DOI: 10.17117/na.2016.07.02.029

<http://ucom.ru/doc/na.2016.07.02.029.pdf>

Поступила (Received): 02.07.2016

Язвинская Н.Н.
Экспериментальное исследование
газовыделения при тепловом разгоне

Yazvinskaya N.N.
Experimental study in gassing thermal runaway

В статье анализируется газовая смесь, выделяющаяся из аккумуляторов при наступлении нестационарного процесса теплового разгона. Показано, что в процессе теплового разгона выделяются пары воды, продукты горения составных частей аккумулятора, водород и кислород, как результат разложения воды и оксидов в электродах. Установлено, что основным веществом, выделяющимся при тепловом разгоне является водород

Ключевые слова: тепловой разгон, газовыделение, водород

The article analyzes the gas mixture is released from the battery upon the occurrence of a non-stationary process of thermal runaway. It is shown that in the process of thermal runaway stand water vapor, combustion products battery component parts, hydrogen and oxygen, as a result of decomposition in water and oxide electrodes. It was found that the main substance released during thermal runaway is hydrogen

Key words: thermal runaway, gassing, hydrogen

Язвинская Наталья Николаевна
Кандидат технических наук, доцент
Донской государственный технический университет
г. Ростов-на-Дону, ул. Варфоломеева, 215

Yazvinskaya Natalia Nikolaevna
Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor
Don state technical university
Rostov-on-Don, Varfolomeeva st., 215

Работа выполнена в рамках гранта МК-4969.2016.8

В работах [1-5] было показано, что два необратимых процесса накопления постепенно подводят никель-кадмиевые аккумуляторы к тепловому разгону, а именно: процесс накопления водорода в электродах аккумуляторов в течение их эксплуатации и процесс роста дендритов на кадмиевом электроде никель-кадмиевых аккумуляторов. Дендриты, прорастая через сепаратор, сильно сокращают расстояние между электродами, следовательно, в этих местах сопротивление будет значительно меньше, а средняя плотность тока значительно выше, чем на соседних участках электродов. Это будет причиной запуска теплового разгона по любому механизму, как описанному в литературе так и развиваемому в наших работах [1-15].

Экспериментальная часть

Для исследования были взяты аккумуляторы НКГ-12СКА и НКГК-45СА с плотной упаковкой электродов и тонкими сепараторами.

Аккумуляторы заряжались при постоянных напряжениях в соответствии с инструкциями по их эксплуатации. Режимы заряда, разряда и контрольно тренировочных циклов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Режимы циклирования аккумуляторов

Тип аккумулятора		НКГ-12СКА	НКГК-45СА
Заряд	Напряжение, В	1,45; 1,67; 1,87; 2,2	
	Время, час	8	
Разряд	Ток, А	4	14
	Конечное напряжение, В	1	1
Контрольный заряд	Ток, А	4	8
	Время, час	8	8

Выбор этих аккумуляторов обусловлен тем, что одной из причин возникновения теплового разгона в них является прораствание дендритов кадмия через сепаратор. Процесс прораствания дендритов зависит от толщины сепаратора, структуры и диаметра пор и значительно замедляется с увеличением толщины сепаратора и уменьшением диаметра пор.

В таблице 2 представлены результаты циклирования аккумуляторов НКГ-12СКА, НКГК-45СА.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что из всех 640 выполненных зарядно-разрядных циклов имели место только два случая теплового разгона для аккумуляторов НКГ-12СКА и НКГК-45СА. В этих случаях теплового разгона проводилось исследование состава газовой смеси.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что из всех 640 выполненных зарядно-разрядных циклов имели место только два случая теплового разгона для аккумуляторов НКГ-12СКА и НКГК-45СА.

Таблица 2. Результаты циклирования никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумулятора	НКГ-12СКА	НКГК-45СА
Число используемых аккумуляторов	10	10
Число зарядно-разрядных циклов	640	640
Число тепловых разгонов	1	1
Срок службы аккумуля. с тепловым разгоном, лет	4,8	5,0
Напряжение заряда при тепловом разгоне, В	2,20	1,87

В этих случаях теплового разгона проводилось исследование состава газовой смеси.

Состав газовой смеси, выделившейся в процессе теплового разгона

Выделившийся в результате теплового разгона газ через трубку, одетую на полый штуцер, попадал в специальную эластичную ёмкость объёмом 1060

литров. По завершению процесса теплового разгона первоначальный объём газовой смеси охлаждался до комнатной температуры. Затем повторно измерялся объём газовой смеси. Разность первоначального и повторного измерения объёма давала объём выделившегося пара. В таблице 3 приведен состав газовой смеси, выделившейся в процессе теплового разгона. Объём измерялся с точностью не ниже 5 %. Интенсивное выделение газа и пара из аккумулятора происходит в течение 2-4 минут.

Таблица 3. Состав газовой смеси, выделившейся при тепловом разгоне

Тип	Номер	Общее количество газовой смеси, выделившейся в результате теплового разгона, л	Количество выделившегося пара, л	Оставшийся газ, л
аккумулятора				
НКГ-12СКА	1	26	6	20
НКГК-45СА	1	165	36	129

Выделившаяся парогазовая смесь имеет температуру более 350 °С.

Анализ газа, полученного в результате теплового разгона

В процессе теплового разгона выделяются пары воды, продукты горения составных частей аккумулятора, водород и кислород (как результат разложения воды и оксидов в электродах). Качественный и количественный анализ состава газовой смеси, после отделения пара проведен с помощью объёмно-оптического газоанализатора ООГ-2М, который способен определять процентное содержание углекислого газа, кислорода, оксида углерода, водорода и метана в газовой смеси. Содержание углекислого газа, кислорода, и оксида углерода определялись газо-объёмным методом, а метана и водорода с помощью встроенного интерферометра. В таблице 4 представлены результаты анализа газовой смеси, полученной из исследуемых аккумуляторов в процессе теплового разгона.

Таблица 4. Состав газовых смесей после теплового разгона

Тип	Номер	Концентрация		
аккумулятора		водорода, %	кислорода, %	прочих газов, %
НКГ-12СКА	1	95	4,5	0,5
НКГК-45СА	1	91	8,4	0,6

Абсолютная ошибка процентной концентрации газов в таблице 4 составляет 0,3-0,5 %.

Выводы

Исходя из предположения, что в результате теплового разгона происходит только разложение воды на кадмиевом и никелевом электродах электрохимическим путем, по уравнениям (1) и (2), соответственно, а также из-за высокой температуры, термическим путём, по уравнению (3), процентное соотношение между водородом и кислородом в газовой смеси должно быть следующим: кислорода 33,3 %, водорода 66,7 %, (т.е. один к двум).

Если из-за высокой температуры происходит распад гидроксидов на оксидно-никелевом электроде по уравнению (4):

то в результате увеличилось бы процентное содержание кислорода, но не водорода. Таким образом, исследование состава газовой смеси, полученной в результате теплового разгона, дало неожиданные результаты, поскольку содержание водорода в газовой смеси оказалось более значительным. Полученный результат можно объяснить, если предположить, что водород в какой-либо форме уже присутствовал в электродах до теплового разгона и из-за высокой температуры он выделился в большом количестве. Это предположение могло бы объяснить и тепловые эффекты и изменение напряжения на клеммах аккумуляторов в процессе теплового разгона. Однако, требуется детальная проверка этого предположения, что и составляет предмет дальнейшего исследования.

Список используемых источников:

1. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Thermal runaway in sealed alkaline batteries // *International Journal of Electrochemical Science*. 2014, V. 9, Is. 6, P. 3022-3028.
2. Galushkin N. E., Yazvinskaya N. N., Galushkin, D. N. Ni-Cd batteries as hydrogen storage units of high-capacity // *ECS Electrochemistry Letters*. 2013, V. 2, Is. 1, P. A1-A2.
3. Галушкин Д.Н., Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н. Тепловой разгон в никель-кадмиевых аккумуляторах // *Фундаментальные исследования*. 2012. № 11-1. С. 116-119.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Causes analysis of thermal runaway in nickel-cadmium accumulators // *Journal of The Electrochemical Society*. 2014, V. 161, Is. 9, P. A1360-A1363.
9. 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.
10. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. The mechanism of thermal runaway in alkaline batteries // *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, V. 162, Is. 4, P. A749-A753.
11. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Oxide-nickel electrodes as hydrogen storage units of high-capacity // *International Journal of hydrogen energy*. 2014, V. 39, Is. 33, P. 18962-18965.

12. Галушкин Н.Е., Язвинская Н.Н., Галушкин Д.Н., Попов В.П. Исследование влияния напряжения заряда на вероятность возникновения теплового разгона в никель-кадмиевых аккумуляторах // *Фундаментальные исследования*. 2014. №11(6). С. 1225-1228.
13. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Probability investigation of thermal runaway in nickel-cadmium batteries with sintered, pasted and pressed electrodes // *International Journal of Electrochemical Science*. 2015, V. 10, P. 6645-6650.
14. Galushkin N.E., Yazvinskaya N.N., Galushkin D.N. Study of thermal runaway electrochemical reactions in alkaline batteries // *Journal of The Electrochemical Society*. 2015, Vol. 162, Is. 10, P. A2044-A2050.
15. Yazvinskaya N.N., Galushkin N.E., Galushkin D.N., Galushkina I.A. Probability Investigation of thermal runaway in nickel-cadmium batteries with pocket electrodes // *International Journal of Electrochemical Science*. 2016, Vol. 11, P. 5850-5854.

© 2016, Язвинская Н.Н.

Экспериментальное исследование газовыделения
при тепловом разгоне

© 2016, Yazvinskaya N.N.

Experimental study in gassing thermal runaway