Gasende Bleiakkumulatoren

Am 3. September 2024 wurde die Freiwillige Feuerwehr Vaihingen an der Enz (Landkreis Ludwigsburg) um 16:43 Uhr zu einem Brandmeldealarm in eine Firma alarmiert. Ein Auslösegrund konnte nicht festgestellt werden. Im Zuge der Erkundungsmaßnahmen wurde festgestellt, dass in einer Halle Bleiakkumulatoren[1)] (kurz Bleiakkus) am „Gasen" waren. Das Hauptrisiko bei Bleiakkus ist das Ausgasen von Wasserstoff beim Laden. In einem Bleiakku hängen als Elektroden Bleigitter, von denen die einen mit schwammigem Blei, die anderen mit Blei(IV)-oxid ausgefüllt sind, in Schwefelsäure der Dichte von ca. 1,28 g/cm³ (bei aufgeladenem Akkumulator). Beim Entladen laufen folgende chemischen Reaktionen ab:

Abb. 1: Bleiakkus in der Halle

Minuspol ist Anode:

$$\underset{\text{Blei}}{Pb} + \underset{\text{Hydrogensulfation}}{HSO_4^-} \xrightarrow{\text{Oxidation}} \underset{\text{Bleisulfat}}{Pb^{2+}SO_4^{2-}} + H^+ + 2e^-$$

Pluspol ist Kathode:

$$\underset{\text{Blei(IV)-oxid}}{Pb^{4+}\,2\,O^{2-}} + \underset{\text{Hydrogensulfation}}{HSO_4^-} + 3\,H^+ + 2e^- \xrightarrow{\text{Reduktion}} \underset{\text{Bleisulfat}}{Pb^{2+}SO_4^{2-}} + 2\,H_2O$$

Sowohl am Minus- als auch am Pluspol lagert sich Bleisulfat ab. Das Hydrogensulfation bildet sich bei der Dissoziation der Schwefelsäure (H_2SO_4). Beim Laden laufen die chemischen Reaktionen in entgegengesetzter Richtung wie bei der Entladung ab. Der Minuspol wird zur Kathode und der Pluspol wird zur Anode. Die Bleisulfatschichten werden wieder abgebaut. Generell kann gesagt werden:

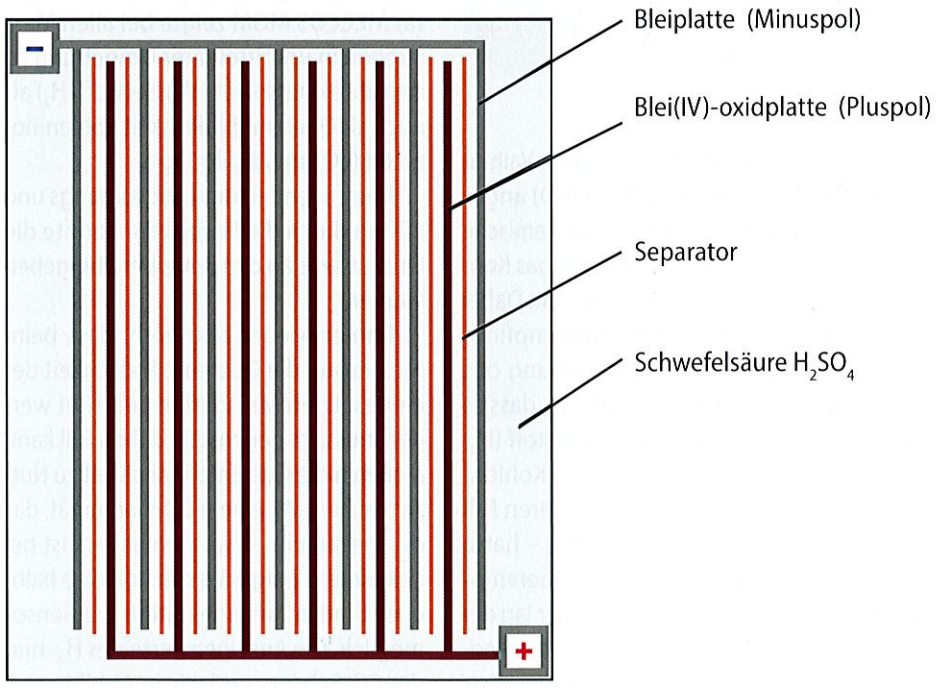


Abb. 2: Schema einer 2-Volt-Zelle eines Bleiakkumulators. (Bildnachweis: https://de.wikipedia.org/wiki/Bleiakkumulator#/media/Datei:Bleiakku.svg)

Minuspol ist Kathode:

$$\underset{\text{Bleisulfat}}{Pb^{2+}SO_4^{2-}} + H^+ + 2e^- \xrightarrow{\text{Reduktion}} \underset{\text{Blei}}{Pb} + \underset{\text{Hydrogensulfation}}{HSO_4^-}$$

An der Anode verläuft die Oxidation und an der Kathode die Reduktion – sowohl beim Laden als auch beim Entladen.

Pluspol ist Anode:

$$\underset{\text{Bleisulfat}}{Pb^{2+}SO_4^{2-}} + 2\,H_2O \xrightarrow{\text{Oxidation}} \underset{\text{Blei(IV)-oxid}}{Pb^{4+}\,2\,O^{2-}} + \underset{\text{Hydrogensulfation}}{HSO_4^-} + 3\,H^+ + 2e^-$$

[1)] accumulare (lat.): anhäufen

Beim Laden eines Bleiakkus wird elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt. Beim Entladen ist es umgekehrt. Chemische Energie wird in elektrische Energie umgewandelt. Der Elektrolysenvorgang des Ladens muss durch elektrische Energiezufuhr entgegen dem stromliefernden Vorgang des Entladens erzwungen werden. Ist die Aufladung beendet, d. h., ist alles Bleisulfat auf den Platten wieder in Blei bzw. Blei(IV)-oxid zurückverwandelt, dann beginnt bei weiter fließendem Ladestrom die Elektrolyse des Wassers. An der Kathode entsteht dabei Wasserstoff, ein brennbares Gas mit einer unteren Explosionsgrenze (UEG) von 4,0 Vol.-%. An der Anode bildet sich Sauerstoff. Der Akku „gast".

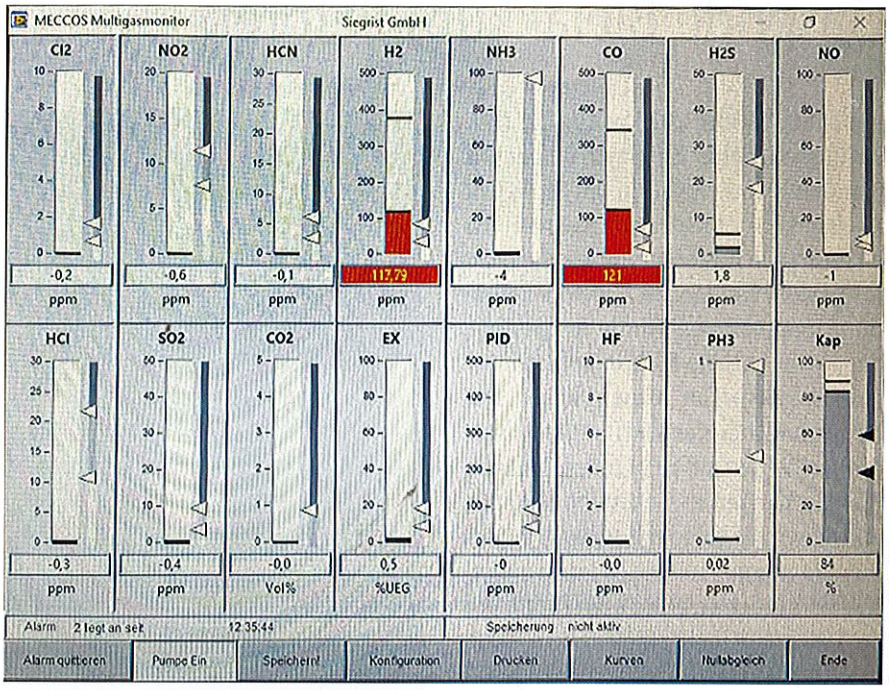
Minuspol ist Kathode:

$$4\,H^+ + 4e^- \xrightarrow{\text{Reduktion}} \underset{\text{Wasserstoff}}{2\,H_2\uparrow}$$

Pluspol ist Anode:

$$2\,H_2O \xrightarrow{\text{Oxidation}} \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2\uparrow} + 4\,H^+ + 4e^-$$

Die Warngeräte der Feuerwehr Vaihingen haben Kohlenmonoxid (CO) angezeigt. Demnach hat der elektrochemische Sensor reagiert, obwohl das Zielgas Kohlenmonoxid nicht vorhanden war. Dabei spricht man von einer Querempfindlichkeit. Die Produktbeschreibung des Kohlenmonoxid-Sensors gibt an, dass es bei Vorhandensein von Wasserstoff (H_2) zu einer positiven Anzeige von Kohlenmonoxid kommt. In einem anderen Fall – auch in Vaihingen an der Enz – hatte man ebenso das Problem der Querempfindlichkeit von Messgeräten. Hier lag der umgekehrte Fall vor. Bei einer Kohlenmonoxidfreisetzung hat zusätzlich der Wasserstoffsensor einen Wert angezeigt. [1]



Fotos: Harald Fischer

Abb. 3: Display des MECCOS MGM: 117,79 ppm H_2 und 121 ppm CO (Querempfindlichkeit)

Das vom GW-Mess der Feuerwehr Ludwigsburg eingesetzte 15-Kanal-Messgerät MECCOS MGM zeigte bei allen Messungen in unmittelbarer Umgebung zu den Bleiakkus sowohl Wasserstoff (H_2) als auch als Querempfindlichkeit Kohlenmonoxid (CO) an (Abbildung 3).

Nach Beenden des Ladevorgangs und Lüften durch die Feuerwehr konnte die Einsatzstelle an den Betreiber übergeben werden.

Immer wieder zeigt sich, dass beim Messen auf die Querempfindlichkeit der eingesetzten Messgeräte geachtet werden muss. Im gegenständlichen Fall kann man sich die Querempfindlichkeit zu Nutze machen. Mit einem CO-Warngerät, das die meisten Feuerwehren haben, ist bei bekanntem Zielgas Wasserstoff eine halbquantitative Aussage mittels CO-Sensor möglich. Die Anzeigenwerte des H_2- und des CO-Sensors sind wie in Abbildung 3 ersichtlich in grober Näherung gleich groß.

Feuerwehr	Fahrzeuge
Vaihingen/Enz	KdoW, HLF 20, DLK 23/12, MTW
Ensingen: Kleinglattbach:	LF 10 LF 10
Ludwigsburg	GW-Mess
Bosch Schwieberdingen	GW-L 1 mit Großlüfter
Allmersbach im Tal	MTW mit Fachberater Chemie

Tab. 1: Einsatzmittel der Feuerwehr

Literatur

[1] Fischer, H.: Gemeldeter Erdgasaustritt bei Bauarbeiten in Vaihingen an der Enz. Brandhilfe Baden-Württemberg, Ausgabe 06/2024, Neckar-Verlag, Villingen-Schwenningen (2024)

Dipl.-Ing. (FH) Harald Fischer
Fachberater Chemie in den Landkreisen Ludwigsburg und Rems-Murr

Anzeige

Themen-Newsletter abonnieren
www.neckar-verlag.de/Service-Kontakt/Newsletter/

NEWS