

УДК 541.136.5

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОВОГО РАЗГОНА В ГЕРМЕТИЧНЫХ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Д. Н. Галушкин, Н. Н. Язвинская*

Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса, г. Шахты, Ростовская область, Россия

Новошахтинский филиал Южного Федерального университета, г. Новошахтинск, Ростовская область, Россия

**Ростовская Академия сервиса, г. Ростов-на-Дону, Россия*

Поступила в редакцию 30.04.08 г.

Экспериментально установлено, что при тепловом разгоне из герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов выделяется водорода примерно десять раз меньше, чем из негерметичных аккумуляторов той же емкости и с тем же типом электродов. Кроме того, в электродах герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов с длительным сроком эксплуатации также содержится водорода примерно в десять раз меньше, чем в аналогичных негерметичных аккумуляторах.

It has been established experimentally that during the thermal runaway a approximately ten times less of hydrogen is given off from sealed nickel-cadmium accumulators than from not sealed accumulators of the same capacity and same type of electrodes. Through the thermal decomposition it was shown that in electrodes of sealed nickel-cadmium accumulators having long periods of operation there is a great amount of hydrogen. However a approximately ten times less of hydrogen is given off from sealed nickel-cadmium accumulators than from not sealed accumulators.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] было показано, что при эксплуатации аккумуляторов НКБН-25-У3 в буферном режиме или при их заряде при постоянном напряжении возможно возникновение явления теплового разгона. В этом случае ток заряда в аккумуляторах начинает резко возрастать, электролит мгновенно вскипает и превращается в пар. Возможно также оплавление и разрыв пластмассового корпуса аккумулятора, вылетание пробок под действием пара, обильное дымообразование и даже возгорание.

В работе [2] было показано, что в ламельных аккумуляторах, по всей вероятности, тепловой разгон не возможен. Так как в ламельных аккумуляторах не возможен мощный локальный разогрев электродов, связанный с проращением дендритов, в виду того, что проросший дендрит замкнет на металлическую ламель противоположного электрода и просто сгорит, не вызвав существенного локального разогрева в силу высокой проводимости металла ламели.

В данной работе исследована возможность теплового разгона в герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах.

На основании литературных данных по тепловому разгону для щелочных и кислотных аккумуляторов [3], а также на основании анализа эксплуатации герметичных аккумуляторов на различных предприятиях России можно сделать вывод, что тепловой разгон возможен в аккумуляторах данного типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕПЛОВОГО РАЗГОНА В ГЕРМЕТИЧНЫХ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Для экспериментальных исследований были выбраны аккумуляторы НКГК-3С, НКГК-4СК, НКГ-8К, KCSL 11, KCSL 13, НКГ-10Д, НКГ-30СА, НКГК-33СА, НКГ-50СА, НКГ-100СА.

Аккумуляторы заряжались при постоянных напряжениях согласно табл. 1. Перед изменением зарядного напряжения, чтобы исключить взаимное влияние одного исследуемого зарядно-разрядного цикла на другой (через всевозможные остаточные явления, эффект «памяти» и т. д.), проводилось от одного до трех контрольно-тренировочных циклов. Емкость аккумулятора, полученная после каждого контрольно-тренировочного цикла, сравнивалась с первоначальной емкостью. Если полученная емкость отличалась более, чем на 10%, выполнялись дополнительные контрольно-тренировочные циклы. Тем самым обеспечивались одинаковые начальные условия для всех исследуемых зарядно-разрядных циклов.

Режимы разряда и контрольно-тренировочных циклов также приведены в табл. 1. Они выбраны в соответствии с инструкциями по эксплуатации данных батарей.

В герметичных аккумуляторах перед циклированием в крышке делалось отверстие, в которое вставлялась резиновая пробка с трубкой для отвода газа в эластичную емкость объемом 1060 л.

Таблица 1

Режимы циклирования герметичных призматических никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумулятора	Заряд		Разряд		Контрольно-тренировочный заряд	
	Напряжение, В	Время, ч	Ток, А	Конечное напряжение, В	Ток, А	Время, ч
НKG-100CA	1.87; 2.20	10	30.0	1	30.0	7
НKG-50CA			10.0	1	5.0	15
НKGK-33CA			6.0	1	3.3	15
НKG-30CA			6.0	1	3.0	15
НKG-10Д			1.0	1	1.0	15
KCSL 13			1.3	1	1.3	12
KCSL 11			1.1	1	1.1	12
НKG-8K			1.3	1	0.8	12
НKGK-4CK			1.0	1	0.1	15
НKGK-3C			0.5	1	0.3	15

На основании предварительных исследований установлено, что из аккумуляторов в случае теплового разгона выходит газ и пар с температурой более 300 °С. В соответствии с этим для предохранения накопителя газовой смеси от повреждения весь газ пропускаться через стандартный лабораторный змеевиковый охладитель.

Зарядное устройство позволяло устанавливать одно из ряда фиксированных значений напряжений (1.45; 1.67; 1.87; 2.2 В) и работать постоянно с токами до 150 А и кратковременно — с токами до 500 А.

Результаты циклирования данных аккумуляторов представлены в табл. 2.

В экспериментах использовались аккумуляторы со сроком эксплуатации примерно в два раза большим, чем их гарантийный срок эксплуатации, что должно было бы способствовать тепловому разгону.

Таким образом, из 320 выполненных зарядно-разрядных циклов для каждого типа аккумуляторов при очень больших напряжениях заряда (см. табл. 2), тепловой разгон наблюдался только в двух случаях для аккумуляторов НKG-50CA и по одному случаю для аккумуляторов НKG-100CA и НKGK-33CA. Следовательно, тепловой разгон — довольно редкое явление в герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах.

Во всех случаях теплового разгона аккумуляторы имели сроки эксплуатации примерно в два раза большие, чем их гарантийный срок, т. е. данные экспериментальные результаты подтверждают предположение, что вероятность появления теплового разгона увеличивается с ростом срока эксплуатации аккумуляторов и напряжения заряда.

Тепловой разгон наблюдался в аккумуляторах НKG-100CA, НKGK-33CA, НKG-50CA, хотя из лите-

ратурных данных [4] и опыта эксплуатации аккумуляторов KCSL 11, KCSL 13, НKG-10Д, НKG-30CA известно, что тепловой разгон возможен и в этих аккумуляторах. То, что в наших опытах в данных аккумуляторах тепловой разгон не наблюдался, можно объяснить только тем, что тепловой разгон — довольно редкое явление. Причем это случайное явление, нет никаких гарантий, что в повторной серии таких же экспериментов с аккумуляторами тех же типов, которые пошли на тепловой разгон (НKG-100CA, НKGK-33CA, НKG-50CA) он снова произойдет. Наш опыт циклирования показывает, что в некоторых партиях аккумуляторов тепловой разгон не наблюдается при очень большом числе циклов заряда-разряда (несколько тысяч). В других же партиях тех же самых аккумуляторов с тем же сроком эксплуатации тепловой разгон происходит довольно легко, если применить жесткие режимы заряда (то есть вести заряд при очень больших зарядных напряжениях). По всей вероятности, тепловой разгон как случайное явление очень сильно зависит от особенностей каждого аккумулятора и всей истории его эксплуатации.

В экспериментах не было обнаружено теплового разгона аккумуляторов малой емкости — НKGK-4CK, НKGK-3C. Это общее явление для всех никель-кадмиевых аккумуляторов малой емкости. Для начала теплового разгона, важны два фактора а именно общая масса аккумулятора и общий ток заряда.

При большой массе аккумулятора внутренние электроды будут сильно разогреваться из-за плохого теплоотвода от них.

Большой общий ток заряда позволит в случае короткого замыкания через дендрит сосредоточить в этом месте большой локальный ток и, следовательно, сильнее локально разогреть этот участок элек-

Таблица 2

Результаты циклирования герметичных призматических никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумулятора	Число используемых аккумуляторов	Число зарядно-разрядных циклов	Число тепловых разгонов	Гарантийный срок службы, лет (циклы)	Срок службы аккумуляторов, пошедших на тепловой разгон, лет	Напряжение заряда при тепловом разгоне, В
НКГ-100СА	5	320	1	5 (1000)	9	2.20
НКГ-50СА	5	320	2	5 (1000)	8.5; 8.2	2.20; 1.87
НКГК-33СА	5	320	1	5 (800)	8	2.20
НКГ-30СА	5	320	0	5 (800)	-	-
НКГ-10Д	5	320	0	7 (1000)	-	-
KCSL 13	10	320	0	1 (650)	-	-
KCSL 11	10	320	0	1 (650)	-	-
НКГ-8К	10	320	0	5 (1000)	-	-
НКГК-4СК	10	320	0	5 (1000)	-	-
НКГК-3С	10	320	0	3 (500)	-	-

трода. Оба этих фактора, несомненно, способствуют началу теплового разгона.

В любом случае данные экспериментальные исследования показывают, что вероятность теплового разгона уменьшается с уменьшением емкости аккумулятора.

АНАЛИЗ ГАЗА, ВЫДЕЛИВШЕГОСЯ ПРИ ТЕПЛОВИМ РАЗГОНЕ

Состав газовой смеси, выделившейся в результате теплового разгона, представлен в табл. 3.

Общее количество газовой смеси определялось по первоначальному объему выделившегося газа. За-

тем накопитель газовой смеси охлаждался до комнатной температуры. Далее производилось повторное определение объема выделившегося газа. Разность этих объемов давала объем выделившегося пара.

Таким образом, в результате теплового разгона происходит очень интенсивное, в течение 2–4 минут, выделение из аккумуляторов газа и пара.

Температура выделившейся парогазовой смеси не ниже 300 °С.

Анализ состава газа, выделившегося из герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе теплового разгона, выполнен с помощью объемно-оптического газоанализатора ООГ-2М. Данный прибор способен определять процентный состав газовой

Таблица 3

Состав парогазовой смеси, выделившейся из герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов в результате теплового разгона

Тип аккумулятора	Номер аккумулятора	Общее количество газовой смеси, выделившейся в результате теплового разгона, л	Количество выделившегося пара, л	Оставшийся газ, л
НКГ-100СА	1	140	35	105
НКГ-50СА	1	80	20	60
	2	84	21	63
НКГК-33СА	1	59	19	40

Примечание. Точность измерения объемов не ниже 5%.

смеси, состоящей из углекислого газа, кислорода, оксида углерода (II), водорода и метана. Причем углекислый газ, кислород и оксид углерода (II) определяется газообъемным методом, а метан и водород — оптическим с помощью встроенного интерферометра.

Результаты анализа газовых смесей, полученных из различных аккумуляторов после теплового разгона, представлены в табл. 4.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЭЛЕКТРОДАХ ГЕРМЕТИЧНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

В данной части будет проверено предположение о существовании водорода в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов еще до теплового разгона и возможность его выделения из электродов термическим путем как это имеет место в негерметичных аккумуляторах [1, 2].

Экспериментальная установка для исследования процесса выделения газа из электродов аккумулятора при их нагревании представляла собой металлическую термокамеру в виде трубы длиной 1.8 м и диаметром 2 см, запаянный конец которой помещался в муфельную печь, а в другой конец вставлялась резиновая пробка с трубкой для отвода газа [2].

Так как под действием высокой температуры исследуемый электрод, как правило, частично расплавлялся и прилипал к стенкам термокамеры, то для удобства его извлечения, после проведения эксперимента, он помещался в «патрон».

Для уменьшения теплообмена в термокамере выше патрона вставлялась круглая пористая керамическая пробка длиной 20 см.

Приемник, аккумулирующий газ, представлял собой герметичную стеклянную емкость объемом 5 л, заполненную водой, в дно которой через резиновую пробку вставлялись ряд трубок: длинная трубка для подачи газа из термокамеры в верхнюю часть емкости, трубка для удаления лишней воды и трубка

одного колена манометра для контроля давления собранного над водой газа.

В результате нагревания электрода в термокамере выделяющийся из него газ частично охлаждался, проходя через стандартный змеевик, и поступал в приемник газа. По мере поступления газа в приемник давление над водой увеличивалось, что и фиксировалось манометром. Уравновешивание внутреннего давления в приемнике с атмосферным производилось путем удаления части воды из приемника в реторту. По уровню воды в реторте можно было определить объем газа, поступившего в приемник за исследуемый промежуток времени. Подробно данная установка описана в работе [2].

Разложение каждого электрода производилось при температуре 800 °С. Данная температура была выбрана на основании следующих соображений. В предварительных опытах было установлено, что начало заметного выделения газа начинается: для кадмиевого электрода с 340 °С, а для оксидноникелевого — с 660 °С. Существенное выделение газа начинается для оксидноникелевого и кадмиевого электродов при температурах более 740 °С. Скорость выделения газа увеличивается с ростом температуры, однако после 800 °С этот рост незначительный. Таким образом, температура 800 °С была выбрана как оптимальная для термического разложения — как кадмиевого, так оксидноникелевого электродов.

Разложение каждого электрода происходило до тех пор, пока суточное выделение газа оставалось более 4 мл/г (миллилитров газа на один грамм массы электрода). При этом разложение в среднем происходило для кадмиевого электрода за пять дней, а для оксидноникелевого — за девять дней, по 11 часов в сутки.

Для экспериментальных исследований были случайно выбраны по три аккумулятора следующих типов: НКГК-3С, НКГ-8К, НКГ-10Д, НКГ-30СА, НКГ-50СА.

Таблица 4

Состав газовой смеси, выделившейся из герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов в результате теплового разгона

Тип аккумуляторов	Номер аккумулятора	Концентрация, %		
		водорода	кислорода	прочих газов
НКГ-100СА	1	96.0	3.3	0.7
НКГ-50СА	1	97.0	2.6	0.4
	2	95.0	4.4	0.6
НКГК-33СА	1	96.5	3.1	0.4

Примечание. Абсолютная ошибка измерений составляет 0.3-0.5%.

В экспериментах термическому разложению подвергался один или два электрода, что определялось емкостью патрона, затем данные пересчитывались на все электроды аккумулятора. Такие суммарные данные приведены в табл. 5.

Анализ выделившегося газа производился в конце каждого эксперимента с помощью газоанализатора ООГ-2М. Данный анализ показал, что выделившийся газ состоит на 99% из водорода.

Объем водорода отнесенный в массе электродов для исследуемых аккумуляторов составлял в среднем: для оксидно-никелевого электрода 110-130 мл/г, для кадмиевого электрода 70-80 мл/г.

Согласно результатам эксперимента (см. табл. 5) в электродах никель-кадмиевых герметичных аккумуляторов, еще до теплового разгона присутствует большое количество водорода. Объем водорода в электродах герметичных аккумуляторов примерно в десять раз меньше, чем в электродах негерметичных аккумуляторов той же емкости и с тем же типом электродов [1].

Данный экспериментальный факт логически следует из герметичности рассматриваемых аккумуляторов. В работе [5] было показано, что водород накапливается в электродах никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе их эксплуатации, за счет

Таблица 5

Содержание водорода в оксидно-никелевых и кадмиевых электродах герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумулятора	Номер аккумулятора	Срок эксплуатации, лет	Тип электрода	Объем выделившегося газа из одного аккумулятора, л
НКГ-50СА	1	6.8	Ni	72.0
			Cd	44.0
	2	7.5	Ni	78.0
			Cd	46.0
	3	7.2	Ni	70.0
			Cd	42.0
НКГ-30СА	1	7.7	Ni	41.0
			Cd	24.0
	2	7.4	Ni	46.0
			Cd	27.0
	3	7.8	Ni	40.0
			Cd	23.0
НКГ-10Д	1	8.2	Ni	13.2
			Cd	7.6
	2	7.6	Ni	14.1
			Cd	8.4
	3	7.0	Ni	13.0
			Cd	7.3
НКГ-8К	1	7.4	Ni	11.0
			Cd	6.8
	2	8.9	Ni	12.8
			Cd	6.1
	3	7.8	Ni	10.6
			Cd	7.1
НКГК-3С	1	5.7	Ni	4.0
			Cd	2.5
	2	5.8	Ni	4.2
			Cd	2.6
	3	4.4	Ni	3.9
			Cd	2.4

Примечание. Относительная ошибка данных не более 5%.

разложения электролита на водород и кислород. Однако в герметичных аккумуляторах количество электролита ограничено, так как он не доливается при технологической профилактике аккумуляторов, как это делается в случае с негерметичными аккумуляторами. Поэтому водорода в электродах герметичных аккумуляторов может быть накоплено не больше, чем его содержится во всем электролите аккумулятора.

Рассмотрим для примера аккумулятор НКГ-50СА. В герметичных аккумуляторах содержится от 2 до 4 см³/(А·ч) электролита [4], то есть для данного аккумулятора от 100 до 200 мл электролита. По нашим данным в этом аккумуляторе 150–160 мл электролита. Следовательно, при разложении всего электролита можно получить не более 200 литров водорода. Так как в исследованных нами аккумуляторах электролит был, и они работали, следовательно, не весь электролит разложился на водород и кислород. Поэтому в электродах аккумулятора НКГ-50СА могло накопиться водорода только значительно меньше, чем 200 литров, что и наблюдается в экспериментах.

Аккумулятор НКГ-50СА заряжается током 5 А в течение 15 часов (см. табл. 1). Следовательно, данный аккумулятор перезаряжается, по крайней мере, на 20 А·ч. Перезаряд необходим для полного заряда электродов аккумулятора.

В герметичных аккумуляторах, в кадмиевый электрод активной массы закладывается значительно больше по емкости, чем в оксидноникелевый. Поэтому раньше начинается выделение кислорода

на оксидноникелевом электроде, и по кислородному циклу [6] он будет восстанавливаться на кадмиевом электроде. Таким образом, в новых герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах водород по всей вероятности вообще не выделяется. Однако, как показывают эксперименты, по мере эксплуатации герметичных аккумуляторов водород все же выделяется и накапливается в электродах.

ВЫВОД

Полученные результаты показывают, что тепловой разгон возможен и в герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах, однако его интенсивность значительно ниже, чем в негерметичных аккумуляторах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галушкина Н. Н., Галушкин Н. Е., Галушкин Д. Н. // Электрохимическая энергетика. 2005. Т. 5, №1. С. 40–42.
2. Галушкин Д. Н. // Электрохимическая энергетика. 2007. Т. 7, №3. С. 128–131.
3. Галушкина Н. Н. Тепловой разгон в щелочных аккумуляторах: закономерности и технологические рекомендации: Дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 2006. 170 с.
4. Коровин Н. В., Скундин А. М. Химические источники тока: Справочник. М.: МЭИ, 2003.
5. Галушкин Д. Н., Галушкина Н. Н. // Электрохимическая энергетика. 2005. Т. 5, №3. С. 206.
6. Теньковцев В. В., Центнер Б. И. Основы теории эксплуатации герметичных НК аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат, 1985.