

УДК 541.136.5

ИНФОРМАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ НЕСТАЦИОНАРНОГО ПРОЦЕССА ТЕПЛООВОГО РАЗГОНА

¹Галушкина И.А., ²Ивушкина Е.Б.

¹ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет» филиал ЮФУ, Новошахтинск;

²ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса», Шахты, e-mail: dmitrigall@yandex.ru

Предложена информационная модель нестационарного процесса теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах НКБН-25-У3, НКБН-40-У3, НКГ-8К, НКГ-50СА учитывающая взаимосвязь этого процесса с выделением водорода. Установлено, что вероятность возникновения теплового разгона возрастает со сроком эксплуатации аккумуляторов, который на практике превышает гарантийный срок, рекомендованный производителем.

Ключевые слова: информационная модель, тепловой разгон, никель-кадмиевые аккумуляторы

INFORMATION MODEL OF NON-STATIONARY PROCESS OF THERMAL RUNWAY

¹Galushkina I.A., ²Ivushkina E.B.

¹Branch of Southern federal university, Novoshakhtinsk;

²The South-Russia State University of Economics and Services, Shakhty, e-mail: dmitrigall@yandex.ru

The information model of non-stationary process of thermal runaway in Ni-Cd batteries KSX-25, KSX-40, KCPL 8, KCPL 50 considering interrelation of this process with hydrogen allocation is offered. It is established that the probability of occurrence of thermal runaway increases with term of operation of accumulators which in practice exceeds a warranty period recommended by the manufacturer.

Keywords: information model, thermal runaway, Ni-Cd batteries

Тепловой разгон встречается в аккумуляторах следующих электрохимических систем: никель-кадмиевых, свинцово-кислотных, литиевых (литий-ионных, литий-полимерных), метало-гидридных (метало-водородных).

Внешне тепловой разгон в аккумуляторах всех этих систем протекает одинаково. В случае перезаряда данных аккумуляторов при постоянном напряжении или при их работе в буферном режиме они могут внезапно сильно разогреться, расплавиться, гореть, дымиться или взрываться в зависимости от их конструкции и материала корпуса.

Тем не менее, природа данного явления до сих пор изучена недостаточно. Особенно высока вероятность появления теплового разгона в батареях с длительным сроком эксплуатации. Так, например, явление теплового разгона довольно часто встречается в никель-кадмиевых батареях, стоящих в буферном режиме в современных самолетах. В случае теплового разгона батарея может разогреться, закоротить систему электропитания, что, в свою очередь, может привести к выходу из строя различных блоков самолета. В связи с этим тепловой разгон в авиации всегда приводит к аварийным ситуациям различной степени сложности, а, по мнению многих специалистов, обслуживающих самолеты, он является причиной ряда катастроф.

Несмотря на всю важность данной проблемы в отечественной литературе крайне

мало работ по изучению этого явления. По данным ВИНТИ за последние 20 лет было опубликовано только пять работ по тепловому разгону [2, 3, 4, 9, 11]. Две – по тепловому разгону в свинцово-кислотных аккумуляторах [3, 9], две – в литий-ионных аккумуляторах [4, 11] и одна – в никель-водородном аккумуляторе [2]. В зарубежной литературе значительно больше работ по изучению данного явления. Однако и там основная масса работ имеет статистический или описательный характер [8, 10, 12], выполненный ведущими менеджерами фирм, ответственными за продажи данных аккумуляторов, и крайне мало работ научно-исследовательского характера.

Тепловой разгон в никель-кадмиевых (НК) аккумуляторах в отечественной литературе обсуждался в работах [5–7]. Практически все, что указывалось о тепловом разгоне в отмеченных работах, можно свести к нескольким утверждениям:

– это крайне редкое явление в НК аккумуляторах;

– оно наблюдается в аккумуляторах с длительным сроком эксплуатации;

– это спонтанное явление т.е. очень сложно создать условия, при которых этот процесс наступит однозначно.

До сих пор далеко не ясны причины и источники такого мощного выделения энергии, не проанализированы продукты, получаемые в результате теплового разгона.

Сказанное не относится к литий-ионным аккумуляторам, в которых тепловой разгон изучен достаточно хорошо [4, 11].

Экспериментальная часть

На основании литературных данных по тепловому разгону для щелочных и кислотных аккумуляторов [1], а также на основании анализа эксплуатации этих аккумуляторов на различных предприятиях России можно сделать вывод, что тепловой разгон встречается только в аккумуляторах с плотной упаковкой электродов.

В связи с этим для создания информационной модели теплового разгона необходимо провести экспериментальные исследования, для чего выбраны аккумуляторы с плотной упаковкой электродов и тонкими сепараторами (как герметичные так и не герметич-

ные). А именно, аккумуляторы НКБН-25-У3, НКБН-40-У3, НКГ-8К, НКГ-50СА.

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.

Таблица 1

Режимы циклирования аккумуляторов

Тип аккумулятора		НКБН-25-У3	НКБН-40-У3	НКГ-8К	НКГ-50СА
Заряд	Напряжение, В	1,45; 1,67; 1,87; 2,2			
	Время, ч	8			
Разряд	Ток, А	10	15	4	10
	Конечное напряжение, В	1	1	1	1
Контрольно-тренировочный заряд	Ток, А	5	8	2	10
	Время, ч	8	8	5	7

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. В негерметичных аккумуляторах трубка одевалась на полый штуцер, вкрученный в стандартное отверстие для отвода газа.

Результаты циклирования аккумуляторов НКБН-25-У3, НКБН-40-У3, НКГ-8К, НКГ-50СА представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты циклирования никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумулятора	НКБН-25-У3	НКБН-40-У3	НКГ-8К	НКГ-50СА
Количество используемых аккумуляторов	20	20	10	10
Количество зарядно-разрядных циклов	640	640	640	640
Количество тепловых разгонов	4	2	1	1
Срок службы аккумулятора с тепловым разгоном, лет	5,6; 6,5; 7,0; 7,4	5,7; 6,3	4,8	5,0
Напряжение заряда при тепловом разгоне, В	1,87; 2,20	2,20	2,20	1,87

На основании предварительных исследований установлено, что из аккумулятора 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 улавливать одно из ряда фиксированных

значений напряжений: 1,45; 1,67; 1,87; 2,2; 2,4; 2,8; 3,2 В и работать постоянно с токами до 150 А и кратковременно с токами до 500 А.

Проанализировав данные из табл. 2 можно сделать ряд утверждений.

Во-первых, из 640 выполненных зарядно-разрядных циклов для каждого типа аккумуляторов тепловой разгон наблюдался только в четырех случаях для аккумуляторов

НКБН-25-УЗ, в двух случаях для аккумуляторов НКБН-40-УЗ и по одному случаю для аккумуляторов НКГ-8К и НКГ-50СА. Таким образом, можно заключить, что тепловой разгон довольно редкое явление.

Во-вторых, во всех случаях теплового разгона аккумуляторы имели сроки эксплуатации, как правило, больше пяти лет при гарантийном сроке службы в три года, т.е. данные экспериментальные результаты непосредственно подтверждают предварительные предположения о том, что вероятность появления теплового разгона увеличивается с ростом срока эксплуатации батарей.

В-третьих, во всех случаях наблюдения теплового разгона заряд аккумуляторов выполнялся при напряжениях (1,87 и 2,2 В), что значительно превышает среднее напряжение эксплуатации данных аккумуляторов на объекте (1,35–1,5 В). Таким образом, можно утверждать, что вероятность теплового разгона повышается с ростом напряжения заряда аккумуляторов.

На следующем этапе произведено исследование газовой смеси, выделившейся в результате теплового разгона. Состав газовой смеси, выделившейся в результате теплового разгона, представлен в табл. 3.

Таблица 3

Состав газовой смеси, выделившейся 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
НКБН-25-УЗ	1	325	70	255
	2	348	62	286
	3	305	75	230
	4	360	67	293
НКБН-40-УЗ	1	490	107	383
	2	506	112	394
НКГ-8К	1	23	5	18
НКГ-50СА	1	154	33	121

Общее количество газовой смеси определялось по первоначальному объему выделившегося газа. Затем эластичный накопитель газовой смеси охлаждался до комнатной температуры. Далее производилось повторное определение объема выделившегося газа. Разность этих объемов давала объем выделившегося пара.

Точность измерения объемов не ниже 5%.

Проанализировав данные из табл. 3 можно утверждать, что в результате теплового разгона происходит очень интенсивное, в течение 2–4 мин, выделение из аккумуляторов газа и пара, кроме того, температура выделившейся паро-газовой смеси не ниже 300 °С.

Анализ выделившегося газа выполнен с помощью объемно-оптического газоанализатора ООГ-2М. Данный прибор способен определять процентный состав газовой смеси, состоящей из углекислого газа, кислорода, оксид углерода, водорода и метана. Причем углекислый газ, кислород и оксид углерода определяется газо-объемным 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.

Таблица 4

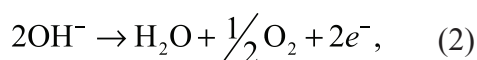
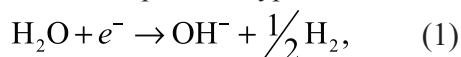
Состав газовых смесей после теплового разгона

Тип аккумуляторов	Номер аккумулятора	Концентрация, %		
		Водорода	Кислорода	Прочих газов
НКБН-25-УЗ	1	85	14	1
	2	89	10,2	0,8
	3	87,2	12,1	0,7
	4	87	12,4	0,6
НКБН-40-УЗ	1	92	7,3	0,7
	2	94	5,2	0,8
НКГ-8К	1	95	4,5	0,5
НКГ-50СА	1	91	8,4	0,6

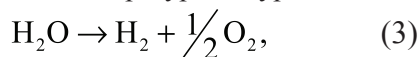
Абсолютная ошибка процентной концентрации газов в табл. 4 составляет 0,3–0,5%.

Выводы

Полученная информационная модель теплового разгона показала несколько неожиданные результаты, так как если предположить, что в результате теплового разгона происходит только разложение воды электрохимическим путем на кадмиевом и никелевом электродах по уравнениям:

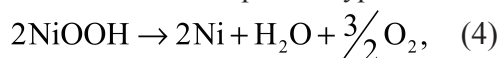


или, соответственно, термическим путем из-за высокой температуры по уравнению:



то процентное соотношение между водородом и кислородом должно быть следующим: кислорода 33,3%, водорода 66,7%, т.е. один к двум.

Если предположить, что в результате теплового разгона из-за высокой температуры распадаются гидроксиды, например, на оксидно-никелевом электроде по уравнению:



то при этом увеличилось бы процентное содержание кислорода в газовой смеси, но никак не водорода.

Полученные результаты информационной модели теплового разгона можно объяснить, только предположив, что водород

уже присутствовал в электродах в какой-то форме еще до теплового разгона, а в результате этого процесса он выделился в больших количествах, возможно из-за высокой температуры. Однако данное предположение требует отдельной детальной проверки, что составляет предмет дальнейших исследований.

Список литературы

1. Галушкина Н.Н., Галушкин Д.Н. // Современные промышленные технологии: материалы I Всероссийской научно-технической конференции. – Н. Новгород, 2004. – С. 5.
2. Зарубин А.Н. // Обзорение прикл. и пром. математики. – 2001. – Т.8, Вып. 1. – С. 177.
3. Каменев Ю.Б., Чунц Н.И., Яковлева Н.А., Остапенко Е.И. // Электрохимическая энергетика. – 2003. – Вып. 1. – С. 37.
4. Плешаков М.С., Асфадурьян М.Ю., Белоненко С.А., Караваев В.М. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: тезисы докладов 5-й Международной конференции. Сателлит конференция 16-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – СПб., 1998. – С. 39.
5. Теньковцев В.В., Борисов Б.А. // Сб. работ по ХИТ. – Л.: Энергия, 1989. – С. 59.
6. Теньковцев В.В., Центнер Б.И. Основы теории эксплуатации герметичных НК аккумуляторов. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – С. 96.
7. Теньковцев В.В., Леви М.Ж-Н. Герметичные НК аккумуляторы общего назначения. – М.: Информстандартэлектро, 1968. – С. 59.
8. Bhatt M., Hurley W.G., Wolfe W.H. // IEEE Transactions on Industrial Electronics. – 2005. – Vol. 52, №5. – P. 1337.
9. Brecht Bill, Jones Bill. // Batteries Int. – 1999. – №40. – С. 39.
10. Dick B, Wittemann R.W. // Telephony. – 1998. – Vol. 235, №3. – P. 22.
11. Saito Y., Takano K., Kanari K., Negishi K. // Electrotechn. Lab. – 1996. – Vol. 60, №12. – P. 19.
12. Wickham R.L. // Wireless Review. – 1998. – Vol. 15, №19. – P. 3.