös voida osoittaa, mihin ilmoitettu sammutusteho perustuu (esimerkiksi testausdokumentit). Sammutustehon arvioiminen ja testimenetelmän kehittäminen on haastavaa, koska akkukemioita, akkurakenteita ja akkuja käyttäviä laitteita on monenlaisia.

Litiumioniakkuja käyttävien laitteiden määrän lisääntyessä ja ikääntyessä myös paloriskit väistämättä lisääntyvät. Koska akkupalo käyttäytyy arvaamattomasti ja sisältää paljon riskejä kaasujen ja palavien

heitteiden muodossa, akkupalosammuttimien markkinoinnissa on annettava riittävät tiedot akkupalon vaaroista.

3. Testausjärjestelyt

3.1 Sammutustestit

3.1.1 Testeissä käytetyt litiumioniakkupalosammuttimet

Sammutustesteissä käytettiin kolmea litiumioniakkupaloon markkinoitavaa käsisammutinta: Presto LB6, Total WD 9 F-500 ja Housegard AVD-palosalon 6 l LITHEX6.



Presto LB6. Kuuden litran sammutin on EN 3-7 mukainen käsisammutin, jonka teholuokka on 27A. Tuotteen letkuun on kiinnitetty jäykkä varsiosa, joka on taivutettu päästään. Varren ja taivutetun pään avulla sammute saadaan kohdistettua akkuun muodostuneisiin reikiin. Sammute on koostumukseltaan lähes veden kaltaista. Valmistajan ilmoituksen mukaan sammutteen pintajännitys on alhainen ja se purkautuu alhaisella paineella ja pieninä pisaroina, mikä edesauttaa sammutteen tunkeutumista palavaan materiaaliin ja akuston tehokasta jäähdyttämistä.

Total WD 9 F-500. Yhdeksän litran sammutin on EN 3-7 mukainen käsisammutin, jonka teholuokka on 27A. Sammute on koostumukseltaan veden kaltaista. Maahantuoja ilmoituksen mukaan sammutusaineena on vesi, johon on lisätty F-500 -ainetta, joka mm. vähentää pintajännitystä. Sammutteen kerrotaan jäähdyttävän tehokkaasti.





Housegard AVD-pallosammutin 6 I LITHEX6. Kuuden litran sammutin on EN 3-7 mukainen käsisammutin, jonka teholuokka on 13A. Sammute on vesipohjaista harmaata nestettä, joka on koostumukseltaan vettä ”paksumpaa” eli viskositeetiltään suurempaa kuin vesi. Valmistajan ilmoitukseen mukaan sammute mm. jäähdyttää palavaa materiaali luomalla kuumuutta eristävän kerroksen. AVD-sammute sisältää vermikuliittia (*Aqueous Vermiculite Dispersion*).

3.1.2 Testeissä käytetyt muut sammutusmenetelmät

Testeissä käytettiin sammutusmenetelminä myös kennojen upottamista tislattuun akkuveteen, vesiruiskusammutinta ja 6 litran Gloria -vaahtosammutinta, jonka teholuokka on 43A 183B.

3.1.3 Sammutustestien järjestelyt

Sammutustestit toteutettiin Pelastusopiston Harjoitusalueella. Testeissä käytettiin täyteen ladattuja 18650 -sylinterikennoja. Toimittajalta pyydettiin nikkeli-mangaani- kobolttioksidi (LiNiMnCoO_2) kennoja. Kussakin testissä oli 10 kennoa, joiden laskennallinen teho oli 9,62 Wh/kenno. Sammutustesteihin valittujen kennojen kokonaismäärä perustui Presto LB6 -sammuttimesta annettuun sammutustehoon (n. 10 Wh).



Kuva 1. Testeissä käytettyjä 18650 -kennoja.

Sammutustestit tehtiin metallisen ritilän päällä upotustestiä lukuun ottamatta. Ritilä oli asetettu huuvaan alle, ja jotta muodostuvat kaasut saataisiin mahdollisimman tehokkaasti ohjattua huuvaan, ritilää ympäröi seinät. Yhdeltä sivulta seinä oli hieman korkeammalla, jotta sammuttaja pystyi operoimaan sammutinta. Upotustestissä kennot olivat metallisen levyn päällä, josta ne kipattiin vesiämpäriin ritilän alapuolelle. Ennen sammutustestejä tehtiin yksi vapaa poltto.

Terminen karkaaminen saatiin aikaan lämmittämällä kennoja juotoskynällä. Ensimmäisissä kolmessa sammutustestissä kennot upotettiin 7 litraan ionivaihdettua akkuvettä. Neljännessä testissä sammutus tehtiin vesiruiskulla. Näissä kaikissa testeissä käytettiin vain yhtä juotoskynää. Tällöin kennot oli kiinnitetty nipuksi juotoskynän ympärille siten, että viisi kennoa oli kosketuksissa juotoskynään. Testien jälkeen todettiin, että loput viisi kennoa eivät todennäköisesti reagoi lainkaan, joten testausjärjestelyä muutettiin.

Lopuissa testeissä toisesta vesisammutuksesta lähtien käytettiin kahta juotoskynää, ja kennot oli kiinnitetty tiiviisti juotoskynien ympärille teipillä sekä metallisilla nippusiteillä siten, että kaikki kennot lämpenivät yhtä aikaa. Kaikkien kennojen yhtäaikainen lämmitys simuloi esim. ylilataustilannetta. Lämmitykseen käytettiin 80 tai 100 W:n juotoskynää.



Kuva 2. Kennoja järjestettynä nippuun. Kuvassa näkyy myös juotoskynien päät.

Litiumioniakkupalon sammuttamisen yksi vaikeus on, että akkuja käyttävissä laitteissa kennojen ympärillä on aina suojaava kotelointi ja lisäksi usein myös muuta rakennetta, joten jäähdyttävän sammutusvaikutuksen saaminen kennojen väliin on haastavaa. Testeissä kennot asetettiin muovisen rasian sisään ja rasia suljettiin teipillä. Pohjaan tehtiin reiät juotoskyniä varten. Koko paketti asetettiin metallisen ritilän päälle ja kiinnitettiin ritilään nippusiteillä.



Kuva 3. Ritilään kiinnitetty valmis akkupaketti ennen testausta.

Lämmityksen aloittamisen jälkeen noin 3 minuutin kohdalla muovikotelo alkoi sulaa ja siitä muodostui savua. Kennojen rakenteen rikkoutumisesta johtuvaa napsahtelevaa ääntä alkoi kuulua noin 7 minuutin kohdalla. Savumuodostus voimistui lämmityksen edetessä, ja varsinainen akkupalo alkoi keskimäärin 9 minuutin kohdalla. Palo alkoi muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta voimakkaalla pamahduksella ja liekillä, mikä johtui kaasumaisen elektrolyytin purkautumisesta ulos kennosta ja sen syttymisestä. On oletettavaa, että pelkkä savumuodostus tai napsahtelu ei vielä riitä havaitsemaan akkupalon alkamista, vaan palo huomataan vasta, kun ensimmäiset voimakkaat äänet ja liekit näkyvät.

Akkujen upotuskokeissa akku upotettiin 10 sekunnin sisällä sen syttymishetkestä. Myös ensimmäisessä vesisammutuksessa sammutus käynnistyi samalla tavalla. Toisesta vesisammutuksesta lähtien akkujen annettiin palaa 25 sekuntia ennen sammutuksen aloittamista, koska alkusammutusvälineen hakemiseen 10 sekuntia ei olisi riittänyt. Sammutusmenetelmien päästöjen vertailussa tämä on otettu huomioon, ja ensimmäistä vesisammutusta ei ole tämän vuoksi laskettu mukaan sammutusmenetelmien päästökeskiarvoon.

Sammuttaessa sammute pyrittiin kohdistamaan muovirasiaan muodostuneisiin reikiin, jotta jäähdytysvaikutus saataisiin mahdollisimman tehokkaasti kennojen väliin. Kennojen jännitteet mitattiin, kun kaikki kennot olivat jäähtyneet. Näin arvioitiin, kuinka monta kennoa palossa oli tuhoutunut. Normaalia poikkeava jännite tulkittiin tuhoutuneeksi, mutta ehjiä kennoja ei laskettu tuhoutuneisiin.

Termisen karkaamisen reaktio ei aina edennyt identtisesti (kahdella juotoskynällä lämmitettäessä), vaikka testausasetelma pidettiin samanlaisena. Esimerkiksi Preston kolmannessa testissä reaktio oli heikompi ja poikkesi keskimääräisestä. Heikomman reaktion jäljiltä jäi enemmän ehjiä kennoja.

3.2 Päästöjen mittaus

Ilmanäytteet kerättiin testaustilasta johdetusta poistoilmakanavasta impregnoiduille lasikuitusuodattimille keräysnopeudella kaksi litraa minuutissa jokaisesta sammutustapahtumasta isokineettisesti. Keräysnopeus mittaussondin otsapinnalla (halkaisija 7 mm) säädettiin samaksi kuin poistoilmakanavassa (halkaisija 160 mm) ollen 0,9 metriä sekunnissa.

Ilmanäytteistä analysoitiin ionikromatografisesti fluori- ja kloorivetyhappopitoisuudet akkreditoidulla analyysimenetelmällä Työterveyslaitoksella Helsingissä.

Näiden lisäksi kerättiin vesiupotuksista (vu1-vu3) ilmanäytteet selluloosaesteriasetaattisuodattimille ja niistä analysoitiin perfluoratut alkyylilyhdisteet, jotka analysoitiin nestekromatografi-massaspektrometrilla Terveiden ja hyvinvoinnin laitoksen laboratoriossa Kuopiossa. Näytteistä tutkittiin yhdeksän perfluoroalkyylikarboksylaattia (perfluoroheksaanihappo, perfluoroheptaanihappo, perfluoro-oktaanihappo, perfluorononaanihappo, perfluorodekaanihappo, perfluoroundekaanihappo, perfluorotridekaanihappo ja perfluorotetradekaanihappo) ja neljä perfluoroalkyyli-sulfonaattia (perfluoroheksaanisulfonaatti, perfluoroheptaanisulfonaatti, perfluoro-oktaanisulfonaatti ja perfluorodekaanisulfonaatti).

Sammutustesteissä seurattiin myös palavien kaasujen ja hiilimonoksidin pitoisuusvaihteluita poistoilmakanavassa suoraanosoittavalla X-am 5000 -monikaasumittarilla (Dräger).

Upotustesteissä upotusvedestä määritettiin fluoridipitoisuus ionikromatografisesti, joka kuvastaa fluorivetyhapon vapautumista veteen ja lisäksi analysoitiin veden nikkeli-, mangaani- ja kobolttipitoisuudet massaspektrometrisesti plasmaa käyttäen akkreditoidulla analyysimenetelmällä Työterveyslaitoksella.

Näiden lisäksi upotusvesistä analysoitiin perfluoratut alkyylilyhdisteet nestekromatografi-massaspektrometrillä Terveyden ja hyvinvoinnin laitoksella Kuopiossa.

Testi aloitettiin polttamalla yksi akkukennosto vapaasti testiasetelmassa (taulukko 1). Seuraavaksi tehtiin kolme akkukennoston upotustestiä. Seuraavaksi siirryttiin käsisammuttimiin ja ensin sammutettiin vedellä, toiseksi Preston, kolmanneksi Housegardin ja neljänneksi Totalin litiumioniakkupalosammuttimella. Viidenneksi sammutus tehtiin 6 litran Gloria -vaahtosammuttimella ja lopuksi tehtiin vielä upotuskoe.

Näiden lisäksi 3.12.2020 tehtiin vielä kolme lisäupotustestiä (vu5-vu7) samanlaisella testausasetelmalla, mutta vain upotusveden perfluoroalkyylilyhdisteet analysoitiin.



Kuva 4. Mittausjärjestelyt.

4. Testien tulokset

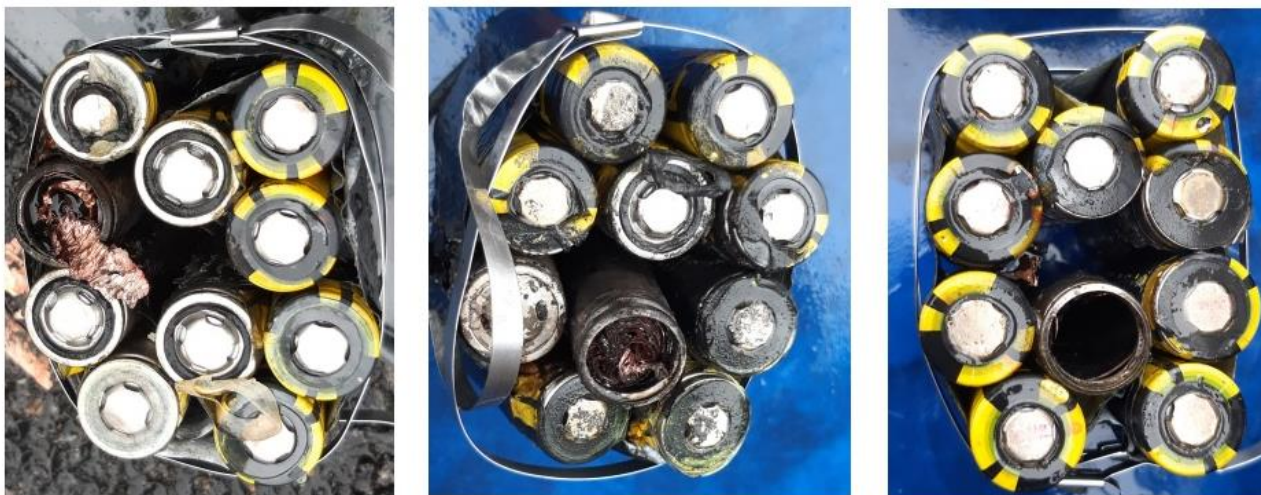
4.1 Sammutustestit

Sammutustesteissä arvioitiin sammuttamisen onnistumista silmämääräisesti sekä jälkikäteen ehjäksi jääneiden kennojen määrän perusteella. Kenno todettiin tuhoutuneeksi, jos se oli silmin nähden palanut tai siinä oli jännitettä vähemmän kuin 1 voltti. Tarkemmat tiedot palaneiden kennojen määrästä löytyvät kohdan 4.2 taulukosta 1. Sammutustesteissä arvioitiin myös sammutustyön turvallisuutta akun sammutuksen aikaisen palokäyttäytymisen perusteella sekä kokemuseräisesti.

4.1.1 Veteen upotus

Veteen upotus tehtiin kippaamalla kennopaketti vesiämpäriin, kun lämmityksessä käytetty juotoskynä oli poistettu kennopaketin keskeltä. Upotus oli tässä tapauksessa hyvin tehokas tapa sammuttaa ja palo sammui välittömästi kennopaketin uppoamisen jälkeen. Upotuksen ollessa tällaisessa koeasetelmassa varsin nopea toimenpide, nähtiin se ainoaksi kohtuullisen turvalliseksi tavaksi suojaamattoman maallikon yrittää alkusammutusta. Upotuksen tapahtuessa varsin nopeasti voi sen tehdä henkeä pidättäen, jolloin savukaasuille ei altistu hengitysteitse. Luonnollisesti vesihauteen tulee olla valmiiksi saatavilla.

Sammuttamisen jälkeen osa kennoista oli edelleen ehjiä (Kuva 5), mutta tulee huomioida, että kennojen lämmitykseen käytettiin vain yhtä juotoskynää.



Kuva 5. Kennot veteen upotuksen jälkeen.

4.1.2 Vesisuihku

Vesisuihkulla sammutettaessa käytettiin puutarhaletkuissa tavanomaista kastelupistoolia, joka oli liitetty sammutusauton pumppuun. Sammutusautossa käytetään yleensä kastelupistoolia likaantuneiden välineiden ja varusteiden huuhteluun käytönaikaisessa huollossa.

Kennoja jäähdytettiin pyrkien saamaan vettä kuoreen syntyneen reiän kautta. Kastelupistoolin suihkukulmaa pystyttiin säätämään ja pyrittiin saamaan se sellaiseksi, että vesi menisi akun kuoren sisään. Tällöin sammuttaja joutuu menemään verraten lähelle akkua. Vesisuihkulla akkua joutuu jäähdyttämään siinä määrin pitkän aikaa, että ilman hengityksensuojainta sammuttaja väkisin altistuu savulle hengitysteitse.

Sammuttamisen aikana kennoja rikkoutui ja niistä syntyi heitteitä, joten kovin läheltä sammuttaminen on selkeä turvallisuusriski ilman suojavarustusta. Suurin osa kennoista tuhoutui vedellä jäähdyttämisestä huolimatta (Kuva 6).



Kuva 6. Kennot vesisuihkusammutuksen jälkeen.

4.1.3 Presto LB6

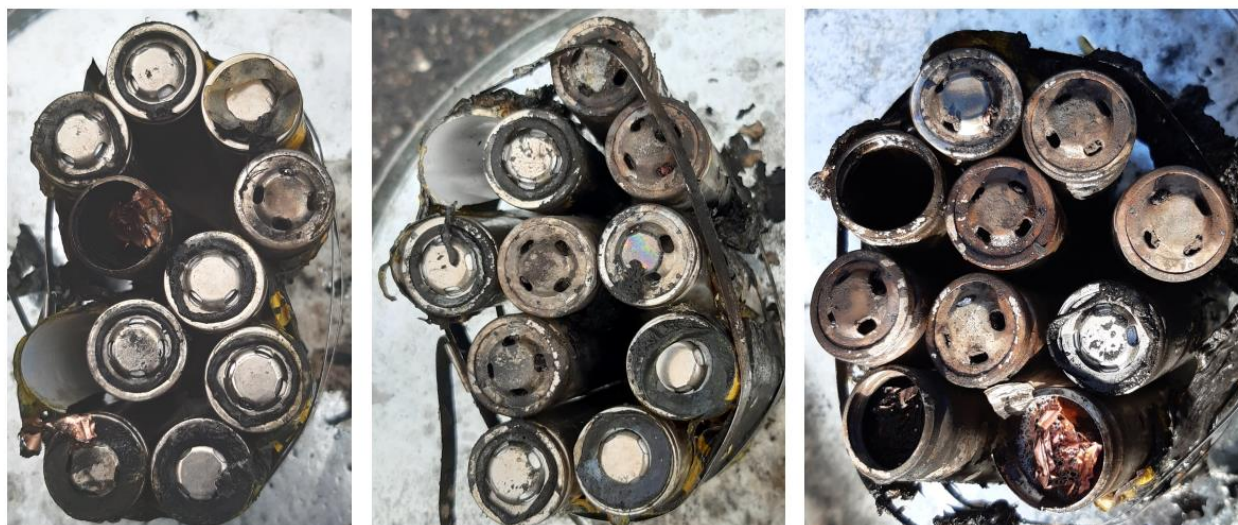
Preston sammuttimen eduksi havaittiin jäykkä varsiosa letkun päässä, joka on taivutettu päästään. Tämän avulla sammuttaminen voitiin tehdä kauempaa ja sammutetta pystyttiin myös paremmin suuntaamaan akun kotelon sisään taivutetun nokan avulla. Sammuttamisen aikana kennoja rikkoutui ja niistä syntyi heitteitä, joten kovin läheltä sammuttaminen on selkeä turvallisuusriski ilman suojaruustusta. Muihin käsiammuttimiin verrattuna pidempi etäisyys akusta ei sekään ollut riittävä, jotta sammuttaminen ilman suojaruustusta olisi tuntunut turvalliselta. Sammuttimen purkautuminen tyhjäksi on siinä määrin pitkä aika, että ilman hengityksensuojainta sammuttaja väkisin altistuu savulle hengitysteitse. Suurin osa kennoista tuhoutui sammuttamisesta huolimatta (Kuva 7).



Kuva 7. Kennot Presto LB6 -sammuttimella sammuttamisen jälkeen.

4.1.4 Total WD 9 F-500

Total -sammuttimessa on tavallinen käsisammuttimen letku, ja sammuttajan on pidettävä kiinni letkun päästä. Tällöin sammuttajan käsi on alttiina akusta purkautuville palaville kaasusuihkuille, kun letkun pää on tuotava varsin lähelle akkua, jotta sammutteen saa tehokkaasti akun mahdollisiin aukkokohtiin. Sammuttamisen aikana kennoja rikkoutui ja niistä syntyi heitteitä, joten kovin läheltä sammuttaminen on selkeä turvallisuusriski ilman suojavarustusta. Sammuttimen purkautuminen tyhjäksi on siinä määrin pitkä aika, että ilman hengityksen suojainta sammuttaja väkisin altistuu savulle hengitysteitse. Kaikki kennot tuhoutuivat sammuttamisesta huolimatta (Kuva 8).



Kuva 8. Kennot Total WD 9 F-500-sammuttimella sammuttamisen jälkeen.

4.1.5 Housegard AVD-palোসম্মුতিন 6 l LITHEX6

Myös Housegard -sammuttimessa on tavallinen käsisammuttimen letku, jossa sammuttajan on pidettävä kiinni letkun päästä. Tällöin sammuttajan käsi on alttiina akusta purkautuville palaville kaasusuihkuille, kun letkun pää on tuotava varsin lähelle akkua, jotta sammutteen saa tehokkaasti akun mahdollisiin aukkokohtiin. Sammuttamisen aikana kennoja rikkoutui ja niistä syntyi heitteitä, joten kovin läheltä sammuttaminen on selkeä turvallisuusriski ilman suojavarustusta. Sammuttimen purkautuminen tyhjäksi on siinä määrin pitkä aika, että ilman hengityksen suojainta sammuttaja väkisin altistuu savulle hengitysteitse. Miltei kaikki kennot tuhoutuivat sammuttamisesta huolimatta (Kuva 9).



Kuva 9. Kennot Housegard AVD -sammuttimella sammuttamisen jälkeen.

4.1.6 Gloria -vaahtosammutin

Kuten Total - ja Housegard -sammuttimissa, Gloria -vaahtosammuttimessa on tavallinen käsisammuttimen letku, jossa sammuttajan on pidettävä kiinni letkun päästä. Tällöin sammuttajan käsi on alttiina akusta purkautuville palaville kaasusuihkuille, kun letkun pää on tuotava varsin lähelle akkua, jotta sammutteen saa tehokkaasti akun mahdollisiin aukkokohtiin. Sammuttamisen aikana kennoja rikkoutui ja niistä syntyi heitteitä, joten kovin läheltä sammuttaminen on selkeä turvallisuusriski ilman suojavarustusta. Sammuttimen purkautuminen tyhjäksi on siinä määrin pitkä aika, että ilman hengityksen suojainta sammuttaja väkisin altistuu savulle hengitysteitse. Suurin osa kennoista tuhoutui sammuttamisesta huolimatta (Kuva 10).



Kuva 10. Kennot Gloria -vaahtosammuttimella sammuttamisen jälkeen.

4.2 Päästömittaukset

Taulukossa 1 on kuvattu sammutustestien (5.-7.10.2020 ja 3.12.2020) eteneminen: sammutusmenetelmä, testin lyhenne, tuhoutuneiden akkujen määrä, testien aloitus, kennojen lämmityksen aloitus, akun syttyminen, syttymiseen tarvittu lämmitysaika ja testin lopetus.

Taulukko 1. Testien perustiedot, palaneiden kennojen lukumäärä, testien alkamisajankohta, akun lämmityksen aloitus, akun syttymisajankohta, syttymiseen tarvittu lämmitys aika ja testin loppumisajankohta.

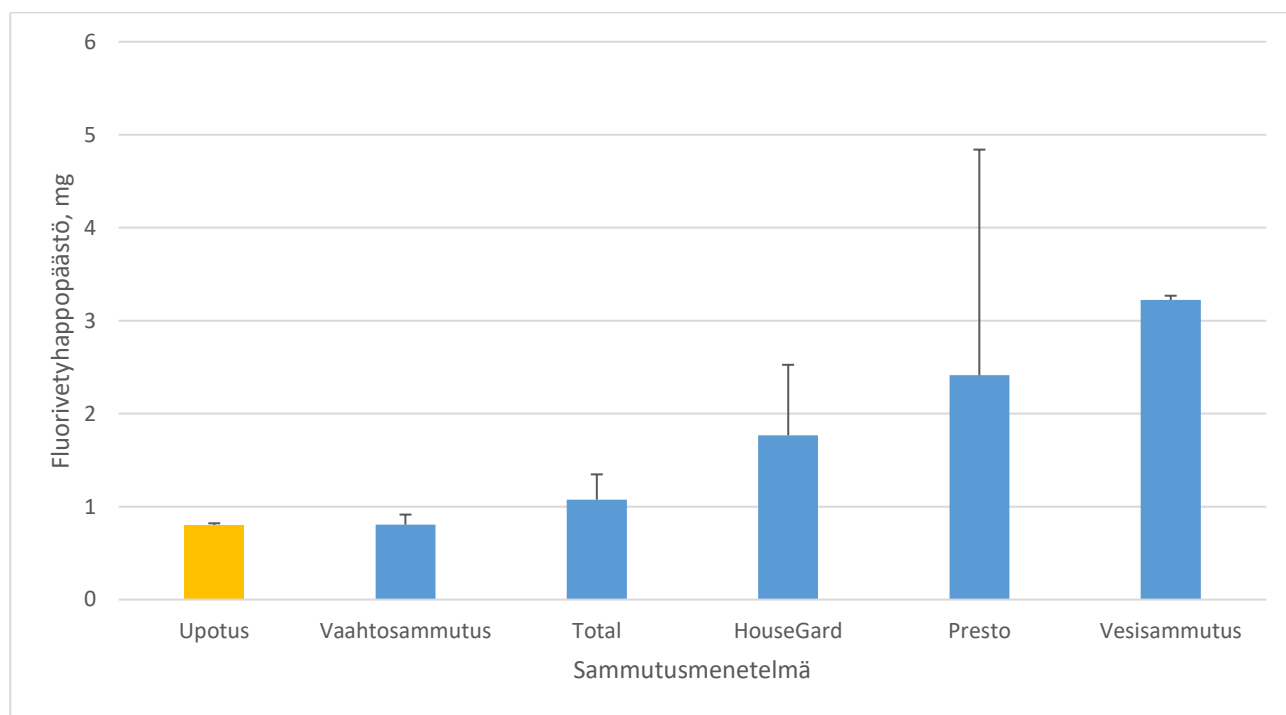
Sammutusmenetelmä	Testi	Palaneiden kennojen lukumäärä	Testipäivä	Testi alkoi, klo	Lämmitys alkoi, klo	Akku syttyi, klo	Lämmitys-aika, min	Testi loppui, klo
Ei sammutusta	1 (i 1)	6	1	11:48	11:49	11:59	0:10	12:04
Vesiupotus 1	2 (vu 1)	2	1	13:23	13:24	13:35	0:11	13:37
Vesiupotus 2	3 (vu 2)	1	1	13:49	13:49	13:58	0:09	14:00
Vesiupotus 3	4 (vu 3)	3	1	14:08	14:08	14:18	0:10	14:20
Sammutus vesiruiskulla 1	5 (v 1)	4	1	14:36	14:36	14:50	0:14	14:51
Sammutus vesiruiskulla 2	6 (v 2)	9	2	10:28	10:29	10:37	0:08	10:42
Sammutus vesiruiskulla 3	7 (v 3)	9	2	11:25	11:25	11:34	0:09	11:37
Presto 1	8 (p 1)	8	2	13:16	13:16	13:27	0:11	13:31
Presto 2	9 (p 2)	9	2	13:54	13:55	14:03	0:08	14:04
Presto 3	10 (p 3)	4	2	14:28	14:28	14:35	0:07	14:38
Housegard 1	11(hg1)	10	2	14:49	14:49	14:59	0:10	15:03
Housegard 2	12 (hg2)	10	3	8:59	8:59	9:09	0:10	9:13
Housegard 3	13 (hg3)	8	3	9:23	9:23	9:31	0:08	9:38
Total 1	14 (t 1)	10	3	9:57	9:57	10:04	0:07	10:10
Total 2	15 (t 2)	10	3	10:19	10:19	10:31	0:12	10:34
Total 3	16 (t 3)	10	3	10:39	10:39	10:50	0:11	10:53
Vaahtosammutus 1	17 (va 1)	9	3	11:00	11:00	11:11	0:11	11:14
Vaahtosammutus 2	18 (va 2)	8	3	11:20	11:20	11:27	0:07	11:31
Vaahtosammutus 3	19 (va 3)	8	3	11:35	11:35	11:45	0:10	11:46
Vesiupotus 4	20 (vu 4)	-	3	13:19	13:19	13:29	0:10	13:32
Vesiupotus 5	21 (vu 5)	1	4	10:55	10:55	11:05	0:10	11:09
Vesiupotus 6	22 (vu 6)	1	4	11:23	11:23	11:31	0:08	11:32
Vesiupotus 7	23 (vu 7)	1	4	11:41	11:41	11:52	0:11	11:54

4.2.1 Päästöt ilmaan

4.2.1.1 Ilman fluori- ja kloorivetyhappo

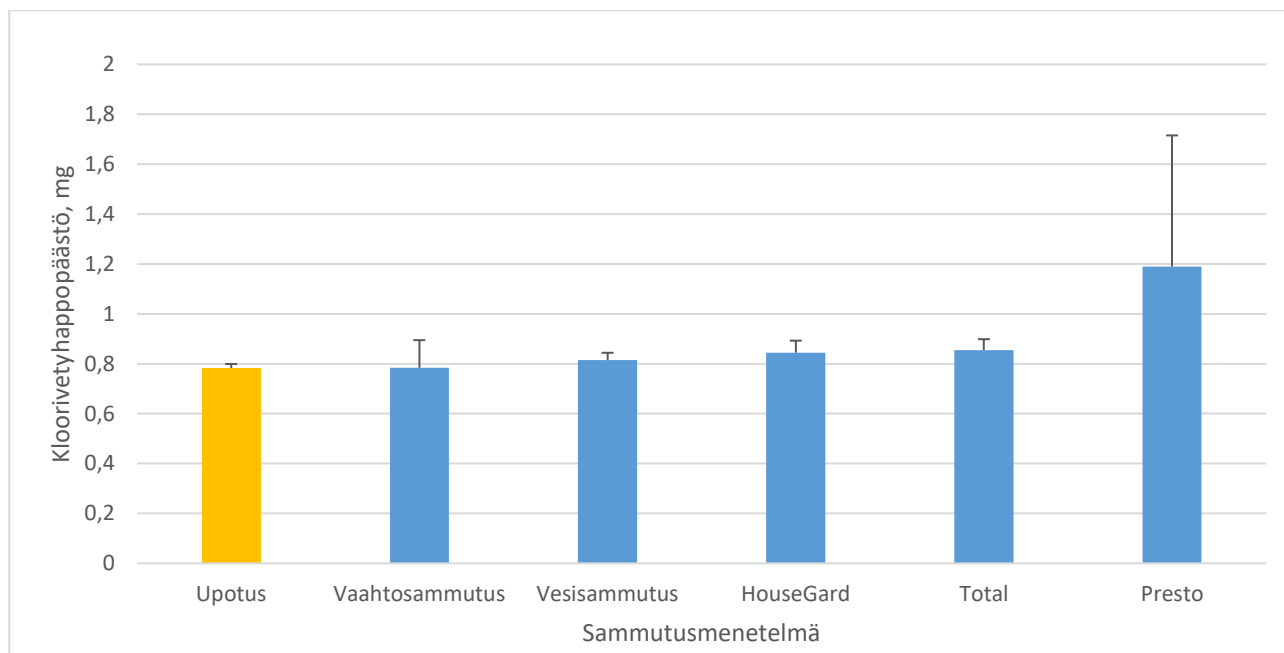
Litiumioniakkujen palaessa syntyi fluorivetyhappoa ja pieniä määriä kloorivetyhappoa. Kuvassa 11 on esitetty keskimääräinen fluorivetyhappopäästö käytettäessä eri sammutusmenetelmiä. Testeissä keskimääräinen fluorivetyhappopäästö oli $1,7 \pm 0,6$ mg.

Vähiten fluorivetyhappoa vapautui upotettaessa akut 10 sekunnin sisällä niiden syttymisestä $0,80 \pm 0,02$ mg tai käytettäessä Gloria -vaahtosammutinta $0,81 \pm 0,11$. Litiumioniakkupaloihin erityisesti suunnitelluista sammuttimista Totalin fluorivetyhappopäästöt olivat $1,1 \pm 0,3$ mg, Housegardin $1,8 \pm 0,8$ mg ja Preston $2,4 \pm 2,4$ mg. Eniten fluorivetyhappopäästöjä aiheutti sammuttaminen vedellä $3,2 \pm 0,1$ mg (kuva 11). Suurin mitattu fluorivetyhappopäästö oli 5,2 mg, kun kahdeksan akkukennoa kymmenestä tuhoutui testin aikana. Jos kyseinen päästö tapahtuisi kuvitellussa 10 neliön huonetilassa, jossa on korkeutta 2,5 m ja päästö leviäisi sinne tasaisesti, huoneeseen syntyisi keskimäärin $0,21 \text{ mg/m}^3$ fluorivetyhappopitoisuus. Se on 8,4 % fluorivetyhapolle annetusta viidentoista minuutin haitalliseksi tunnetusta pitoisuudesta ($2,5 \text{ mg/m}^3$, STM 2020).



Kuva 11. Keskimääräinen fluorivetyhappopäästö ja sen keskihajonta ($n=3$) eri sammutusmenetelmissä. Upotuksessa kennojen ei annettu palaa vaan ne upotettiin 10 sekunnin sisällä syttyttyään ja testissä käytettiin lämmitykseen vain yhtä juotoskynää, muissa testeissä palon annettiin edetä 25 sekuntia ja lämmitykseen käytettiin kahta juotoskynää.

Mitatut kloorivetyhappopäästöt olivat fluorivetyhappopäästöjä pienempiä. Testeissä keskimääräinen kloorivetyhappopäästö oli $0,9 \pm 0,1$ mg (Kuva 12). Suurin mitattu kloorivetyhappopäästö oli 1,8 mg, kun kahdeksan akkukennoa kymmenestä tuhoutui testin aikana. Jos kyseinen päästö tapahtuisi kuvitellussa 10 neliön huonetilassa, jossa on korkeutta 2,5 m ja päästö leviäisi sinne tasaisesti, niin huoneeseen syntyisi keskimäärin $0,07 \text{ mg/m}^3$ kloorivetyhappopitoisuus. Se on 0,9 % kloorivetyhapolle annetusta viidentoista minuutin haitalliseksi tunnetusta pitoisuudesta ($7,6 \text{ mg/m}^3$, STM 2020).

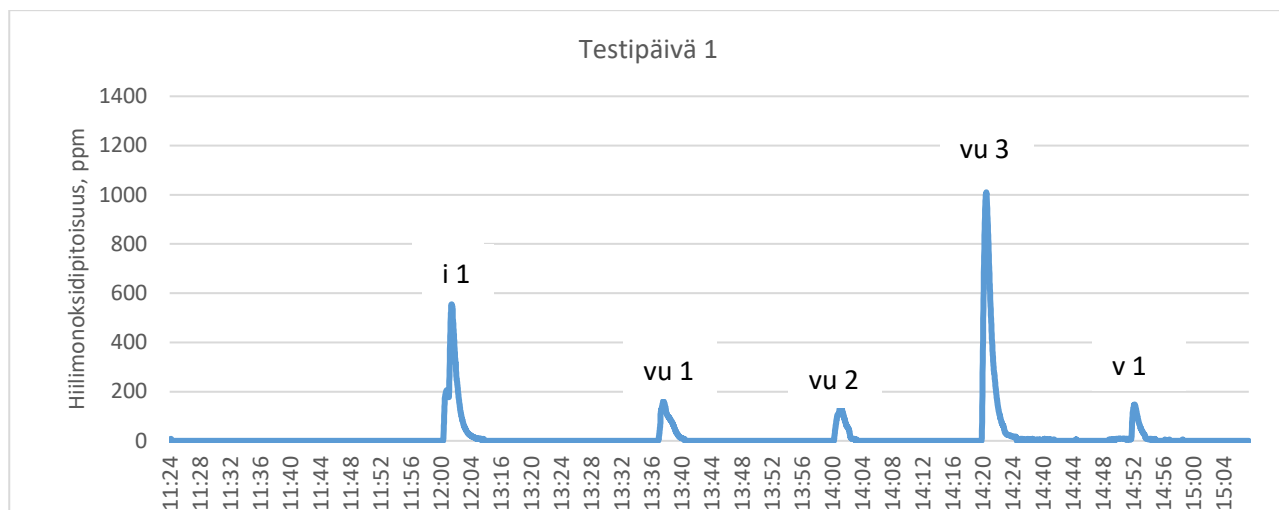


Kuva 12. Keskimääräinen kloorivetyhappopäästö ja sen keskihajonta ($n=3$). Upotuksessa kennojen ei annettu palaa vaan ne upotettiin 10 sekunnin sisällä syttyttyään ja testissä käytettiin lämmitykseen vain yhtä juotoskynää, muissa testeissä palon annettiin edetä 25 sekuntia ja lämmitykseen käytettiin kahta juotoskynää.

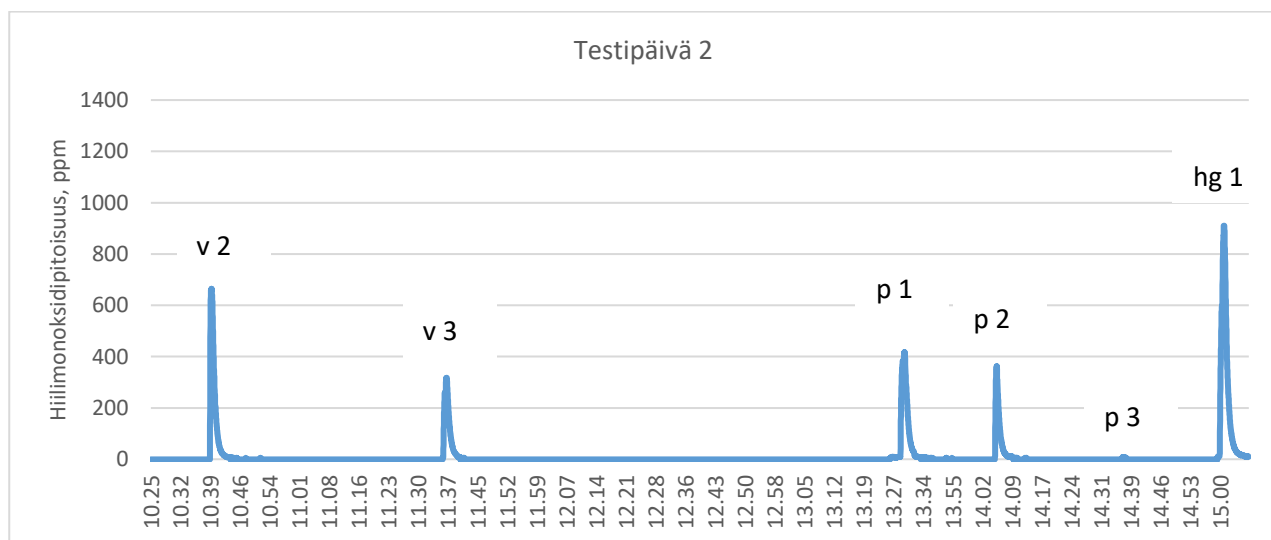
4.2.1.2 Hiilimonoksidi

Hiilimonoksidin maksimipitoisuudet testien aikana on esitetty kuvissa 13-15. Testien keskimääräinen hetkellinen hiilimonoksidipitoisuus oli 490 ± 350 ppm. Suurin hetkellinen hiilimonoksidipitoisuus 1260 ppm mitattiin upotettaessa akut veteen 25 sekuntia syttymisen jälkeen (vu4) (Kuva 15). Mitattu hetkellinen pitoisuus ylittää NIOSH:in antaman heti terveydelle vaarallisen IDLH-raja-arvon 1200 ppm (NIOSH 2016). Kyseisen sammutustilanteen suurin mitattu hiilimonoksidipäästö oli 1750 cm^3 . Jos kyseinen päästö tapahtuisi kuvitellussa 10 neliön huonetilassa, jossa on korkeutta 2,5 m ja päästö leviäisi sinne tasaisesti, huoneeseen syntyisi keskimäärin 70 ppm hiilimonoksidipitoisuus. Se on 94 % hiilimonoksidille annetusta viidentoista minuutin haitalliseksi tunnetusta pitoisuudesta (75 ppm, STM 2020). Yli 1000 ppm hetkellisiä pitoisuuksia mitattiin vain veteen upotuksessa, mutta yli 800 ppm:n tuloksia mitattiin sen lisäksi Housegardilta ja Totalilta. Yli 600 ppm:n päästöjä mitattiin kaikilla muilla sammutusmenetelmillä paitsi Prestolla.

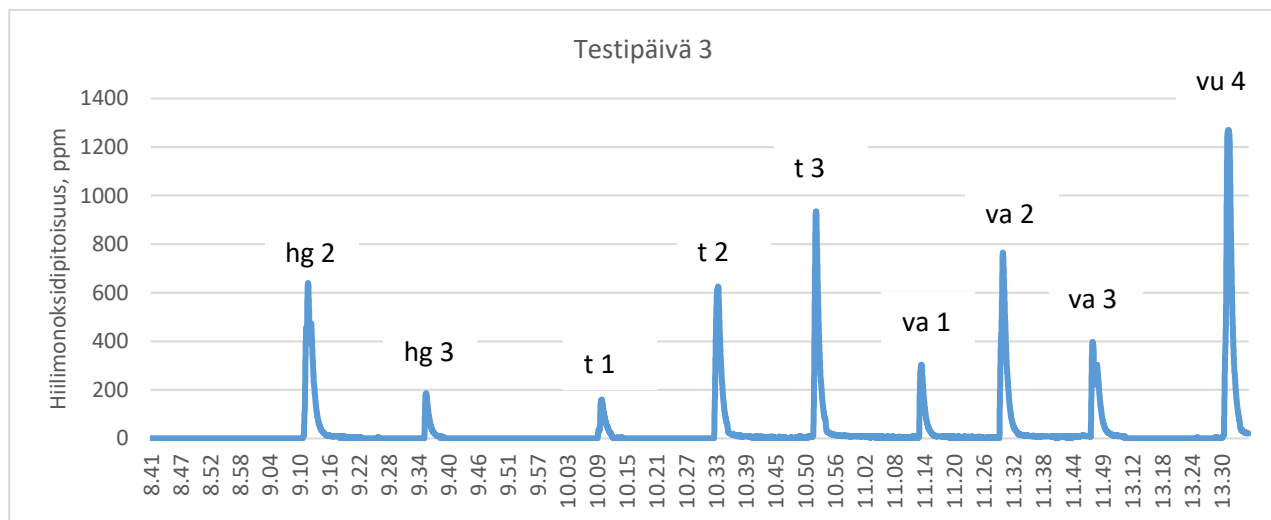
Tulokset eivät ole vapaan polton (i1), upotusten (vu1-vu3) ja ensimmäisen vesisammutuksen (v1) osalta vertailukelpoisia muihin tuloksiin, koska näissä kennopakettia lämmitettiin vain yhdellä juotoskynällä muiden kahden sijasta. Lisäksi upotuksissa ja ensimmäisessä vesisammutuksessa kennopaketin ei annettu palaa 25 sekuntia, vaan se upotettiin veteen tai sammutettiin 10 sekunnin sisällä syttymisestä.



Kuva 13. Hiilimonoksidipitoisuuden vaihtelu ensimmäisen testipäivän aikana



Kuva 14. Hiilimonoksidipitoisuuden vaihtelu toisen testipäivän aikana



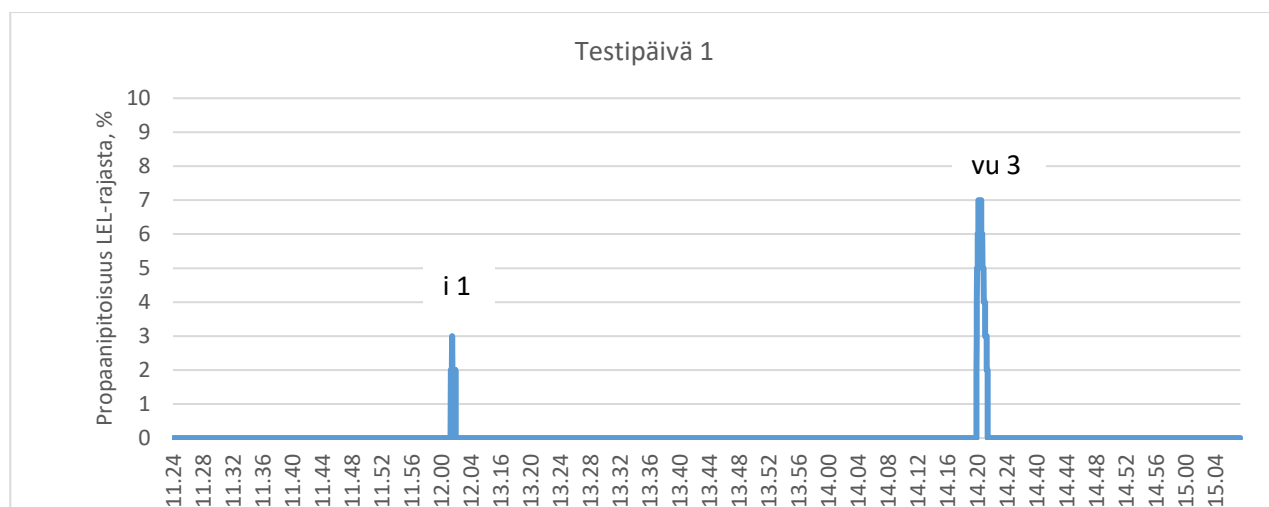
Kuva 15. Hiilimonoksidipitoisuuden vaihtelu kolmannen testipäivän aikana

4.2.1.3 Palavat kaasut

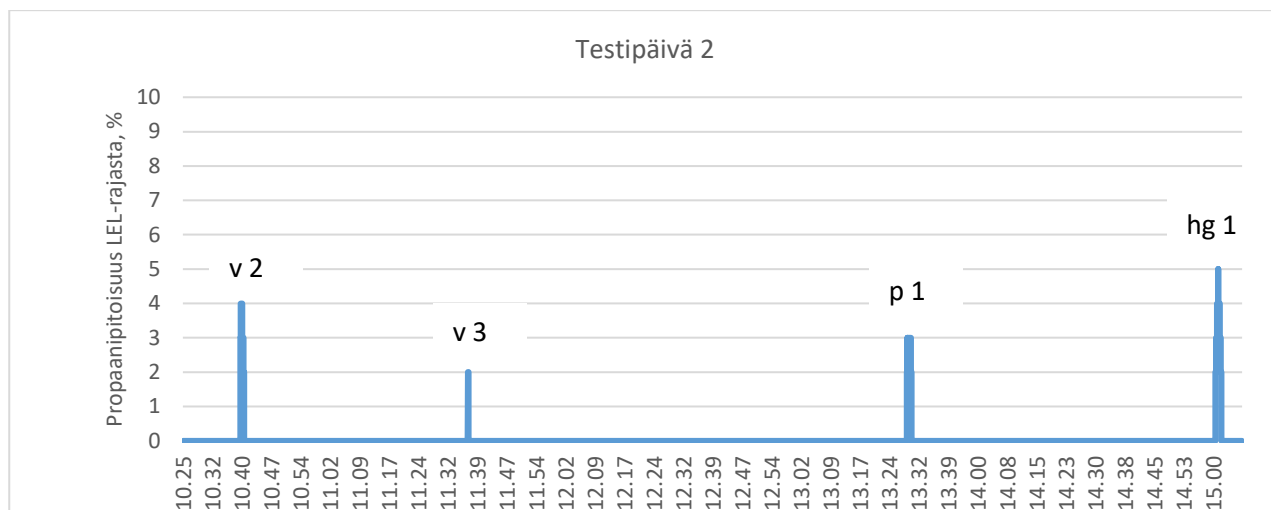
Palavien kaasujen mitattujen pitoisuuksien maksimiarvot eri sammutustilanteissa on esitetty kuvissa 16-18. Testien keskimääräinen hetkellinen palavien kaasujen prosenttiosuus propaanin alemmasta syttymisrajasta (22 000 ppm) oli $2,2 \pm 2,7$ %. Suurin hetkellinen prosenttiosuus 7 % (eli 1540 ppm) mitattiin upotettaessa akut veteen 25 sekuntia syttymisen jälkeen (vu4) (Kuva 18). Jos mitattu hetkellinen pitoisuus on alle 10 % alemmasta aineen syttymisrajasta, tulos ei aiheuta toimenpiteitä operatiivisessa toiminnassa TOKEVA-ohjeistuksen mukaan.

Kyseisen sammutustilanteen suurin mitattu propaanipäästö oli 1530 cm³. Jos kyseinen päästö tapahtuisi kuvitellussa 10 neliön huonetilassa, jossa on korkeutta 2,5 m ja päästö leviäisi sinne tasaisesti, niin huoneeseen syntyisi keskimäärin 61 ppm propaanipitoisuus ollen 0,3 % propaanin alemmasta syttymisrajasta.

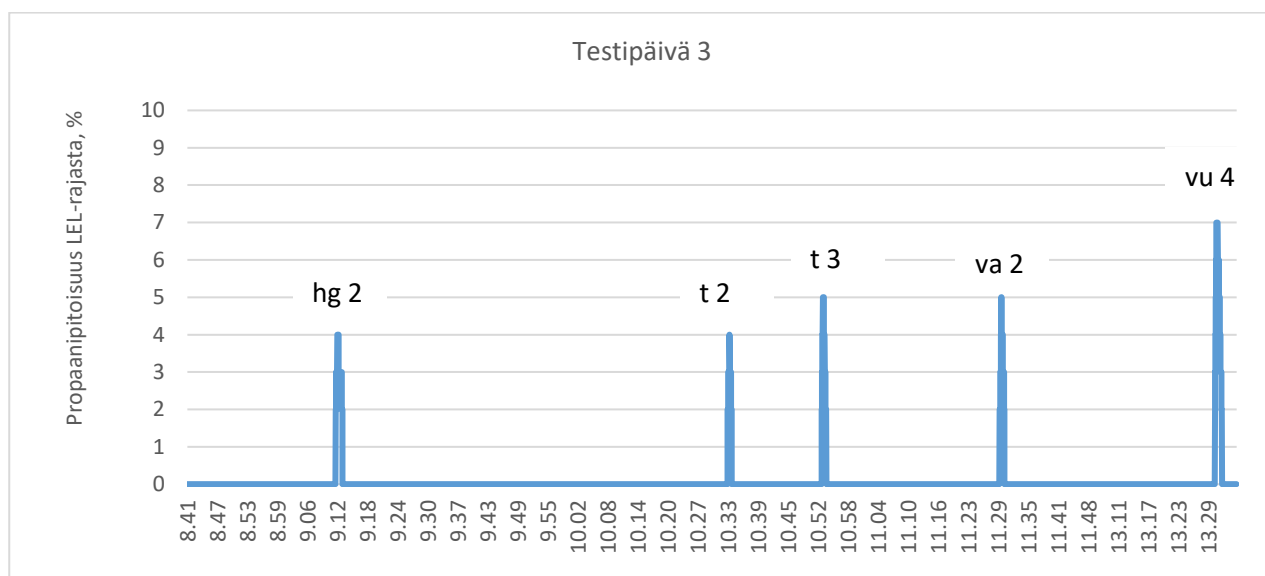
Tulokset eivät ole vapaan polton (i1), upotusten (vu1-vu3) ja ensimmäisen vesisammutuksen (v1) osalta vertailukelpoisia muihin tuloksiin, koska näissä kennopakettia lämmitettiin vain yhdellä juotoskynällä muiden kahden sijasta. Lisäksi upotuksissa kennopakettia ei annettu palaa 25 sekuntia vaan se upotettiin veteen 10 sekunnin kuluessa syttymisestä.



Kuva 16. Palavien kaasujen (propaani) vaihtelu ensimmäisen testipäivän aikana

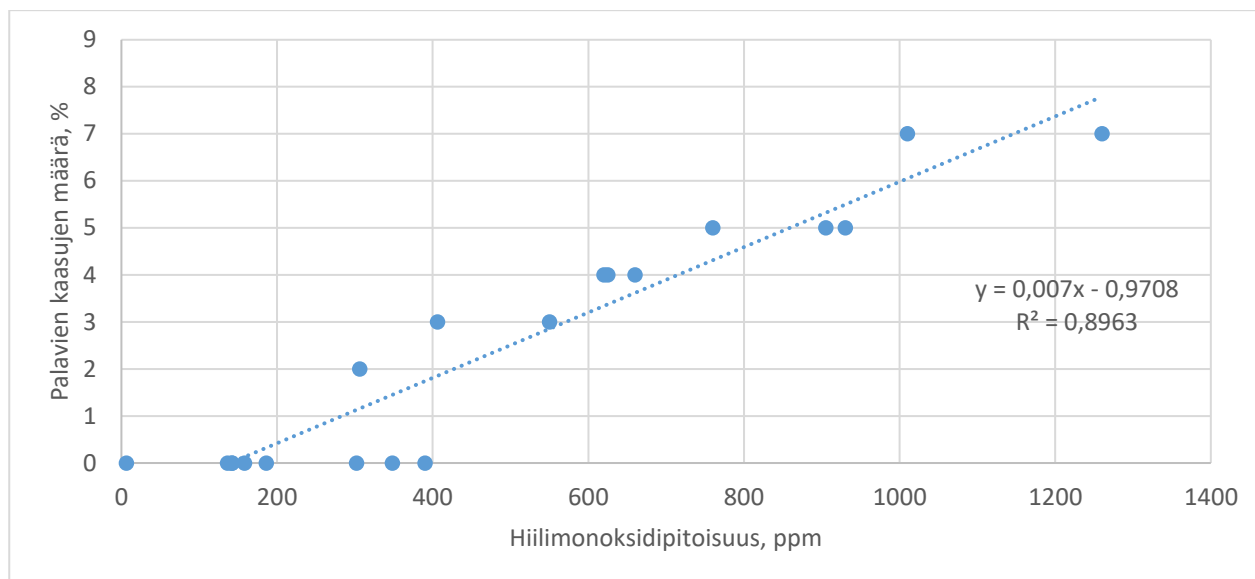


Kuva 17. Palavien kaasujen (propaani) vaihtelu toisen testipäivän aikana



Kuva 18. Palavien kaasujen (propaani) vaihtelu kolmannen testipäivän aikana

Palavien kaasujen vapautumista ennakoi myös korkea hiilimonoksidipitoisuus palopaikalla (kuva 19).



Kuva 19. Palavien kaasujen maksimipitoisuus suhteessa hiilimonoksidin maksimipitoisuuksiin

4.2.1.4 Perfluoratut alkyylilyhdisteet

Ilmanäytteistä analysoitiin yhdeksän perfluoro-alkyylikarboksylaattia ja neljä perfluoroalkyyilisulfonaattia upotuksen aikana vapautuneista höyryistä. Analysoiduissa näytteissä kaikki analyytit olivat alle käytetyn menetelmän määrittämisrajan. Perfluoro-oktaanihapon ja sen sulfonaatin pitoisuudet olivat upotuksissa (vu1-vu3) alle 40 - alle 54 ng/m³ ollen näin selvästi pienempiä kuin näille aineille USA:ssa käytössä oleva ITSL-arvo 70 ng/m³ 24 tunnille painotettuna (Initial Threshold Screening Level) (Michigan State 2018).

4.2.2 Päästöt veteen

Kun akut sammutettiin upottamalla veteen, määritettiin niistä veteen liuenneet kemialliset aineet ja veden pH. Ensimmäisessä upotuskokeessa tehtiin kaikki taulukossa 2 kuvatut analyysit, mutta lisäupotuksissa analysoitiin vain perfluoroalkyylikarboksylaattit ja -sulfonaatit. Lisäupotuksissa kyseisten aineiden määrittämisraja laskettiin analysoimalla suurempi upotusvesimäärä. Menetelmän määrittämisraja oli muutoksen jälkeen 5-12,5 kertaa herkempi.

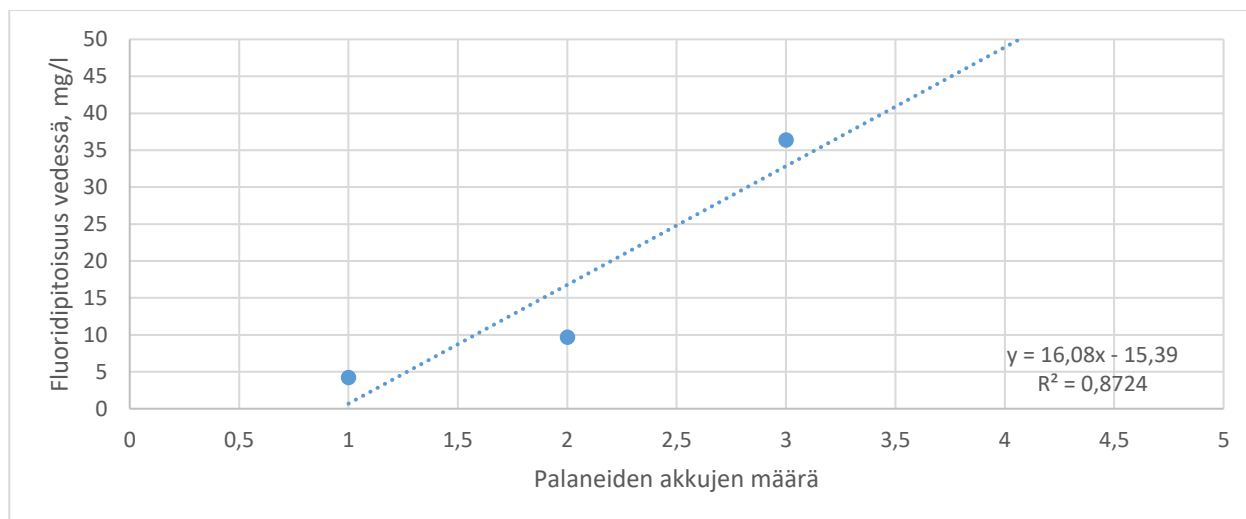
Taulukossa 2 on esitetty palaneiden akkujen määrä, lämmitysaika ennen syttymistä, akkujen liuotusaika upotusnesteessä, veteen absorboituneiden fluoridin, nikkelin, koboltin, mangaanin ja perfluoroalkyyliyhdisteiden olemassaolo sekä veden pH.

Taulukko 2. Testin koodi, akkujen liuotusaika upotusnesteessä, nesteen fluoridi-, metalli- ja PFAS-yhdisteiden pitoisuudet sekä pH. *Käytössä herkempi analyysimenetelmä.

Upotus	Palaneiden akkujen määrä	Liuotus-aika, min	F, mg/l	Ni, µg/l	Mn, µg/l	Co, µg/l	pH	PFAS, ng/l
vu 1	2	40	9,7	880	1200	360	6,50	ei havaittu
vu 2	1	34	4,2	27	7	2	7,50	ei havaittu
vu 3	3	28	36	1	1	1	8,50	ei havaittu
vu 5	1	101	-	-	-	-	-	löytyi*
vu 6	1	80	-	-	-	-	-	löytyi*
vu 7	1	62	-	-	-	-	-	löytyi*

4.2.2.1 Fluoridi

Akuista vapautuva fluorivetyhappo absorboitui upotusveteen ja oli nähtävissä sieltä fluoridipitoisuuden nousuna. Upotusveden fluoridipitoisuus kasvoi palaneiden kennojen määrän lisääntyessä (Kuva 21.) Suurin mitattu pitoisuus oli 36 mg/l, joka ei ylitä poikkeavan jäteveden raja-arvoa. Näin ollen sen päästäminen jäteveden puhdistamolle olisi mahdollista, koska poikkeavan jäteveden raja-arvo fluoridille on 50 mg/l (Oulun Vesi 2020). Juomavesien raja-arvo on 1,5 mg/l eli suurin mitattu pitoisuus oli siihen verrattuna 24 -kertainen (STM 2015).



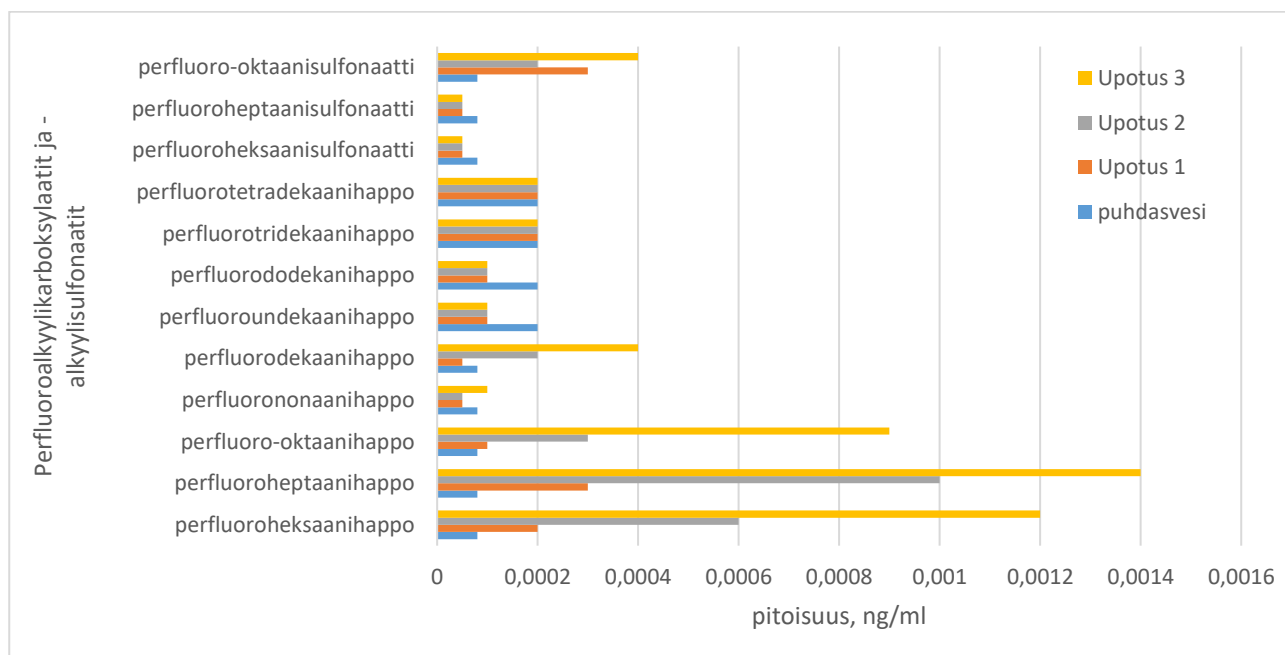
Kuva 21. Palaneiden kennojen määrän vaikutus upotusnesteen fluoridipitoisuuteen

4.2.2.2 Metallit, PFAS-yhdisteet ja pH

Upotusveteen liuenneen nikkelin, mangaanin ja koboltin pitoisuudet analysoitiin. Suurimmat metallipitoisuudet mitattiin upotusnesteestä, jonka pH oli 6,5. Sen nikkelpitoisuus oli 880 µg/l, joka ylittää poikkeavalle jätevedelle annetun raja-arvon 500 µg/l (Oulun vesi 2020). Suurin mangaanipitoisuus oli 1200

µg/l, joka oli juomaveden suositusarvoon 50 µg/l verrattuna 24 -kertainen (STM 2015). Suurin kobolttipitoisuus oli 360 µg/l, joka on rengaskaivoista mitattuun keskimääräiseen pitoisuuteen 0,77 µg/l verrattuna 470 -kertainen (Lahermo ym., 2002). Kaikkien metallien pitoisuus upotusvedessä väheni merkittävästi upotusveden pH:n noustessa yli 7,5. Todennäköisesti metallit saostuivat ja eivät enää näkyneet veteen liukenevassa osuudessa, joka vain analysoitiin.

Perfluorattujen alkyylilyhdisteiden pitoisuudet upotusvedessä olivat alle analyysimenetelmän ensimmäisissä upotustesteissä. Lisäupotustesteissä palaneiden kennojen määrä oli kussakin testissä yksi ja lämmitykseen käytettiin ainoastaan yhtä juotoskynää. Erona ensimmäiseen testiin oli, että kennojen annettiin palaa 25 sekuntia ennen upottamista. Upotusvedestä analysoitiin isompi tilavuus, jolloin analyysiin saatiin lisää herkkyttä. Parempi määrittäjärajama mahdollisti tarkemman analyysin, jolloin vesistä löytyi perfluorooktaanisulfonaattia, perfluoro-oktaanihappoa, perfluorohexaanihappoa, perfluoroheptaanihappoa, perfluorodekaanihappoa ja perfluorononaanihappoa (kuva 20). Muiden perfluoroalkyylilyhdisteiden pitoisuudet olivat alle määrittäjärajan. Mitatut pitoisuudet kaikissa upotusvesinäytteissä ylittivät perfluorooktaanisulfonaatille annetun ympäristönormipitoisuuden (EQS) 0,00013 ng/ml merivedessä. Makealle vedelle annettua normipitoisuutta 0,00065 ng/ml näytteiden pitoisuudet eivät ylittäneet.



Kuva 20. Perfluorokarboksylaattien ja niiden sulfonaattien pitoisuudet upotusvedessä käytettäessä herkempää mittaamenetelmää lisäupotustesteissä. Meriveden ympäristönormi (EQS) perfluorooktaanisulfonaatille on 0,00013 ng/ml ja makealle vedelle 0,00065 ng/ml.

5. Johtopäätökset hankkeen tuloksista

5.1. Sammutusteho

Visuaalisesti tarkasteltuna upotusmenetelmä oli sammutusteholtaan paras ja nopein. Mitä nopeammin syttynyt kennosto saadaan veteen syttymisen jälkeen, sitä vähemmän päästöjä syntyy.

Mikään testissä ollut sammutin ei pystynyt pysäyttämään termistä karkaamista eli sammuttamaan akkupalaa välittömästi. Vähiten päästöjä aiheutti Gloria -vaahtosammutin, ja sen sammutusteho oli yhtä hyvä kuin akkupaloihin suunniteltujen sammuttimien teho.

Sammutus vesiruiskulla aiheutti suurimmat päästöt ja visuaalisesti tarkasteltuna sammutusvaikutus oli myös huonoin. Suurempia akkupaketteja sammutettaessa vettä (sammutetta) on kuitenkin yleensä saatavilla enemmän kuin käsisammuttimissa, joissa sammutetta on tyypillisesti 6 tai 9 litraa.

Raportissa kuvattua testimenetelmää voidaan pitää termisen karkaamisen pysäyttämisen osalta haastavana, koska ensimmäisiä testejä lukuun ottamatta kaikkia kennoja lämmitettiin yhtäaikaaisesti. On siis mahdollista, että mikään sammutusaine ei olisi voinut pysäyttää reaktiota. Testien tulokset sekä kohdan 5.4 testausmenetelmän tarkastelu kuvaavat hyvin sekä valmistajien, käyttäjien että markkinavalvontaviranomaisten haasteita arvioida sammutustehoa mustavalkoisesti.

Lisäksi testit tehtiin ainoastaan yhdellä akkutyypillä (sylinterikenno) ja akkukemialla. Tarkempi sammutustehon vertaileva arviointi vaatisi erilaisten litiumioniakkujen käyttöä testeissä.

Tarkkojen sammutustehovaatimusten puuttuessa sammuttimien markkinoinnissa ja merkinnöissä annettavien totuudenmukaisten tietojen ja käyttöohjeiden tärkeys korostuu.

5.2 Akkupalon päästöt eri sammutusmenetelmillä

5.2.1 Päästöt ilmaan

Ensimmäiset kolme vesiupotusta (vu1-vu3) tehtiin 10 sekunnin sisällä kennoston syttymisestä, minkä vuoksi kennoston palamisaika oli lyhyempi ja se mahdollisesti vaikutti menetelmän päästöihin vähentävästi. Kun vastaava koe tehtiin pidemmällä palamisajalla (vu4), hiilimonoksidin ja palavien kaasujen pitoisuudet olivat selvästi suuremmat (kuvat 13-18). Näin ollen mitä nopeammin palava akku saatiin upotettua veteen, sitä paremmin sen palossa syntyviä päästöjä voitiin leikata. Lyhyemmän kennojen palamisajan vuoksi upotusmenetelmän päästöjä ei voida suoraan verrata muiden menetelmien päästöihin (kuva 11).

Lähes yhtä vähäisillä fluorivetyhappopäästöillä selvisi myös Gloria -vaahtosammutin, jonka testiasetelma oli suoraan verrannollinen kaikkiin muihin menetelmiin paitsi upotukseen (kuva 11). Vaahtosammuttimen pieniin päästöihin saattoi kuitenkin vaikuttaa se, että sammutesuihku sekä ponneainekaasu puhalsivat osan muodostuneista kaasuista testausritilän seinien alareunojen ohi sekä näin ollen myös pois huuvasta. Vaahtomaisen sammutteen muodostama kalvo saattoi myös vaikuttaa päästöihin alentavasti.

Seuraavaksi vähiten päästöjä aiheuttivat litiumioniakkupaloihin suunnitellut sammuttimet Total, Housegard ja Presto. Suurimmat päästöt aiheutti vesiruisku. Mitatut keskimääräiset fluorivetyhappopitoisuudet

mittausten aikana olivat alle fluorivetyhapon haitalliseksi tunnetun 15 minuutin raja-arvon. Myös pahimman päästön avulla laskettu teoreettinen keskimääräinen fluorivetyhappopitoisuus 25 m^3 huonetilassa, mikäli se jakaantuisi sinne tasaisesti, pysyisi alle 15 minuutin haitalliseksi tunnettujen raja-arvojen testeissä käytetyillä akkukenkoilla.

Hiilimonoksidimittauksissa ylitettiin hetkellisesti IDHL-arvo eli heti terveydelle vaarallinen pitoisuus neljännessä upotusmittauksessa (Kuva 18). Lisäksi 25 m^3 huoneeseen laskennallisesti syntyvä päästö oli lähes hiilimonoksidin viidentoista minuutin haitalliseksi tunnetun pitoisuuden 75 ppm tasolla. Mittaukset viittasivat vahvasti myös siihen, että jos palopaikalla esiintyy runsaasti hiilimonoksidia, myös palavien kaasujen (hiilivedyt) olemassaolo on todennäköisempää (Kuva 19).

Perfluorattujen alkyylilyhdisteiden pitoisuus ilmassa ei ylittänyt analyysimenetelmän määritysrajaa upotustestien aikana. Perfluoro-oktaanihapon ja sen sulfonaatin ilmapitoisuudet olivat upotustesteissä (vu1-vu3) alle 40 - alle 54 ng/m^3 , ollen pienempiä kuin USA:ssa käytössä oleva ITSL-raja-arvo 70 ng/m^3 24 tunnille painotettuna kyseisille kemikaaleille (Initial Threshold Screening Level) (Michigan State 2018).

5.2.2 Päästöt upotusveteen

Upotusveden fluoridipitoisuus nousi palaneiden kennojen määrän noustessa (kuva 20). Näin ollen poikkeavalle jätevedelle annettu fluoridiraja-arvo ylitettäisiin noin 4 palaneen kennon kohdalla.

Nikkelipitoisuus upotusvedessä ylitti poikkeavan jäteveden raja-arvon. Lisäksi mangaanin ja koboltin pitoisuudet upotusvedessä olivat 24 - 470 -kertaisia juomaveden laatuvaatimuksiin verrattuna (taulukko 2).

Lisäksi upotusvedestä löytyi perfluoro-oktaanisulfonaattia, perfluoro-oktaanihappoa, perfluoroheksaanihappoa, perfluoroheptaanihappoa, perfluorodekaanihappoa ja perfluorononaanihappoa. Muiden mitattujen perfluoroalkyylilyhdisteiden pitoisuudet olivat alle määritysrajan. Mitatut pitoisuudet kaikissa upotusvesinäytteissä ylittivät perfluoro-oktaanisulfonaatille annetun ympäristönormipitoisuuden (EQS) $0,00013 \text{ ng/ml}$ merivedessä. Perfluoratut alkyylilyhdisteet ovat ympäristössä hyvin pysyviä, ja niiden käytöstä (perfluoro-oktaanihappo ja perfluoro-oktaanisulfonaatti) esimerkiksi sammutusvaahdoissa on luovuttu.

Näin ollen on selvää, että sammutusvedet on pyrittävä keräämään talteen suuremmissa akkupaloissa (akkuporakoneen akuista ylöspäin tai vastaavan kokoluokan akuissa) mahdollisimman hyvin, ja niiden käsittely tulee tapahtua poikkeavana jätevetenä.

5.3 Alkusammuttajan turvallisuus

Varautumisella on tärkeä rooli myös akkupalojen ehkäisyn kannalta. Akkujen lataamista tilassa, jossa on syttyviä materiaaleja aivan akun läheisyydessä, on vältettävä. Lisäksi akkuja ei saa jättää lataukseen ilman valvontaa, ellei niitä voida ladata paloturvallisessa tilassa. Mikäli akut ovat saaneet ulkoisia kolhuja tai alkaneet jo turvota, on ne syytä uusia. Vioittuneet akut sijoitetaan paikkaan, jossa ne eivät aiheuta syttyessään tulipaloa. Myös ladattaessa voimakkaasti kuumentuvat akut kannattaa vaihtaa hyvissä ajoin uusiin paloriskin vähentämiseksi.

Jos akun terminen karkaaminen kuitenkin käynnistyy, tilanteen vakavuutta määrittelee akun koko. Pienempien akkujen kohdalla (pienemmät kuin akkuporakoneen akut) akkupalotapahtuma on todella lyhyt ja harvoin ehditään varsinaista litiumioniakkupaloa sammuttamaan. Tällöin sammutinta tarvitaan vain akun sytyttämien muiden materiaalien sammuttamiseen, johon yleensä riittää normaali vaahtosammutin. Tässä vaiheessa sammuttaminen on alkusammuttajan kannalta yleensä vielä turvallista. Tilan tuulettaminen palamisessa syntyneistä ärsyttävistä kemikaaleista on tärkeää.

Mikäli kysymyksessä on akkuporakoneen akku tai suurempi, on palotapahtuma selvästi pidempiaikaisempi ja yleensä vihamielisempi. Palo tuottaa huonetilaan selvästi enemmän myrkyllisiä kaasuja, kuumia heitteitä ja palavien kaasujen leiskahduksia kuin esimerkiksi pienemmät puhelimen akut. Isompien akkujen sammuttaminen on erittäin vaikeaa hyvän suojakuoren vuoksi. Jotta jäähdyttävä vaikutus saataisiin kennojen väliin, sammutte tulee suihkuttaa hyvin läheltä kohteeseen. Toisaalta hyvä suojakuori ehkäisee akusta tulevia heitteitä suojaten osin sammuttajaa, mutta läheltä sammutettaessa alkusammuttaja voi altistua palavien kaasujen leiskahduksille ja palossa syntyville myrkyllisille kaasuille, joiden pitoisuudet voivat olla hetkellisesti korkeita.

Tässä raportissa kuvatuissa testeissä sammuttaja oli varustautunut pelastustoimen käytössä olevilla varusteilla, eli sammutusasulla, paineilmahengityslaitteella ja sammutuskäsineillä. Siitä huolimatta käsisammuttimella sammutettaessa heitteet aiheuttivat katkoksia jatkuvaan sammuttamiseen, kun sammuttaja joutui perääntymään.

Testaajien mielestä ilman kunnollista henkilökohtaista suojausta akkuporakoneen akkujen kokoisten tai suurempien akkujen turvallista sammuttamista käsisammuttimella tai muulla vastaavalta etäisyydeltä tehtävällä sammutusmenetelmällä ei voida taata. Ensimmäistä kertaa akkupaloa sammuttavalle voi tulla yllätyksenä, että jäähdyttämisellä on tärkeä rooli akkupaloissa, vaarallisia ärsyttäviä kemiallisia aineita vapautuu hengitysvyöhykkeelle, kuumia heitteitä saattaa lennähtää akun suojakuoren rikkoutuessa ja elektrolyytistä höyrystyvät kaasut saattavat leimahtaa aiheuttaen pistoliekin. Näin ollen sammutustilanteesta voi muodostua hyvin suuri turvallisuusriski huonosti suojautuneelle alkusammuttajalle.

Testausryhmä pitää erittäin tärkeänä akkupalon erityispiirteiden esille tuomista akkupaloihin tarkoitettuja sammuttimia markkinoitaessa.

5.4. Testausasetelman kriittinen tarkastelu

Toistettavan testimenetelmän kehittäminen sammutustehokkuuden mittaamiseksi akkupaloissa on haasteellista. Jo pelkästään kennojen käyttäytyminen palon aikana on vaikeasti ennustettavaa, vaikka niiden lämmittäminen tehtiin täsmälleen samalla tavalla. Lisäksi akun suojakuori tuo testiympäristöön oman lisävaikeuskertoimensa. Näin ollen terminen karkaaminen kennostossa ei ollut aina täydellistä, minkä vuoksi tulosten tulkinta edellytti useita toistoja todellisten ilmiöiden havaitsemiseksi.

Testissä käytetty akkukennojen kotelointi ei vastannut täysin kaupallisten akkujen rakennetta. Termisen karkaamisen aikaansaamiseksi kennoja lämmitettiin juotoskynällä, joka aiheutti muovisen kotelon sulamisen puhki. Kennojen palamisesta aiheutunut savu ja lämpö pääsivät purkautumaan kotelosta, mikä edesauttoi jäähtymistä. Myös sammuttamista ja jäähdyttämistä ajatellen koteloon syntyi isohko reikä, josta sammutusaine oli helppo kohdistaa suoraan kennoihin. Kaupallisten akkujen kotelointi sulaa tai rikkoutuu

hitaammin, joten todellinen sammutusyritys on huomattavasti hankalampaa, koska sammuttimen jäähdytysvaikutusta ei voida kohdistaa suoraan kennoihin.

Nyt tehtyt upotustestit olivat pienen mittakaavan testejä, mutta siitä huolimatta ne antoivat vahvat viitteet ekstrapoloida tuloksista suurenkin mittakaavan tapahtumaan suosituksen, että upotusveteen on sovellettava poikkeavan jäteveden käsittelyä. Lisäksi visuaalisesti tarkasteltuna sammutusmenetelmistä vesiupotusmenetelmä oli ainoa, joka sammutti litiumioniakkupalon lähes välittömästi. Se oli myös sammutuskeino, jolla sammutteen jäähdytysvaikutus saatiin välittömästi kennostoon.

Viitteet

Sosiaali- ja terveysministeriö 2020. HTP-arvot 2020, Haitalliseksi tunnetut pitoisuudet. Sosiaali- ja terveysministeriön julkaisuja 2020:24. Sosiaali- ja terveysministeriö, Helsinki 2020.

https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/162457/STM_2020_24_J.pdf?sequence=1&isAllowed=y

NIOSH 2016. Immediately dangerous to life or health (IDLH) values.

<https://www.cdc.gov/niosh/idlh/intridl4.html>

Michigan State 2018. Michigan taking action on PFAS. NACAA 2018 Fall Membership Meeting, October 15-16, 2018, Cleveland, OH.

http://www.4cleanair.org/sites/default/files/Documents/Fall_2018_Dolehanty.pdf

STM 2015. Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista, 1352/2015 <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2015/20151352>

Oulun Vesi 2020. Viemäriin johdettavien jätevesien laatu.

<https://www.oulunvesi.fi/documents/399509/17677332/Viem%C3%A4riin+johdettavien+j%C3%A4tevesien+raja-arvot/a9cd306e-f126-4f42-b972-d4e27d1bb4da>

Lahermo P, Tarvainen T, Hatakka t, Backman B, Juntunen R, Kortelainen N, Lakomaa T, Nikkarinen M, Vesterbacka, Väisänen U ja Suomela P. Tuhat kaivoa- Suomen kaivovesien fysikaalis-kemiallinen laatu vuonna 1999. Espoo 2002. http://tupa.gtk.fi/julkaisu/tutkimusraportti/tr_155.pdf