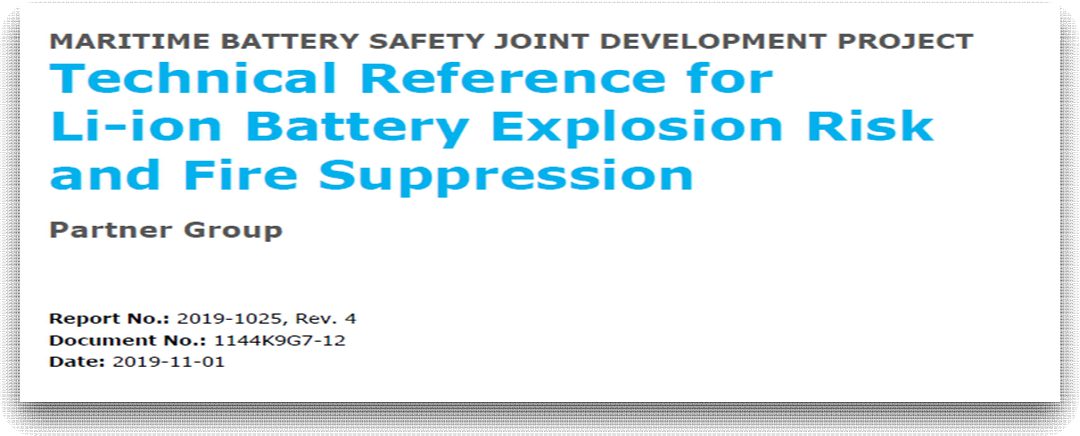
DNV-GL은 "선박용 리튬이온 배터리시스템의 폭발위험 및 화재진압 방법"에 관한 2년간의 공동연구 보고서를 발간하였음(2019년 11월1일).


MARITIME BATTERY SAFETY JOINT DEVELOPMENT PROJECT

Technical Reference for Li-ion Battery Explosion Risk and Fire Suppression

Partner Group

Report No.: 2019-1025, Rev. 4
Document No.: 1144K9G7-12
Date: 2019-11-01

디젤엔진과 마찬가지로 배터리도 화재 위험성이 있기 때문에, 화재가 발생한 경우 선박 및 승무원에게 가해지는 위험을 줄여주는 특별한 안전 확보방안이 필요하다. DNV-GL은 리튬이온 배터리 셀이 과열에 노출되어(Overheated) 열폭주에 이르게 되면 어떤 일이 일어나는지를 조사하였고 이러한 피해를 피하거나 최소화 할 수 있도록 하는 몇몇 알려진 방법에 대하여 평가하였다. **가장 큰 소득은 많은 수의 배터리 모듈이 어떤 동일한 격실(Compartment)안에서 동시에 화재에 개입한 경우에는(총 4,000Ah 이상이 화재에 개입) 배기(Ventilation) 기능만으로 폭발을 막을 수는 없다는 것을 확인한 것이다.**

화재진압설비 및 배기장치에 더하여, 불과 가스의 발생이 가능한 한 배터리시스템의 작은 부분에 제한될 수 있도록 하는 예방차원의 안전장벽(Safety Barrier)을 배터리 설계단계에서 반영해야 한다고 DNV-GL의 관계자는 지적하였다.

연구를 통하여 발견한 새로운 사실과 DNV-GL의 권고 사항은 다음과 같다.

(1)특수한 목적으로 설치된 가스센서(Off-gas 센서) 또는 연기감지기를 이용한 조기 감지를 통하여, 문제가 있는 배터리 셀을 열폭주 발생이전에 분리하면 화재를 막거나 회피할 수 있다

(2)열폭주시 발생한 가스가 연소되면 폭발 위험은 상당히 줄어든다. 불꽃이 보이는 열폭주가 발생한 셀은 불꽃이 보이지 않거나 아주 작게 보이는 셀에 비하여 유독 가스를 많이 배출하지 않는다

(3)열폭주시 발생한 가스의 폭발 및 격실의 과압 위험을 줄이기 위해 적절한 배기가 필요하다. 그러나 배터리시스템의 상당 부분이 화재에 개입하면 배기만으로는 부족하다. 만약 4,000 Ah의 배터리가 한번에 화재에 개입하면 100 ACH(Air Changes per Hour; 시간당 환기횟수)의 급 배기로도 폭발 규모의 과압을 피할 수 없다

(4)배기에 대한 요구사항은, 동작 시 배기장치의 정지를 요구하는 가스-계 화재진압 시스템

(CO2 또는 Novec 123)과 함께 검토되어야 한다. 배기를 정지시키면 배기가 다시 가동될 때까지 배터리 룸 내부의 유독성 및 폭발성의 배터리 가스의 농축을 증가시킨다.

(5)테스트한 화재진압 시스템은 각기 다른 특성을 갖고 있었고 만능인 해결책은 없었다. **모든 경우에 있어 화재를 조기에 검출하고 화재진압 매체를 조기에 살포하면 고정식 소화시스템의 효율을 현저하게 높일 수 있었다.**

(6)Hi-Fog(고압의 워터 미스트, 분무)는 외부 화재로 인한 배터리 룸의 냉각 및 모듈 레벨에서 아주 우수한 냉각성능을 보였다. 또한 가스 흡수 및 가스온도 냉각에도 우수한 성능을 보였다.

(7)일반적으로 불타고 있는 배터리 모듈에 소화약재를 직접 투입하는 방식(FiFi4Marine과 같은 특수 목적의 고정식 소화시스템)이 외부에 화재진압 매체를 투여하는 방식에 비하여 냉각효과가 아주 뛰어났다. 이 방식이 모듈간의 화재 전이를 막는 가장 우수한 방식으로 판단된다.

(8)전통적인 스프링클러는 모듈 레벨에서의 열을 제어한다. 그러나 물이 가스를 포켓 속으로 들어가도록 하고 농도가 짙어지게 합니다. **따라서 스프링클러를 사용하면 가스 폭발 위험이 더 증가한다.**

(9)배터리 화재 시 발생하는 독성 가스는 CO(Carbon Monoxide; 일산화탄소), NO2(Nitrogen Dioxide; 이산화질소), HCL(Hydrogen Chloride; 염화수소), HF(Hydrogen Fluoride; 불화수소), HCN(Hydrogen Cyanide; 시안화수소), Benzene 및 Toluene등이며 이들은 불타는 플라스틱에 비교할 수 있다. 독성을 감안하면 리튬이온 배터리 화재가 발생한 곳에 SCBA(Self-contained breathing apparatus; 공기 호흡기) 등 충분한 PPE(개인보호장구) 없이 들어가는 것은 위험하다.

(10)리튬인산철(LFP) 배터리는 NCM(니켈 코발트 망간)배터리에 비하여 열폭주가 발생하기 어렵고 온도 상승률도 NMC 배터리에 비하여 낮다.

2년간의 공동연구에는 해양관청, 선사, 선박제조사, EPC 업체, 배터리 업체, 소화설비 업체 시험기관 등을 포함한 유럽 및 미국의 16개 민-관 기관이 참여하였고,

- Fire suppression solutions (화재진압 솔루션)
- Heat and gas generation (열 및 가스의 생성)
- Toxicity (유독성 가스의 생성)
- Off-gas detection (오프 가스의 검출)
- Ventilation (배기) 등에 대하여 집중적으로 분석하였다.

[별 첨]

1. 화재진압방식 비교

	Primary objective			Secondary objective		Suppression method properties	
	Flame extinction	Long Term Heat Absorption	Short Term Heat Absorption	Reduce Gas Temp in room	Gas Absorption in room	Can be Used with Ventilation	Suppression method
Sprinkler						YES	Total-flooding
Hi-Fog						YES	Total-flooding
NOVEC 1230						NO	Total-flooding
FIFI4Marine				Not evaluated	Not evaluated	YES	Direct injection
Direct Water injection *)				Not evaluated	Not evaluated	YES	Direct injection

*) Not expected or recommended to be used in practice for high voltage applications, due to the risks of short circuit and hydrogen production. The method is presented as a flame extinction and heat absorption capability reference.

High capability | Low capability
Medium capability | No or very low capability

ESS의 화재 및 폭발의 주요 원인은 배터리에서 발생하는 가연성 가스이므로

화재진압방식은 (1) 불꽃 제압 및 냉각 (2) 폭발성 가스의 온도 낮추기 및 흡수 측면에서 검토되어야 하고, 폭발방지 및 경감을 위해 Ventilation은 반드시 필요. 센서 시스템(오프가스/공기흡입식 연기감지기)에 의한 조기검출이 우선이고, 이것에 의한 E-Stop 그리고 Ventilation 연동이 현실적인 대안임.

2. 적용방안(Early detection + E-Stop + Fire Fighting)

가. 오프가스 센서가 동작하면, E-Stop을 가동하여 배터리를 최소 단위까지 분리
PCS Shutdown, Battery Room 메인 차단기 Open, Rack 스위치 Open
나. Ventilation을 가동하여 폭발성 가스를 강제 배기
다. 연기감지기가 동작하면 Ventilation 중지
라. 1단계 화재진압으로 가스-계 소화설비 작동
마. 2단계 화재진압으로 수계 소화설비 작동(스프링클러, 워터 미스트 등)
이때에도 Ventilation은 냉각 및 가스 흡수 목적을 위해 가동해야 하고, Ventilation용 팬은 방폭형 등급을 사용해야 폭발을 방지할 수 있음,

위의 가~마 동작 내용이 외부의 담당자 및 소방관계자에게 실시간으로 알려져야 위험을 최소화 할 수 있으며, 가~마의 온전한 동작을 위해서는 독립적인 전원이 필요 (소방관의 요청에 의하여 한전이 메인 전원을 차단하는 경우에도 필요한 동작 및 정보 연계는 필요함)

3. 발생하는 가스의 양

63Ah 파우치 타입의 NCM 배터리와 원통형 LFP배터리에 대하여 다양한 조건으로 시험 (SOC 50%, 75%, 100%, OC(Over-current, 과충전) 및 SC(Short-circuit, 외부단락)

Table 3-2 – Calculated off-gas contents incorporating assumed hydrogen content of 30%

Value	LGC NMC, 63Ah					LFP1, 2.5Ah				LFP2, 1.5Ah		
Case	**50**	**75**	**100**	**OC**	**SC**	**50**	**75**	**100**	**OC**	**50**	**75**	**100**
CO2	16	20	30	28	48	40	20	49	18	22	21	31
CO	25	30	9	25	13	7	14	12	23	12	13	10
CH4	11	8	15	9	2	3	5	2	3	6	5	5
C2H6	9	8	9	4	6	14	21	6	13	21	21	18
C2H4	9	4	7	4	1	6	10	1	12	12	8	5
H2 estimated	30	30	30	30	30	30	30	30	30	27	30	30
Average ambient temperature [C]	*131*	*166*	*201*	*221*	*57*	*102*	*99*	*81*	*28*	*91*	*82*	*99*
Volume normalized to 25C ambient temperature [L]	*458*	*193*	*193*	*199*	*223*	*10*	*7*	*30*	*21*	*5*	*5*	*6*
L/Ah	*7*	*3*	*3*	*3*	*4*	*3*	*4*	*12*	*9*	*3*	*4*	*4*

Hydrogen 센서는 대부분의 경우 농도 1%에서 포화(열폭주 시작 후 바로)되어 측정 불가함. 문헌조사에 의하면 유사한 조건에서 실험한 결과 H2의 농도가 5%~30%라고 함(30%를 최악의 경우로 해서 이것을 기준으로 Normalize하였음). 과충전(OC, Overcurrent)으로 단 셀 화재가 발생하면 Ah당 약 3 L의 가스가 발생하고, 25C를 기준으로 환산하면 총 199 Liter의 가스가 발생하는 것으로 생각할 수 있음.

* JH3 63Ah LG 화학 배터리로 구성된 110 KWh Rack에서 발생하는 가스 발생량을 산정해보면 모듈 한 개가 2병렬 14직렬로 구성되고, 한 개의 Rack이 17개의 모듈로 구성되므로 모듈은 약 1,764 Ah (2*14*63 Ah = 1,764 Ah)이고, 가스 발생량은 5,292 Liter (3* 1,764)임. 그리고 한 개의 Rack에서 발생하는 가스량은 약 9만 리터(17*5,292=89,964).

4. 열폭주 이전에 발생하는 가스

SOC 50%에서 과열(Overheat) 조건을 걸어 시험- 보수적인 시험

Table 3-3 - Composition of off-gas released from cell before full thermal runaway

Gas species	Composition in overheating 50% SOC case (%)	Composition in overcharging case (%)
CO	32.1	47.9
Ethane	24.1	13.1
Methane	16.1	7.2
Benzene	11.3	24.0
Ethylene	9.6	4.8
Toluene	5.5	3.0
HCl	0.7	-
Methanol	0.6	-

열폭주 이전이기에 H2는 보이지 않음(H2 센서를 이용한 LEL 모니터는 이상을 검지하지 못함

5. 골든 타임의 존재(오프가스 발생에서 열폭주 발생까지의 시간)

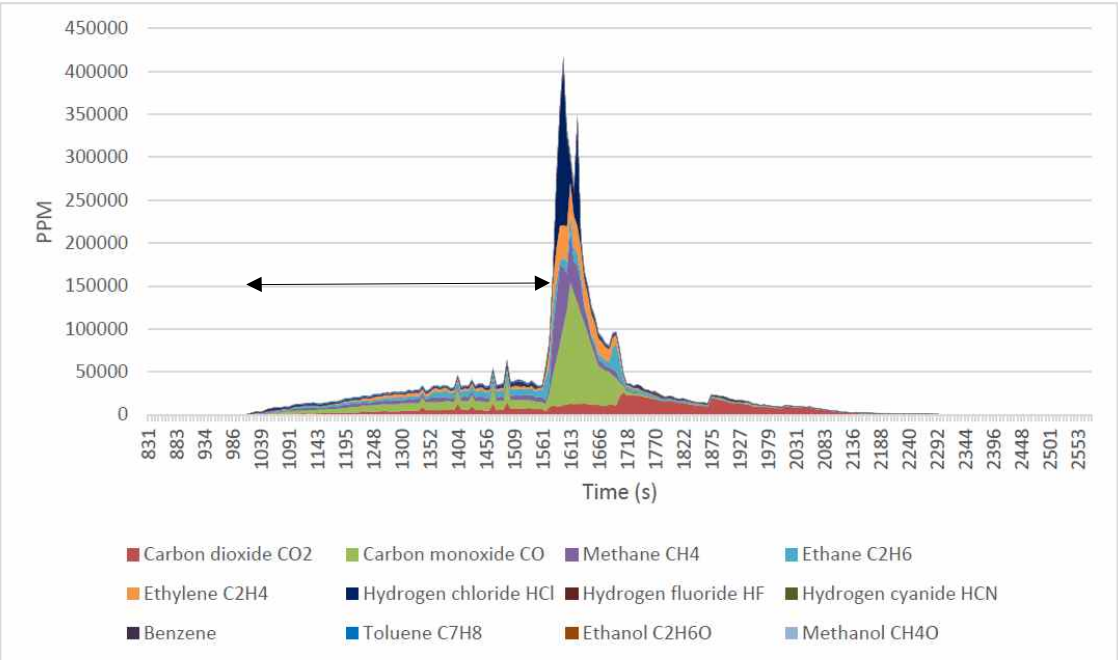


Figure 3-1: Gas release profile for an overheated NMC pouch cell with 50% SOC

SOC 50% 과열(Overheat) 시험 – 8.7분의 골든타임 존재

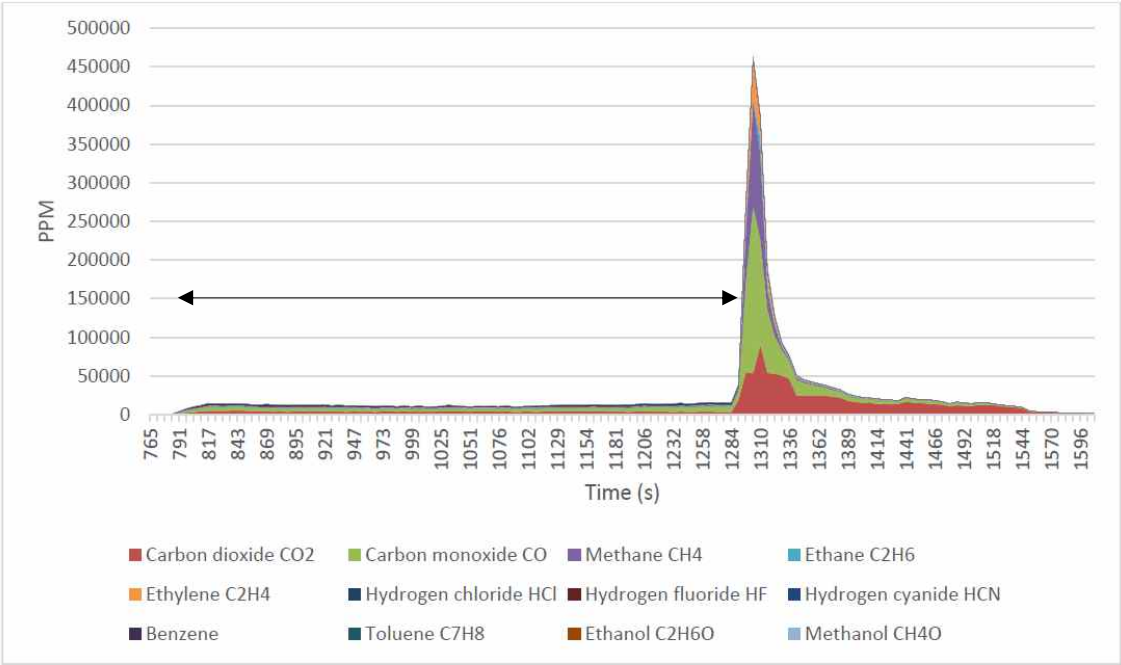


Figure 3-2: Gas release profile of an overcharged NMC pouch cell

과충전(Over-current) 시험- 약 8.2분의 골든타임

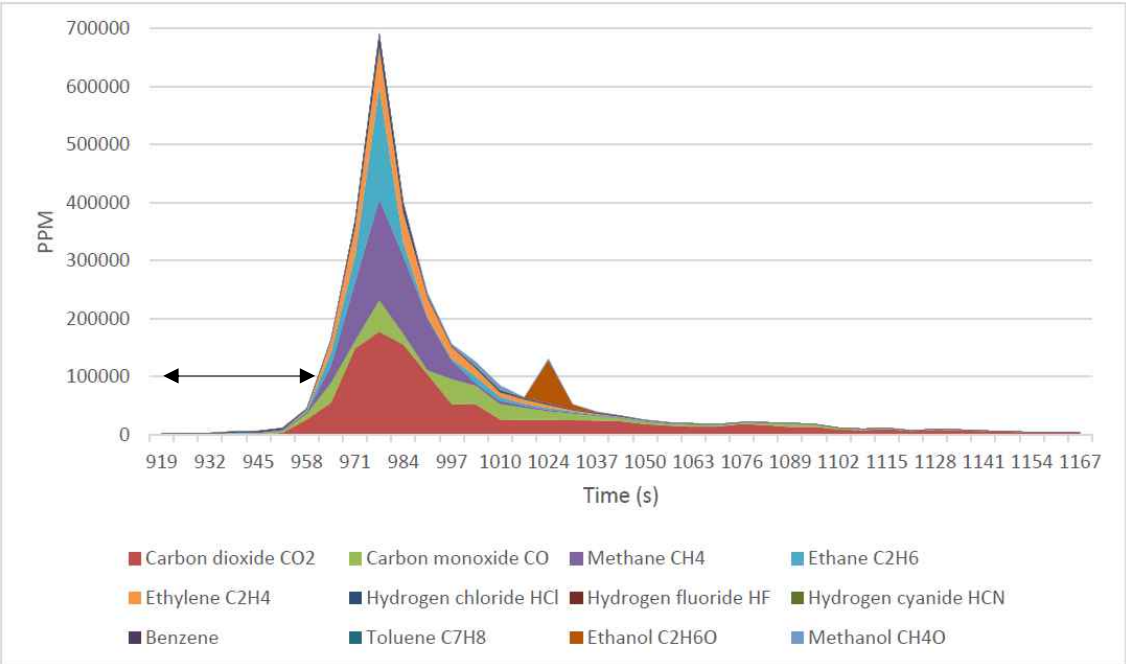


Figure 3-3: Gas release profile of an overheated NMC pouch cell 100% SOC

100% SOC 과열(Overheat)시험 - 약 40초의 골든타임

3가지 경우(SOC 50% Overheat, Over-Current, SOC 100% Overheat), 150초 이내에 가스가 거의 방출되며, 초기 발생하는 가스는 5,000~10,000 PPM 정도로 아주 미량임(오프가스 센서는 1 PPM 이하에서 반응을 시작하여, 100 PPM 이하에서 이벤트를 판정 하므로 조기 검출)

6. 조기검출 가능성 비교 테스트 (Sensor 시스템 비교)

Table 3-4 - Average responses from different sensors and indication mechanisms tested in cell level tests

	Off-gas Release	Li-ion Tamer® sensor	Thermal Runaway	Cell Voltage	LEL Sensor
Time of occurrence relative to thermal runaway, average, seconds	-381	-371	0	+7	+28

열폭주 발생 시점을 기준으로 Off-gas는 -381초(6.35분 전에)에 발생하고, Off-gas sensor는 이를 약 10초 후에 검출함(-6.1분). BMS에서 측정하는 전압은 열폭주 발생 후 7초 후에 검출하고, LEL 센서는 28초 후에 검출함.

즉, LEL 센서와 BMS에서 읽는 셀 전압은 조기 검출 용도로 부적합한 반면에 Off-가스 센서는 Off가 발생한 뒤 10여초 뒤에 검출(열폭주 발생 6.1분 전)하여 유용성을 입증.

오프가스가 검출된 후, 셀을 과충전 상태에서 분리하면(E-Stop), 셀의 온도가 더 이상 올라가지 않고, 셀이 안정화 될 때 까지 오프가스의 발생량이 감소. 즉, 열폭주가 발생하기 이전에 Off-가스가 발생하는 것을 검출하여 셀을 분리하면 열폭주가 발생하지 않음을 증명.

오프가스 조기검출과 올바른 shutdown 수단이 결합되면 좋은 안전 확보방안이 될 수 있음.

7. 연기감지기와 Off-가스 센서의 비교

Table 3-5: Key properties of gas detectors for module level tests

Test ID	IP Rating of box	Combustion	Visual external Combustion	Time difference between Li-ion Tamer® and Smoke detector	Max temperature inside the test box before detection
1	44	Yes	No	22 sec	16°C
3	20	Yes	Yes	9 sec	290°C
7	44	Yes	No	21 sec	173°C
9	20	Yes	Yes	44 sec	440°C

Module 레벨의 가스센서 시험(Off-gas sensor와 Smoke 센서를 모듈위에 설치하여 비교)
모듈의 IP등급에 따라 다르지만, **Off-gas 센서(Li-ion Tamer라는 브랜드)가 smoke sensor에 비하여 9~44초 빠름.**