

Risikokartlegging for store litiumbatterier



Hovedprosjekt utført ved Høgskolen Stord/Haugesund - Avd. for ingeniørfag

Studieretning: Brannsikkerhet

Av: Student: Thomas Wenneck Askeland,

Kandidatnummer: 53

Student: Guro Grønflaten Aksdal,

Kandidatnummer: 2



HØGSKOLEN STORD/HAUGESUND

Høgskolen Stord/Haugesund
Avdeling for ingeniørfag
Bjørnsonsgt. 45
5528 HAUGESUND
Tlf. nr. 52 70 26 00
Faks nr. 52 70 26 01

Oppgavens tittel Risikokartlegging for store litiumbatterier		Rapportnummer
Utført av Guro Grønflaten Aksdal og Thomas Wenneck Askeland		
Linje Sikkerhet		Studieretning Brann
Gradering Åpen	Innlevert Dato 30.04.03	Veileder ved HSH Gerhard Wagner
Oppdragsgiver Statoil Kårstø, avdeling for rørledningsdrift		Kontaktperson hos oppdragsgiver Torbjørn Staalesen

Rapporten er en risikokartlegging for store litiumbatterier. Den inneholder en oversikt over uhell med litiumbatterier og ulike aktørers håndteringsprosedyrer for litiumbatterier. Det er også utarbeidet et forslag til hva en slik håndteringsprosedyre skal inneholde. Forskjellige batterikjemier er kartlagt med hensyn på ytelser og risiko, og det er laget en scenarioanalyse. Til slutt er det gitt forslag til videre arbeid.

Rapporten gir flere konklusjoner. Blant annet er det avdekket at innlekking av sjøvann til litiumbatterier i transpondere er en årsak til mange hendelser, og at det mest sannsynlig er store mørketall om hendelser med litiumbatterier. Sammenligningen av håndteringsprosedyrer konkluderer med at Electrochem sine prosedyrer er de beste. Blant de ulike batterikjemiene rangeres Li/SO₂ som den med lavest konsekvens dersom en ulykke skulle oppstå. Scenarioanalysen gir også to konklusjoner. Den første er at dersom litiumet i battericeller reagerer med vann under dannelse av hydrogengass, er det meget lite sannsynlig at hydrogen/luft blandingen som dannes vil være brennbar. Den siste er at dersom en celle kortslutter i batterimodulen til en røpig, vil dette føre til en ukontrollert, akselererende termisk kjedereaksjon.



Forord

Oppgaven ble skrevet i forbindelse med hovedprosjekt for tredjeårs ingeniørstudenter innen brannsikkerhet ved Høgskolen Stord/Haugesund. Den ble skrevet for Statoil avdeling for rørledningsdrift. Hovedsakelig vil stoffet i rapporten henvende seg til aktører som bruker litiumbatterier i sin virksomhet.

Bakgrunnen for oppgaven var at Statoil i april 1999 hadde et uhell med litiumbatterier under inspeksjon av naturgassrørledningen mellom Heimdal og Draupner S. Ut fra dette uhellet ønsket Statoil å vite mer om omfanget av uhell ved bruk av litiumbatterier, hvilke batterityper som finnes og hvilke håndteringsprosedyrer de ulike aktørene bruker.

Oppgaven ble valgt ut fra at den så ut til å være en utfordrende og kreativ oppgave. I tillegg til å bruke kunnskaper en har lært på høgskolen, måtte også våre kreative evner benyttes for å finne kunnskap om emnet. Oppgaven var ingen rett fram oppgave. Den ble til underveis som vi fikk mer kunnskaper om emnet og etter hvilken informasjon vi fikk tak i.

Det er mange personer og bedrifter som skal takkes for at vi har kunnet skrive denne oppgaven. Spesielt vil vi takke vår eksellente interne veileder på Høgskolen Stord/Haugesund Gerhard Wagner. Han har vært en stor støtte spiller gjennom hele prosjektet. Vi vil også gi en stor takk til Torbjørn Staalesen, vår eksterne veileder, som har vært til stor hjelp. Spesielt vil vi takke han for at han tok seg tid til å være med oss til Forsvarets Forskningsinstitutt på Kjeller. At han med sine kunnskaper var med, gjorde at vi fikk mer ut av dette møtet. I den sammenheng vil vi også takke Øistein Hasvold og Kjell Håvard Johansen for at de tok seg til å fortelle oss deres kunnskaper om litiumbatterier. Uten denne kunnskapen hadde vi ikke kommet så langt med dette prosjektet.

Vil også gi en stor takk til alle aktørene som har hjulpet oss underveis med oppgaven (se vedlegg 9.8).

Haugesund den 30.04.03

Thomas Wenneck Askeland

Guro Grønnflaten Aksdal



Sammendrag

Litiumbatterier er en type batterier med høy energitetthet. Dette gjør at dersom noe går galt under bruken av disse vil det kunne utløses store mengder energi. På bakgrunn av dette er det blitt utarbeidet en risikokartlegging for store litiumbatterier.

Oppgaven har hatt flere delmål. Det første var å samle inn informasjon om uønskede hendelser ved bruk av store litiumbatterier. Håndteringsprosedyrer for bruk av store litiumbatterier skulle kartlegges. I den forbindelse skulle det utarbeides et forslag til hva som bør være med i en håndteringsprosedyre for litiumbatterier. Dessuten var det et mål å kartlegge forskjellige typer litiumbatterier med hensyn på risiko. Til slutt var det siste delmålet å komme med forslag til videre arbeid.

For å nå disse delmålene er store mengder informasjon samlet inn. Dette er gjennomlest og analysert, noe som har resultert i følgende:

- En oversikt over de uønskede hendelser det har vært mulig å få informasjon om.
- En oversikt over forskjellige bedrifters håndteringsprosedyrer og en sammenligning av disse.
- En sammenligning av forskjellige litiumbatterikjemier med hensyn på både ytelse og risiko.
- Forslag til både videre arbeid og hva som bør være med i en håndteringsprosedyre.

I tillegg er det utarbeidet en scenarioanalyse for å vurdere hva som vil skje dersom en av disse to utgangshendelsene oppstår:

- Litiumet i battericeller kommer i kontakt med vann og danner hydrogen.
- En celle kortslutter inne i batterimodulen til en rørpigg.

Prosjektet har gitt flere interessante konklusjoner:

Det er avdekket at det har skjedd flere uhell med transpondere som benytter litiumbatterier. Uhellene har oppstått på grunn av lekkasje av sjøvann inn til litiumbatteriene som igjen forårsaker en kortslutning og tilslutt eksplosjon eller ventilering. Dessuten er det konkludert med at det mest sannsynlig er store mørketall om uhell med litiumbatterier.

Ut fra sammenligning av håndteringsprosedyrene rangeres Electrochem sine prosedyrer som de beste.

De ulike batterikjemiene rangeres slik fra lavest til høyest konsekvens ved en uønsket hendelse: Li/SO_2 , Li/MnO_2 , Li/SOCl_2 og $\text{Li}/\text{SO}_2\text{Cl}_2$ (sisteplassen er delt).

Scenarioanalysen har dessuten konkludert med at det er meget lite sannsynlig at det vil oppstå en brennbar hydrogen/luft blanding som følge av at litiumet i battericeller reagerer med vann og at dersom en celle i en batterimodul i en rørpigg kortslutter vil dette mest sannsynlig føre til en ukontrollert akselererende termisk kjedereaksjon hvor flere og flere celler vil kortslutte.



Innhold

DEFINISJONER OG FORKORTELSER	1
1 INNLEDNING	2
1.1 HVORFOR OPPGAVEN?	2
1.2 GENERELT OM LITIUMBATTERIER	2
1.3 KJEMIKALIER I BATTERIENE	3
1.4 BRUKSOMRÅDER FOR STORE LITIUMBATTERIER	6
1.5 ULIKE TYPER STORE LITIUMBATTERIER	7
1.6 FEILMEKANISMER	11
2 METODER	14
2.1 SØK PÅ INTERNET OG TELEFONSAMTALER	14
2.2 BEDRIFTSBESØK	14
2.3 KARTLEGGING ULIKE BATTERITYPER OG BATTERILEVERANDØRER	14
2.4 LITTERATUR	14
2.5 ANALYSER	14
3 RESULTATER	15
3.1 HENDELSER VED BRUK AV LITIUMBATTERIER	15
3.2 KARTLEGGING AV HÅDTERINGSPROSEDYRER	16
3.3 SAMMENLIGNING AV BATTERIKJEMIER MED HENSYN PÅ RISIKO	20
4 SCENARIOER FOR UHELL	22
4.1 ANTAGELSER	22
4.2 HYDROGENDANNELSE	22
4.3 KORTSLUTNING I RØRPIGG	24
5 DISKUSJON	30
5.1 UHELL	30
5.2 HÅDTERINGSPROSEDYRER	31
5.3 DISKUSJON AV SAMMENLIGNING AV BATTERIKJEMIER	34
5.4 SCENARIOER	34
6 FORSLAG	37
6.1 HVA BØR VÆRE MED I EN HÅDTERINGSPROSEDYRE FOR BRUK AV LITIUMBATTERIER	37
6.2 FORSLAG TIL VIDERE ARBEID	38
7 KONKLUSJON	40



8	REFERANSER	41
9	VEDLEGG	43
9.1	UTREGNING AV AH	43
9.2	FYSISKE EGENSKAPER TIL STOFFENE I BATTERICELLENE	44
9.3	EGENSKAPER TIL DE FORSKJELLIGE BATTERIKJEMIENE	45
9.4	FIGUR OVER UTFORMING AV LITIUMBATTERICELLE	46
9.5	GRAFISK FRAMSTILLING AV ITERERINGSPROSESS	48
9.6	SAMMENLIGNING AV BATTERIKJEMIER MED HENSYN PÅ YTELSE	50
9.7	GJENNOMGANG AV HÅNDBTERINGSPROSEDYRENE	52
9.8	VIDERE LESNING	57
9.9	TAKKELISTE	58



Definisjoner og forkortelser

ADR- regelverket: Forskrift for transport av farlig gods på vei.

Anode: Den negative elektroden i battericellen. Anoden består av et kjemikalie som reagerer med katoden under dannelse av elektrisk energi.

Batteri: Består av to eller flere battericeller som er koplet sammen i serie eller parallell.

Battericelle: Beholder med anode, katode og elektrolytt, som produserer elektrisk energi gjennom en eksoterm kjemisk reaksjon.

Battericelle størrelse: Battericeller finnes i forskjellige størrelser. Disse er nevnt i rapporten:

- C-celle: typisk diameter og høyde er henholdsvis 25,4mm og 50mm.
- D-celle: typisk diameter og høyde er henholdsvis 33,5 mm og 61,5 mm.
- DD-celle: typisk diameter og høyde er henholdsvis 33,5 mm og 111,3 mm.

Elektrolytt: Elektrisk ledende løsning i battericellen som gir kontakt mellom anoden og katoden.

IATA- reglementet: Forskrifter for transport av farlig gods med lufttransport (internasjonal forskrift).

IMDG- forskriften: Forskrift for transport av farlig gods på sjø (internasjonal forskrift).

Katode: Den positive polen i battericellen. Katoden består av et kjemikalie i battericellen som reagerer med anoden under dannelse av elektrisk energi.

Maksimum kontinuerlig strøm: Det strømuttak batteriet maksimalt er beregnet for å tåle over tid

Nominell spenning: Spenningsforskjellen mellom anoden og katoden med belastning.

Nominell strøm: Strøm fra batteriet med belastning.

Primære litium battericeller: Ikke oppladbare battericeller som benytter litium i anoden.

RID- Regelverket: Forskrift for transport av farlig gods på jernbane

Sekundære litium battericeller: Oppladbare battericeller som benytter litium i anode.

Separator: Enhet i battericellen som skiller anoden og katoden fra hverandre, men allikevel tillater begrenset ionetransport mellom dem.

Åpen krets spenning: Spenningsforskjellen mellom anoden og katoden uten belastning.



1 Innledning

1.1 Hvorfor oppgaven?

Litiumbatterisystemer er i dag det batterisystemet som gir den høye energitetthet i forhold til andre batterisystemer. Eksempelvis har Li/SOCl₂ celler ca. 15 ganger høyere energitetthet enn vanlige bly/syre celler (for D celler: ca 430 Wh/kg mot ca 28 Wh/kg for bly) [8]. Den høye energitettheten gjør at litiumbatterier er meget reaktive og dermed kan uønskede hendelser gi store konsekvenser.

Ved inspeksjonspigging av rørledninger (kap.1.4.1) benyttes ofte litiumbatterier som energikilde. Batteriene transporteres i en egen modul, som kobles til rørpiggen [4].

Statoil hadde i april 1999 et uhell under inspeksjonspigging (kap.1.4.1) av Statpipe- ledningen mellom Olje og gass plattformene Heimdal og Draupner S. En av batterimodulene ble tilsynelatende sprengt i stykker. Det antas at dette skyldes lekkasje av gass under høyt trykk inn i batterimodulen, som førte til kortslutning og varmeutvikling [4]. Ingen skade skjedde på Statpipe- ledningen eller på noe annet utstyr enn selve inspeksjonspiggen.

Etter uhellet laget Statoil et forprosjekt for å vurdere risiko og beredskap i forbindelse ved bruk av litiumbatterier under rørpigging. I tillegg har Sintef laget en kvalitativ risikoanalyse [3] og Det Norske Veritas har utarbeidet en kvantitativ risikoanalyse [40].

Målet med oppgaven var å finne ut mest mulig om ulike hendelser som har skjedd med litiumbatterier. I tillegg skulle ulike håndteringsprosedyrer for litiumbatterier kartlegges. Det skulle også kartlagges ulike batterityper som finnes på markedet med hensyn på risiko ved bruk av disse. Forslag til videre arbeid og til hva som bør være med i en håndteringsprosedyre skulle utarbeides.

1.2 Generelt om litiumbatterier

Metallet litium har kun et elektron i ytterste skall. Elektronet gir det lett fra seg, noe som gjør metallene meget reaktive. Litium er i tillegg det metallet med lavest massetetthet og kan dermed gi fra seg store mengder energi i forhold til massen. Metallet har den høyeste kapasiteten (ampere time, Ah) per kilo vekt av alle metaller, noe som gjør litium ideelt til bruk i anoder.

Et gram litium gir 3,968 Ah. Til sammenligning gir et gram natrium 1,187 Ah (se vedlegg 9.1). Litium systemer er å foretrekke fremfor andre batterisystemer, med hensyn på levetid, pålitelighet og kapasitet.

Det som kjennetegner litiumbatterier er:

- Batteriene gir stor mengde energi i forhold til størrelse og vekt.
- Batteriene er svært pålitelige, når det gjelder kontinuerlig strøm over lange tidsperioder.
- Batteriene har lang levetid (noen batterier kan leve opptil 10 år).



- Batteriene er effektive i bruk ved ekstreme temperaturer og ved store temperaturforskjeller.

1.2.1 Lagring av litiumbatteri

Litiumcellene skal alltid lagres i originalemballasjen, og skal være isolert fra hverandre for å unngå ekstern kortslutning (kap.1.6.4). Battericellen skal aldri plasseres på metalloverflater. Lagring av større mengder litiumbatterier skal skje i egen bygning, eller i et helt atskilt rom som er kaldt, tørt og ventilert. Anbefalt lagringstemperatur er mellom 0 °C og + 24 °C (maks +50 °C, min -55 °C). Luftfuktigheten bør ligge mellom 40 og 70 % relativ fuktighet. Lagerrommet eller byggingen hvor disse batteriene lagres må tydelig merkes [8].

1.2.2 Lovregulering

De gjeldene lover og regler under transport av litiumbatterier er:

- For veitransport gjelder ADR- regelverket [4].
- For transport på jernbane gjelder det internasjonale regelverket RID i tillegg til forskrift om transport av farlig gods på veg og jernbane [4].
- For transport på skip gjelder IMDG- forskriften. Regelverket er identisk med ADR/RID- forskriftene bortsett fra at det ikke er noen øvre grense for mengde litium som kan transporteres i hver emballasje/kolli [4].
- For transport i luft gjelder IATAs reglement [4].

I følge Produktkontrollovens § 3 skal produsent, importør og bruker av produkt som kan medføre helseskade eller miljøforstyrrelser, vise aktsomhet og treffe tiltak for å forebygge slik virkning. Feil håndtering av brukte litiumbatterier kan medføre helseskade. Statens forurensingstilsyn tolker Produktkontrolloven til at produsenten eller importøren av slike batterier har ansvar for at batterier som avfall kan leveres til noen som kan ta forsvarlig hånd om dem. Forpliktelsen kan også omfatte merking av batteriene og anvisning på håndtering for å unngå ulykker under lagring, transport og sluttdisponering [7].

Litiumbatterier kommer ikke under noe annet regelverk siden:

- Litiumbatterier ikke regnes som brann- eller eksplosjonsfarlig vare [7].
- Litiumbatterier ikke dekkes av forskrift om miljøskadelige batterier [E].
- Brukte litiumbatterier ikke omfattes av forskrift av spesialavfall, slik at det ikke er leveringsplikt for slike batterier. (Selv om litiumbatterier ikke omfattes av forskriften av spesialavfall, kan de leveres til spesialavfallssystemet. Det må da fylles ut en deklarasjon om avfallet) [7].

1.3 Kjemikalier i batteriene

Kjemikalieinnholdet i litiumbatterier vil variere avhengig av hvilken type som benyttes. Det er viktig å ha god oversikt over hva som finnes inne i batteriene, og hvilken potensiell fare disse representerer for mennesker, materielle verdier og miljøet. Dette vil være spesielt viktig i forbindelse med uønskede hendelser. Da er faren stor for at batteriene vil kunne slippe ut ulike kjemiske stoffer som kan gjøre skade. I Tabell 1 følger et utdrag av de farlige stoffene som personell kan eksponeres for ved en uønsket hendelse.



Tabell 1: Helseskader ved eksponering for noen av stoffene i batteriene [3].

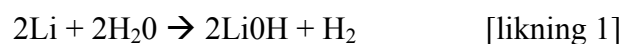
Stoff	Kjemisk formel	Inhalering	Hud	Øyer	Svelging
Sufidklorid	SO ₂ Cl ₂	Svie, hoste, pustevansker, sår hals. Kan gi lungeødem, symptomer kan være forsinkede	Rød hud, sviskader, smerte og blemmer	Røde øyer, smerte, synstap og alvorlige dype sviskader	Meget sterke smerter, brennende følelse, sjokk eller kollaps
Svoveldioksid	SO ₂	Hoste, kortpustet, sår hals, kan gi lungeødem. Symptomene kan være forsinket	Dersom den kommer i kontakt med væske, vil den fordampe hurtig, noe som gi forfrysningsskader	Røde øyer, smerte, alvorlige dype sviskader	
Hydrogenklorid	HCl	Giftig	Sterkt irriterende	Sterkt irriterende	Meget etsende og giftig
Klor	Cl	Giftig			
Litiumklorid	LiCl	-	-	-	-

Se vedlegg 9.1.2 for fysiske egenskaper til stoffene i batteriene.

1.3.1 Litium Li

I litiumbatteriene brukes litium, eller en kjemisk forbindelse som inneholder litium, som anode.

Litium er det letteste av de faste grunnstoffene. Det er et mykt, hvitt og glitrende metall som hører til i gruppe I, alkalimetallgruppen, i grunnstoffenes periodiske system. Metallene i denne gruppen er generelt meget reaktive, og litium er det letteste og mest reaktive av disse. Spesielt kan det nevnes at litium reagerer voldsomt med vann under dannelse av litiumhydroksid, LiOH, og hydrogengass, som er meget eksplosiv.



Litium begynner å brenne under følgende betingelser:

- Dersom metalloverflaten er ren selv antenner litium når det varmes opp til sitt smeltepunkt (180 °C) [42].
- Det kommer i kontakt med vann. Da dannes hydrogengass [likning 1] under utvikling av varme. Dette kan under noen omstendigheter føre til at litiumet antenner. I tillegg kan hydrogengassen som dannes skape en brennbar atmosfære.

Litium forbrenner kraftig, med en knallrød flamme.



1.3.2 Svoveldioksid SO_2

SO_2 dannes under utladning av noen typer litiumbatterier. Mye av SO_2 gassen som dannes løses i elektrolytten, men noe av gassen vil bidra til trykkoppbygging i cellen. SO_2 brukes også som elektrolytt i Li/SO_2 batteriene.

SO_2 er en tung gass. Den kan være meget farlig, siden den er både fargeløs og giftig. Den har en skarp og irriterende lukt, som kan sammenlignes med lukten av en nylig tent fyrstikk.

1.3.3 Thionylklorid SOCl_2

Thionylklorid er en ubrennbar og uorganisk syre, med et meget lavt frysepunkt. Den benyttes som elektrolytt i en type litiumbatterier. Ved normale temperaturer har den et lavt damptrykk. For at dette stoffet skal reagere raskt nok i batterier må man ha en katalytisk katode (karbon). Væsken har en farge som varierer mellom lett gul og rød. Den er meget irriterende for huden. Stoffet blir også brukt i insektgifter.

1.3.4 Klorgass Cl_2

Cl_2 – gass tilsettes i noen litiumbatterier, dette for å øke energiproduksjonen i cellene. Cl_2 – gass er en gulgrønn og giftig gass. Navnet klor kommer fra gresk; grønn.

1.3.5 Hydrogengass H_2

Når litium reagerer med vann, oksideres litium under dannelse av hydrogengass. [likning 1]. hydrogen blandet med luft/oksygen kan lett eksplodere.

1.3.6 Sulfidklorid SO_2Cl_2

Sulfidklorid benyttes både som elektrode og katode i $\text{Li} / \text{SO}_2\text{Cl}_2$ celler. Dette er en tung ubrennbar gass, som ved kontakt med fuktighet (fuktig luft) danner SO_2 , Cl_2 , H_2SO_4 og HCl . Dette er et meget farlig stoff, både ved svelging, inhalering og kontakt med hud og øyer.

1.3.7 Hydrogenklorid HCl

Hydrogenklorid er en giftig og fargeløs gass. Den er allikevel forholdsvis lett å detektere, da den har en stikkende lukt. Hydrogenklorid løses lett i vann og danner saltsyre.

1.3.8 Svovelsyre H_2SO_4

Svovelsyre er en sterk syre, som er etsende på både hud og andre materialer.

1.3.9 Svovelsyring H_2SO_3

Svovelsyring er en medium svake syre som dannes når SO_2 ledes inn i vann. Denne virker reduserende, da den lett tar opp oksygen og danner svovelsyre H_2SO_4 . Denne er også etsende.

1.4 Bruksområder for store litiumbatterier

Store litiumbatterier blir brukt til operasjoner som krever mye energi over lengre tid. De vanligste bruksområder er listet opp under.

1.4.1 Inspeksjonspigger

Litiumbatterier blir brukt i inspeksjonspigging. Inspeksjonspigging gjennomføres ved å sende en inspeksjonspigg gjennom gassrørledning. Dette gjøres for å kontrollere gassrørledninger for innvendige skader som korrosjon og lignende, som er påført rørledningen.

Gassrørledningene blir kontrollert med en inspeksjonspigg ca. hvert 15-20 år. En inspeksjonspigg består av ulike moduler; batterimodul, datamodul og en magnetiseringsmodul. Batterimodulene er fylt med nitrogen for å skape en inert atmosfære.

Det finnes flere ulike inspeksjonspigger. De betegnes ut fra utvendig diameter. Statoil benytter pigger med disse diameterne: 20", 30" og 40". De veier fra 1100 kg til 5700 kg og har en lengde er fra 4,8 meter til 6,4 meter. Mer informasjon om piggene finnes i Tabell 2.

Tabell 2: Antall batteripakker, celler, energi og kapasitet i inspeksjonspiggene Statoil bruker [3].

Pig type	20" MagneScan XHR	30" MagneScan XHR	40" MagneScan XHR
Antall batteripakker	6	7	27
Antall celler	126	294	567
Kapasitet	540 Ah	1260 Ah	2430 Ah
Energi	12858 Wh	29988 Wh	57834 Wh



Figur 1: Inspeksjonspigg på vei inn i rørsluse.

1.4.2 Transpondere

Transpondere er energikrevende over lang tid, og benytter derfor litiumbatterier som energikilde. Transpondere brukes for eksempel i offshoreindustrien. Der benyttes de blant annet som dynamisk referansepunkt for overflatefartøyer, navigasjonsutstyr for utstyr som blir tauet under vannoverflaten og til posisjons hjelp ved konstruksjon eller vedlikehold av rørledninger og undervannkonstruksjoner. I Figur 2 sees en transponder.

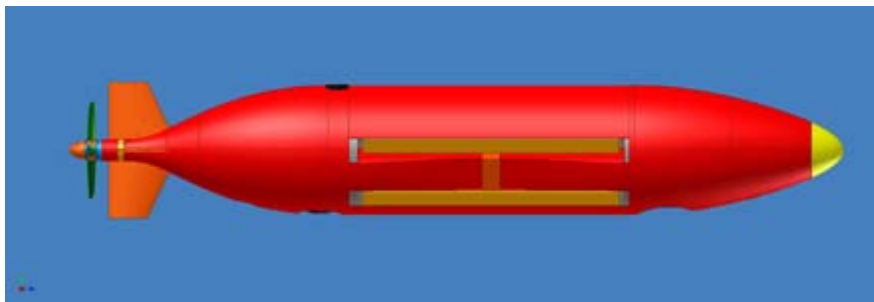
Transpondere brukes på dyp ned til 6500m.

1.4.3 Lysbøyer

Langs kysten av Norge har Kystverket lysbøyer liggende. Antallet lysbøyer varierer mellom 65-90. De fleste av lysbøyene har litiumbatterier som energi kilde.

1.4.4 Kartlegging av sjøbunnen

Kongsberg Simrad har i samarbeid med Norwegian Underwater Intervention (NUI), Forsvarets Forskningsinstitutt og med finansiell støtte fra Statoil og Statens Nærings- og Distriktsutviklingsfond (SND) utviklet en kabelfri undervannsfarkost for havbunnskartlegging [26]. Denne havbunnskartleggeren kan gå på dyp ned til 600 m. Litiumbatteri er drivkraften i denne farkosten. Det er også utviklet en type havbunnskartlegger som går på litium ion batterier (kap.1.5.2). I Figur 4 vises et eksempel på en slik undervannsfarkost.



Figur 4: Undervannsfarkost for havbunnskarlegging.

1.5 Ulike typer store litiumbatterier

Litiumbatterier finnes i mange varianter. For å få en bedre oversikt kan man dele batteriene inn i tre hovedkategorier [9]. Batteriene navnesett med anoden først, så katoden for eksempel anode/katode. I noen batterikjemier fungerer elektrolytten også som katode. Disse benevnes slik: Anode/Elektrolytt.



Figur 2: Transponder og transponderbatteri.



Figur 3: Lysbøye.



1.5.1 Litiumbatterier med fast katode

Litiumbatterier med fast katode er batterier hvor anoden består av litium, mens katoden består av en fast oksidant, for eksempel kobberoksid. Eksempler på slike batterier kan være:

- Li / MnO₂.
- Li / CuO.
- Li / FeS₂.

1.5.2 Litium ion batterier.

Litium ion batterier er batterier hvor anoden verken består av flytende eller fast litium. Litiumet finnes istedenfor som ioneforbindelser med andre grunnstoffer. Fordelen med disse batteritypene er at de tåler høyere trykk enn de primære litiumbatteriene, dessuten er litium ion batteriene oppladbare. Eksempler på slike batterier er:

- Li(C₆) / CoO₂.
- Li(C₆) / NiO₂.
- Li(C₆) / MnO₂.
- Li(C₆) / FePO₄.

1.5.3 Litiumbatterier med flytende katode

Disse batteriene har litium som anode, mens katoden er flytende. Eksempler på slike batterier er:

- Li / SO₂.
- Li / SOCl₂.
- Li / SO₂Cl₂.

1.5.4 Elektrolytter

De ulike batteriene inneholder forskjellige typer elektrolytter. Det er viktig å være klar over hvilken elektrolytt batteriene inneholder, for å være forberedt på hvilke farlige stoffer som kan dannes ved en eventuell ventilering eller eksplosjon. Eksempler på elektrolytter som benyttes er:

- Oksidant pluss LiCl + AlCl₃ (også CH₃CN i SO₂ batterier).
- Karbonatere pluss LiPF₆.
- Karbonatere pluss LiAsF₆.
- Karbonatere pluss LiClO₄.

I mange litiumbattericeller kalles elektrolytten populært for katolytt. Det er fordi det er elektrolytten som står for den katodiske reaksjonen. Elektrolytten reduseres på katoden, som er av porøs karbon med stor overflate.



1.5.5 Aktuelle batterikjemier

Litiumbatterier finnes i mange kjemier (kap.1.5). Mange av disse forskjellige batterikjemiene finnes kun i små knappeceller, og noen brukes kun til meget spesielle formål. De såkalte litium ion batteriene (kap.1.5.2), har kun omtrent 1/3 av energitettheten til de primære litiumbatteriene. Dersom de skal kunne nyttes i meget strømkrevende innretninger, som for eksempel rørpigger eller transpondere, må batteripakkene ha meget stort volum.

Det er derfor blitt fokusert på å kartlegge hvilke typer batterikjemier som finnes i store primære litiumbatterier, som er kommersielt tilgjengelige. De batterikjemiene som er listet opp i tabellene under er sammenlignet med hensyn på ytelser (vedlegg 9.6) og med hensyn på risiko (kap.3.3).

Li / SOCl₂

Li/SOCl₂ battericeller kalles også populært for litium thionylklorid celler, eller bare for thionyl celler. Her består anoden av metallisk litium og elektrolytten av litium aluminium tetraklorid (LiAlCl₄) løst i thionylklorid (SOCl₂). LiAlCl₄ er et salt. Når det løses i SOCl₂, gir det ioner som bidrar til økt elektrisk ledeevne i elektrolytten. Slik det framgår av reaksjonslikningen i tabellen under, dannes det SO₂ under utladning av batterier. Mesteparten av denne gassen løses i elektrolytten, slik at det ikke forekommer noen betydelig trykkøkning i cellen under normalt bruk.

Tabell 3: Informasjon om Li / SOCl₂ battericellen.

Anode	Litium
Katode	Karbon
Elektrolytt	SOCl ₂ tilsatt et salt for å gi god elektrisk ledeevne
Cellereaksjon	$4 \text{ Li} + 2 \text{ SOCl}_2 \rightarrow 4 \text{ LiCl} + \text{S} + \text{SO}_2$

Informasjonen i tabellen er hentet fra [6] og [B].

Li / SO₂

Li/SO₂ battericellene består av en anode med metallisk litium, en katode av karbon og elektrolytt av SO₂. Eksempel på bruksområder er radio- og medisinsk utstyr.

Tabell 4: Informasjon om Li / SO₂ battericellen.

Anode	Litium
Katode	Karbon
Elektrolytt	SO ₂
Cellereaksjon	$2 \text{ Li} + 2 \text{ SO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Informasjonen i tabellen er hentet fra [B].



Li / SO₂Cl₂

Li / SO₂Cl₂ cellen benytter en anode av litium. Den katodiske reaksjonen i cellen skjer ved at elektrolytten SO₂Cl₂ reduseres av elektroner fra det metalliske litiumet.

Tabell 5: Informasjon om Li / SO₂Cl₂ battericellen.

Anode	Litium
Katode	Karbon
Elektrolytt	SO ₂ Cl ₂ tilsatt Cl ₂
Batterireaksjon	$2\text{Li} + \text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{LiCl} + \text{SO}_2$

Informasjonen i tabellen er hentet fra [3].

Det er denne typen battericelle som ble benyttet i den hendelsen som er utgangspunktet for prosjektet (kap.1.1). I denne cellen tilsettes elektrolytten Cl₂ for å øke spenningen og energiinnholdet.

Li / MnO₂

Tabell 6: Informasjon om Li / MnO₂ battericellen.

Anode	Litium
Katode	MnO ₂
Elektrolytt	Flytende løsning av et strømløsende salt i et organisk løsemiddel
Batterireaksjon	$\text{Li} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{LiMnO}_2$

Informasjonen i tabellen er hentet fra [B].

En viktig fordel med Li/MnO₂ celler framfor andre litiumbatterikjemier, er at denne består av både katode og anode i fast form. Dette gjør at cellen ikke er trykksatt, i motsetning til andre batterikjemier hvor det allerede er et overtrykk inne i cellen før utladningen starter.

1.5.6 Batteridesign

Litiumbattericeller designes på forskjellige måter, alt etter behovet. Det finnes tre måter å arrangere katoden og anoden i forhold til hverandre; bobbinceller, dobbelanode celler og spiralviklede celler. Hvilken måte som benyttes avhenger av behovet for strømuttak. Figurer over de forskjellige batteridesignene finnes i vedlegg 9.4.

Bobbin

En bobbincelle har liten reaksjonsoverflate mellom katoden og anoden. Mot cellens ytterkant finnes anoden, som er et lag med metallisk litium. Anoden skiller fra katoden ved hjelp av en separator. På grunn av den lave reaksjonsoverflaten mellom anoden og katoden er det begrenset hvor høyt strømuttak man kan få ut av disse cellene. Dette gjør denne typen battericeller sikrere ved en ekstern kortslutning enn de battericellene hvor strømuttaket er høyere. På grunn av det lave strømuttaket benyttes de ofte som backupbatterier i innretninger med lavt strømforbruk.



Dobbel anode

I dobbelanode celler er halve anoden plassert i ytterkant av cellen, slik som på bobbincellene. Deretter har man en separator fulgt av katode. Innerst kommer et nytt lag med anode. Dette gir da en reaksjonsflate mellom katoden og anoden som er dobbelt så stor som reaksjonsflaten hos en tilsvarende celle med bobbin-utførelse. Disse cellene kalles ofte for ”moderate rate” celler, og brukes i applikasjoner som har et moderat strømforbruk.

Spiralvindinger

Til de applikasjoner som har behov for store mengder strøm er det blitt utviklet en type battericeller som kalles for spiralvindet celle. Disse består av tre lag; anode, katode og separator som er viklet sammen til en spiralform. Denne utformingen gir battericeller som har mulighet for å gi store mengder strøm, på grunn av den store reaksjonsflaten mellom katoden og anoden. Av den grunn benyttes denne typen celler mye i applikasjoner som trenger mye strøm. For applikasjoner som pigging og transpondere er det dette designet som benyttes.

Sikringer

Sikringer er et meget viktig element i designet av litiumbatterier. Disse bidrar til å redusere sannsynligheten for ekstern kortslutning betraktelig. Det er viktig at battericellene og batteripakkene er designet slik at dersom strømmen øker over det som er sikkerhetsmessig forsvarlig, så ryker sikringen.

Dioder

Dioder er også viktige for å øke sikkerheten ved bruk av litiumbatterier, ved at de hindrer negative spenninger mellom battericeller i en batteripakke. En slik situasjon kan oppstå dersom en eller flere av cellene er mer utladet enn andre celler som de er koplet sammen med (kap.1.6.8).

Shutdown separator

Shutdown separator kalles på engelsk også for ”fusible separator” (smeltbar separator). Dette er i grunn mer dekkende for dens funksjon. Separatorens funksjon i et batteri er å begrense reaksjonen mellom anoden og katoden. En shutdown separator består av polyetylen i en sandwich konstruksjon sammen med to ytterlag av polypropylen. Dette er porøse stoffer, som tillater ionetransport mellom anoden og katoden under normalt bruk. Når en feil oppstår, vil temperaturen i cellen øke. Dersom temperaturen øker til 132 °C vil polyetylenet i separatorene smelte, og fylle porene i polypropylenet. Dette medfører at separatorene stenger for ionetransport mellom anoden og katoden og hindrer videre reaksjon.

1.6 Feilmekanismer

Det er observert flere forskjellige feilmekanismer som kan føre til at litiumbatterier eksploderer eller ventilerer. Alle feilmekanismene fører til sterk trykkoppbygging som enten avløses ved at trykkventilen løser ut og batteriet ventilerer, eller at hele batteriet eksploderer. Flere av feilmekanismene som nevnes under kan gå over i hverandre, for eksempel så kan en intern kortslutning (kap.1.6.3.) føre til overoppheting (kap.1.6.1) og omvendt.



1.6.1 Overoppheting

Dersom batteriet utsettes for ytre varmekilder kan det føre til en kritisk situasjon. Når kokepunktet til elektrolytten nås, vil elektrolytten begynne å fordampe. Dette forårsaker en trykkøkning, noe som kan gi lekkasjer. Den absolutte kritiske temperaturen er smeltepunktet til litium (180 °C). Når temperaturen stiger over dette vil litiumet ikke lenger være i fast form, noe som fører til en stor fare for intern kortslutning og utladning av all energien i batteriet over et meget kort tidsrom (som vil variere avhengig av kortslutningens natur). Dessuten er der fare for at litiumet i cellen kan antenne rundt 180 °C.

Som et eksempel kan det vises til hvordan Li/SO₂Cl₂ battericeller oppfører seg i forskjellige temperaturintervaller. Disse cellene er stabile til temperaturen når kokepunktet til elektrolytten SO₂Cl₂ (69,1 °C). Da vil det bli en trykkoppbygging i cellen som kan resultere i lekkasje, ventilering eller eksplosjon.

Tabell 7: Battericelle reaksjon som funksjon av tid.

Temperatur	Batteriets reaksjon
<65 °C	Forholdsvis sikker dersom de behandles på rett måte.
65 – 125 °C	Trykkoppbygging i cellen, og lekkasje dersom forseglingen ikke er perfekt.
>100 °C	Forseglingen kan bli ødelagt eller mistet.
125-180 °C	Ustabil, det er vanskelig å forutsi nøyaktig hva som vil skje. Celler ventilerer.
>180 °C	”Thermal Runaway (ukontrollert akselererende termisk reaksjon)” og/eller eksplosjon.

Informasjonen i tabellen er hentet fra [3].

1.6.2 Ekstern mekanisk påvirkning

Dersom batteriet utsettes for store mekaniske påvirkninger, slik som støt, vibrasjoner eller trykk, kan det føre til at den indre strukturen i batteriet endres. Dersom separatoren skades, vil det kunne forårsake interne kortslutninger, som igjen kan føre til overoppheting, ventilering eller eksplosjon [3].

Det kan skje at forseglingen ved den positive polen (glass- metall forseglingen) kan bli ødelagt, og det oppstår lekkasje av elektrolytten. Avhengig av trykket inne i cellen, vil denne lekkasjen kunne variere fra ubetydelig til en voldsom lekkasje som kan gjøre cellen om til et prosjektil [3].

1.6.3 Intern kortslutning.

Interne kortslutninger oppstår ved at anoden og katoden kommer i kontakt med hverandre intern i batteriet, for eksempel ved at battericellen punkteres med en metallgjenstand eller deformeres. Under en intern kortslutning er det den samme elektrokjemiske reaksjonen som batteriet er designet for som skjer, men ved en mye høyere hastighet. Dette fører til at all energien i battericellen utlades over et meget kort tidsrom, under utvikling av sterk varme og høyt trykk. Tidsrommet vil variere stort, alt etter kortslutningens natur. Hvor mye energi som utløses er avhengig av hvor utladet cellen er. Dersom det er nok energi igjen i cellen til å øke temperaturen til et kritisk nivå, vil man kunne få ventilering eller eksplosjon av cellen.



1.6.4 Ekstern kortslutning

Eksterne kortslutninger kan oppstå på flere måter. Felles er at strømmen i kretsen kan ta kortere vei enn tiltenkt. Eksempler på hva som kan skjer er at metallverktøy danner kontakt mellom + og – pol under montering, dårlig kabelisolasjon gir kortslutning eller cellen kommer i kontakt med elektrisk ledende sjøvann. Vanligvis vil eksterne kortslutninger føre til at sikringer internt i battericellen ryker, dersom disse fungerer som de skal.

1.6.5 Kontakt med vann

Dersom litiumet i en battericelle kommer i kontakt med vann vil det dannes hydrogengass (se likning 1), som blandet med luft/oksygen er meget eksplosiv.

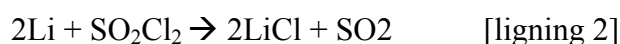
Ved dannelse av hydrogengass oksideres litium, under produksjon av varme. Den varmen som produseres kan under visse forhold forårsake antenning av hydrogen/luft blandingen (kap.4.2.1). Dersom blandingen ikke antennes av reaksjonsvarmen, og batteriene befinner seg i et lukket rom med oksygen, kan det dannes en eksplosiv hydrogen/luft blanding som representerer stor fare for personer og materiell. Ved introduksjon av en tennkilde, samtidig som hydrogenkonsentrasjonen ligger mellom nedre (4 Vol %) og øvre (75 Vol %) brennbarhetsgrense, vil det skje en eksplosjon med påfølgende sterk trykk- og temperaturøkning. Hvor stor trykkoppbyggingen blir, er avhengig av blandingsforholdet med luft. Generelt blir eksplosjonstrykket høyest dersom blandingsforholdet er marginalt høyere enn støkiometrisk blanding.

1.6.6 Kontakt med sjøvann

Kontakt med saltholdig sjøvann, vil kunne forårsake kortslutning av batterier på grunn av korrosjon på cellens eksterior, samt inntrengning inn i cellen. Dessuten er sjøvann elektrisk ledende, slik at det kan oppstå en ekstern kortslutning i cellen.

1.6.7 Overutladning

Ettersom cellene lades ut produseres det gasser. Under utladning av en Li/SO₂Cl₂ celle dannes for eksempel SO₂ gass i følgende reaksjon.:



Mesteparten av denne gassen løses i elektrolytten, men noe av den bidrar til en trykkoppbygging i cellen. Dersom cellen overutlades vil det kunne føre til at trykket blir for stort, noe som igjen kan føre til lekkasje eller ventilerings.

1.6.8 Ladning

Hvis primære litiumbatterier utsettes for ekstern ladning vil det kunne få alvorlige konsekvenser. Det vil føre til en trykkoppbygging i cellene, som videre kan føre til høye celle temperaturer, ventilerings eller eksplosjon.

Dersom man har celler med forskjellig spenningsnivå montert i en batteripakke vil dette føre til at man kan få reversert spenningen. Det vil i praksis si at noen celler lades opp av andre celle med mer restenergi. Dette kan få samme konsekvenser som ekstern ladning. Ved å benytte dioder (kap.1.5.6) i batteripakkene forhindres dette.

2 Metoder

I dette kapittelet beskrives metodene som ble benyttet for å løse oppgaven.

2.1 Søk på Internet og telefonsamtaler

Ved søk etter informasjon om hendelser med litiumbatterier og innsamling av håndteringsprosedyrer ble Internet benyttet. Søkene ble gjort for å finne ulike aktører som muligens bruker litiumbatterier i sin virksomhet. Det ble lagt vekt på aktører og bedrifter som driver med offshore virksomhet og undervannsteknologi. Grunnen til dette er at disse virksomhetene er energikrevende. Til disse aktørene ble det sendt en standard e-post. I denne e-posten ble det kort fortalt hva prosjektet gikk ut på og hvilken informasjon som var ønskelig. E-postene ble etter omtrent en uke fulgt opp med telefonsamtaler. Da ble det avklart om aktørene hadde noe informasjon å komme med. Dersom informasjonen som ble lovet ikke kom, ble dette fulgt opp med nye telefonsamtaler.

I alt ble det sendt over 100 e-poster til 58 ulike aktører og bedrifter, og mottatt i overkant av 40 e-poster. Over 40 telefonsamtaler ble holdt.

2.2 Bedriftsbesøk

Det ble gjennomført to bedriftsbesøk, et på Imenco i Haugesund og et på Forsvarets Forskningsinstitutt (FFI) på Kjeller. Besøket hos Imenco ble utført siden de arbeider med undervannsteknologi, og i den forbindelse benytter transpondere som de har hatt uhell med. Årsaken til besøket hos Øistein Hasvold og Kjell Håvard Johnsen ved FFI er at de er blant de i Norge som har størst kompetanse på litiumbatterier i Norge.

2.3 Kartlegging ulike batterityper og batterileverandører

Ved kartlegging av de ulike batteritypene og batterileverandørene ble det brukt en tysk nettside. Denne siden gir en oversikt over ulike batterileverandører [C].

Til de batterileverandørene som fører litiumbatterier ble det sendt en standard e-post der det blir fortalt hva oppgaven går ut på og hvilken informasjon som var ønskelig. De batterileverandørene som svarte ble det holdt kontakt med.

2.4 Litteratur

For å finne ut hvordan de ulike stoffene i litiumbatterier reagerer, hvor giftige de er og lignende ble litteratur som leksikon og kjemiske leksikon brukt [1, 2, 3, 42].

2.5 Analyser

Det er blitt utført en scenarioanalyse for å kunne vurdere hvilke konsekvenser uønskede hendelser med litiumbatterier kan få.



3 Resultater

3.1 Hendelser ved bruk av litiumbatterier

Det finnes flere ulike aktører som bruker litiumbatterier i sine virksomheter. De fleste som bruker store litiumbatterier hører til i næringer som driver med olje/gass industri, og undervannsteknologi.

3.1.1 Uhell ved pigging

Statoil

Under inspeksjonspigging av Statpipe naturgass rørledningen mellom Heimdal og Draupner S i april 1999 hadde Statoil et uhell. Uhellet skjedde da det ble et brudd i festet mellom datamodulen og batterimodulen på piggen (se kap. 1.4.1). I trykktanken med litiumbatterier ble det lekkasje, noe som førte til kortslutning i en battericelle (kap. 1.6.3). Battericellen eksploderte og inspeksjonspiggen ble totalskadet. Verken Statpipe naturgass rørledningen eller annet utstyr ble skadet i eksplosjonen. For å få ut inspeksjonspiggen ble det brukt en rensepigge [3,4].

Totalt kostet uhellet med røpiggen omtrent 9 100 000 NOK.

Uhell ved bruk av transpondere

Det har skjedd flere uhell ved bruk av litiumbatterier i transpondere. Hovedårsaken til uhellene kommer av at transponderne lekker sjøvann, som igjen kortslutter battericeller. Andre årsaker er feil bruk og feil håndtering av litiumbatteriene.

Stolt Offshore

Høsten 2001 hadde Stolt Offshore en uønsket hendelse med et litiumbatteri om bord på en av båtene sine. Uhellet skjedde under testing av en transponder. Mannskapet på båten mistet kontakten med transponderen på 600 meter dyp. Den ble tatt opp på dekk. To timer etter at transponderen var kommet på dekk løste sikkerhetsventilen seg ut (satt til to bar overtrykk) og en gråhvit sky sprutet ut av transponder. Alt personell ble evakuert inn i båten. Utblåsningen pågikk i flere timer og det ble registrert høy temperaturøkning på transponder [28].

Esso Norge

Sommeren 1999 hadde Esso et uhell med en transponder om bord på en av båtene sine. En transponder som var defekt eksploderte, da den ble åpnet for en batterisjekk. Takkert være rask reaksjon ombord ble ingen skadet slik at de måtte ha medisinsk behandling.

Mens mannskapet holdt på å løsne skruene på transponderen eksploderte transponderen og ble i følge vitneopplysning skutt over seks meter opp i luften og landet ca to meter borte. Årsaken til ulykken skyldes i følge ulykkesrapporten [38] lekkasje av sjøvann inn i transponderen. Sjøvannet reagerte med litiumbatteriet og forårsaket en trykkoppbygging på grunn av gassdannelse.



Imenco

Imenco har hatt flere uhell ved bruk av litiumbatterier i forbindelse med transpondervirksomhet.

En transponder som var tatt opp av sjøen fikk en utblåsning på kaien ved verkstedet hos Imenco. Ventileringen var en følge av at transponderen ikke hadde vært tett når den hadde ligget i sjøen, og dermed hadde det lekket sjøvann inn til litiumbatteriet, noe som førte til at en battericelle korslutet og det ble en utblåsning [27].

Om bord på en båt ble det ventilering i en transponder som ble tatt opp av sjøen. Helle bunnen i transponderen ble blåst vekk. Årsaken var at det hadde lekket sjøvann inn i transponderen som kortsluttet en battericelle [27].

Et transponderbatteri ble lagt i en skuff om bord på en båt. Dette batteriet ble liggende å rulle frem og tilbake under båtturen. Denne mekaniske påvirkningen var sannsynligvis årsaken til at transponderbatteriet eksploderte [27].

3.1.2 Uhell ved bruk av lysbøyer

Kystverket har i en periode på 20 år brukt litiumbatterier i lysbøyer som ligger langs kysten av Norge. I de senere årene har Kystverket hatt flere uhell med litiumbatterier i lysbøyer. I 2000 var det 6 uhell i forbindelse med litiumbatterier i lysbøyer. 3 av batteriene eksploderte og i 3 av batteriene oppsto det lekkasje av elektrolytt og det ble dannet svovellukt [40]. Mulig årsak til uhellen er at designet har blitt forandret hos batterileverandøren. + ledning og - ledning krysser hverandre. Isolasjonen svekkes over tid, med kortslutning og påfølgende eksplosjon som resultat. Selv om dette er rettet opp hos leverandøren har Kystverket hatt flere uhell med litiumbatteriene. En teori er at batteriboksen har korrodert og sjøvann har kommet inn i batteriet og kortsluttet dette [39].

3.1.3 Uhell ved loding

Imenco loddet tidligere C-celle batterier sammen for å få større energimengde. Loding medførte oppvarming av batteriene. Batteritypen som ble brukt var uten sikkerhetsventil. Uhellet skjedde i forbindelse med loding av batteriet. Batteriet ble oppvarmet og tilslutt eksploderte det. Eksplosjonen medførte personskade som besto av brannskader og syreskader på kropp og øyne. Under eksplosjonen oppstod det stikkflammer, mye røyk, ulike syrer og gasser. I tillegg var det vanskelig å puste inne i lokalet [27].

3.2 Kartlegging av håndteringsprosedyrer

I dette av snittet er ulike håndteringsprosedyrer presentert. En vurdering og sammenligning av de ulike prosedyrene er gitt i kapittel 5.2.

3.2.1 Statoil – inspeksjonspigger med litiumbatterier

Etter uhellet med inspeksjonspiggen laget Statoil et styrende dokument som inneholdt områder som transport, lagring, håndtering og pigging med utstyr som inneholder litiumbatterier [24]. I tillegg til dette styrende dokumentet bruker Statoil



håndteringsprosedyren til Electrochem [15] og PII pipetronix [20,21,22,23]. Det styrende dokumentet til Statoil inneholder:

- Den del generelle deler som beskriver ulike verktøy og som brukes ved inspeksjonspigging.
- En del som gir en beskrivelse av litiumbatterier og hvilke faremomenter som er forbundet med disse.
- Klargjøring for transport av litiumbatterier og hvilke transport forskrifter som gjelder.
- En del som beskriver håndtering, lagring, montering og klargjøing av IL- verktøy.
- Et av snitt som beskriver mottak og uttak ved inspeksjonspigging.
- Beredskapskrav og utstyr
- Informasjonsblad om produktsikkerhet
- Verne utstyr for litiumbatterier og personlig verneutstyr.

3.2.2 PII Pipetronix - inspeksjonspigging med litiumbatterier

Håndteringsprosedyrene til PII Pipetronix er delt inn i enkeltstående ark hvor de konkrete oppgavene står. Håndteringsprosedyrene til PII Pipetronix inneholder:

- Hva skal en gjøre ved eksplosjon av litiumbatterier [22].
- Hva skal en gjøre ved lekkasje i et litiumbatteri [23].
- Hva skal en gjøre ved en litiumbatteribrann [21].
- Hva skal en gjøre for å vaske og rydde etter ett uhell [20].

3.2.3 Kongsberg Simrad – transpondere med litiumbatterier

Håndteringsprosedyrene til Kongsberg Simrad er mye brukt blant bedrifter som benytter transpondere i sin virksomhet. I tillegg til sine egne prosedyrer bruker de håndteringsprosedyrene fra Electrochem [15]. Kongsberg Simrad er en av hovedleverandørene av transpondere og transponderbatterier i Norge. Sammen med transponderbatteriene sender Kongsberg Simrad med håndteringsprosedyrene sine. Det er få av brukerne av transpondere som har andre håndteringsprosedyrer enn disse. Håndteringsprosedyrene til Kongsberg Simrad inneholder:

- Hvordan en best skal lagre batteriene på en sikker måte [8].
- Hvordan en skal håndtere batteriene på en trygg og forsvarlig måte [8].
- Hvordan sikring av litiumbatterier under transport best mulig skal ivaretas [8].
- Hvordan batteriene skal sikres når de ikke er lenger i bruk [8].
- Nød prosedyrer, hvis det skulle skje en krisesituasjon i forbindelse med bruken av litiumbatteriene [8].
- Transportbestemmelser for frakt av litiumbatterier [18].
- En manual hvordan transpondere skal ivaretas [19].



3.2.4 Electrochem – produsent av litiumbatterier

Electrochem er en amerikansk litiumbatterileverandør. Håndteringsprosedyren til Electrochem er delt inn i hovedpunkter som har egne under punkter. Håndteringsprosedyren inneholder:

- En introduksjonsdel der det er en opplisting over de ulike batteriene de har og hvilke energi disse har. I tillegg har Electrochem tatt med de ulike kritiske temperaturene til de forskjellige batteritypene [15].
- En sikkerhetsguide som inneholder [15]:
 - Inspeksjon ved mottak og lagring av litiumbattericeller.
 - Lagring av litiumbattericeller.
 - Håndteringsprosedyrer for montering av produkt.
 - Pakking for transport av litiumbatterier.
- Hvordan sette sammen en batteripakke [15]:
 - Celle valg.
 - Batteripakke design.
 - Batterifabrikasjoner.
- Håndtering av litiumceller/batterier under uvanlige forhold [15]:
 - Prosedyrer for håndtering når en litiumcelle er varm.
 - Prosedyrer for håndtering når en litiumcelle har ventilet.
 - Prosedyrer for litiumceller som har eksplodert.
 - Prosedyrer for brann i litiumbatteri.

I tillegg har Electrochem laget data blad over litiumbatterier [25].

3.2.5 Stolt Offshore – transpondere og rørreperasjonsutstyr med litiumbatterier

Stolt Offshore bruker sikkerhetsprosedyrene til Imenca Safety Flash [16]. Håndteringsprosedyrene inneholder:

- Hvordan håndtere en transponder som ikke fungerer slik den skal.
- Hvordan handle ved temperatur økning i litiumbatteriet.
- Håndtering hvis litiumbatteriet tar fyr.
- Personlig verneutstyr.
- Hvordan lagre litiumbatterier.

3.2.6 Imenco – transpondere med litiumbatterier

Imenco bruker Stolt Comex Seaway A/S sin håndteringsprosedyre [17]. I tillegg bruker de Kongsberg Simrad sinne prosedyrer [8,18,19]. Prosedyren til Stolt Comex Seaway A/S [17] inneholder kun håndtering av batterier under lodding.

3.2.7 Schlumberger – downhole loggeverktøy

Schlumberger har sin egenhåndteringsprosedyre [12]. Dokumentet er internt og ikke allment tilgjengelig. Håndteringsprosedyren inneholder:

- Generelt om litiumbatterier.
- Lagring av litiumbatterier.
- Hvordan bruke litiumbatterier.
- Hvordan behandle litiumbatteri ved operasjonslutt.
- Regelverk for transport av litiumbatterier.
- Typiske feilmekanismer ved litiumbatterier.
- Hva skal en gjøre når batteriet føles varmt.
- Hva skal en gjøre når det kommer lukt og røyk fra litiumbatteriet.
- Hva skal en gjøre når batteriet eksploderer.
- Hva skal en gjøre ved alvorlige batteriproblemer.
- Førstehjelp i forbindelse med bruk av litiumbatterier.
- Standard sikkerhetsprosedyrer for litiumbatterier.

3.2.8 ABB

ABB bruker håndteringsprosedyren til Saft [34]. Saft er en leverandør av litiumbatterier. Håndteringsprosedyren inneholder:

- Hvilke stoffer batteriene inneholder, hvilken fare de utgjør og tiltak for å unngå disse.
- Førstehjelpstiltak.
- Brannbekjempelse.
- Tiltak ved utslipp av stoffer fra batteriene.
- Håndtering og lagring.
- Personlig beskyttelse.
- Transport informasjon.

3.2.9 Pipeline Integrity International – inspeksjonspigger med litiumbatterier

Pipeline Integrity International har sine egne håndteringsprosedyrer [35]. Håndteringsprosedyren inneholder:

- En introduksjons del som forteller om litiumbatterier.
- Definisjoner.
- Trygg lagring.
- Trygg håndtering.
- Trygg bruk.
- Trygg transport.
- Trygg avfallshåndtering.

3.2.10 Kystverket - lysbøyer

Kystverket har sine egne håndteringsprosedyrer [36]. Disse håndteringsprosedyrene inneholder:

- Hvem som er ansvarlige.
- Risikovurdering.
- Vedlikeholde, kontroll, håndtering og lagring.



3.2.11 Esso Norge – transpondere med litiumbatterier

Esso Norge buker håndteringsprosedyrene til Kongsberg Simrad [8,18,19].

3.2.12 Hydro Olje og Gass – transpondere med litiumbatterier

Hydro Olje og gass buker håndteringsprosedyrene til Kongsberg Simrad [8,18,19].

3.3 Sammenligning av batterikjemier med hensyn på risiko

I dette kapittelet vil de forskjellige batterikjemiene fra kap.1.5.5 bli sammenlignet med hensyn på risiko. Dette er gjort ved å sammenligne tilsvarende celler med tilsvarende størrelse og design. Det er valgt å sammenligne celler med spiralvindinger i størrelse DD. Dette er fordi det er denne typen batteridesign som benyttes i røpiggene som er utgangspunkt for prosjektet.

Under arbeidet med prosjektet har det ikke lyktes å få tak i informasjon om Li/MnO₂ – eller Li/SOCl₂ battericeller i DD- størrelse. Ingen av de batterifabrikantene som er kontaktet har denne størrelsen i sitt sortiment. Av den grunn brukes en D-celle variant av Li/MnO₂ og Li/SOCl₂ cellen i sammenligningen. Energikapasiteten er da ikke direkte sammenlignbar, men størrelser som spenning og sikkerhetsbarrierer vil allikevel være rimelig sammenlignbare.

Det må tas forbehold om at andre batterifabrikanter kan ha celler med samme batterikjemi som i tabellene under, men med andre spesifikasjoner. Spesielt gjelder dette de forskjellige tekniske detaljene i batteriene, slik som sikringer og dioder. De elektrotekniske ytelsene til batteriene vil være meget avhengig av spenningspotensialet mellom anoden og katoden, noe som er avhengig av hvilke stoffer disse består av, og ikke avhengig av design.

Batterikjemiene skulle i utgangspunktet sammenlignes på grunnlag av de uønskede hendelser som er blitt kartlagt i prosjektet. Batteritypene skulle sammenlignes ut i fra om det var noen typer som gikk igjen i de uønskede hendelser, samt fellestrekk i hendelsesforløp og feilmekanismer. Dette har vist seg å være vanskelig, da det innsamlede materialet gir et for tynt grunnlag til å analyseres. I mange tilfeller har det vært umulig å få informasjon om hvilke batterityper som er benyttet i de forskjellige hendelsene. En sammenligning av de forskjellige batterikjemiene må derfor baseres på disse kategoriene; Energiinnhold og farlige stoffer. For og få et kvantitativt uttrykk for cellenes risiko, vil de gis en poengverdi fra 1-4 for hver kategori, der 1 er sikrest. Det må understrekes at dette er en subjektiv vurdering.

Energiinnhold

Ved en kortslutning vil all energien i batteriet utlades over et meget kort tidsrom. Dette vil igjen føre til en sterk trykkoppbygging og temperaturøkning (kap.1.6.3 og 1.6.4). Hvor alvorlig dette blir er en direkte funksjon av energiinnholdet i cellen. Dess høyere energiinnhold, dess mer energi vil frigjøres. I noen applikasjoner vil det allikevel være ønskelig med et høyt energiinnhold i cellen på grunn stort strømbehov. Et høyt energiinnhold vil av den grunn trekke i positiv retning dersom batteriene sammenlignes med hensyn på ytelse, men i negativ retning dersom batteriene sammenlignes med hensyn på sikkerhet. Det er viktig at et godt batteridesign reduserer sannsynligheten for en kortslutning. Dette gjøres ved bruk av sikringer (kap.1.5.6).



Farlige stoffer

Ved en ventilering eller eksplosjon vil komponenter i battericellen spres ut. Av den grunn er komponentene i cellen, samt produkter og delprodukter i cellen av betydning for sikkerheten ved bruk av de forskjellige battericellene. Batterikjemiene må derfor sammenlignes på dette grunnlaget. Det må presiseres at denne sammenligningen ikke er basert på forsøk, men kun basert på informasjon om innholdet i cellene fra produsenter (produksikkerhets datablad). Det er også tatt med stoffer som vil dannes under reaksjon med fuktig luft, slik som H_2SO_4 og HCl . Det er ikke tatt hensyn til hvor store mengder av de forskjellige stoffene som kan spres ut.

Tekniske barrierer

De tekniske barrierene innen celledesign er viktige med hensyn på sikkerhet. Det har vært vanskelig å få informasjon fra produsentene om battericelledesignene, slik som interne sikringer, sikkerhetsventiler og separatorer. Cellene benyttes sammenkoblet i batteripakker. Da er også batteridesignet viktig. Batteripakkedesign og sikkerhetsbarrierer i cellene vil kunne variere betydelig mellom produsentene, og derfor er dette forholdet ikke tatt med i sammenligningen av batterikjemiene, men kan allikevel ha betydning for sikkerheten.

Rangering av batterikjemiene med hensyn på sikkerhet

I Tabell 8 er resultatene fra sammenlignet framstilt. Lavest poengverdi gir minste konsekvens ved en eventuell uønsket hendelse.

Tabell 8: Rangering fra høyest til lavest konsekvens.

Batterikjemi	Energitetthet Wh/g		Farlige stoffer		Sum poeng
	Verdi	Poeng	Innhold	Poeng	
Li / SO_2Cl_2	0,479	4	SO_2Cl_2 , SO_2 , Cl_2 , H_2SO_4 og HCl	4	8
Li/ $SOCl_2$	0,468	4	$SOCl_2$, S, SO_2 , H_2SO_4 , Cl_2 , HCl	4	8
Li / MnO_2	0,263	2	MnO_2 , $LiClO_4$, C_4H_8O , $C_3H_6CO_3$, $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$	2	4
Li / SO_2	0,297	2	SO_2 , H_2SO_4	1	3

Resultatene fra sammenligningen diskuteres i kap.5.3.



4 Scenarier for uhell

For å illustrere hvor store konsekvensene ved en uønsket hendelse kan bli, har det blitt satt opp noen scenarier for hvordan et uhell kan utarte seg. Det er valgt to utgangshendelser;

- Litiumet i battericellene kommer i kontakt med vann og danner hydrogengass.
- All energien i en celle i batterimodulen til en røpig utløses på grunn av en kortslutning.

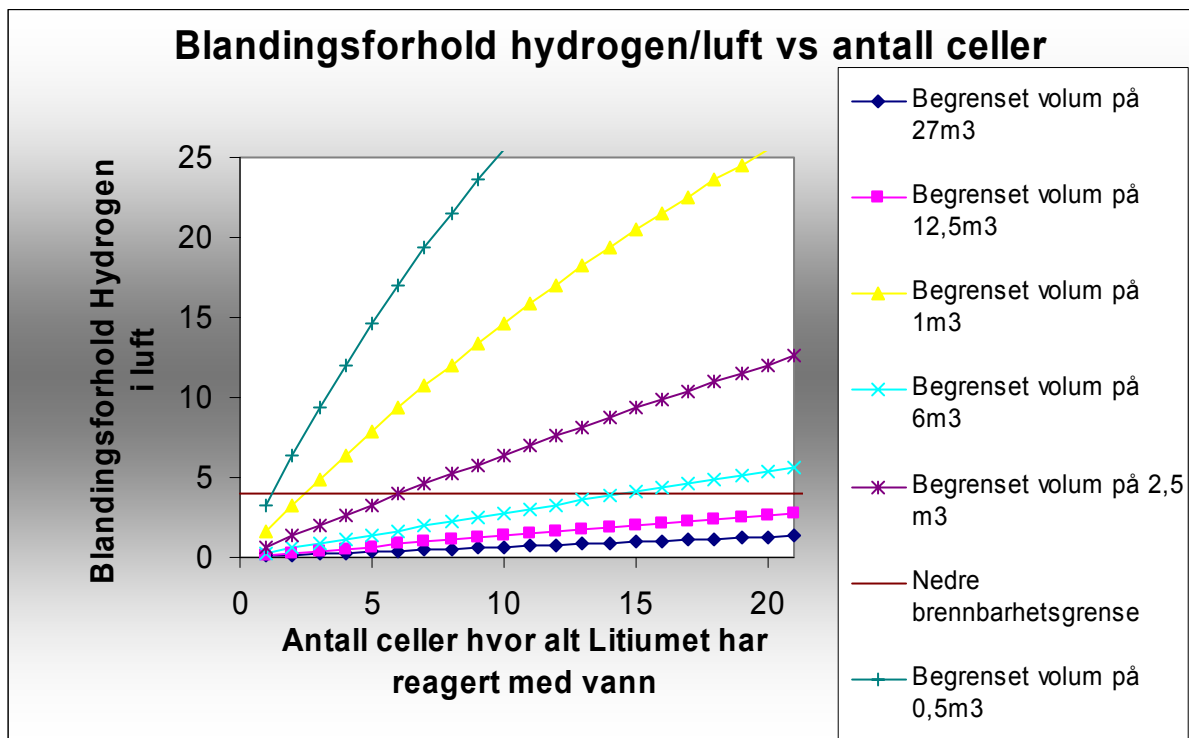
4.1 Antagelser

- I beregningene er det benyttet verdier for cellen CSC 93 3B36, som er den cellen Statoil benytter i sine pigger. Den produseres av Electrochem og er en DD- størrelse Li/SO₂Cl₂ celle.
- Volumet med nitrogen i en batterimodul er lik volumet til batterimodulen subtrahert med det totale volumet til batteripakkene i modulen.
- Utgangstemperatur i batterimodulen er 25 °C.
- Gassene det regnes på oppfører seg som en ideell gass.
- Etter en kortslutning går en fraksjon av energien med til å varme opp battericellen, mens resten av energien går med til å varme opp nitrogenet i batterimodulen. Overføring av energi til friske celler skjer deretter via konveksjon fra den varme nitrogengassen.
- Den spesifikke varmekapasiteten til en battericelle settes til 0,79 Jg⁻¹K⁻¹ [3].
- Kritisk temperatur til en battericelle settes til smeltepunktet til litium; 180°C = 453 K.

4.2 Hydrogendannelse

Dersom litium kommer i kontakt med vann dannes det hydrogengass (kap.1.6.5). Dette kan blandes med luft og danne en hydrogen/luft blanding. Om denne blandingen ligger innenfor brennbarhetsområdet avhenger av volumet den blandes ut i og hvor mye hydrogengass som dannes. Av den grunn har det blitt utformet scenarier for hydrogendannelse i forskjellige avgrensede volum. Hvor mye hydrogengass som dannes er funnet på bakgrunn av ligningen for reaksjonen mellom litium og vann [likning 1].

Det er regnet ut blandingsforholdet hydrogen/luft som vil oppstå i fem forskjellige volum, dersom alt litiumet i et celleantall mellom 1 og 21 reagerer med vann og danner hydrogen. Dette framstilles grafisk i Figur 5.



Figur 5: Skjematisert framstilling av hydrogenkonsentrasjon i luft i forskjellige avgrensede volum, som funksjon av antall celler hvor alt litiumet har reagert med vann.

Dersom det antas et worst case scenario, der alt litiumet i en batteripakke bestående av 21 celler reagerer med vann, kan en se fra diagrammet over at det vil dannes en brennbar blanding av hydrogen og luft i tre av volumene, henholdsvis 1m³, 2,5m³ og 6m³. Disse beregningene er meget konservative, da det er lite sannsynlig at alt litiumet i en celle reagerer med vann (kontaktflaten med vann vil være begrenset hvis ikke cellen er fullstendig ødelagt). Dessuten er det lite sannsynlig at mange celler blir så ødelagt at litiumet i cellene kan reagere med vann. Mest sannsynlig vil det derfor ikke dannes en brennbar blanding i volum som er større enn 1m³. Dersom alt litiumet i fem battericeller reagerer med vann må volumet være mindre enn 2,5m³ for å få en brennbar blanding.

4.2.1 Antennelse av hydrogen

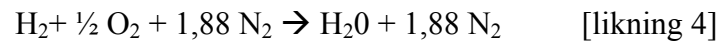
Reaksjonen mellom litium og vann er en eksoterm reaksjon. En aktuell problemstilling er derfor om varmen som utvikles i reaksjonen er nok til å antenne hydrogen/luft blandingen. Dette kan vurderes ved å anta at reaksjonen er en adiabatisk prosess, der all varmen som dannes i reaksjonen går med til å varme opp hydrogenet og luften den skal reagere med i støkiometrisk blanding. Varmen som utvikles er funnet ut fra dannelsesentalpien (formasjonsvarmen) til stoffene i likning 1.



Likning 3 er hentet fra [11].



Det hydrogenet som dannes i reaksjonen må varmes opp sammen med luft til sin selvantennelsestemperatur $T_{\text{antennelse}}$ (500 °C [33tab 4-7C]) dersom en skal få en spontan antennelse som følge av den kjemiske reaksjonen mellom litium og vann. Om dette er mulig kan beregnes ut fra hvor mye varme som dannes i [likning 3] og summen av varmekapasitetene til reaktantene i reaksjonen mellom hydrogengass og oksygen i støkiometrisk blanding [likning 4].



Reaktantene i likning 4 får en varmekapasitet på:

$$\Sigma C_p = C_p(\text{H}_2) + \frac{1}{2} C_p(\text{O}_2) + 1,88 C_p(\text{N}_2) = \underline{107,6 \text{ J/K} = 0,1076 \text{ kJ/K}} \quad [\text{likning 5}]$$

For å finne temperaturøkningen kan følgende uttrykk benyttes [11]:

$$T_{\text{oppvarmet}} = T_0 + \frac{\Delta H}{\Sigma C_p} = \underline{\underline{3720^\circ\text{C}}} \quad [\text{likning 6}]$$

I følge den adiabatisk beregningen vil varmen fra reaksjonen være mer enn nok til å varme hydrogenet opp til sin selvantennelsestemperatur:

$$T_{\text{oppvarmet}} \gg T_{\text{antennelse}} \quad [\text{likning 7}]$$

I [33, side 185] skrives det at reaksjonen mellom litium og vann [likning 1] ikke produserer nok energi til å antenne hydrogenet, i motsetning til hva disse beregningene viser. Dette kan forklares ut fra antagelsene for beregningen. Blant annet har det blitt antatt at dette er en fullstendig adiabatisk reaksjon. Dette medfører at varmetapet til omgivelsene ikke er regnet med. Litium har meget gode varmeledningsevne ($94 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ mot jern med $99 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), og vil lede vekk mye varme. Dessuten vil mye av varmen gå med til oppvarmingen av omliggende luft. Varmetapet til LiOH som dannes i reaksjonen mellom litium og vann er heller ikke blitt regnet med. Til sammen vil disse bidragene til varmetap mest sannsynlig være nok til at den reelle $T_{\text{oppvarmet}}$ blir lavere enn $T_{\text{antennelse}}$.

4.3 Kortslutning i rørpigg

Batteripakkene i rørpiggene er plassert i en batterimodul som er designet som en trykkbeholder. Den er beregnet til å motstå det utvendige gass- eller væsketrykket i rørledningen. Rørpiggene finnes i forskjellige størrelser; 20", 30" og 40" (kap.1.4.1). Batterimodulene til rørpiggene har også forskjellig størrelse. De fylles med nitrogengass ved en atmosfæres trykk. Hvor mye nitrogen som må fylles avhenger av piggstørrelsen.



Tabell 9: Volum til de forskjellige batterimodulene og nitrogengassen i dem.

Pigg størrelse	Antall celler	Volum Batteripakker [m ³]	Volum batterimodul [m ³]	Volum nitrogen [m ³]	Stoffmengde nitrogen [mol]
20"	126	0,021	0,033	0,012	0,495
30"	294	0,057	0,098	0,041	1,682
40"	567	0,093	0,226	0,134	5,467

For å kunne vurdere konsekvensene av en kortslutning i en batterimodul i en rørpigg, må det estimeres hvor mye energi som kan utløses. Det er tatt utgangspunkt i et scenario der en battericelle kortslutter. Denne inneholder 9,89 gram litium, og er 0 % utladet. Dersom all energien utløses, vil det gi 367,2 kJ [3]. Denne energien vil gå med til å varme opp cellen, nitrogenet i batterimodulen og resten av batteripakken. Dette er et kompleks termisk system, med mange usikre faktorer.

4.3.1 Temperaturøkning

Konsekvensene ved en kortslutning er sterkt avhengig av hvilken temperatur som oppstår i cellen og i resten av batterimodulen. Disse måtte derfor beregnes. Dette ble gjort ved å anta at en fraksjon av energien fra kortslutningen går til å varme opp cellen, mens resten av energien går med til å varme opp nitrogenet. Varmetapet til resten av batteripakken neglisjeres, da kontaktflaten mellom battericellene i pakken antas å være liten. Dette kan være en forholdsvis grov antagelse, men er nødvendig for å utføre et estimat av temperaturen til nitrogenet. Det kan antas at den reelle temperaturen til nitrogenet vil være noe lavere enn beregnet. En fornuftig fraksjon av energien som går med til å varme opp cellen, ble funnet ved hjelp av iterasjon (prøving og feiling). Siden det er cellen som er varmekilden i det termiske systemet, er det naturlig å anta at den vil ha en noe høyere temperatur enn nitrogenet. I itereringsprosessen ble derfor den energifraksjonen til cellen som ga en litt høyere temperatur til cellen enn nitrogenet valgt. Likning 8 ble benyttet for å beregne temperaturøkning i både nitrogengassen og cellen:

$$T = T_0 + \frac{\Delta H}{C_p} \quad [\text{likning 8}]$$

der T er ny temperatur til cellen eller nitrogengassen, T_0 er utgangstemperatur, ΔH er tilført energi og C_p er varmekapasiteten til cellen eller nitrogengassen.

Temperaturen til nitrogenet og cellen ble beregnet for forskjellige fraksjoner. De forskjellige batterimodulene i 20"-, 30"- og 40" piggene, inneholder forskjellige mengder nitrogen. For eksempel er det i den minste piggen mye mindre nitrogen å varme opp enn i den største. Av den grunn vil både nitrogen og cellen i den minste piggen oppnå en høyere temperatur enn i den største. Derfor er det nødvendig å foreta en iterering for hver av piggstørrelsene. Disse itereringene framstilles grafisk i vedlegg 9.5. De iterasjonsverdiene som ble valgt finnes i Tabell 10.



Tabell 10: Iterasjonsresultater.

Pigg størrelse	Fraksjon energi til celle	Fraksjon energi til nitrogen	Celle temperatur	Nitrogen temperatur
20''	0,915	0,085	2295 K	2227 K
30''	0,76	0,24	1956 K	1901 K
40''	0,50	0,50	1389 K	1325 K

Av disse resultatene kan en se at dess større rørpiggen er, dess større termisk bufferevne har den. Den 40''store rørpiggen skiller seg spesielt ut. Dette kan forklares ut fra at dess større rørpiggen er, dess større blir batterimodulen. Denne skal fylles med nitrogen med 1 atmosfæres trykk. Dess større batterimodulen er, dess mer nitrogen må fylles, ergo vil den samme energimengden måtte varme opp mer nitrogen. Dette vil da gi lavere nitrogentemperatur dess større rørpiggen er.

Trykkoppbygning

Ved temperaturøkning vil nitrogengassen i batterimodulen forsøke å utvide seg. Dette vil gi et nytt trykk p i batterimodulen, som er avhengig av initialtrykket p_0 , og forholdet mellom ny temperatur T og initialtemperatur T_0 :

$$p = p_0 \cdot \frac{T}{T_0} \quad [\text{Likning 9}]$$

Forholdene i de forskjellige batterimodulene etter en kortslutning oppsummeres i Tabell 11.

Tabell 11: Forholdene i batterimodulene etter kortslutning av en celle

Pigg størrelse	Nitrogen temperatur [K]	Nytt trykk, p [atm]
20''	2227	7,5
30''	1901	6,4
40''	1325	4,5

Konsekvensene av disse forholdene diskuteres i kap.5.4.2.

4.3.2 Vil det også bli kritisk for de andre cellene i batterimodulen?

Verdiene i Tabell 11 er kun et estimat for hvor alvorlige forhold som kan oppstå i rørpiggene som følge av kortslutning i en celle, men det kommer likevel tydelig fram at forholdene vil bli dramatiske i alle de tre forskjellige piggstørrelsene. Under slike forhold er det meget sannsynlig at de andre cellene i batterimodulen vil bli påvirket av både temperaturen og trykket. Trykket vil gi en ekstern mekanisk påvirkning (kap.1.6.2) som i verste fall kan gå utover integriteten til batteriet. Den høye temperaturen som nitrogengassen nå er oppvarmet til vil mest sannsynlig føre til at andre battericeller også kan varmes opp til kritiske temperaturer (kap.1.6.1). Da vil det oppstå flere kortslutninger, eksplosjoner eller ventileringer. Enda mer energi vil altså utløses, og det som skjer i batterimodulen kan kalles for en ukontrollert akselererende termiske reaksjon, hvor forholdene bare vil bli verre og verre ettersom flere celler påvirkes.



Om en eller flere av de andre cellene i batterimodulen oppnår kritiske temperaturer kan estimeres ved å finne en verdi for den konvektive varmefluksen q_{dot} mellom nitrogengassen og en celle. Denne finnes fra uttrykket:

$$q_{dot} = h \cdot (T_{nitrogen} - T_{celle}) \quad \text{[likning 10]}$$

der h er en konveksjonsskonstant.

Bestemmelse av konveksjonsskonstant

For å bestemme konveksjonsskonstanten behøves det detaljert informasjon om geometri, strømninger, overflater, materialer og lignende. Det er derfor vanskelig å regne ut en eksakt verdi for h . Derimot finnes det forenklete likninger for beregning av konveksjonskonstanter for forskjellige flater og materialer.

I [37 tabell 7-2] oppgis følgende likning for konveksjonsskonstanten for varmeovergang mellom en vertikal sylinder og luft;

$$h = 1,42 \cdot \left(\frac{\Delta T}{L} \right)^{1/4} \quad \text{[likning 11]}$$

der ΔT er temperaturdifferansen mellom sylindere og luften, og L er den vertikale lengden til sylindere. I dette tilfellet er det varmeovergang mellom en sylinder og nitrogen som er problemet. Det antas at likning 11 også kan benyttes i dette tilfellet og gi et tilnærmet korrekt svar, da luft består av 79 % nitrogen, og derfor har lignende egenskaper som nitrogen.

ΔT varierer i de forskjellige batterimodulene, h vil følgelig også variere. Resultatene finnes i Tabell 12.

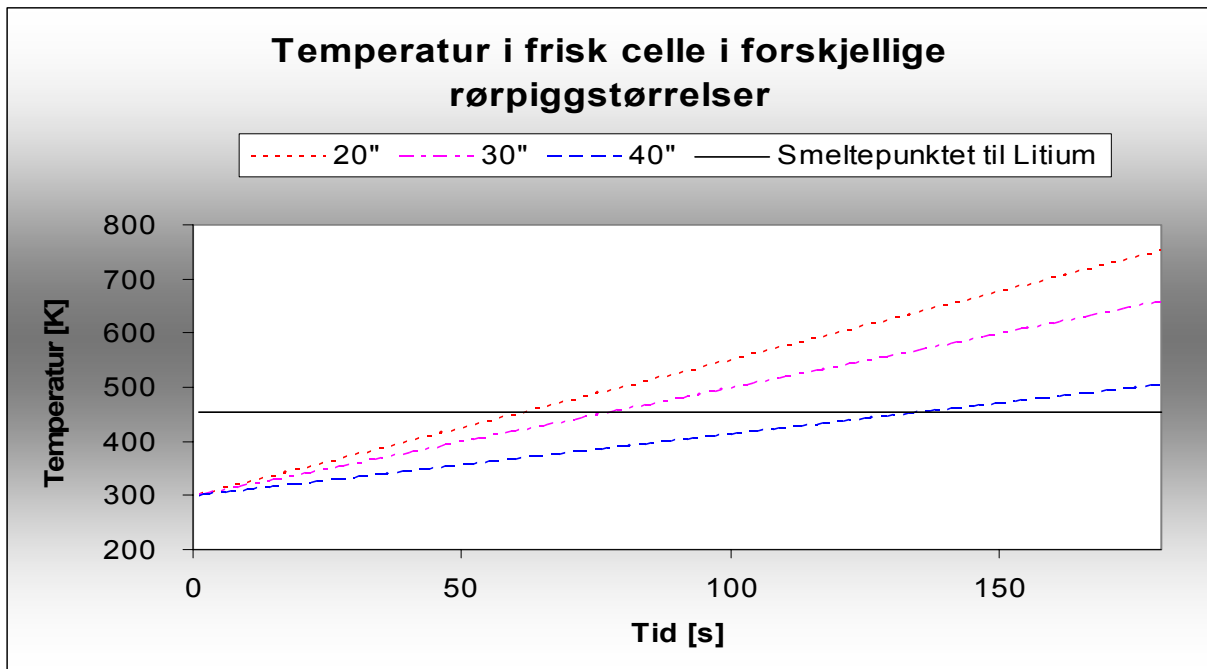
Beregning av energitilførsel til frisk battericelle

Likning 10 benyttes for å finne en verdi for varmeledningen inn i en frisk celle i batterimodulen etter at en celle er kortsluttet. Da benyttes verdiene i Tabell 10 for nitrogenets temperatur, og utgangstemperaturen til den friske battericellen settes til 298 K. Resultatene finnes i Tabell 12.

Tabell 12: Tabell over varmekonveksjonsberegning fra nitrogen til en frisk celle

Piggstørrelse	ΔT [K]	h [Wm ⁻² K ⁻¹]	Varmekonveksjon Wm ⁻²	Effekt til en frisk battericelle
20"	1929	16,3	31443	424
30"	1603	15,6	25007	336
40"	1027	13,9	17275	193

Resultatene fra Tabell 12 ble benyttet til å vurdere hvor lang tid det tar før en battericelle varmes opp til kritisk temperatur på grunn av varmekonveksjon fra den omsluttende nitrogengassen. I disse beregningene er det antatt at nitrogengassen holder konstant temperatur under oppvarmingen av de andre cellene og at temperaturen i cellen som varmes opp er jevnt fordelt. Den virkelige situasjonen vil være at det ytterste laget av battericellen vil holde en høyere temperatur enn beregnet, mens kjernen i battericellen vil holde en lavere temperatur enn beregnet. Beregningen er framstilt grafisk i Figur 6.



Figur 6: Skjematisk framstilling over hvordan temperaturen i en frisk celle påvirkes av den varme nitrogenen over tid.

I Figur 1 er kritisk temperatur for en battericelle framstilt som smeltepunktet til litium (180 °C). Det framgår at det ikke tar lang tid før kritiske temperaturer oppnås i de andre cellene. I batterimodulen i en 20"rørpigg oppnås kritisk temperatur etter 62 sekund. Kritisk temperatur i en 30"batterimodul oppnås etter 78 sekund, mens det i batterimodulen til en 40" rørpigg tar noe lenger tid. Der nås den kritiske temperaturen ikke før etter 135 sekund. Da disse beregningene baserer seg på at nitrogenet holder en konstant temperatur under oppvarmingen av cellene, så må verdiene verifiseres med tanke på hvor mye nitrogenet avkjøles.

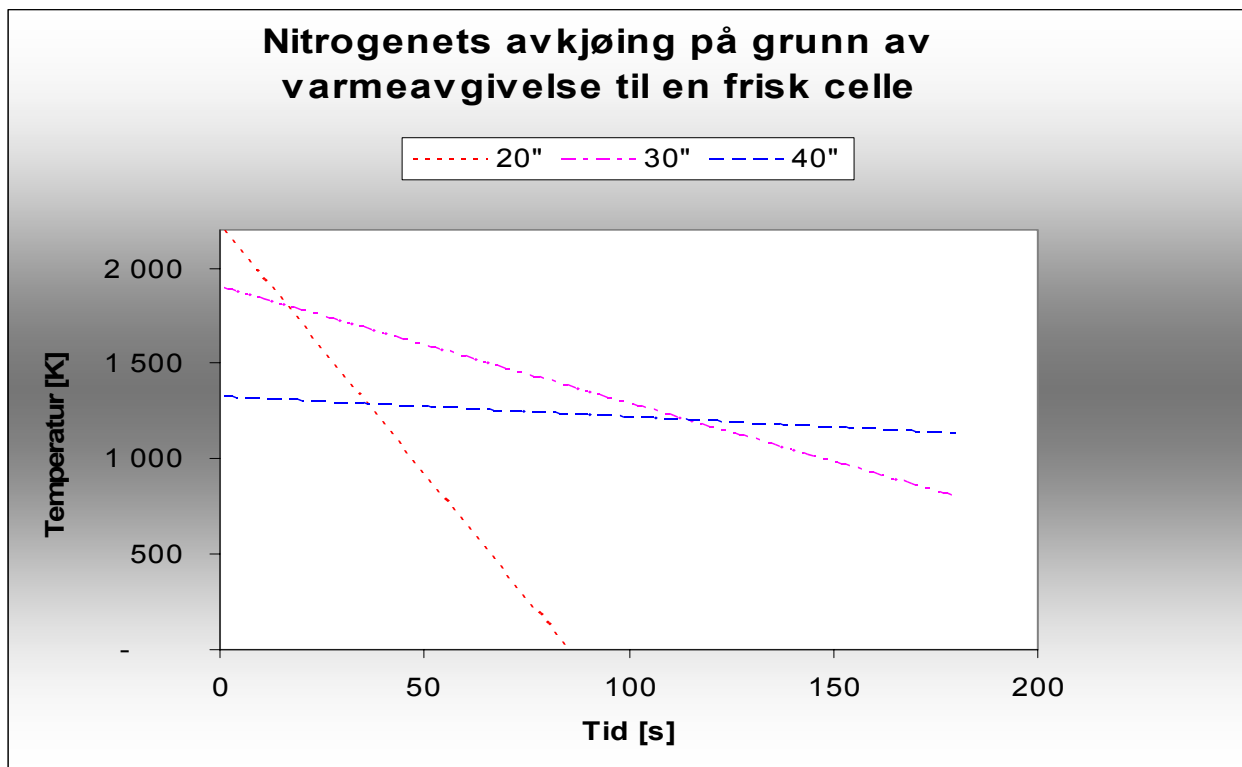
Nitrogenets avkjøling

Da varmeoverføringsberegningen mellom nitrogenet og en frisk celle er basert på en noen antagelser, bør beregningene verifiseres. Dette gjøres ved å vurdere om nitrogenen avkjøles så mye at de utregnede verdiene for varmekonveksjonen mellom nitrogenen og en frisk celle ikke lenger kan nyttes.

Utrekningen av nitrogenets avkjøling er gjort ved å bruke resultatene for varmeoverføring fra i denne likningen:

$$T_{avkjølt} = T_o - \frac{\Delta H_{avgitt}}{C_p} \quad [\text{likning 12}]$$

T_o er den nitrogentemperaturen som ble funnet i Tabell 11. Resultatene fra denne beregningen er framstilt i grafisk i Figur 7.



Figur 7: Nitrogenets avkjøling på grunn av varmeavgivelse til frisk celle.

Det er i Figur 6 illustrert hvordan lang tid det tar før cellen oppnår kritisk temperatur. Ved å sammenligne Figur 6 og Figur 7 finnes hvilken temperatur nitrogengassen har blitt avkjølt til når den friske cellen har nådd kritisk temperatur. Resultatene framstilles i Tabell 13.

Tabell 13: Nitrogenets temperatur etter at cellen har oppnådd kritisk temperatur.

Pigg størrelse	Tid til kritisk temperatur for frisk celle [sek]	Korresponderende nitrogentemperatur [K]
20"	62	603
30"	78	1424
40"	135	1180



5 Diskusjon

I dette kapittelet vil resultatene i kap.3 og 4 bli diskutert.

5.1 Uhell

Innsamling av informasjon over ulike hendelser som har skjedd ved bruk av litiumbatterier har vært vanskelig. Utgangspunktet var å samle inn informasjon over uhell som hadde skjedd med litiumbatterier under inspeksjonspigging, dette viste seg å være vanskelig. Det var kun den ene hendelsen til Statoil hvor informasjon ble gjort tilgjengelig. I tillegg er det kommet indikasjoner på en hendelse hvor det har vært et uhell med litiumbatteri under inspeksjonspigging, men dette har ikke blitt avklart. Det har derimot lyktes å samle inn informasjon om hendelser i andre typer virksomheter.

De fleste uhell som det har lyktes å få informasjon om er oppstått i forbindelse med transpondervirksomhet. Disse uhellene med litiumbatterier i transpondere har en felles nevner. Sjøvann har lekket inn til litiumbatterier i transponderen, noe som har ført til kortslutning i battericellene. Dermed har det blitt trykk oppbygging inne i transponderen og den har enten ventilert eller eksplodert ved opptak fra sjøen. Vannet har sannsynlig kommet inn trykkavlastningsventilen. Dette området bør sees på for om mulig å finne en bedre løsning som hindrer sjøvann å lekke inn i transponderen. Av de uhellene i forbindelse med transpondere som det er samlet inn informasjon om, er det ingen som har forårsaket skader på mennesker. Dette skyldes antageligvis flaks og snarrådighet hos personalet.

Litiumbatterier blir også brukt i lysbøyer som Kystverket har langs norskekysten. Uhellene med disse har hatt ulikt opphav. En årsak har vært at +ledning og – ledning har krysset hverandre inne i batteriet og dermed kortsluttet. En annen teori er at batteriboksen har korrodert og sjøvann har trengt inn til battericellene og kortsluttet disse. Batteridesignet er nå forandret fra batterileverandør slik at + ledning og – ledning ikke krysser hverandre. Det bør undersøkes om batteriboksen kan utføres i et annet material som ikke korroderer i sjøvan.

Det er også avdekket et uhell med et C-celle litiumbatteri. C-cellebatteriet eksploderte under lodding. Årsaken var varmeoppbygging inne i litiumbatteriet. Dette uhellet forårsaket personskader. Ut fra dette kan en si at det å drive og lodde litiumbatterier er en utrygg affære.

En ser at de fleste uhellene med litiumbatterier i forbindelse med transpondere og lysbøyer forårsakes av lekkasje av sjøvann inn til batteriene. Dette forårsaker kortslutning. De andre uhellene som er avdekket er et resultat av ytre mekanisk påvirkning som fører til intern kortslutning. Det kan derfor fastslås at ventilering eller eksplosjon i litiumbatterier oppstår av flere årsaker, og derfor må litiumbatterier alltid behandles med forsiktighet.

Andre faktorer

Gjennom dette prosjektet har det ikke vært mulig å få samlet inn informasjon om mange ulike uheldige hendelser som har skjedd i forbindelse med bruk av litiumbatterier. Det kan være ulike årsaker til dette. Mange av aktørene som er kontaktet har en travel arbeidsdag, noe som kan ha forårsaket at den informasjonen som er i bedriften ikke blir formidlet videre.



Et annet problem under innsamling av informasjon om uheldige hendelser med litiumbatterier har vært at rapportene som er skrevet om hendelsene er konfidensielle. Disse rapportene har det ikke vært mulig å få i sin helhet. Viktig informasjon kan derfor ha blitt utelatt.

Det er ikke skrevet noen ulykkesrapport på flere av hendelsene. Grunnen til dette er at uhellene har skjedd for flere år siden da det ikke var like vanlig med ulykkesrapportering. Etter disse uhellene vil sannsynligvis viktig informasjon ha gått tapt.

Under kontakt med de ulike aktørene har en fått inntrykk av at de er redd for å gi fra seg informasjon om uhell som har skjedd. En mulig grunn til dette kan være at de er redde for å få et dårlig rykte på bedriften, og dermed miste arbeid/oppdrag.

Data fra uhell og rapporter om uhell som er blitt gjort tilgjengelig kommer fra få av de kjente aktører. Det er grunn til å anta at også andre aktører har hatt uhell, men at disse enten ikke er rapportert eller at aktøren ikke ønsker å gi ut slik informasjon.

Ut fra disse ulike faktorene ser det ut til at det har skjedd flere uhell enn de det er samlet inn informasjon om. Grunnene til dette kan være at bedriften vil ikke fortelle om de, uhellene er ikke dokumentert og dermed glemt, og viktig informasjon er utelatt på grunn av rapportene er konfidensielle. Dermed er det mest sannsynlig store mørketall.

5.2 Håndteringsprosedyrer

Håndteringsprosedyrene som er samlet inn er svært forskjellig i form og innhold. Noen er veldig bra, mens andre kan mangle noen punkter som bør være med. Håndteringsprosedyrene er sammenlignet på brukervennlighet og på om håndteringsprosedyrene inneholder det de bør av sikkerhetsaspekt i forbindelse med behandling av litiumbatterier. Vurderingen og sammenligningen av håndteringsprosedyrene er av subjektiv art. For å vurdere og sammenligne håndteringsprosedyrene er det blitt gitt poeng etter hvor gode de ulike håndteringsprosedyrene er på de forskjellige punktene. 6 er gitt som beste karakter og 1 som dårligste. Resultatene er gitt i Tabell 14.

Under sammenligningen og vurderingen av håndteringsprosedyrene ble ikke håndteringsprosedyren til Stolt Comex Seaway A/S [17] eller Kystverket [36] tatt med. Håndteringsprosedyren til Stolt Comex Seaway A/S inneholder kun prosedyrer på hvordan loding av batterier skal foregå. Imenco, som bruker disse håndteringsprosedyrene, bruker i tillegg Kongsberg Simrad sine håndteringsprosedyrer. Kystverket sine håndteringsprosedyrer mangler noen punkter som burde vært med. Derfor er ikke disse blitt vurdert opp mot de andre håndteringsprosedyrene. Det styrende dokumentet til Statoil [24] er heller ikke sammenlignet i Tabell 14. Dette dokumentet er et styrende dokument for operasjoner med rørpigging, og er derfor vanskelig å sammenligne.



Tabell 14: Sammenligning av håndteringsprosedyrer

Situasjon	PII Pipetronix	Kongsberg Simrad	Electrochem	Imenca	Schlumberger	Saft	Pipeline Integrity International
Brann i litiumbatteri	5	-	4	4	-	3	-
Eksplasjon i litiumbatteri	5	-	6	-	5	-	-
Når litiumbatteriene føles varme	-	-	6	-	5	-	-
Litiumbatterier som er lekk	5	4	6	-	3	-	-
Lagring av litiumbatterier	-	6	5	4	5	5	5
Ved bruk av litiumbatterier	-	-	6	-	5	3	5
Transport	-	4	6	2	3	3	5
Personlig verneutstyr	-	4	6	4	-	2	-
Nødprosedyre	-	5	-	-	-	-	-
Sluttbehandling	-	4	-	-	3	-	6
Håndtering av litiumbatteri etter et uhell	5	-	6	-	-	3	-
Førstehjelpsutstyr og håndtering ved ulykker	-	-	6	-	6	6	-
Sum	20	27	57	14	35	25	21

Grunnlaget for tabellen finnes i vedlegg 9.7

Ut fra sammenligningen av håndteringsprosedyrene er det en håndteringsprosedyre som skiller seg ut i positiv retning. Håndteringsprosedyren til Electrochem er den desidert beste håndteringsprosedyren. Den inneholder de fleste viktige punktene når det gjelder sikkerhet og håndtering av litiumbatterier. Håndteringsprosedyren er delt inn i ulike kapitler som omhandler de forskjellige hendelsene som kan skje ved bruk av litiumbatterier. Under disse avsnittene står alt som skal gjøres, hvordan situasjonen skal håndteres, hvilket personlig verneutstyr som skal brukes og hva som skal gjøres dersom det blir behov for førstehjelp. Det negative med håndteringsprosedyren til Electrochem er at den kan bli for omfattende å benytte når et uhell har skjedd. Håndteringsprosedyrene bør leses før håndtering av litiumbatterier.

PII Pipetronix har laget enkle prosedyrer på A4 ark. Et ark for hver hendelse. Dette gjør det enkelt å finne hvis en for bruk for prosedyrene ved en eventuell uheldig hendelse ved behandling av litiumbatteri. PII Pipetronix kan med letthet lag flere ark med instruksjoner over andre hendelser som kan skje ved håndtering av litiumbatterier.

Statoil sitt styrende dokument inneholder ingen direkte prosedyrer. Dokumentet har ett lite avsnitt som omhandler personlig verneutstyr og verneutstyr for litiumbatteri, ellers



innholder dokumentet generell informasjon om lagring, transport, regelverk og lignende. Det at dokumentet til Statoil ikke inneholder noen konkrete instruksjoner på hvordan håndtering av litiumbatterier gjør at Statoil bør bruke andre håndteringsprosedyrer. Det ser ut til at Statoil benytter håndteringsprosedyrene til Electrochem [15] og PII Pipetronix [20,21,22,23]. Disse håndteringsprosedyrene dekker det meste som bør vites i forbindelse med håndtering av litiumbatterier og dermed har Statoil det de trenger av prosedyrer for å drive trygg håndtering av litiumbatterier.

Håndteringsprosedyrene til Pipeline Integrity International er gode på de punktene de inneholder. Det som gjør at disse prosedyrene ikke får høy score er at de mangler flere viktige punkter ved behandling av litiumbatterier, som for eksempel har de ikke med avsnitt som omhandler førstehjelp, prosedyrer for brann og eksplosjoner i litiumbatteriene og lignende. Disse avsnittene er svært viktige i forbindelse med sikkerheten ved behandling av litiumbatterier.

Imenca sine håndteringsprosedyrer scorer lavest av de innsamlede håndteringsprosedyrene. Grunnen til dette er noe av den samme som hos håndteringsprosedyrene til Pipeline Integrity International. Prosedyrene inneholder få avsnitt som omhandler sikkerhet ved håndtering av litiumbatterier. De prosedyrene Imenca her er ikke av de beste, men er greie nok å bruke. Imenca har den eneste prosedyren som sier at vann skal brukes som slukkemiddel ved brann i litiumbatterier.

Kongsberg Simrad, Schlumberger og Saft har alle helt greie håndteringsprosedyrer. Kongsberg Simrad sine håndteringsprosedyrer er slik at de må leses før håndtering av litiumbatterier. Her står det meste en trenger å vite. Disse prosedyrene har et kapittel som heter nødprosedyrer. Dette kapitlet burde vært mer spesifikt rettet mot ulike hendelser som kan skje ved bruk av litiumbatterier. Prosedyrene til Schlumberger kan virke vanskelige å finne frem i, men disse prosedyrene inneholder mesteparten av det en bør vite ved behandling av litiumbatterier. Håndteringsprosedyrene sier ingenting om hva en skal gjøre ved en eventuell brann i litiumbatterier. Saft har med mange av de viktige elementene med i håndteringsprosedyrene sine, men det er ikke alle av disse som er like utfyllende. Dermed er viktig sikkerhetsinformasjon når det gjelder håndtering av litiumbatterier utelatt. Generelt er disse håndteringsprosedyrene oversiktlige og greie å lese.

En gjenganger i de ulike håndteringsprosedyrene er at det ikke skal brukes vann på en litiumbatteribrann. I stedet står det at det skal benyttes slukkemiddel for metallbranner klasse D (Lith-X). Et unntak er Imenca sin håndteringsprosedyre, som sier at vann skal brukes som slukke middel på en litiumbatteribrann. Slukkemiddel i klasse D er grafitt baserte slukkemidler. Disse er beregnet til å slokke rene metallbranner. I et litiumbatteri vil slukkemiddelet ha problemer med å nå fram til litiumet, både på grunn av en begrenset metalloverflate og oppdriftskrefter fra brannplumen. Årsaken til at vann i flere håndteringsprosedyrer ikke anbefales som slukkemiddel, er reaksjonen mellom litium og vann under dannelse av hydrogengass. I et litiumbatteri er overflaten til litiummetallet begrenset, slik at denne reaksjonen ikke blir dominerende. Hydrogengassen som dannes vil også brennes av etter hvert. I tillegg er det allerede et oksidasjonsmiddel til stede i batteriet, slik at litiumet mest sannsynlig vil bli oksidert av dette under dannelse av varme. Å benytte store mengder vann til kjøling og slokking av brann i litiumbatterier vil derfor være å anbefale [9].



Det anbefales utfra de innsamlede håndteringsprosedyrene å lese prosedyren til Electrochem. Denne er utfyllende og er grei å finne frem i. I tillegg til denne prosedyren vil det være en fordel å ha enkle A4 ark, hvor det står kort og konsist hva som skal gjøre i de ulike situasjonene. Det anbefales å benytte store mengder vann til slokking av brann i litiumbatterier, istedenfor Klasse D (Lith X).

5.3 Diskusjon av sammenligning av batterikjemier

Sammenligningen av batterikjemier med hensyn på risiko er blitt utført på et noe tynt grunnlag. Dette er fordi det ikke lykkes å innhente nok informasjon om uønskede hendelser til at batterikjemiene kunne sammenlignes på dette grunnlaget. Sammenligningen er derfor utført på bakgrunn av to parametere; Energiinnhold og farlige stoffer. I denne sammenligningen kommer Li/SO₂Cl₂ og Li/SOCl₂ dårligst ut med 8 poeng hver, Li/MnO₂ får 4 poeng, mens Li/SO₂ får best karakter med 3 poeng (se Tabell 8).

Noen av kjemiene har fordeler/ulemper med hensyn på sikkerheten, som ikke direkte lar seg sammenligne med de andre kjemiene. Dette kan være forhold som internt trykk i cellen og brennbarhet i komponentene. Disse faktorene har det ikke lyktes å få nok informasjon om til at de kan sammenlignes. Sannsynligvis vil disse faktorene ikke påvirke rangeringen av batterikjemiene.

Sammenligningen gir et greit bilde av hvilken batterikjemi som vil gi størst konsekvenser dersom en uønsket hendelse skulle oppstå. Derimot gir det dessverre ikke noe svar på om det er forskjellig sannsynlighet for at det skal oppstå uønskede hendelser ved bruk av de ulike kjemiene.

Store konsekvenser ved en uønsket hendelse kan kompenseres ved å redusere sannsynligheten for at en uønsket hendelse skal oppstå. Dette gjøres ved å designe battericellene med hensyn på dette. Batteridesign kan variere mye mellom produsentene, og kan derfor ikke benyttes som et sammenligningsgrunnlag. Derimot kan det nevnes at Li/MnO₂ viser seg å være den eneste batterikjemien som kan benytte shutdown separator (kap.1.5.6). Dette er fordi elektrolytten i de andre kjemiene er så korrosiv at den ødelegger polyetylenet i en slik separator. Dette gir Li/MnO₂ er stor fordel framfor de andre kjemiene som gjør at denne typen batterikjemi helt klart bør vurderes selv om den ikke får toppscore i Tabell 8.

Batterikjemiene er rangert i forhold til hvilke konsekvenser de gir ved en uønsket hendelse, etter sammenligning av energi som kan utløses samt hvilke farlige stoffer som de involverte kan eksponeres for. Fra lavest til høyest konsekvens er rangeringen henholdsvis; Li/SO₂, Li/MnO₂ og Li/SOCl₂ og Li/SO₂Cl₂. De to siste plassene er delt.

5.4 Scenarioer

Resultatene i scenariokapittelet (kap.4) vil her bli diskutert.

5.4.1 Hydrogendannelse

I forbindelse med prosjektet har det blitt fokusert en del på det at når litium reagerer med vann dannes det hydrogen gass. Hydrogen gass blandet med luft er eksplosiv, og dette er da et



element som mange tar med som en av grunnene til at litumbatterier er såpass farlige. Det var derfor interessant å få kartlagt hvor stor faren egentlig er for at det kan dannes en brennbar hydrogen/luft blanding på grunn av at litiumet i battericeller reagerer med vann. I scenariokapittelet er det derfor regnet ut hvor mange celler som må reagere i forskjellige avgrensede volum for å få dannet en brennbar blanding. Dette er framstilt grafisk i Figur 5.

Disse beregningene ga interessante resultater. Det viste seg at i to forholdsvis store volum, 27m^3 og $12,5\text{m}^3$ som kan simulere forskjellige lagerrom, vil det ikke dannes brennbar blanding dersom alt litium i en batteripakke bestående av 21 celler reagerer med vann. I et noe mindre lokale på 6m^3 dannes det brennbar blanding etter at alt litiumet i 15 celler har reagert med vann. I tre små volum; $2,5\text{m}^3$, 1m^3 og $0,5\text{m}^3$, dannes det brennbar blanding etter at alt litiumet i henholdsvis 6, 2,5 og 1,5 celler har reagert med vann.

Det er meget konservativt å anta at alt litiumet i en celle reagerer med vann, da kontaktflaten hvor reaksjon kan foregå vanligvis vil være liten. Dessuten er det meget lite sannsynlig at mer enn en celle vil være ødelagt slik at litiuminnholdet kan reagere med vann.

Det ble også foretatt en adiabatisk beregning for å bestemme om varmen som dannes i reaksjonen mellom litium og vann er nok til å antenne hydrogengassen som dannes, slik at det vil oppstå en spontanantennelse. Beregningene viste at det er teoretisk mulig, men vurdering og litteratursøk på emnet viser at dette mest sannsynlig ikke vil skje.

I følge beregningene i scenariokapittelet er det meget lite sannsynlig at det vil oppstå en brennbar hydrogen/luft blanding som følge av at litiumet i en battericeller reagerer med vann. Dersom dette skal oppstå, må det være i meget små volum mindre enn 1m^3 .

5.4.2 Kortslutning i en rørpigg

Dersom en battericelle i batterimodulen til en rørpigg kortslutter vil mye energi utløses. Dette vil føre til at temperaturen til den omsluttende nitrogengassen oppnår høye verdier, noe som også resulterer i høye trykk. Dersom temperaturen til nitrogengassen holder seg konstant vil dette gi en varmeoverføring til en frisk battericelle som fører til at kritisk temperatur oppnås etter kort tid, fra 62 til 135 sekund avhengig av piggstørrelse.

En hake ved denne beregningen er at ettersom nitrogengassen gir fra seg varme til cellen vil den derfor få redusert sin temperatur. Denne temperatur reduksjonen er framstilt i Figur 7 og Tabell 13. Av disse framgår det at i batterimodulen til en 20" rørpigg vil reduksjonen i nitrogentemperatur være på hele 1624 K etter at en frisk celle har oppnådd kritisk temperatur. Dette medfører at beregningen av varmekonveksjonen inn i cellen vil være meget unøyaktig, da den bygger på antagelsen om at nitrogengassen holder konstant temperatur. Derimot er temperaturreduksjonen i nitrogengassen i både en 30" rørpigg og en 40" rørpigg liten i forhold til i batterimodulen til en 20" rørpigg. Den friske battericellen når her kritisk temperatur etter henholdsvis 78 og 135 sekund. Dette ga en temperaturreduksjon i nitrogengassen på henholdsvis 477 K og 145 K. Dette strider også noe mot antagelsen om at nitrogengassen holder konstant temperatur, men allikevel ikke mer enn at disse resultatene kan benyttes som et estimat på hvor lang tid på hvor lang tid det tar før kritiske forhold oppnås for friske battericeller i batterimodulen.



En annen hake med denne beregningen er at det kun er regnet på varmeoverføring til en frisk battericelle. Det vil også overføres varme til andre celler, men dette er neglisjert, fordi beregningen hadde som mål å finne ut om energien fra en kortslutning var nok til å skape kritiske forhold for en annen celle. Beregningene representerer derfor et ”worst case scenario” og er konservative.

Ettersom en kortslutning av kun en celle er nok til å skape kritiske forhold som resulterer i kortslutning for en annen celle, vil den neste kortslutningen føre til at andre celler også oppnår kritiske temperaturer og kortslutter. Mer og mer energi vil utløses ettersom flere celler kortsluttes. Dette kan beskrives som en ukontrollert akselererende termisk kjedereaksjon.

Resultatene i scenarioanalysen er ikke direkte overførbart til transpondere, siden miljøet rundt battericellene vil være annerledes. Derimot vil hendelsesforløpet i en transponder sannsynligvis være lignende det i en batterimodul.

I lys av beregningene som er utført i scenariokapittelet sees det som meget sannsynlig at forholdene i en batterimodul, som følge av en kortslutning av en celle, vil være kritiske nok til at flere celler varmes opp til kritisk temperatur og som en følge av dette kortslutter. Dette vil da resultere i en alvorlig situasjon som kan beskrives som en ukontrollert akselererende termisk kjedereaksjon.



6 Forslag

I dette kapittel er de forskjellige forslag som er utarbeidet i prosjektet samlet.

6.1 *Hva bør være med i en håndteringsprosedyre for bruk av litiumbatterier*

Etter å ha lest gjennom håndteringsprosedyrene som er samlet inn ser en at viktige punkter som omhandler sikkerhet med bruk av litiumbatterier blir utelatt. Noen av håndteringsprosedyrene er ikke laget slik at de må leses før behandling av litiumbatterier skjer. Håndteringsprosedyrene til Electrochem [15] er bra til å lese på forhånd av en operasjon der litiumbatterier blir benyttet.

I tillegg til slike håndteringsprosedyrer bør det finnes prosedyrer på hvordan den enkelte situasjon skal behandles. Disse prosedyrene bør være korte, oversiktlige og kun gi relevant informasjon. Å bruke A4 slik som PII Pipetronix har gjort er en god løsning.[20,21,22,23]. En håndteringsprosedyre som skal gi god forståelse og innblikk bør inneholde:

- Hvilket verneutstyr som skal brukes ved normal håndtering av litiumbatterier.
- Hvilket verneutstyr og annet utstyr som skal brukes under de ulike hendelsene som kan skje ved håndtering av litiumbatterier.
- Hvordan skal de ulike situasjonene håndteres, som for eksempel hvis et batteri er lekk, batteriet har tatt fyr, batterier har eksplodert, ventilert og lignende.
- Hvilken førstehjelp som skal gis hvis noen blir skadet i forbindelse med håndtering av litiumbatterier.
- Hvordan skal litiumbatteriene lagres og transporteres på best mulig måte.
- Hvordan skal litiumbatterier behandles ved bruk.
- Hvordan skal en behandle ødelagte og gamle litiumbatterier.
- Hva skal en gjøre etter at uhellet har skjedd.
- Hvem skal informeres om uhellet.

Håndteringsprosedyrene som bør finnes der uhellet kan oppstå skal kun inneholde nødvendig informasjon. Klarer en å lage dette på et A4 ark vil det absolutt være det beste. Disse prosedyrene bør inneholde:

- Nødvendig instruks om hva som skal gjøres ved ulike hendelser.
- Hvilket verneutstyr og annet utstyr som skal benyttes.
- Førstehjelpsinstrukser.
- Hvem som skal informeres om uhellet.



6.2 Forslag til videre arbeid

Det vil her bli gitt forslag til videre arbeid. Anbefalingene baseres på funn og erfaringer fra arbeidet med prosjektet.

6.2.1 Vurdering av andre batterityper

Det anbefales at det igangsettes et prosjekt som har som mål å finne ut om andre typer batterier kan benyttes til å erstatte litiumbatterier. Dersom dette viser seg å ikke være mulig, anbefales det å vurdere de forskjellige batterikjemiene som er kartlagt i dette prosjektet mer inngående. Dette bør gjøres ved å utsette celler med de forskjellige batterikjemiene for like kritiske forhold, og på denne måten kartlegge hvilke av batterikjemiene som har høyest sannsynlighet for å feile under slike omstendigheter.

Sjøvannsbatterier

Under arbeidet med prosjektet, har vi kommet over en type batterier som nok kan være aktuelle til å erstatte litiumbatterier i noen undervannsapplikasjoner. De benytter magnesium som anode og sjøvann som elektrolytt. Oksygen som er løst i sjøvannet benyttes som oksidant. Disse batteriene har høy energitetthet og krever lite vedlikehold. De nyttes allerede som strømkilde til lysbøyer og permanente transpondere. Denne typen batterier er miljøvennlige og innebærer ingen sikkerhetsrisiko. Batteriene kan lagres ubegrenset helt til de eksponeres for sjøvann. En ulempe med disse batteriene, er at de opptar et stort volum. De kan fås med forskjellige energitettheter, helt opp til 1000Wh/kg [D]. Det anbefales at disse batteritypene vurderes før litiumbatterier benyttes i undervannsapplikasjoner

6.2.2 Samarbeid med Forsvarets Forskningsinstitutt, FFI

Besøket hos FFI ga inntrykk av at de har stor kompetanse på litiumbatterier. FFI er derfor en ressurs innen dette fagområdet som bør utnyttes. Av den grunn anbefales det at det etableres et samarbeid mellom Statoil og FFI, med hensyn på å bedre sikkerheten ved bruk av litiumbatterier.

6.2.3 Revidering av leverandører

Da litiumbatterier med fabrikkasjonsfeil kan medføre store konsekvenser, er det viktig at sannsynligheten for fabrikkasjonsfeil reduseres til et minimum. Det vil inkludere å være kritisk til leverandørenes kvalitetskontroll, og eventuelt foreta egne revisjoner hos leverandøren.

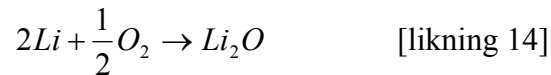
6.2.4 Bruk av nitrogen som inertmiddel i batterimodulen

I batterimodulene i røppiggene benyttes nitrogen for å skape en inert atmosfære. Ifølge [33 side 185] "brenner" litium i nitrogen. Som kjent er det en forutsetning at oksygen er til stede for at en forbrenning skal finne sted, noe som ikke er tilfelle når batterimodulene er fylt med nitrogen. [33] er en anerkjent kilde, og det antas derfor at det er erfaringer som er grunnlaget for denne bemerkningen. Det vises ikke til noen reaksjonsligning i kilden, og det har heller ikke lyktes å helt sikkert identifisere denne reaksjonen. Derimot antas det at det er litium som reagerer med nitrogen i en eksoterm reaksjon;



Denne reaksjonen har en varmeproduksjon på 197 kJ per mol Li_3N som dannes [41]. Dette gir da en varmeproduksjon på 65,7 kJ per mol litium som reagerer.

Når litium forbrenner i oksygen skjer følgende reaksjon;



I denne reaksjonen er varmeutviklingen på -596kJ per mol Li_2O som dannes [41]. Dette gir en varmeproduksjon på 298 kJ per mol litium som reagerer.

Litiums reaksjon med nitrogen har altså en varmeproduksjon som er 22 % av den varmen som produseres når litium reagerer med oksygen. Dette er såpass mye at det bør vurderes å benytte en annen gass til å skape en inert atmosfære i batterimodulene. Det anbefales derfor at dette tas med som et punkt i et eventuelt videre prosjekt angående bruk av litiumbatterier i rørpigger.



7 Konklusjon

En ser at de fleste uhellene med litiumbatterier i forbindelse med transpondere og lysbøyer forårsakes av lekkasje av sjøvann inn til batteriene. Dette forårsaker kortslutning. De andre uhellene som er avdekket er et resultat av ytre mekanisk påvirkning som fører til intern kortslutning. Det kan derfor fastslås at ventilering eller eksplosjon i litiumbatterier oppstår av flere årsaker, og derfor må litiumbatterier alltid behandles med forsiktighet.

Ut fra disse ulike faktorene ser det ut til at det har skjedd flere uhell enn de det er samlet inn informasjon om. Grunnene til dette kan være at bedriften vil ikke fortelle om de, uhellene er ikke dokumentert og dermed glemt, og viktig informasjon er utelatt på grunn av rapportene er konfidensielle. Dermed er det mest sannsynlig store mørketall.

Det anbefales utfra de innsamlede håndteringsprosedyrene å lese prosedyren til Electrochem. Denne er utfyllende og er grei å finne frem i. I tillegg til denne prosedyren vil det være en fordel å ha enkle A4 ark, hvor det står kort og konsist hva som skal gjøres i de ulike situasjonene. Det anbefales å benytte store mengder vann til sløkking av brann i litiumbatterier, istedenfor Klasse D (Lith X).

Batterikjemiene er rangert i forhold til hvilke konsekvenser de gir ved en uønsket hendelse, etter sammenligning av energi som kan utløses samt hvilke farlige stoffer som de involverte kan eksponeres for. Fra lavest til høyest konsekvens er rangeringen henholdsvis; Li/SO₂, Li/MnO₂ og Li/SOCl₂ og Li/SO₂Cl₂. De to siste plassene er delt.

I følge beregningene i scenariokapittelet er det meget lite sannsynlig at det vil oppstå en brennbar hydrogen/luft blanding som følge av at litiumet i en battericeller reagerer med vann. Dersom dette skal oppstå, må det være i meget små volum mindre enn 1m³.

I lys av beregningene som er utført i scenariokapittelet sees det som meget sannsynlig at forholdene i en batterimodul, som følge av en kortslutning av en celle, vil være kritiske nok til at flere celler varmes opp til kritisk temperatur og som en følge av dette kortslutter. Dette vil da resultere i en alvorlig situasjon som kan beskrives som en ukontrollert akselererende termisk kjedereaksjon.



8 Referanser

- [1] The new encyclopædia *Britannica*, volume 7, 15th Edition, 1989 artikkel om *Lithium*, side 398-399
- [2] The new encyclopædia *Britannica*, volume 11, 15th Edition, 1989 artikkel om *sulfur oxide*, side 373
- [3] Asbjørn Andersen, Åge Sivertsen, Lars Ole Valøen, Nils J. Haldorsen *Risk analysis – use of lithium batteries in pipeline pigs*, Sintef Report no. STF38 F02403, Restricted
- [4] Christian Hvam *Risiko- og beredskapsvurdering av litiumbatterier i rørpigge* – Forprosjekt, rev. Dato 2001-03-09, åpen
- [5] Øistein Hasvold, Handouts fra besøk på FFI: *Norwegian Defence Battery Work 2003*
- [6] Nils Størkersen, Gøsta Nilsson, Øistein Hasvold, *Some safety aspects of high rate lithium thionyl chloride cells*, FFI/NOTAT-86/4041
- [7] Norsk kompetansesenter for avfall og gjenvinning, *Disponering av brukte Litiumbatterier (Li/SO₂- og Li/SOCl₂-batterier)*
- [8] Kongsberg Simrad, *Batterisikkerhet, Anvisning for håndtering av litium/thionylklorid celler og batterier-Li/SOCl₂*
- [9] Samtale med Øistein Hasvold og Kjell Håvard Johansen på Forsvarets forskningsinstitutt, Kjeller, Lillestrøm 06.02.2003
- [10] National Fire Protection Association, *Fire Technology*, second quarter 1993, Volume 29, Number 2, article *Extinction of Lithium Fires*, side 100-130
- [11] Dougal Drysdale, *An Introduction to Fire Dynamics*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd 1998
- [12] Schlumberger, *Introduction to Lithium Battery Safety & Handling*, Restricted
- [13] Diehl & Eagle Pitcher, *Batteridatablader*
- [14] Sonnenschein, *Lithium Batteries*, Produktdata katalog
- [15] Electrochem, Batteri Division of Wilson Greatbatch, Ltd. *Safety and handling guidelines for Electrochem lithium batteries*, rev.dato 2000-11-07
- [16] IMCA, *Safety Flash 01/03*, , *Follow-up to toxic gas emission from Transponder(Lithium batteries)* Februar 2003
- [17] Stolt Comex Seaway, *Battery Soldering Instruction*, doc.id WP-NO-626108-006
- [18] Kongsberg Simrad, *Forsendelse av Litiumbatterier*
- [19] Kongsberg Simrad, Instruksjonsmanual for Multifunctional Positioning Transponder (MPT 163 series)
- [20] PII Pipetronix, Statoil intelligent pigging operations, *What to do, Post Incident cleaning up*
- [21] PII Pipetronix, Statoil intelligent pigging operations, *What to do, Lithium battery fire*



- [22] PII Pipetronix, Statoil intelligent pigging operations, *What to do, Explosion of Lithium Batteries*
- [23] PII Pipetronix, Statoil intelligent pigging operations, *What to do, Leakage Lithium battery*
- [24] Statoil styrende dokument, *Transport, lagring, håndtering og pigging med utstyr som inneholder litumbatterier*, WR1502, versjon 1.01, gyldig fra 19.11.2002
- [25] Electrochem, *Product Safety Data Sheet, Lithium Sulfuryl Chloride Battery*
- [26] NUI, Norwegian Underwater intervention, NUI, *Informasjonsark om NUI Explorer*
- [27] Jon Inge Pedersen, Imenco
- [28] Atle Lileng, Stolt Offshore
- [29] Harald Garpestad, ConocoPhillips
- [30] Rein Brand, Total Fina Elf
- [31] Vegard Stokset, Hydro Olje og Gass
- [32] Electrochem, *Product Safety Data Sheet, Lithium Manganese dioxide Battery*
- [33] National Fire Protection Association, *Fire Protection Handbook*, Eighteenth edition
- [34] SAFT, Material safety data sheet, *Lithium thionyl chloride*,
- [35] Pipeline Integrity International, *Lithium Battery Safety Rules*
- [36] Kystverket, *Håndtering av Litium Batterier*, Skjema 08, Rev dato 14.02.03
- [37] J.P.Holman, *Heat Transfer*, seventh edition, ISBN 0-07-112644-9
- [38] Esso Norge, *Incident investigation Report – Transponder Explosion on board Stril Power*, Restricted
- [39] Telefonsamtale og e-post kommunikasjon med Ove Terje Hage, Kystverket avd. Ålesund
- [40] Det Norske Veritas, risikoanalyse av Litumbatterier i rørpigger, rapport nummer 2002-3217, Restricted
- [41] Aylward & Findlay, *SI chemical data*, ISBN nummer 0 471 03851-2
- [42] National Fire Protection Association, *Fire protection guide to hazardous materials*, ISBN nr:0-87765-366-6

Internet sider

- [A] <http://www.greatbatch.com>
- [B] <http://www.saftbatteries.com/lithium/index.htm>
- [C] http://www.channel-e.de/deutsch/markt/batterie_1.htm
- [D] <http://www.kongsberg-simrad.com>
- [E] <http://www.lovdatab.no/for/sf/md/xd-19900717-0616.html>



9 Vedlegg

9.1 Utregning av Ah

9.1.1 Ah per gram litium

Hvor mange Ah gir 1.gram litium?

Litium har 1 e⁻ i ytterstes skall

Molar vekten til litium er 6,941 g/mol

Avogadros tall $6,2 \cdot 10^{23}$ atomer/mol

$$1 \text{ mol Li} = 6,941 \text{ g Li}$$

$$1 \text{ g Li} = 1 \text{ mol} / 6,941 \text{ g/mol} = 0,144 \text{ mol Li}$$

$$0,144 \text{ mol Li} * 6,2 \cdot 10^{23} = 8,928 \cdot 10^{22}$$

Hver e⁻ har ladning $1,6 \cdot 10^{-19}$ C

Total: Fra 0,144 mol Li

$$8,928 \cdot 10^{22} * 1,6 \cdot 10^{-19} = 14284 \text{ C (ladning)}$$

$$14284 / 3600 \text{ sek} = \underline{3,968 \text{ Ah}}$$

9.1.2 Ah per gram natrium

Hvor mange Ah gir 1.gram litium?

Natrium har 1 e⁻ i ytterstes skall

Molar vekten til natrium er 22,990 g/mol

Avogadros tall $6,2 \cdot 10^{23}$ atomer/mol

$$1 \text{ mol Na} = 22,990 \text{ g Na}$$

$$1 \text{ g Na} = 1 \text{ mol} / 22,990 \text{ g/mol} = 0,043 \text{ mol Na}$$

$$0,043 \text{ mol Na} * 6,2 \cdot 10^{23} = 2,667 \cdot 10^{22}$$

Hver e⁻ har ladning $1,6 \cdot 10^{-19}$ C

Total: Fra 0,144 mol Na

$$2,667 \cdot 10^{22} * 1,6 \cdot 10^{-19} = 4272 \text{ C (ladning)}$$

$$4272 / 3600 \text{ sek} = \underline{1,19 \text{ Ah}}$$



9.2 Fysiske egenskaper til stoffene i battericellene

Tabell 15: Fysiske egenskaper til stoffene i battericellene

Stoff	Kjemisk formel	Varme kapasitet $C_{\text{stoffmengde}}$	Varme kapasitet C_{masse}	Molar masse m_m	Smelte varme ΔH_s	Smelte punkt T_s	Koke punkt T_k	Tetthet δ	Dannelses entalpi H_f
Ehnet		$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$	g mol^{-1}	kJmol^{-1}	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	Kgm^{-3}	kJmol^{-1}
Litium	Li	23	3,33	6,941	3	180,5	1317	534	
Sulfidklorid	SO_2Cl_2	77	0,57	135,1			69,1		
Thionylklorid	SOCl_2			119,1		-104			
Svoveldioksid	SO_2	40	0,62	64,1		-73	-10		
Hydrogenklorid	HCl			36,5					
Karbon	C	9	0,75	12			4827		
Klor	Cl_2	34	0,48	70,9				3,214	
Jern	Fe	25	0,45	55,9		1535	2750		
Litiumklorid	LiCl	50	1,18	42,4					
Hydrogengass	H_2	28,68		2,016	0,117	14	20,3		
Litiumhydrogenoksid	LiOH								-484,93
Vann	$\text{H}_2\text{O (l)}$								-285,83
Nitrogengass	N_2	32,7							
Oksygenass	O_2	34,9							



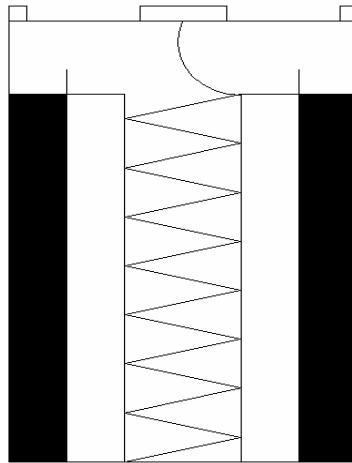
9.3 Egenskaper til de forskjellige batterikjemiene

Tabell 16: Egenskapene til de forskjellige batterikjemiene

Batterikjemi	Li / SO ₂ Cl ₂	Li / MnO ₂	Li/ SOCl ₂	Li / SO ₂	Enhet
Generelt					
Leverandør	Electrochem	SAFT	SAFT	Diehl and Eagle Pitcher	
Typebetegnelse	CSC 93 3B36	LM 33600	LSH 20	LS-33112	
Celledesign	Spiralvindet	Spiralvindet	Spiralvindet	Spiralvindet	
Celle størrelse	DD	D	D	DD	
Mengde Litium	9,89g±0,4g				
Spenning					
Åpen krets spenning	3,95	3,2	3,67	3	V
Nominell spenning	3,4	2,9	3,6	2,8	V
Strøm					
Nominell strøm	1	1	0,5	ikke funnet	A
Max kontinuerlig strøm	4	2,5	1,8	ikke funnet	A
Sikkerhetsbarrier					
Sikring	7A	Ikke funnet	5A	Ikke funnet	
Diode	Innebygd	Ikke funnet	Ikke funnet	Ikke funnet	
Sikkerhetsventil	Ja	Ja	Ja	Ja	
Energiinnhold					
Kapasitet	30	10,5	13	17,5	Ah
Energiinnhold	102	30,45	46,8	49	Wh
Energitetthet per masse	0,479	0,263	0,468	0,297	Wh/g
Energitetthet per volum	1038,3	555,1	872,3	505,5	Wh/liter
Dimensjoner					
Lengde	111,25	61,5	61,6	111,3	mm
Diameter	33,53	33,7	33,3	33,3	mm
Volum	0,098	0,055	0,054	0,097	liter
Vekt	213	116	100	165	g
Temperaturer					
Temperaturområde for bruk	-32 °C til 93 °C	-40 °C til 70 °C	-60 °C til 85 °C	-40 °C til 55 °C	
Kilde for data	[3]	[B]	[B]	[13]	

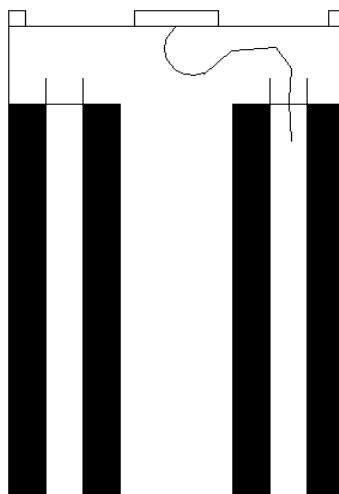
9.4 Figur over utforming av litiumbattericelle

9.4.1 Bobbin



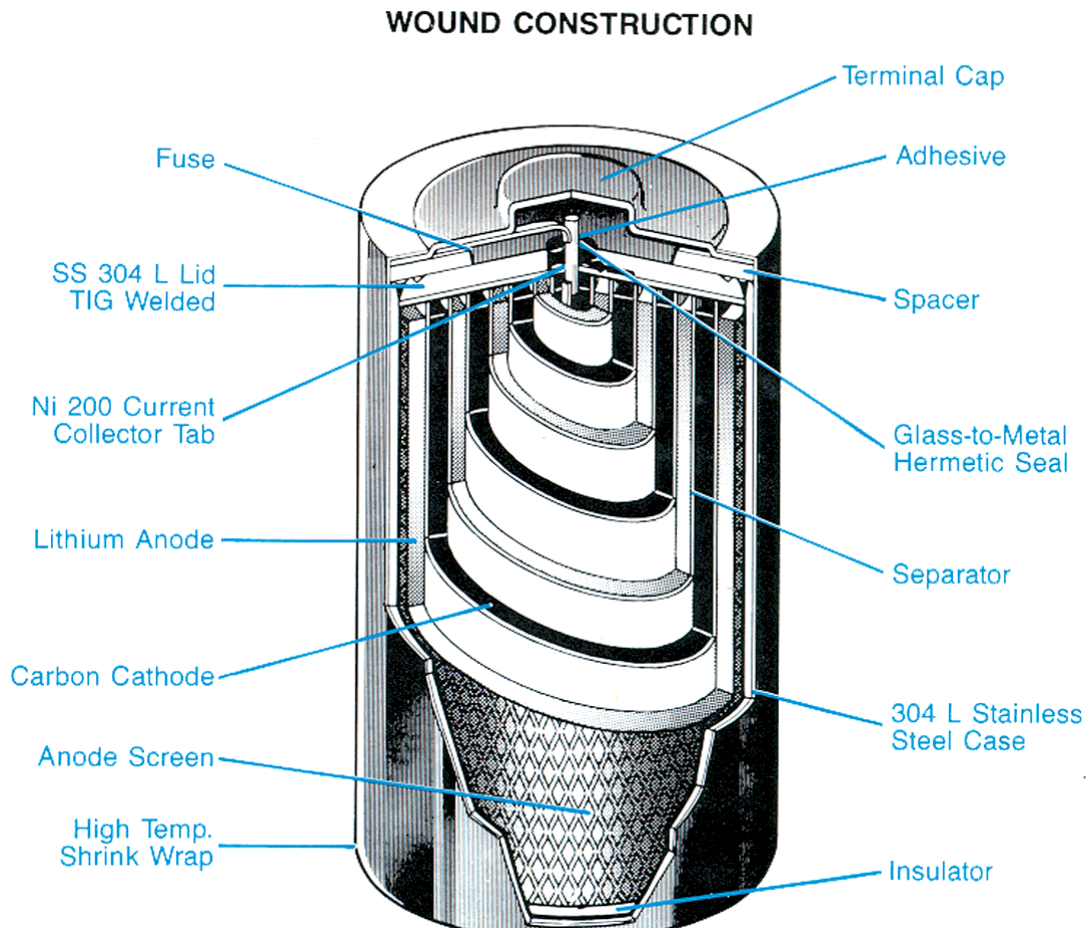
Figur 8: Utforming av en Bobbin celle
(anode er svart og katode er hvit).

9.4.2 Dobbel Anode



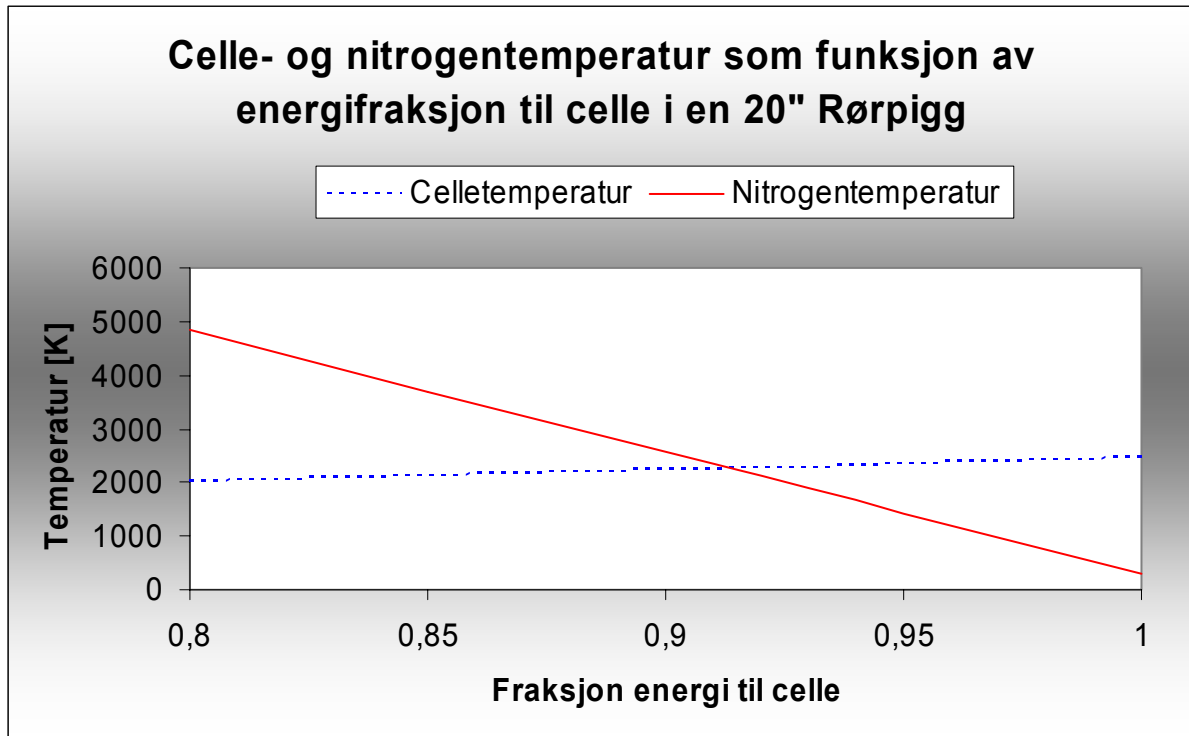
Figur 9: Utforming av en dobbel anode celle
(anode er svart og katode er hvit).

9.4.3 Spiralvindinger

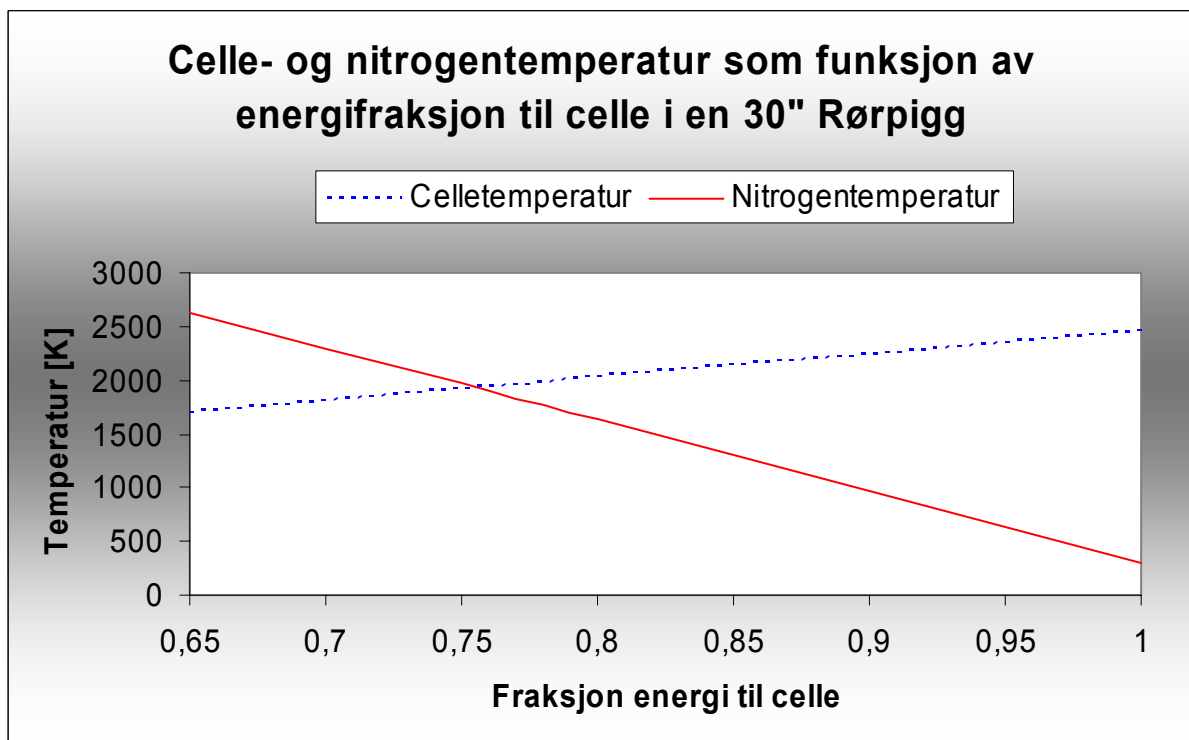


Figur 10: spiralvindet batteri [A].

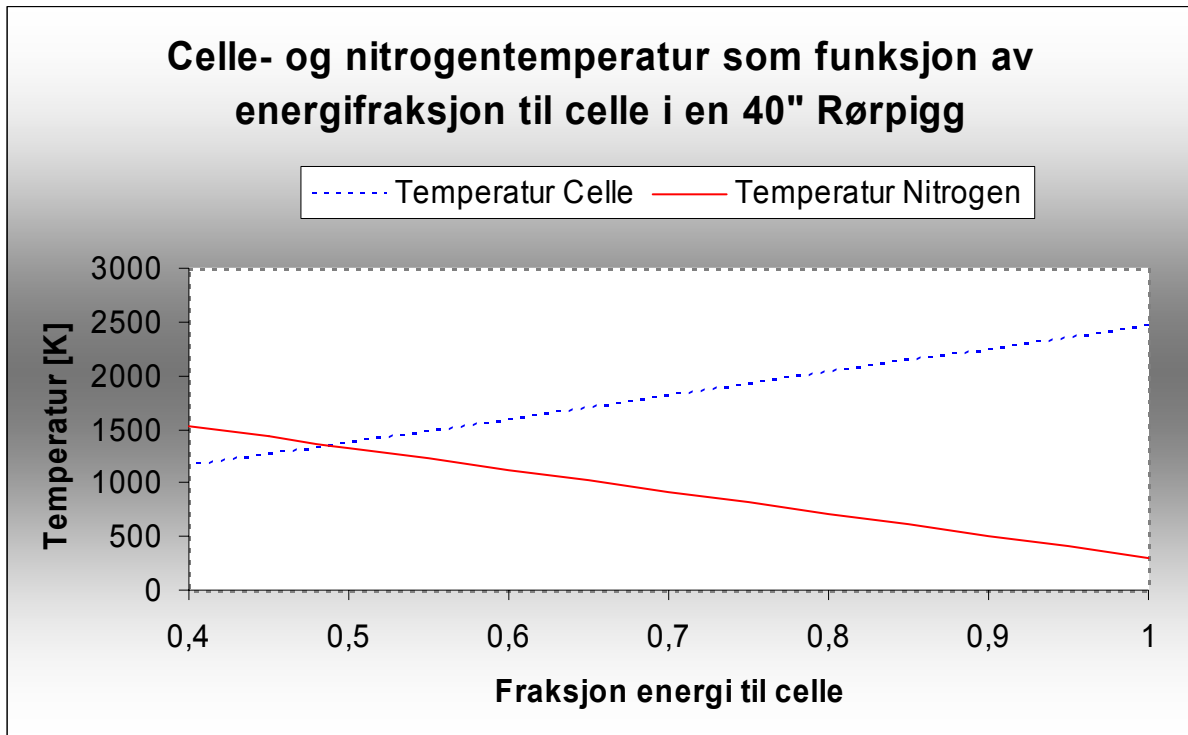
9.5 Grafisk framstilling av itereringsprosess



Figur 11: Celle- og nitrogentemperatur som funksjon av energifraksjon til celle i en 20" Rørpigg.

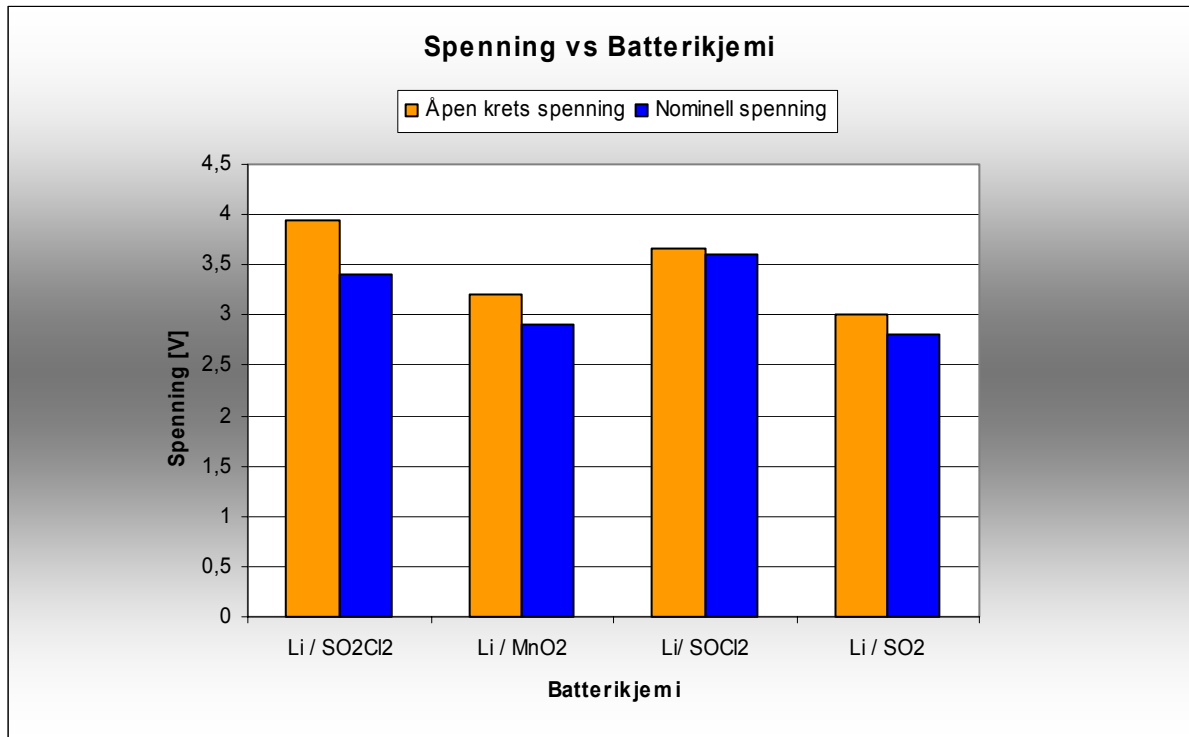


Figur 12: Celle- og nitrogentemperatur som funksjon av energifraksjon til celle i en 30" Rørpigg.

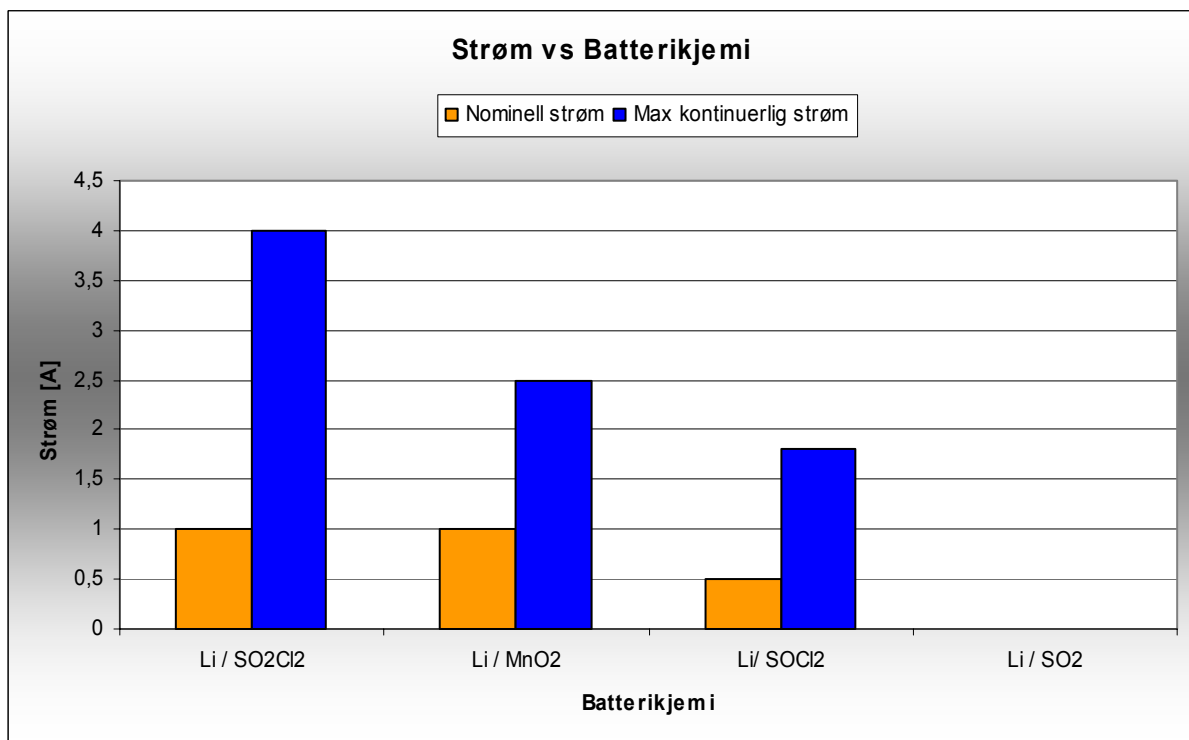


Figur 13: Celle- og nitrogentemperatur som funksjon av energifraksjon til celle i en 40" Rørpigg.

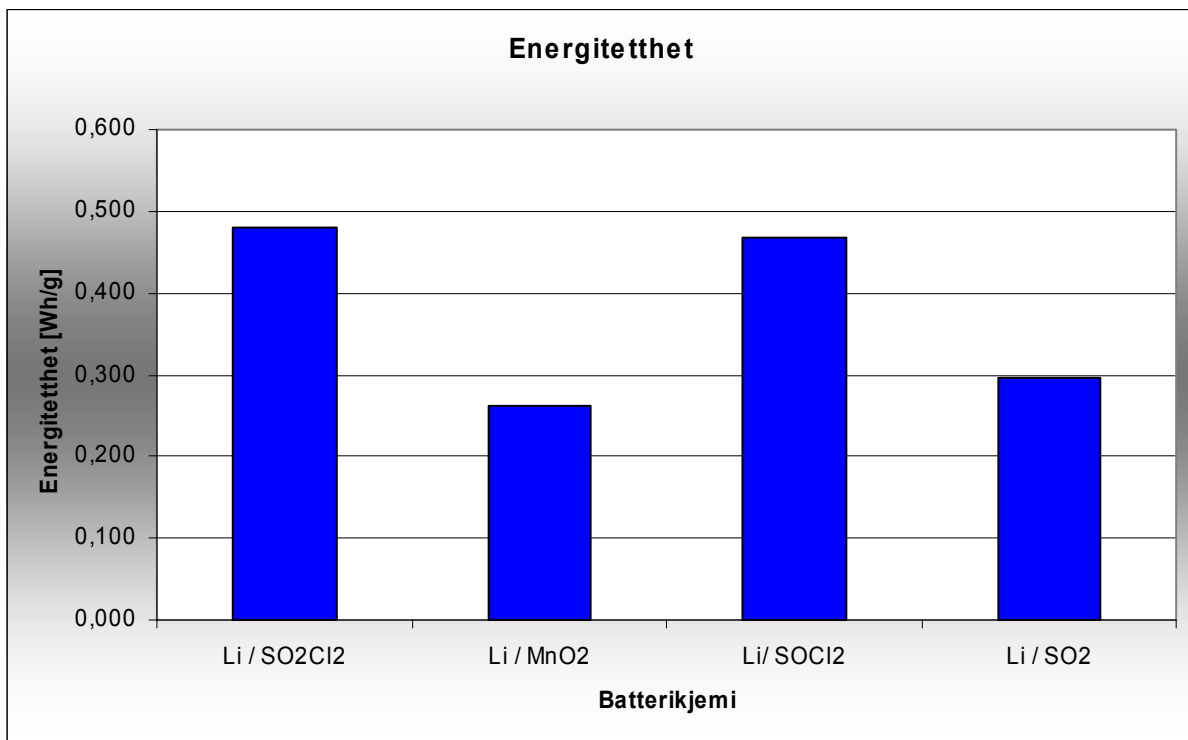
9.6 Sammenligning av batterikjemier med hensyn på ytelser



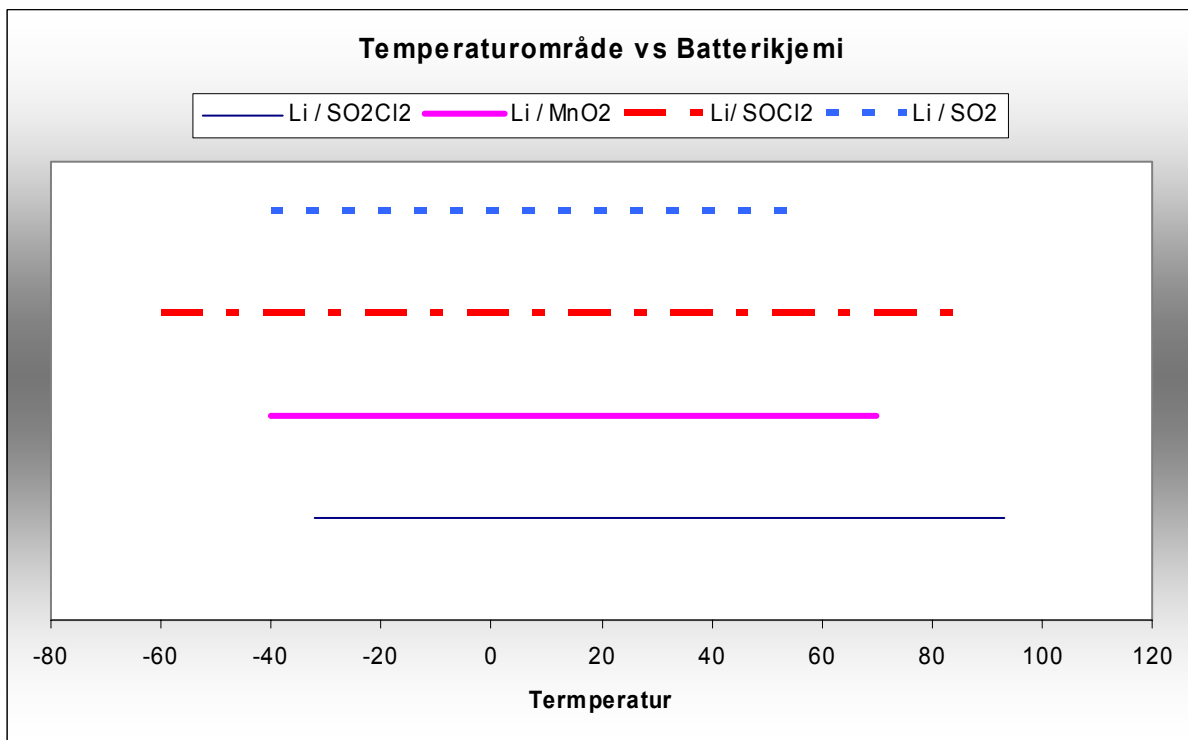
Figur 14: Spenning Vs batterikjemi.



Figur 15: Strøm Vs Batterikjemi (Har ikke lyktes å finne verdier for Li/SO₂).



Figur 16: Energitetthet Vs Batterikjemi.



Figur 17: Temperaturområde Vs Batterikjemi.



9.7 Gjennomgang av håndteringsprosedyrene

9.7.1 Nødprosedyre

Kongsberg Simrad er de eneste som har et eget avsnitt som kalles nødprosedyrer. Nødprosedyrene beskriver hva en skal gjøre dersom det oppstår en krisesituasjon med litiumbatterier. Håndteringsprosedyrene er ikke særlig utfyllende. Disse prosedyrene bør deles inn i ulike hendelser som kan skje med litiumbatterier, som brann, eksplosjon og lignende. I tillegg bør de ha mer konkrete prosedyrer på hvordan en skal håndtere de ulike hendelsene.

9.7.2 Brann i litiumbatteri

PII Pipetronix, Imenca, Saft og Electrochem har egne kapitler i håndteringsprosedyrene sine som omhandler brann i litiumbatterier. Det å beskrive hva en skal gjøre i en situasjon der det har oppstått brann er viktig. Dette kapitlet burde ha vært med i alle håndteringsprosedyrer for håndtering av litiumbatterier. Selv om de nevnte håndteringsprosedyrene har et eget kapittel som omhandler brann, er ikke alle like gode.

PII Pipetronix sin håndteringsprosedyre med hensyn på brann i litiumbatteri er lett oversiktlig. Den består enkle punkter som sier hvordan en skal oppføre seg ved en eventuell brann. Selv om PII Pipetronix har enkle håndteringsprosedyrer mangler de noe. Det står for eksempel ikke noe om hvilket utstyr som skal brukes ved en brann. Håndteringsprosedyren sier at ingen skal håndtere en brann på egenhånd og at ingen uten opplæring skal gjøre dette, noe som er bra for sikkerheten til de som arbeider med litiumbatterier. Instruksen sier hvordan en skal evakuere og varsle brannen. I Håndteringsprosedyrene står det at vann ikke skal brukes som slukkemiddel ved en brann i litiumbatterier. Dette er feil. Vann er det beste slukkemiddelet ved en brann i et litiumbatteri (se kap.5.2 slukking med vann).

Imenca sin håndteringsprosedyre med hensyn på brann i litiumbatteri sier at litiumbatteri brannen skal slukkes/kjøles med tilstrekkelig mengder med vann, mens klasse D Lith-X slukkemiddel for metallbranner skal brukes ved brann i rent litiummetall. Håndteringsprosedyren til Imenca har en beskrivelse over hvilket utstyr som skal brukes ved håndtering av en litiumbrann, men prosedyren mangler noen vesentlige deler, som hvordan evakuere, hvordan varsle, hvem som kan slukke brannen.

Saft skriver i håndteringsprosedyrene sine at vann bare skal brukes til å kjøle litiumbatterier og at vann ikke skal brukes hvis litiumbatteriene revner eller eksploderer. Videre skrives det at for å slukke en brann i litiumbatteri skal slukkemiddel av type D, Lith-X brukes. Saft vil i likhet med PII Pipetronix fraråde bruk av vann ved branner i litiumbatteri. Som tidligere nevnt er dette det beste slukkemiddelet. Av utstyr som skal brukes under håndtering av en litiumbatteri brann, har Saft skrevet at det skal brukes et lukket pustesystem for å unngå irriterende damper/røyk. Ellers har ikke Saft noen flere punkter på hvordan en skal oppføre seg ved en brann i et litiumbatteri. Saft burde hatt med noen punkter om evakuering, hvem som skal kunne slukke brannen, hvem som skal varsles og lignende.



I håndteringsprosedyrene til Electrochem står det følgende om brann i litiumbatterier: Hvis det er brann i et rom med litiumbatterier, skal disse flyttes hvis det er mulig, men ikke hvis det er brann i litiumbatteriene. Utstyr som skal brukes ved en litiumbatteribrann, er friskluftsapparat. I tillegg skal det være et minimum av utstyr som skal brukes ved slukking av litiumbatteribranner. Electrochem mener at verken vann, ABC eller CO₂ skal brukes. Klasse D slukkemiddel (Lith-X) er anbefalt av Electrochem. Som sagt før vil ikke dette være til noen særlig nytte for å få slukket brannen. Ellers sier håndteringsprosedyrene at det bare er opplært personell, som skal ta seg av en litiumbatteribrann. Håndteringsprosedyrene sier ingenting om evakuering, hvem som skal kontaktes eller hva som er sikker sone fra brannen.

9.7.3 Eksplosjon i litiumbatteri

En fare med bruk av litiumbatterier er at disse kan eksplodere. Dermed er det viktig at det finnes prosedyrer på hvordan en skal kunne håndtere en slik situasjon. Det har vist seg at det er kun Schlumberger, PII Pipetronix og Electrochem som har et eget kapittel i håndteringsprosedyrene sine som eksplosjoner i litiumbatteri

PII Pipetronix har i sin håndteringsprosedyre en punktliste over hva som skal gjøres hvis et litiumbatteri eksploderer. Denne listen er kronologisk slik at en vil gjøre de rette tingene til rett tid. Et viktig punkt i disse prosedyrene er at en aldri skal håndtere en eksplosjon i et litiumbatteri alene.

Schlumberger har også en grei og oversiktlig håndteringsprosedyrer når det gjelder eksplosjon i litiumbatterier. Håndteringsprosedyrene sier hva en skal gjøre ved en eventuell eksplosjon. De omhandler evakuering, hvor lenge en skal holde seg borte fra området og hvordan rydde opp etter eksplosjonen.

Electrochem har detaljerte håndteringsprosedyrer på hvordan en skal håndtere en eksplosjon i et litiumbatteri. Disse prosedyrene har med hvordan en skal håndtere selve eksplosjonen, hvilket utstyr som en skal bruke og hvilke førstehjelpstiltak som må igangsettes ved de ulike skadene som kan forårsakes av eksplosjon i et litiumbatteri.

9.7.4 Når litiumbatteriene føles varme

Temperaturøkning i litiumbatteriene kan være en indikasjon på at det har skjedd en intern eller ekstern kortslutning i batteriet. Dette kan føre til at batteriet kan eksplodere eller ventilere. Det er viktig at det finnes håndteringsprosedyrer på hva som skal gjøre hvis litiumbatteriene er varme. Schlumberger og Electrochem er de eneste som har håndteringsprosedyrer som sier noe om hvordan en skal opptre hvis litiumbatteriene er varme.

Schlumberger skriver at en skal være rask til sjekke temperaturvariasjonene i batteripakken. I tillegg står det hva som skal gjøres med litiumbatteriene og menneskene som skal håndtere disse batteriene.

Electrochem har gode prosedyrer på hvordan en skal håndtere en situasjon der litiumbatteriene er varme. Håndteringsprosedyren inneholder hvilket utstyr som skal brukes og en punktvis prosedyre som forteller enkelt hva som skal gjøres.



9.7.5 Litiumbatterier som er lekk

PII Pipetronix, Kongsberg Simrad og Schlumberger beskriver i sine håndteringsprosedyrer hva en skal gjøre hvis batteriene lekker. Det er størst sannsynlighet at litiumbatteriene vil lekke elektrolytt.

PII Pipetronix har detaljerte prosedyrer på hvordan en skal håndtere en situasjon der litiumbatteriene lekker. Håndteringsprosedyrene beskriver hvordan de lekkende litiumbatteriene skal tas hånd om. I tillegg skriver PII Pipetronix i prosedyrene sine at ingen skal håndtere en situasjon alene.

Kongsberg Simrad har ingen detaljert beskrivelse på hva som skal gjøres hvis litiumbatterier lekker. Håndteringsprosedyrene sier at litiumbatterier som lekker elektrolytt må fjernes. Batteriene må bare behandles av personell som benytter personlig verneutstyr. Noe mer beskrivelse har ikke Kongsberg Simrad i sine håndteringsprosedyrer når det gjelder behandling av litiumbatterier som lekker.

Schlumberger sine håndteringsprosedyrer er noe mer detaljerte en hva Kongsberg Simrad sine er, men mangler noe i forhold til PII Pipetronix sine håndteringsprosedyrer. Prosedyrene til Schlumberger gir en beskrivelse hva utstyr som skal brukes, hvordan batteriene skal behandles og lagres.

9.7.6 Lagring av litiumbatterier

Alle håndteringsprosedyrene som er samlet inn har et eget avsnitt som omhandler lagring og oppbevaring av litiumbatterier. Det varierer hvor detaljerte håndteringsprosedyrene er, men alle de innsamlede håndtreingsprosedyrene har fått med de viktigste elementene ved lagring av litiumbatterier.

9.7.7 Transport

De fleste håndteringsprosedyrene har et eget avsnitt som omhandler transport av litiumbatterier. Alle henviser til regelverk for transport. Noen av aktørene har skrevet ned de delene av regelverket som er relevant for deres virksomhet. Dette gjør det enkelt å finne fram til disse bestemmelsene.

9.7.8 Personlig utstyr

Imenca, Kongsberg Simrad, Saft har egne avsnitt over utstyr som skal være tilgjengelig ved bruk av litiumbatteri. Electrochem har også prosedyrer på hva slags utstyr som skal være tilgjengelig dette er skrevet i lag med hvordan en skal håndtere de ulike hendelsene. Dette gjør det enkelt å finne fram til hva utstyr som er nødvendig i de ulike situasjonene.

Imenca skriver at ved åpning av transpondere skal vernebriller, gummihansker og vernesko brukes. Saft skriver imidlertid at det ikke er nødvendig å bruke verneutstyr under normal bruk av litiumbatterier. Kongsberg Simrad skriver hvilket utstyr som skal være tilgjengelig ved bruk og håndtering av litiumbatterier.



9.7.9 Sluttbehandling

Kongsberg Simrad og Pipeline Integrity International har et avsnitt i håndteringsprosedyrene sine som omhandler sikker sluttbehandling av litiumbattericeller.

Kongsberg Simrad er generell på dette punktet. Håndteringsprosedyrer sier at brukte litiumbatterier skal håndteres på samme måte som nye batterier.

Pipeline Integrity International sine håndteringsprosedyrer er mer konkrete på hva som skal gjøres med de gamle litiumbatteriene. De gir instruksjoner på hvordan de skal merkes, lagres, hvor lenge de skal lagres, og lignende.

9.7.10 Førstehjelpsutstyr og håndtering ved ulykker

Schlumberger, Saft og Electrochem har egne avsnitt som omhandler førstehjelp i forbindelse med litiumbatterier. Dette er et meget viktig avsnitt, som alle håndteringsprosedyrene burde innholde. Håndteringsprosedyrene er veldig like når det gjelder hva som skal gjøres hvis noen blir skadet i forbindelse med bruk av litiumbatterier. Disse prosedyrene er enkle og greie å lese.

9.7.11 Ved bruk av litiumbatterier

Electrochem, Schlumberger, Saft og Pipeline Integrity International har egne avsnitt som omhandler hvordan en skal behandle litiumbatterier ved bruk.

Electrochem har detaljerte håndteringsprosedyrer på hvordan litiumbatteriene skal behandles i de ulike situasjonene. Prosedyrene sier at håndteringsprosedyrer for den enkelte bruk av litiumbatterier må leses før en starter operasjonen. Hvilket verneutstyr som er anbefalt ved håndtering av litiumbatterier er nevnt.

Schlumberger har detaljerte prosedyrer på hvordan batteriene skal behandles ved bruk. Håndteringsprosedyrene beskriver behandling av batterier. Disse beskriver også når litiumbatteriene ikke lenger kan brukes.

Saft skriver i sine håndteringsprosedyrer hva en ikke skal gjøre med litiumbatteriene slik at en unngår uhell med disse. De skriver at en ikke skal utsette batteriene for mekanisk påvirkning og ikke blande nye og brukte batterier. De skriver også at batteriene skal oppbevares i "ikke strømførende" beholdere.

Pipeline Integrity International har også detaljerte håndteringsprosedyrer på hvordan litiumbatteriene skal behandles under bruk. Håndteringsprosedyrene beskriver hva en skal gjøre for å unngå uhell med litiumbatteriene. Dette beskrives med hva en skal sjekke på litiumbatteriene for å se om de er skadet.

9.7.12 Håndtering av litiumbatteri etter et uhell

Etter et uhell må det vaskes og litiumbatteri delene må tas hånd om. PII Pipetronix, Electrochem og Saft har egne avsnitt i sine håndteringsprosedyrer på hvordan litiumbatteriene skal behandles, og hvordan vaskingen skal gjøre etter ett uhell. Alle håndteringsprosedyrene



gir en grei beskrivelse på hva som må gjøres. Electrochem og PII Pipetronix har med hva slags personlig beskyttelses utstyr som skal brukes under operasjonen. Dette skulle også ha vært med i de andre håndteringsprosedyrene. Dette er fordi det kan være giftige stoffer og gasser rundt det ødelagte litiumbatteriet

9.7.13 Håndtering ved feil.

Kongsberg Simrad har et eget avsnitt som sier hva som skal gjøres hvis det oppdages feil i forbindelse med bruk av litiumbatterier. Disse håndteringsprosedyrene sier hvordan en skal behandle litiumbatteriet hvis det blir oppdaget noen feil.



9.8 Videre lesning

- Øystein Hasvold, Gøsta Nilsson, Robert Day, Nils Størkersen, *Noen sikkerhetsmessige aspekter ved laveffekt litiumthionylklorid batterier*, FFI/NOTAT-84/4028
- Maxell, *Backup batteries*, Produktbrosjyre
- Eagle Pitcher energy Products corporation, *A lithium batteri company*, Informasjonsbrosjyre om litiumbatterier
- Sonnenschein, *Lithium Batteries*, Teknisk brosjyre
- Tadiran, *Lithium Inorganic Batteries*, Full line katalog
- Tadiran Batteries, *Technical Notice*
- Naukam, Wright, Matthews, *Safety Characterization of Li/MnO₂ cells*, hentet fra Ultralife Batteries Internettside
- Arthur M. James & Mary P. Lord, *Macmillan's Chemical and Physical Data*, 1992 ISBN 0-333-51167-0



9.9 Takkeliste

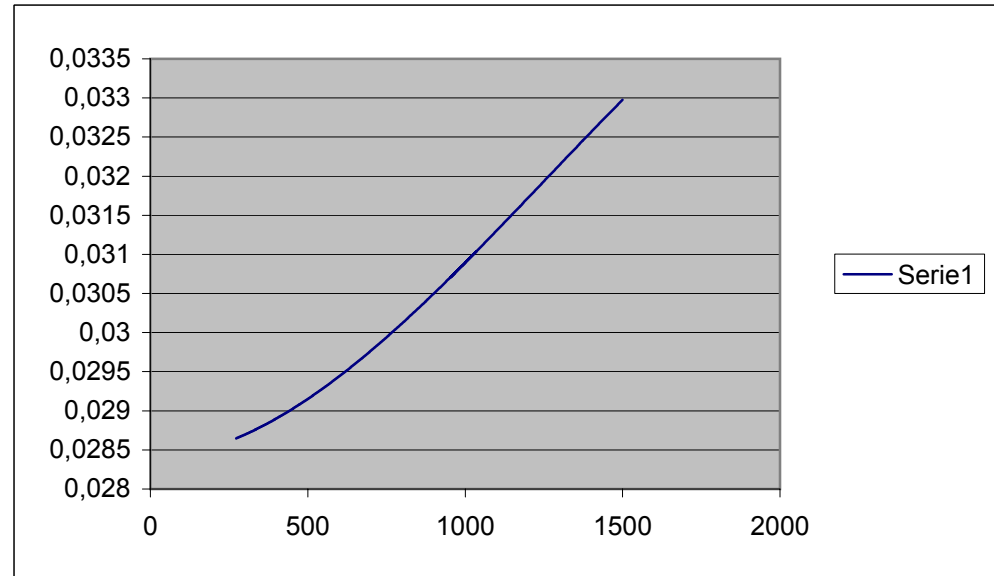
Vi vil takke alle som har hjulpet oss under arbeidet med dette prosjektet. Uten dem hadde vi ikke kunnet få til prosjektet på samme måte.

Takk til	Bedrift
Gerhard Wagner	Høgskolen Stord/Haugesund
Torbjørn Staalesen	Statoil Kårstø, rørleggingsdrift
Øistein Hasvold og Kjell Håvard Johansen	Forsvarets Forskningsinstitutt
Torgrim Log	Høgskolen Stord/Haugesund
Olav Jacobsen	Direktorat for brann og ertilsyn
Helge I. Vestre	Olje Direktoratet
Atle Lileng	Stolt Offshore
Jon Inge Pedersen	Imenco
Vegar Stokset	Hydro Olje og gass
Harald Garpestad	Conoco Phillips
Sverre Tetlie	Kongsberg Simrad
Ove Terje Hage	Kystdirektoratet avd. Ålesund
Mike Sharp og Gary Brayson	Pipeline Integrity International
John Watsen	ABB (England)
Øystein Gripsrud	Esso Norge, Forus
Michael Krogh	Dong (Danmark)
Franz Strunz	Diehl and Eagle Pitcher (Tyskland)
Aage Arnesen	SAFT Norge
Paul Krehl	Electrochem (USA)
Toshikazu Yoshida	Maxell
Robert Hyland	Sionpower

Varmekapasitet til hydrogen

a 0,0284
b 7,65E-08
c 3,288E-09
d -8,698E-13

T	Cp
273	0,02864824 kJ/molK
274	0,02864992
275	0,0286516
276	0,02865329
277	0,02865499
278	0,02865669
279	0,02865839
280	0,02866011
281	0,02866182
282	0,02866354
283	0,02866527
284	0,028667
285	0,02866874
286	0,02867048
287	0,02867222
288	0,02867397
289	0,02867573
290	0,02867749
291	0,02867926
292	0,02868103
293	0,02868281
294	0,02868459
295	0,02868638
296	0,02868817
297	0,02868996
298	0,02869177



319 0,02873076
320 0,02873267
321 0,02873459
322 0,02873651
323 0,02873843
324 0,02874036
325 0,0287423
326 0,02874424
327 0,02874618
328 0,02874814
329 0,02875009
330 0,02875205
331 0,02875402
332 0,02875598
333 0,02875796
334 0,02875994
335 0,02876192
336 0,02876391
337 0,02876591
338 0,0287679
339 0,02876991
340 0,02877192
341 0,02877393
342 0,02877595
343 0,02877797
344 0,02878
345 0,02878203
346 0,02878407
347 0,02878611
348 0,02878815
349 0,02879021
350 0,02879226
351 0,02879432
352 0,02879639
353 0,02879846
354 0,02880053
355 0,02880261
356 0,0288047
357 0,02880679
358 0,02880888
359 0,02881098
360 0,02881308
361 0,02881519
362 0,0288173
363 0,02881942
364 0,02882154
365 0,02882367
366 0,0288258
367 0,02882794
368 0,02883008
369 0,02883222
370 0,02883437
371 0,02883653
372 0,02883869
373 0,02884085
374 0,02884302

375 0,02884519
376 0,02884737
377 0,02884955
378 0,02885174
379 0,02885393
380 0,02885613
381 0,02885833
382 0,02886054
383 0,02886275
384 0,02886496
385 0,02886718
386 0,0288694
387 0,02887163
388 0,02887386
389 0,0288761
390 0,02887834
391 0,02888059
392 0,02888284
393 0,0288851
394 0,02888736
395 0,02888962
396 0,02889189
397 0,02889416
398 0,02889644
399 0,02889873
400 0,02890101
401 0,0289033
402 0,0289056
403 0,0289079
404 0,02891021
405 0,02891252
406 0,02891483
407 0,02891715
408 0,02891947
409 0,0289218
410 0,02892413
411 0,02892647
412 0,02892881
413 0,02893115
414 0,0289335
415 0,02893586
416 0,02893821
417 0,02894058
418 0,02894294
419 0,02894532
420 0,02894769
421 0,02895007
422 0,02895246
423 0,02895485
424 0,02895724
425 0,02895964
426 0,02896204
427 0,02896445
428 0,02896686
429 0,02896927
430 0,02897169

431 0,02897411
432 0,02897654
433 0,02897898
434 0,02898141
435 0,02898385
436 0,0289863
437 0,02898875
438 0,0289912
439 0,02899366
440 0,02899612
441 0,02899859
442 0,02900106
443 0,02900354
444 0,02900602
445 0,0290085
446 0,02901099
447 0,02901348
448 0,02901598
449 0,02901848
450 0,02902098
451 0,02902349
452 0,02902601
453 0,02902853
454 0,02903105
455 0,02903357
456 0,0290361
457 0,02903864
458 0,02904118
459 0,02904372
460 0,02904627
461 0,02904882
462 0,02905137
463 0,02905393
464 0,0290565
465 0,02905907
466 0,02906164
467 0,02906422
468 0,0290668
469 0,02906938
470 0,02907197
471 0,02907456
472 0,02907716
473 0,02907976
474 0,02908237
475 0,02908497
476 0,02908759
477 0,02909021
478 0,02909283
479 0,02909545
480 0,02909808
481 0,02910072
482 0,02910335
483 0,029106
484 0,02910864
485 0,02911129
486 0,02911395

487 0,0291166
488 0,02911927
489 0,02912193
490 0,0291246
491 0,02912728
492 0,02912996
493 0,02913264
494 0,02913532
495 0,02913801
496 0,02914071
497 0,02914341
498 0,02914611
499 0,02914881
500 0,02915153
501 0,02915424
502 0,02915696
503 0,02915968
504 0,02916241
505 0,02916514
506 0,02916787
507 0,02917061
508 0,02917335
509 0,02917609
510 0,02917884
511 0,0291816
512 0,02918435
513 0,02918712
514 0,02918988
515 0,02919265
516 0,02919542
517 0,0291982
518 0,02920098
519 0,02920377
520 0,02920655
521 0,02920935
522 0,02921214
523 0,02921494
524 0,02921775
525 0,02922055
526 0,02922337
527 0,02922618
528 0,029229
529 0,02923182
530 0,02923465
531 0,02923748
532 0,02924032
533 0,02924315
534 0,029246
535 0,02924884
536 0,02925169
537 0,02925455
538 0,0292574
539 0,02926026
540 0,02926313
541 0,029266
542 0,02926887

543 0,02927175
544 0,02927463
545 0,02927751
546 0,0292804
547 0,02928329
548 0,02928618
549 0,02928908
550 0,02929198
551 0,02929489
552 0,0292978
553 0,02930071
554 0,02930363
555 0,02930655
556 0,02930947
557 0,0293124
558 0,02931533
559 0,02931827
560 0,02932121
561 0,02932415
562 0,02932709
563 0,02933004
564 0,029333
565 0,02933596
566 0,02933892
567 0,02934188
568 0,02934485
569 0,02934782
570 0,0293508
571 0,02935377
572 0,02935676
573 0,02935974
574 0,02936273
575 0,02936573
576 0,02936872
577 0,02937172
578 0,02937473
579 0,02937773
580 0,02938074
581 0,02938376
582 0,02938678
583 0,0293898
584 0,02939282
585 0,02939585
586 0,02939889
587 0,02940192
588 0,02940496
589 0,029408
590 0,02941105
591 0,0294141
592 0,02941715
593 0,02942021
594 0,02942327
595 0,02942633
596 0,0294294
597 0,02943247
598 0,02943554

599 0,02943862
600 0,0294417
601 0,02944479
602 0,02944788
603 0,02945097
604 0,02945406
605 0,02945716
606 0,02946026
607 0,02946337
608 0,02946647
609 0,02946959
610 0,0294727
611 0,02947582
612 0,02947894
613 0,02948207
614 0,0294852
615 0,02948833
616 0,02949146
617 0,0294946
618 0,02949775
619 0,02950089
620 0,02950404
621 0,02950719
622 0,02951035
623 0,02951351
624 0,02951667
625 0,02951983
626 0,029523
627 0,02952618
628 0,02952935
629 0,02953253
630 0,02953571
631 0,0295389
632 0,02954209
633 0,02954528
634 0,02954847
635 0,02955167
636 0,02955487
637 0,02955808
638 0,02956129
639 0,0295645
640 0,02956771
641 0,02957093
642 0,02957415
643 0,02957738
644 0,0295806
645 0,02958383
646 0,02958707
647 0,02959031
648 0,02959355
649 0,02959679
650 0,02960004
651 0,02960329
652 0,02960654
653 0,0296098
654 0,02961306

655 0,02961632
656 0,02961958
657 0,02962285
658 0,02962613
659 0,0296294
660 0,02963268
661 0,02963596
662 0,02963925
663 0,02964253
664 0,02964582
665 0,02964912
666 0,02965241
667 0,02965572
668 0,02965902
669 0,02966233
670 0,02966563
671 0,02966895
672 0,02967226
673 0,02967558
674 0,0296789
675 0,02968223
676 0,02968556
677 0,02968889
678 0,02969222
679 0,02969556
680 0,0296989
681 0,02970224
682 0,02970559
683 0,02970894
684 0,02971229
685 0,02971564
686 0,029719
687 0,02972236
688 0,02972573
689 0,02972909
690 0,02973246
691 0,02973584
692 0,02973921
693 0,02974259
694 0,02974597
695 0,02974936
696 0,02975275
697 0,02975614
698 0,02975953
699 0,02976293
700 0,02976633
701 0,02976973
702 0,02977314
703 0,02977655
704 0,02977996
705 0,02978337
706 0,02978679
707 0,02979021
708 0,02979363
709 0,02979706
710 0,02980048

711 0,02980392
712 0,02980735
713 0,02981079
714 0,02981423
715 0,02981767
716 0,02982112
717 0,02982457
718 0,02982802
719 0,02983147
720 0,02983493
721 0,02983839
722 0,02984185
723 0,02984532
724 0,02984878
725 0,02985226
726 0,02985573
727 0,02985921
728 0,02986269
729 0,02986617
730 0,02986965
731 0,02987314
732 0,02987663
733 0,02988012
734 0,02988362
735 0,02988712
736 0,02989062
737 0,02989413
738 0,02989763
739 0,02990114
740 0,02990465
741 0,02990817
742 0,02991169
743 0,02991521
744 0,02991873
745 0,02992226
746 0,02992579
747 0,02992932
748 0,02993285
749 0,02993639
750 0,02993993
751 0,02994347
752 0,02994701
753 0,02995056
754 0,02995411
755 0,02995766
756 0,02996122
757 0,02996478
758 0,02996834
759 0,0299719
760 0,02997547
761 0,02997904
762 0,02998261
763 0,02998618
764 0,02998976
765 0,02999334
766 0,02999692

767 0,0300005
768 0,03000409
769 0,03000768
770 0,03001127
771 0,03001486
772 0,03001846
773 0,03002206
774 0,03002566
775 0,03002926
776 0,03003287
777 0,03003648
778 0,03004009
779 0,03004371
780 0,03004732
781 0,03005094
782 0,03005457
783 0,03005819
784 0,03006182
785 0,03006545
786 0,03006908
787 0,03007271
788 0,03007635
789 0,03007999
790 0,03008363
791 0,03008727
792 0,03009092
793 0,03009457
794 0,03009822
795 0,03010188
796 0,03010553
797 0,03010919
798 0,03011285
799 0,03011652
800 0,03012018
801 0,03012385
802 0,03012752
803 0,0301312
804 0,03013487
805 0,03013855
806 0,03014223
807 0,03014591
808 0,0301496
809 0,03015328
810 0,03015697
811 0,03016067
812 0,03016436
813 0,03016806
814 0,03017176
815 0,03017546
816 0,03017916
817 0,03018287
818 0,03018658
819 0,03019029
820 0,030194
821 0,03019772
822 0,03020143

823 0,03020515
824 0,03020888
825 0,0302126
826 0,03021633
827 0,03022006
828 0,03022379
829 0,03022752
830 0,03023126
831 0,030235
832 0,03023874
833 0,03024248
834 0,03024622
835 0,03024997
836 0,03025372
837 0,03025747
838 0,03026122
839 0,03026498
840 0,03026874
841 0,0302725
842 0,03027626
843 0,03028003
844 0,03028379
845 0,03028756
846 0,03029133
847 0,03029511
848 0,03029888
849 0,03030266
850 0,03030644
851 0,03031022
852 0,030314
853 0,03031779
854 0,03032158
855 0,03032537
856 0,03032916
857 0,03033296
858 0,03033675
859 0,03034055
860 0,03034435
861 0,03034816
862 0,03035196
863 0,03035577
864 0,03035958
865 0,03036339
866 0,0303672
867 0,03037102
868 0,03037484
869 0,03037865
870 0,03038248
871 0,0303863
872 0,03039013
873 0,03039395
874 0,03039778
875 0,03040161
876 0,03040545
877 0,03040928
878 0,03041312

879 0,03041696
880 0,0304208
881 0,03042465
882 0,03042849
883 0,03043234
884 0,03043619
885 0,03044004
886 0,03044389
887 0,03044775
888 0,03045161
889 0,03045547
890 0,03045933
891 0,03046319
892 0,03046706
893 0,03047092
894 0,03047479
895 0,03047866
896 0,03048254
897 0,03048641
898 0,03049029
899 0,03049417
900 0,03049805
901 0,03050193
902 0,03050581
903 0,0305097
904 0,03051359
905 0,03051748
906 0,03052137
907 0,03052526
908 0,03052916
909 0,03053305
910 0,03053695
911 0,03054085
912 0,03054476
913 0,03054866
914 0,03055257
915 0,03055647
916 0,03056038
917 0,03056429
918 0,03056821
919 0,03057212
920 0,03057604
921 0,03057996
922 0,03058388
923 0,0305878
924 0,03059173
925 0,03059565
926 0,03059958
927 0,03060351
928 0,03060744
929 0,03061137
930 0,03061531
931 0,03061924
932 0,03062318
933 0,03062712
934 0,03063106

935 0,030635
936 0,03063895
937 0,0306429
938 0,03064684
939 0,03065079
940 0,03065474
941 0,0306587
942 0,03066265
943 0,03066661
944 0,03067057
945 0,03067453
946 0,03067849
947 0,03068245
948 0,03068642
949 0,03069038
950 0,03069435
951 0,03069832
952 0,03070229
953 0,03070626
954 0,03071024
955 0,03071421
956 0,03071819
957 0,03072217
958 0,03072615
959 0,03073013
960 0,03073412
961 0,0307381
962 0,03074209
963 0,03074608
964 0,03075007
965 0,03075406
966 0,03075805
967 0,03076205
968 0,03076604
952 0,03070229
953 0,03070626
954 0,03071024
955 0,03071421
956 0,03071819
957 0,03072217
958 0,03072615
959 0,03073013
960 0,03073412
961 0,0307381
962 0,03074209
963 0,03074608
964 0,03075007
965 0,03075406
966 0,03075805
967 0,03076205
968 0,03076604
969 0,03077004
970 0,03077404
971 0,03077804
972 0,03078204
973 0,03078605

974 0,03079005
975 0,03079406
976 0,03079807
977 0,03080208
978 0,03080609
979 0,0308101
980 0,03081412
981 0,03081813
982 0,03082215
983 0,03082617
984 0,03083019
985 0,03083421
986 0,03083823
987 0,03084226
988 0,03084628
989 0,03085031
990 0,03085434
991 0,03085837
992 0,0308624
993 0,03086643
994 0,03087047
995 0,0308745
996 0,03087854
997 0,03088258
998 0,03088662
999 0,03089066
1000 0,0308947
1001 0,03089874
1002 0,03090279
1003 0,03090684
1004 0,03091088
1005 0,03091493
1006 0,03091898
1007 0,03092303
1008 0,03092709
1009 0,03093114
1010 0,0309352
1011 0,03093926
1012 0,03094331
1013 0,03094737
1014 0,03095143
1015 0,0309555
1016 0,03095956
1017 0,03096362
1018 0,03096769
1019 0,03097176
1020 0,03097583
1021 0,0309799
1022 0,03098397
1023 0,03098804
1024 0,03099211
1025 0,03099619
1026 0,03100026
1027 0,03100434
1028 0,03100842
1029 0,0310125

1030 0,03101658
1031 0,03102066
1032 0,03102475
1033 0,03102883
1034 0,03103292
1035 0,031037
1036 0,03104109
955 0,03071421
956 0,03071819
957 0,03072217
958 0,03072615
959 0,03073013
960 0,03073412
961 0,0307381
962 0,03074209
963 0,03074608
964 0,03075007
965 0,03075406
966 0,03075805
967 0,03076205
968 0,03076604
969 0,03077004
970 0,03077404
971 0,03077804
972 0,03078204
973 0,03078605
974 0,03079005
975 0,03079406
976 0,03079807
977 0,03080208
978 0,03080609
979 0,0308101
980 0,03081412
981 0,03081813
982 0,03082215
983 0,03082617
984 0,03083019
985 0,03083421
986 0,03083823
987 0,03084226
988 0,03084628
989 0,03085031
990 0,03085434
991 0,03085837
992 0,0308624
993 0,03086643
994 0,03087047
995 0,0308745
996 0,03087854
997 0,03088258
998 0,03088662
999 0,03089066
1000 0,0308947
1001 0,03089874
1002 0,03090279
1003 0,03090684

1004 0,03091088
1005 0,03091493
1006 0,03091898
1007 0,03092303
1008 0,03092709
1009 0,03093114
1010 0,0309352
1011 0,03093926
1012 0,03094331
1013 0,03094737
1014 0,03095143
1015 0,0309555
1016 0,03095956
1017 0,03096362
1018 0,03096769
1019 0,03097176
1020 0,03097583
1021 0,0309799
1022 0,03098397
1023 0,03098804
1024 0,03099211
1025 0,03099619
1026 0,03100026
1027 0,03100434
1028 0,03100842
1029 0,0310125
1030 0,03101658
1031 0,03102066
1032 0,03102475
1033 0,03102883
1034 0,03103292
1035 0,031037
1036 0,03104109
1037 0,03104518
1038 0,03104927
1039 0,03105336
1040 0,03105745
1041 0,03106155
1042 0,03106564
1043 0,03106974
1044 0,03107384
1045 0,03107793
1046 0,03108203
1047 0,03108613
1048 0,03109024
1049 0,03109434
1050 0,03109844
1051 0,03110255
1052 0,03110665
1053 0,03111076
1054 0,03111487
1055 0,03111898
1056 0,03112309
1057 0,0311272
1058 0,03113131
1059 0,03113543

1060 0,03113954
1061 0,03114366
1062 0,03114777
1063 0,03115189
1064 0,03115601
1065 0,03116013
1066 0,03116425
1067 0,03116837
1068 0,0311725
1069 0,03117662
1070 0,03118074
1071 0,03118487
1072 0,031189
1073 0,03119312
1074 0,03119725
1075 0,03120138
1076 0,03120551
1077 0,03120965
1078 0,03121378
1079 0,03121791
1080 0,03122205
1081 0,03122618
1082 0,03123032
1083 0,03123445
1084 0,03123859
1085 0,03124273
1086 0,03124687
1087 0,03125101
1088 0,03125516
1089 0,0312593
1090 0,03126344
1091 0,03126759
1092 0,03127173
1093 0,03127588
1094 0,03128003
1095 0,03128417
1096 0,03128832
1097 0,03129247
1098 0,03129662
1099 0,03130077
1100 0,03130493
1101 0,03130908
1102 0,03131323
1103 0,03131739
1104 0,03132154
1105 0,0313257
1106 0,03132986
1107 0,03133402
1108 0,03133817
1109 0,03134233
1110 0,03134649
1111 0,03135066
1112 0,03135482
1113 0,03135898
1114 0,03136314
1115 0,03136731

1116 0,03137147
1117 0,03137564
1118 0,03137981
1119 0,03138397
1120 0,03138814
1121 0,03139231
1122 0,03139648
1123 0,03140065
1124 0,03140482
1125 0,03140899
1126 0,03141316
1127 0,03141734
1128 0,03142151
1129 0,03142569
1130 0,03142986
1131 0,03143404
1132 0,03143821
1133 0,03144239
1134 0,03144657
1135 0,03145075
1136 0,03145493
1137 0,0314591
1138 0,03146329
1139 0,03146747
1140 0,03147165
1141 0,03147583
1142 0,03148001
1143 0,0314842
1144 0,03148838
1145 0,03149257
1146 0,03149675
1147 0,03150094
1148 0,03150512
1149 0,03150931
1150 0,0315135
1151 0,03151769
1152 0,03152188
1153 0,03152606
1154 0,03153025
1155 0,03153444
1156 0,03153864
1157 0,03154283
1158 0,03154702
1159 0,03155121
1160 0,03155541
1161 0,0315596
1162 0,03156379
1163 0,03156799
1164 0,03157218
1165 0,03157638
1166 0,03158058
1167 0,03158477
1168 0,03158897
1169 0,03159317
1170 0,03159737
1171 0,03160156

1172 0,03160576
1173 0,03160996
1174 0,03161416
1175 0,03161836
1176 0,03162256
1177 0,03162677
1178 0,03163097
1179 0,03163517
1180 0,03163937
1181 0,03164358
1182 0,03164778
1183 0,03165198
1184 0,03165619
1185 0,03166039
1186 0,0316646
1187 0,0316688
1188 0,03167301
1189 0,03167721
1190 0,03168142
1191 0,03168563
1192 0,03168983
1193 0,03169404
1194 0,03169825
1195 0,03170246
1196 0,03170667
1197 0,03171088
1198 0,03171509
1199 0,0317193
1200 0,03172351
1201 0,03172772
1202 0,03173193
1203 0,03173614
1204 0,03174035
1205 0,03174456
1206 0,03174877
1207 0,03175298
1208 0,0317572
1209 0,03176141
1210 0,03176562
1211 0,03176984
1212 0,03177405
1213 0,03177826
1214 0,03178248
1215 0,03178669
1216 0,0317909
1217 0,03179512
1218 0,03179933
1219 0,03180355
1220 0,03180776
1221 0,03181198
1222 0,0318162
1223 0,03182041
1224 0,03182463
1225 0,03182884
1226 0,03183306
1227 0,03183728

1228 0,03184149
1229 0,03184571
1230 0,03184993
1231 0,03185415
1232 0,03185836
1233 0,03186258
1234 0,0318668
1235 0,03187102
1236 0,03187523
1237 0,03187945
1238 0,03188367
1239 0,03188789
1240 0,03189211
1241 0,03189633
1242 0,03190054
1243 0,03190476
1244 0,03190898
1245 0,0319132
1246 0,03191742
1247 0,03192164
1248 0,03192586
1249 0,03193008
1250 0,0319343
1251 0,03193852
1252 0,03194274
1253 0,03194696
1254 0,03195117
1255 0,03195539
1256 0,03195961
1257 0,03196383
1258 0,03196805
1259 0,03197227
1260 0,03197649
1261 0,03198071
1262 0,03198493
1263 0,03198915
1264 0,03199337
1265 0,03199759
1266 0,03200181
1267 0,03200603
1268 0,03201025
1269 0,03201447
1270 0,03201869
1271 0,03202291
1272 0,03202713
1273 0,03203134
1274 0,03203556
1275 0,03203978
1276 0,032044
1277 0,03204822
1278 0,03205244
1279 0,03205666
1280 0,03206088
1281 0,03206509
1282 0,03206931
1283 0,03207353

1284 0,03207775
1285 0,03208197
1286 0,03208619
1287 0,0320904
1288 0,03209462
1289 0,03209884
1290 0,03210306
1291 0,03210727
1292 0,03211149
1293 0,03211571
1294 0,03211992
1295 0,03212414
1296 0,03212836
1297 0,03213257
1298 0,03213679
1299 0,032141
1300 0,03214522
1301 0,03214943
1302 0,03215365
1303 0,03215786
1304 0,03216208
1305 0,03216629
1306 0,03217051
1307 0,03217472
1308 0,03217894
1309 0,03218315
1310 0,03218736
1311 0,03219158
1312 0,03219579
1313 0,0322
1314 0,03220421
1315 0,03220842
1316 0,03221264
1317 0,03221685
1318 0,03222106
1319 0,03222527
1320 0,03222948
1321 0,03223369
1322 0,0322379
1323 0,03224211
1324 0,03224632
1325 0,03225053
1326 0,03225473
1327 0,03225894
1328 0,03226315
1329 0,03226736
1330 0,03227156
1331 0,03227577
1332 0,03227998
1333 0,03228418
1334 0,03228839
1335 0,03229259
1336 0,0322968
1337 0,032301
1338 0,03230521
1339 0,03230941

1340 0,03231361
1341 0,03231782
1342 0,03232202
1343 0,03232622
1344 0,03233042
1345 0,03233462
1346 0,03233882
1347 0,03234302
1348 0,03234722
1349 0,03235142
1350 0,03235562
1351 0,03235982
1352 0,03236402
1353 0,03236821
1354 0,03237241
1355 0,03237661
1356 0,0323808
1357 0,032385
1358 0,03238919
1359 0,03239339
1360 0,03239758
1361 0,03240177
1362 0,03240597
1363 0,03241016
1364 0,03241435
1365 0,03241854
1366 0,03242273
1367 0,03242692
1368 0,03243111
1369 0,0324353
1370 0,03243949
1371 0,03244368
1372 0,03244786
1373 0,03245205
1374 0,03245624
1375 0,03246042
1376 0,03246461
1377 0,03246879
1378 0,03247297
1379 0,03247716
1380 0,03248134
1381 0,03248552
1382 0,0324897
1383 0,03249388
1384 0,03249806
1385 0,03250224
1386 0,03250642
1387 0,0325106
1388 0,03251478
1389 0,03251895
1390 0,03252313
1391 0,0325273
1392 0,03253148
1393 0,03253565
1394 0,03253982
1395 0,032544

1396 0,03254817
1397 0,03255234
1398 0,03255651
1399 0,03256068
1400 0,03256485
1401 0,03256902
1402 0,03257318
1403 0,03257735
1404 0,03258152
1405 0,03258568
1406 0,03258985
1407 0,03259401
1408 0,03259817
1409 0,03260233
1410 0,0326065
1411 0,03261066
1412 0,03261482
1413 0,03261898
1414 0,03262313
1415 0,03262729
1416 0,03263145
1417 0,0326356
1418 0,03263976
1419 0,03264391
1420 0,03264807
1421 0,03265222
1422 0,03265637
1423 0,03266052
1424 0,03266467
1425 0,03266882
1426 0,03267297
1427 0,03267711
1428 0,03268126
1429 0,03268541
1430 0,03268955
1431 0,03269369
1432 0,03269784
1433 0,03270198
1434 0,03270612
1435 0,03271026
1436 0,0327144
1437 0,03271854
1438 0,03272268
1439 0,03272681
1440 0,03273095
1441 0,03273508
1442 0,03273922
1443 0,03274335
1444 0,03274748
1445 0,03275161
1446 0,03275574
1447 0,03275987
1448 0,032764
1449 0,03276813
1450 0,03277225
1451 0,03277638

1452 0,0327805
1453 0,03278462
1454 0,03278874
1455 0,03279287
1456 0,03279699
1457 0,0328011
1458 0,03280522
1459 0,03280934
1460 0,03281345
1461 0,03281757
1462 0,03282168
1463 0,0328258
1464 0,03282991
1465 0,03283402
1466 0,03283813
1467 0,03284224
1468 0,03284634
1469 0,03285045
1470 0,03285455
1471 0,03285866
1472 0,03286276
1473 0,03286686
1474 0,03287096
1475 0,03287506
1476 0,03287916
1477 0,03288326
1478 0,03288736
1479 0,03289145
1480 0,03289554
1481 0,03289964
1482 0,03290373
1483 0,03290782
1484 0,03291191
1485 0,032916
1486 0,03292008
1487 0,03292417
1488 0,03292825
1489 0,03293234
1490 0,03293642
1491 0,0329405
1492 0,03294458
1493 0,03294866
1494 0,03295274
1495 0,03295681
1496 0,03296089
1497 0,03296496
1498 0,03296903
1499 0,03297311
1500 0,03297718