

УДК 541.136

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ ЗАРЯДА НА ВЕРОЯТНОСТЬ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ТЕПЛООВОГО РАЗГОНА В НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

¹Галушкин Н.Е., ¹Язвинская Н.Н., ^{1,2}Галушкин Д.Н., ³Попов В.П.

¹ФГБОУ ВПО «Институт сферы обслуживания и предпринимательства (филиал) Донского государственного технического университета, лаборатория электрохимической и водородной энергетики», Шахты, e-mail: galushkinne@mail.ru;

²ГКОУ ВПО «Ростовский филиал Российской таможенной академии», Ростов-на-Дону, e-mail: dmitrigall@yandex.ru;

³ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, e-mail: popovvp1949rostov@yandex.ru

Выполнено циклирование аккумуляторов НКБН-25-У3, НКГ-33СА, НКГ-50СА, НКБН-6, НКГК-4СК, НКГК-3С. Заряд выполнялся при напряжениях 1,45; 1,67; 1,87; 2,2 В течение десяти часов, а разряд согласно руководству по технической эксплуатации данных батарей. Для каждого типа аккумуляторов и при каждом значении напряжения заряда было произведено 800 зарядно-разрядных циклов. Экспериментально установлено, что вероятность возникновения теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах НКБН-25-У3, НКГ-33СА, НКГ-50СА возрастает с увеличением постоянного напряжения заряда. В экспериментах не пошли на тепловой разгон аккумуляторы малой емкости с металлокерамическими электродами НКБН-6, НКГК-4СК, НКГК-3С. По всей вероятности для начала теплового разгона важна общая масса аккумуляторов и общий ток заряда. В любом случае данные экспериментальные исследования однозначно показывают, что вероятность теплового разгона уменьшается с уменьшением емкости аккумуляторов.

Ключевые слова: тепловой разгон, аккумулятор, никель-кадмиевый

INVESTIGATION OF INFLUENCE OF THE CHARGING VOLTAGE ON PROBABILITY OF OCCURRENCE OF THERMAL RUNAWAY IN NICKEL-CADMIUM ACCUMULATORS

¹Galushkin N.E., ¹Yazvinskaya N.N., ^{1,2}Galushkin D.N., ³Popov V.P.

¹Institute of sphere of service and business (branch) of Don State Technical University, Laboratory of electrochemical and hydrogen energy, Shakhty, e-mail: galushkinne@mail.ru;

²Rostov Branch of Russian Customs Academy, Rostov-on-Don, e-mail: dmitrigall@yandex.ru;

³Southern Federal University, department of Physics, Rostov-on-Don, e-mail: popovvp1949rostov@yandex.ru

We have done the cycling of the accumulators: KXSX-25, KCSM-33, KCSM-50, KXSX-6, KCSM-4, KCSM-3. The charging was implemented at voltages 1,45; 1,67; 1,87; 2,2 V for ten hours, and the discharging according to the operation manual for these batteries. For each type of batteries and for each value of the charging voltages were made 800 charge-discharge cycles. It has been established experimentally that a probability of a thermal runaway in the nickel-cadmium accumulators KXSX-25, KCSM-33, KCSM-50 grows with an increase of the constant-voltage charge. In the low-capacity batteries KXSX-6, KCSM-4, KCSM-3 with sintered electrodes thermal runaway was not. In all probability to initiate thermal runaway is important total mass and the total current charge of batteries. In any case, these experimental studies clearly show that the probability of thermal runaway decreases with decreasing batteries capacity.

Keywords: thermal runaway, accumulator, nickel-cadmium

Тепловой разгон встречается в никель-кадмиевых, свинцово-кислотных, литиевых, металло-гидритных и т.д. аккумуляторах [15], то есть тепловой разгон – явление, свойственное аккумуляторам практически всех электрохимических систем.

Внешне тепловой разгон в аккумуляторах всех отмеченных систем протекает одинаково. При перезаряде аккумуляторов при постоянном напряжении или при их работе в буферном режиме они могут внезапно сильно разогреться, плавиться, гореть, дымиться или взрываться в зависимости от их

электрохимической системы, конструкции, материала корпуса и т.д.

Аккумуляторы, в которых наблюдается тепловой разгон, в настоящее время устанавливаются во многие приборы как бытового, так и специального назначения: мобильные телефоны, компьютеры, самолеты, резервные источники коммуникационных сетей и т.д. Тепловой разгон аккумуляторов в этих приборах и системах неминуемо приведет или к выходу их из строя, или к трудностям в их работе. Таким образом, тепловой разгон является в настоящее

время серьезным препятствием в работе очень большого числа современных приборов и систем.

Несмотря на всю важность указанной проблемы, в мировой литературе крайне мало работ (кроме литиевых аккумуляторов) по изучению этого опасного и интересного явления, особенно в щелочных аккумуляторах, в то время как щелочные аккумуляторы являются неотъемлемой частью электрооборудования самолетов, электротранспорта, железнодорожного транспорта и т.д.

Такое невнимание к этому бурному явлению, как нам кажется, можно объяснить только двумя причинами. Во-первых, тепловой разгон – явление очень редкое и, следовательно, не представляет ежедневную угрозу для работы приборов и систем. Поэтому производители аккумуляторов не вкладывают значительных средств в изучение этой проблемы. Во-вторых, многим кажется очевидным механизм теплового разгона [15], в то время как до сих пор нет прямых экспериментальных подтверждений данного механизма и его искусственного воспроизведения. Также нет детального анализа продуктов, получаемых в результате теплового разгона (кроме литиевых аккумуляторов).

Данная работа продолжает исследования теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах, начатые в работах [1–14]. Цель этой работы – изучить влияние различных факторов, способствующих увеличению вероятности возникновения теплового разгона.

Исследуем влияние напряжения заряда на вероятность возникновения теплового разгона. Для этого использовались аккумуляторы НКБН-25-У3, НКГ-33СА, НКГ-50СА, НКБН-6, НКГК-4СК, НКГК-3С. Циклирование аккумуляторов выполнялось с по-

мощью зарядного устройства, которое позволяло устанавливать одно из ряда фиксированных напряжений заряда: 1,45; 1,67; 1,87; 2,2 В. Зарядное устройство позволяло работать постоянно с токами до 300 А и кратковременно с токами до 1000 А.

Для получения более обширных статистических данных за меньший промежуток времени зарядное устройство подключалось к блоку параллельно соединенных десяти аккумуляторов в жесткой металлической стяжке. Параллельное соединение аккумуляторов осуществлялось с помощью двух мощных металлических шин, к которым отдельно прикручивались положительные и отрицательные клеммы аккумуляторов.

Для того чтобы тепловой разгон, возникший в одном аккумуляторе, не влиял на возможность возникновения теплового разгона в соседних аккумуляторах (за счет их дополнительного разогрева), между аккумуляторами в металлической стяжке вставлялись теплоизолирующие деревянные прокладки толщиной два сантиметра.

В работе [11] было показано, что вероятность теплового разгона выше при заряде аккумуляторов более высоким постоянным напряжением заряда, однако надежных статистических данных там получено не было из-за небольшого объема исследованных зарядно-разрядных циклов. Там же было показано, что вероятность теплового разгона выше для аккумуляторов с длительным сроком эксплуатации. В связи с этим для экспериментальных исследований были отобраны по 40 аккумуляторов каждого типа со сроками эксплуатации более семи лет. Данные 40 аккумуляторов каждого типа случайным образом были разбиты на четыре группы по десять штук.

Таблица 1

Режимы циклирования никель-кадмиевых аккумуляторов

| Тип аккумулятора | Заряд | | Разряд | |
|------------------|-----------------------|----------|--------|------------------------|
| | Напряжение, В | Время, ч | Ток, А | Конечное напряжение, В |
| НКБН-25-У3 | 1,45; 1,67; 1,87; 2,2 | 10 | 10 | 1 |
| НКГ-50СА | | | 10 | |
| НКГК-33СА | | | 6 | |
| НКБН-6 | | | 2 | |
| НКГК-4СК | | | 1 | |
| НКГК-3С | | | 0,5 | |

Циклирование аккумуляторов выполнялось при температуре окружающей среды 25 °С. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Каждая группа аккумуляторов заряжалась при постоянном напряжении 1,45;

1,67; 1,87; 2,2 В соответственно. Нижнее значение исследуемого диапазона зарядных напряжений соответствует среднему буферному рабочему напряжению аккумулятора НКБН-25-У3 в составе батареи 20НКБН-25-У3 на объекте. Аккумуляторы

каждой группы заряжались и разряжались по восемьдесят раз. Таким образом, для каждого типа аккумуляторов и при каж-

дом значении напряжения заряда было выполнено $10 \cdot 80 = 800$ зарядно-разрядных циклов.

Таблица 2

Результаты циклирования аккумуляторов при температуре окружающей среды 25°C

| Номер группы аккумуляторов | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------------|------|------|------|-----|
| Напряжение заряда (В) | 1,45 | 1,67 | 1,87 | 2,2 |
| Число зарядно-разрядных циклов | 800 | 800 | 800 | 800 |
| Аккумуляторы НКБН-25-У3 | | | | |
| Период эксплуатации (лет) | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Число тепловых разгонов | 0 | 0 | 1 | 3 |
| Аккумуляторы НКГ-50СА | | | | |
| Период эксплуатации (лет) | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 |
| Число тепловых разгонов | 0 | 0 | 1 | 2 |
| Аккумуляторы НКГК-33СА | | | | |
| Период эксплуатации (лет) | 8 | 8 | 8 | 8 |
| Число тепловых разгонов | 0 | 0 | 0 | 2 |
| Аккумуляторы НКБН-6 | | | | |
| Период эксплуатации (лет) | 8,1 | 8,1 | 8,1 | 8,1 |
| Число тепловых разгонов | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Аккумуляторы НКГК-4СК | | | | |
| Период эксплуатации (лет) | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 |
| Число тепловых разгонов | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Аккумуляторы НКГК-3С | | | | |
| Период эксплуатации (лет) | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Число тепловых разгонов | 0 | 0 | 0 | 0 |

Заряд для каждой группы проводился при постоянном напряжении, соответствующем данной группе в течение десяти часов. Разряд выполнялся согласно руководству по технической эксплуатации данных батарей (табл. 1).

Результаты циклирования аккумуляторов НКБН-25-У3, НКГ-50СА, НКГК-33СА (табл. 2) однозначно показывают, что вероятность теплового разгона увеличивается с ростом напряжения заряда аккумуляторов.

В экспериментах не пошли на тепловой разгон аккумуляторы малой емкости с металлокерамическими электродами НКБН-6, НКГК-4СК, НКГК-3С. По всей вероятности для начала теплового разгона важна общая масса аккумуляторов и общий ток заряда. При большой массе аккумуляторов внутренние электроды будут сильнее разогреваться из-за худшего теплоотвода от них. Большой общий ток заряда позволит в случае короткого замыкания через дендрит сосредоточить в этом месте больший локальный ток и, следовательно, сильнее локально разогреть этот участок электрода, чем в аккумуляторах малой емкости. Оба этих фактора, несомненно, способствуют началу процесса теплового разгона.

Тем не менее однозначно утверждать на основании проделанных экспериментальных исследований, что в аккумуляторах малой емкости невозможен тепловой разгон, конечно, нельзя. Однако анализ литературных данных по тепловому разгону, а также анализ эксплуатации этих аккумуляторов на различных предприятиях России говорит в пользу данного предположения. В частности, аккумуляторы НКБН-6 имеют те же самые электроды, но меньшего размера, чем в аккумуляторах НКБН-25-У3, тем не менее ни одного случая теплового разгона в данных аккумуляторах мы не обнаружили ни в наших экспериментах, ни на реальных объектах.

Таким образом, данные экспериментальные исследования однозначно показывают, что вероятность теплового разгона уменьшается с уменьшением емкости аккумуляторов.

Список литературы

1. Галушкин Д.Н., Румянцев К.Е., Галушкин Н.Е. Исследование нестационарных процессов в щелочных аккумуляторах: монография. – Шахты: Изд-во ЮРГУЭС, 2001. – 112 с.
2. Галушкин Д.Н., Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н. Тепловой разгон в никель-кадмиевых аккумуляторах // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11(1). – С. 116–119.

3. Галушкин Н.Е., Кукоз В.Ф., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Тепловой разгон в химических источниках тока Шахты: монография. – Шахты: Изд-во ЮРГУЭС, 2010. – 210 с.
4. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкина И.А. Возможность теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах большой емкости с ламельными электродами // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2012. – № 3. – С. 89–92.
5. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкина И.А. Возможность теплового разгона в цилиндрических и дисковых никель-кадмиевых аккумуляторах // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 7. – С. 54–56.
6. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Тепловой разгон в никель-кадмиевых аккумуляторах с металлокерамическими и прессованными электродами // Электрохимическая энергетика. – 2012. – Т. 12. – № 1. – С. 42–45.
7. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Тепловой разгон в никель-кадмиевых аккумуляторах // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2013. – № 2 (171). – С. 75–78.
8. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н. Исследование причин теплового разгона в герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах // Электрохимическая энергетика. – 2012. – Т. 12. – № 4. – С. 208–211.
9. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкина И.А. Тепловой разгон в щелочных аккумуляторах // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2013. – № 6 (175). – С. 62–65.
10. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н., Галушкина И.А. Возможность теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах фирмы SAFT // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2014. – № 3 (178). – С. 87–90.
11. Галушкина Н.Н., Галушкин Н.Е., Галушкин Д.Н. Исследование процесса теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах // Электрохимическая энергетика. – 2005. – Т. 5. – № 1. – С. 40–42.
12. Galushkin D.N., Yazvinskaya N.N., Galushkin N.E. Investigation of the process of thermal runaway in nickel-cadmium accumulators // Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 177. – № 2. – P. 610–616.
13. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Ni-Cd batteries as hydrogen storage units of high-capacity // ECS Electrochemistry Letters. – 2013. – Vol. 2. – № 1. – P. A1–A2.
14. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Thermal Runaway in Sealed Alkaline Batteries // International Journal of Electrochemical Science. – 2014. – Vol. 9. – P. 3022–3028.
15. Guo Y., SAFETY | Thermal Runaway, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 2009. – P. 241–253.
3. Galushkin N.E., Kukoz V.F., Jazvinskaja N.N., Galushkin D.N. Teplovoj razgon v himicheskikh istochnikah toka Shahty: monografiya. Shahty: Izd-vo Juzhno-Rossijskogo gosio univio jekonomiki i servisa, 2010. 210 p.
4. Galushkin N.E., Jazvinskaja N.N., Galushkina I.A. Vozmozhnost' teplovogo razgona v ni-keľ'-kadmievyykh akkumuljatorah bol'shoj emkosti s lamel'nymi jelektrodami // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Serija: Tehnicheskie nauki. 2012. no. 3. pp. 89–92.
5. Galushkin N.E., Jazvinskaja N.N., Galushkina I.A. Vozmozhnost' teplovogo razgona v cilindricheskikh i diskovykh nikel'-kadmievyykh akkumuljatorah // Himicheskaja promyshlennost' segodnja. 2012. no. 7. pp. 54–56.
6. Galushkin N.E., Jazvinskaja N.N., Galushkin D.N. Teplovoj razgon v nikel'-kadmievyykh akkumuljatorah s metallokeramicheskimi i pressovannymi jelektrodami // Jelektrohimicheskaja jenergetika. 2012. T. 12. no. 1. pp. 42–45.
7. Galushkin N.E., Jazvinskaja N.N., Galushkin D.N. Teplovoj razgon v nikel'-kadmievyykh akkumuljatorah // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Serija: Tehnicheskie nauki. 2013. no. 2 (171). pp. 75–78.
8. Galushkin N.E., Jazvinskaja N.N., Galushkin D.N. Issledovanie prichin teplovogo razgona v germetichnykh nikel'-kadmievyykh akkumuljatorah // Jelektrohimicheskaja jenergetika. 2012. T. 12. no. 4. pp. 208–211.
9. Galushkin N.E., Jazvinskaja N.N., Galushkina I.A. Teplovoj razgon v shhelochnykh akkumuljatorah // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Serija: Tehnicheskie nauki. 2013. no. 6 (175). pp. 62–65.
10. Galushkin N.E., Jazvinskaja N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Vozmozhnost' teplovogo razgona v nikel'-kadmievyykh akkumuljatorah firmy SAFT // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Serija: Tehnicheskie nauki. 2014. no. 3 (178). pp. 87–90.
11. Galushkina N.N., Galushkin N.E., Galushkin D.N. Issledovanie processa teplovogo razgona v nikel'-kadmievyykh akkumuljatorah // Jelektrohimicheskaja jenergetika. 2005. T. 5. no. 1. pp. 40–42.
12. Galushkin D.N., Yazvinskaya N.N., Galushkin N.E. Investigation of the process of thermal runaway in nickel-cadmium accumulators // Journal of Power Sources. 2008. Vol. 177. no. 2. pp. 610–616.
13. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Ni-Cd batteries as hydrogen storage units of high-capacity // ECS Electrochemistry Letters. 2013. Vol. 2. no. 1. P. A1–A2.
14. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Thermal Runaway in Sealed Alkaline Batteries // International Journal of Electrochemical Science. 2014. Vol. 9. pp. 3022–3028.
15. Guo Y., SAFETY | Thermal Runaway, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 2009. pp. 241–253.

References

1. Galushkin D.N., Rumjancev K.E., Galushkin N.E. Issledovanie nestacionarnyykh processov v shhelochnykh akkumuljatorah: monografiya. Shahty: Izd-vo Juzhno-Rossijskogo gosio univio jekonomiki i servisa, 2001. 112 p.
2. Galushkin D.N., Galushkin N.E., Jazvinskaja N.N. Teplovoj razgon v nikel'-kadmievyykh ak-kumuljatorah // Fundamental'nye issledovaniya. 2012. no. 11(1). pp. 116–119.

Рецензенты:

Евстратов В.А., д.т.н., профессор, ФГБОУ ВПО «ШИ (ф) ЮРГПУ (НПИ)» Минобрнауки России, г. Шахты;

Колесниченко И.В., д.т.н., профессор, зам. директора по образовательной деятельности, ФГБОУ ВПО «ШИ (ф) ЮРГПУ (НПИ)» Минобрнауки России, г. Шахты.

Работа поступила в редакцию 28.10.2014.