

Badania laboratoryjne ogniw litowo-żelazowo-fosforanowych w aspekcie możliwości ich stosowania w przestrzeniach potencjalnie zagrożonych wybuchem metanu i pyłu węglowego

mgr inż. Zdzisław Budzyński
mgr inż. Bartosz Polnik
Instytut Techniki Górniczej KOMAG

Streszczenie:

Pogarszające się warunki przewietrzania wyrobisk górniczych oraz przepisy dotyczące stosowania maszyn spalinowych w podziemiach kopalń w aspekcie bezpieczeństwa i ochrony zdrowia pracowników skłaniają do budowy maszyn i urządzeń zasilanych z akumulatorów. W większości dotychczasowych rozwiązań jako źródło zasilania stosowane są z reguły ogniwa kwasowo-ołowiowe. Obserwuje się również próby wdrażania układów zasilających bazujących na ogniwach litowych. W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych ogniw litowo-żelazowo-fosforanowych umożliwiające stosowanie ich w przestrzeniach potencjalnie zagrożonych wybuchem metanu i pyłu węglowego. Zwrócono uwagę na bezpieczeństwo prowadzenia badań w zakresie m.in.: odporności ogniwa na zwarcie metaliczne na zaciskach, przeładowanie, nadmierne rozładowanie. W trakcie badań niszczących, badano skład gazów wydzielanych z ogniwa. Zaprezentowano możliwości zastosowania ww. ogniw w górnictwie węgla kamiennego.

Abstract:

Worsening ventilation in mine roadways as well as regulation concerning use of diesel mining machines in underground mines and protection of workers health force to design the mining machines supplied from batteries. In most solutions of electric drives, lead-acid batteries are used. Some attempts of implementation of electric drives based on lithium cell are observed. Results of laboratory tests of lithium-iron-phosphate cells as regards their use in atmosphere potentially threatened by methane and coal dust explosion hazard are presented. Some attention was paid for safety of conducting tests regarding the resistance to short circuit on terminals, overcharging and too much discharging. During destructive tests, composition of released gases was determined. Possibility of using the above-mentioned cells in the coal mining industry is discussed.

Słowa kluczowe: górnictwo, napędy maszyn, baterie akumulatorów, ogniwa litowe, badania

Keywords: mining industry, driving systems in machines, batteries, lithium cells, tests

1. Wprowadzenie

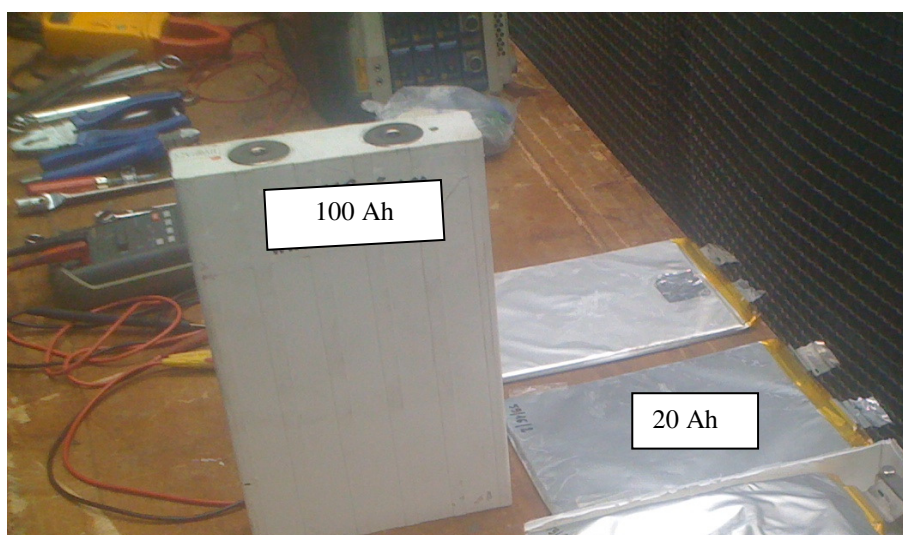
W ogniwach litowych podstawą magazynowania energii jest ruch dodatnich jonów litu między anodą i katodą w przewodzącym elektrolicie, co związane jest z przemianami chemicznymi. Ogniwa litowe posiadają największą gęstość energii spośród wszystkich ogniw dostępnych na rynku [1]. Nie występuje w nich efekt pamięciowy a samorozładowanie jest niewielkie. Trwałość ogniw jest duża i w wielu wykonaniach przekracza 1000 cykli pracy. Wymagają jednak właściwej obsługi. Niebezpieczne jest zarówno przeładowanie jak i głębokie rozładowanie [1].

2. Przedmiot badań

Badaniom zostały poddane ogniwa litowo-żelazowo-fosforanowe (rys. 1) o następujących danych technicznych:

typ	HYLFP
pojemność	20 Ah i 100 Ah

napięcie znamionowe	3,2 V
napięcie minimalne	2,0 V
napięcie maksymalne	3,65 V
- maks. prąd rozładowania	40 A i 200 A
znamionowy prąd rozładowania	6 A i 30 A
impedancja wewnętrzna	10 mΩ i 2 mΩ



Rys. 1. Ogniwa litowo-żelazowo-fosforanowe [3]

3. Zakres badań

Zakres badań obejmował:

- pobranie i zbadanie zawartości gazów elektrolitycznych zgromadzonych we wnętrzu fizycznie zdeformowanego ogniwa o pojemności 100 Ah,
- pomiary napięcia, natężenia prądu oraz temperatury podczas procesu rozładowywania ogniwa 20 Ah,
- pomiar natężenia prądu oraz temperatury w czasie próby zwarcia na zaciskach ogniwa 20 Ah i 100 Ah,
- pomiar napięcia, natężenia prądu, temperatury oraz wydzielanych gazów w czasie próby przeładowywania ogniw 20 Ah i 100 Ah do stanu zniszczenia.

Celem badań było:

- określenie składu chemicznego gazu elektrolitycznego znajdującego się wewnątrz zdeformowanego ogniwa, gdyż należy się spodziewać rozszczerlnienia ogniwa i jego emisji na zewnątrz w przypadku dłuższej trwającego stanu awaryjnego,
- poznanie przyczyn deformacji ogniwa, co umożliwi w przyszłości zabezpieczenie ogniw przed ich skutkami,
- sprawdzenie zachowania się ogniw w stanach awaryjnych, takich jak zwarcie na zaciskach, przeładowanie oraz głębokie rozładowanie.

4. Przebieg i wyniki badań

Badania przeprowadzono na ogniwie fizycznie zdeformowanym oraz egzemplarzach sprawnych o pojemności 20 Ah i 100 Ah. Badania rozpoczęto od pobrania próbek gazu elektrolitycznego zgromadzonego we wnętrzu ogniwa fizycznie zdeformowanego.



Rys. 2. Ogniwo zdeformowane [3]

Analizę przeprowadzono metodą chromatografii gazowej z wykorzystaniem dwóch chromatografów gazowych wyposażonych w odpowiednie kolumny rozdzielcze oraz odpowiednie systemy detekcji substancji [3]. Skład chemiczny pobranego gazu elektrolitycznego przedstawiono w tabeli 1.

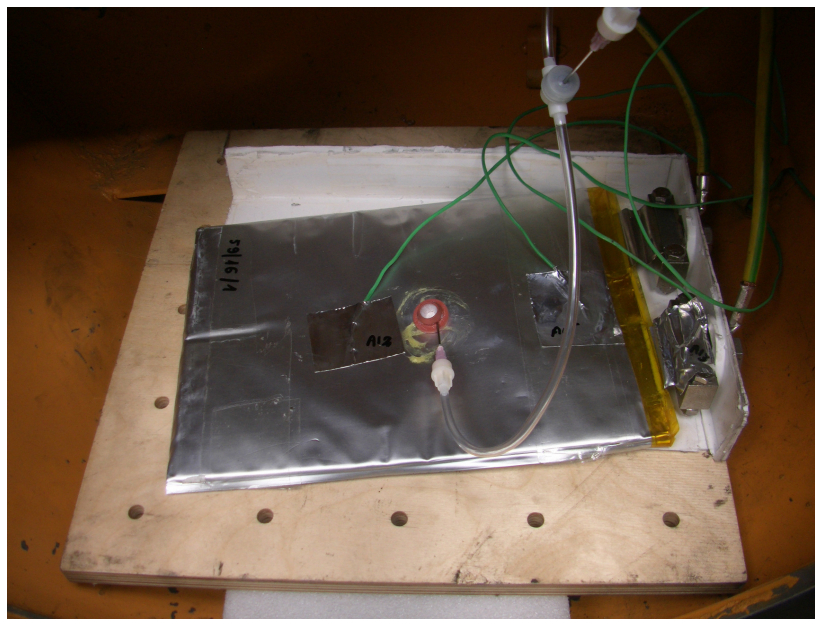
Skład chemiczny gazów wewnątrz obudowy ogniwa zdeformowanego

Tabela 1

	Próbka 1	Próbka 2
Nazwa składnika	Zawartość [% obj.]	Zawartość [% obj.]
Wodór	0	0
Tlen	20,9	20,8
Azot	79,0	79,0
Tlenek węgla	0	0
Dwutlenek węgla	0,04	0,05
Węglowodory	0	0
Suma	99,9	99,9

Z przeprowadzonej analizy chromatograficznej zgromadzonego gazu elektrolitycznego wynikało, że wewnątrz ogniwa znajduje się powietrze atmosferyczne. Wyniki z tego pomiaru sugerowały, że wewnątrz zdeformowanej obudowy znajduje się dodatkowa obudowa ogniwa, której deformacja przeniosła się na obudowę zewnętrzną. Zdemontowano ogniwo z zachowaniem środków bezpieczeństwa, usuwając obudowę zewnętrzną [3].

Po przygotowaniu zdeformowanego ogniwa do badań chromatograficznych (rys. 3), pobrano z jego wnętrza znajdujące się tam gazy elektrolityczne.



Rys. 3. Ogniwo przygotowane do pobrania próbek gazu [3]

Wyniki z przeprowadzonych analiz chromatograficznych z pobranych próbek gazu elektrolitycznego przedstawiono w tabeli 2.

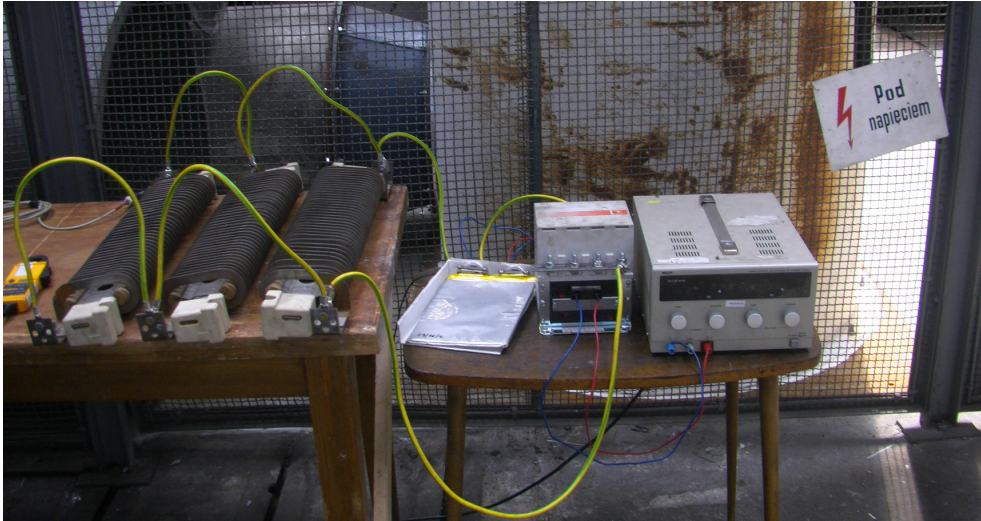
Skład chemiczny gazów znajdujących się w ogniwie zdeformowanym

Tabela 2

	Próbka 1	Próbka 2
Nazwa składnika	Zawartość [% obj.]	Zawartość [% obj.]
Wodór	25,9	25,7
Tlen	0,43	0,49
Azot	1,66	2,02
Tlenek węgla	0,37	0,35
Dwutlenek węgla	śląd	śląd
Metan	48,9	49,0
Węglowodory wyższe:		
Etan	4,1	4,0
Etylen	2,7	2,7
Propan	0,17	0,16
Propylen	0,04	0,04
Butany	0,04	0,03
Buteny	0,01	0,01
Suma	84,3	84,5

W fizycznie zdeformowanym ogniwie znajdowały się głównie: metan ~49 % oraz wodór ~26 %. Wykryto również eter dimetylowy, węglan metylu i inne (niezidentyfikowane), a także śladowe ilości tlenu, które mogą stanowić zwartość brakującą do 100%.

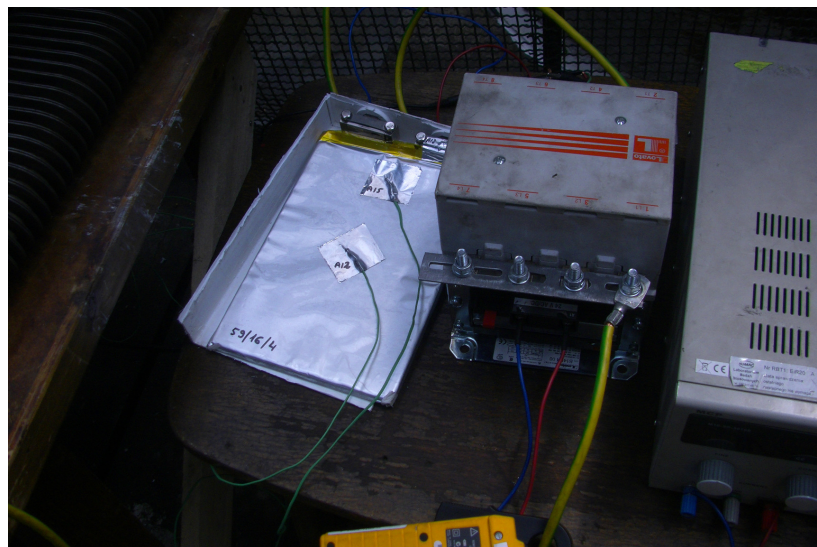
Sprawne ogniwa o pojemności 20 Ah, poddano badaniom na głębokie rozładowanie (rys. 4), zwarcie oraz przeładowanie. Badanie na głębokie rozładowanie rozpoczęto od naładowania ogniwa do napięcia znamionowego. Następnie przeładowywano ogniwo prądem o natężeniu 18,6 A, co odpowiadało wartości 0,93 C. Po 4 godzinach nastąpił gwałtowny spadek napięcia na badanym ogniwie do wartości 0,473 V [2].



Rys. 4. Ogniwko przygotowane do próby głębokiego rozładowania [2]

W wyniku głębokiego rozładowania badanego ogniwa nie doszło do jego mechanicznego uszkodzenia ani odkształceń. Po odłączeniu rezystorów z zacisków ogniwa, badano jego zachowanie po ustaniu przyczyny rozładowania. Po upływie ok. 10 minut ogniwo zregenerowało się do napięcia 2,14 V, co może świadczyć o braku uszkodzeń wewnętrznych.

Próby zwarcia przeprowadzono dla ogniw 20 Ah i 100 Ah.



Rys. 5. Ogniwko przygotowane do próby zwarcia [3]

Próba zwarcia ogniwa 20 Ah (rys. 5) zakończyła się przepaleniem jednej z elektrod po czasie $t = 83,5$ ms. Prąd zwarcia osiągnął maksymalną wartość 1200 A. Elektroda dodatnia w postaci przewodzącej taśmy zachowała się jak bezpiecznik topikowy (przepaliła się), nie powodując ubocznych skutków w postaci pożaru, wybuchu lub wydzielania się gazów. Nie zanotowano również wzrostu temperatury obudowy. Ogniwo w przypadku zwarcia na zaciskach nie stwarza zatem zagrożenia.

W trakcie próby zwarcia na zaciskach ogniwa o pojemności 100 Ah nie doszło do przepalenia się żadnej z elektrod. Zmierzony maksymalny prąd zwarcia osiągnął wartość 2940 A i po 10 s zmalał do wartości 500 A. Maksymalna temperatura obudowy ogniwa w trakcie próby zwarcia wynosiła 88°C . W czasie badań nie zanotowano wybuchu ani pożaru a elementy konstrukcyjne ogniwa nie ulegały zniszczeniu. Wystąpienie zwarcia nie spowodowało żadnych zagrożeń.

Próby przeładowania wykonano dla ogniwa o pojemności 20 Ah i 100 Ah. Naładowane ogniwo 20 Ah, przeładowywano prądem 0,5 C z zasilacza stabilizowanego. Próbę rozpoczęto od napięcia zasilacza o wartości 4,85 V, po 15 minutach napięcie wzrosło do 5 V, a po godzinie osiągnęło wartość 27 V. Po upływie 67 min. od rozpoczęcia próby, nastąpił gwałtowny wzrost temperatury ogniwa do 95°C , a następnie po dalszych 5 min. przeładowywania nastąpiło jego rozszczelnienie i pojawienie się dymu. W trakcie badania pobrano 5 próbek gazu powstającego w ogniwie. Skład chemiczny gazów podano w tabeli 3.

Skład chemiczny gazów pobranych w czasie przeładowania ogniwa

Tabela 3

Nazwa składnika	Próbka 1 Skład [% obj.]	Próbka 2 Skład [% obj.]	Próbka 3 Skład [% obj.]	Próbka 4 Skład [% obj.]	Próbka 5 Skład [% obj.]
Wodór	18,0	17,4	10,0	9,2	9,1
Tlen	7,0	7,3	7,9	8,2	8,3
Azot	38,3	39,8	58,4	62,2	63,1
Tlenek węgla	5,3	5,1	3,5	3,0	2,7
Dwutlenek węgla	12,3	12,0	5,9	5,3	5,3
Metan	5,4	5,5	1,3	1,1	1,0
Węglowodory wyższe:					
Etan	1,50	1,48	0,32	0,25	0,22
Etylen	8,0	7,9	5,8	4,8	4,9
propan	0,13	0,17	0,04	0,03	0,03
propylen	0,02	0,1	0,04	0,03	0,04
butany	0,11	0,10	0,16	0,13	0,11
C ₅₊	0,05	0,06	0,02	0,01	0,02
Suma	96,1	96,9	93,4	94,3	94,8

Większość z zarejestrowanych gazów, miała tendencje malejące: wodór od wartości 18% malał do 9,1%, metan z 5,4% do 1,0%, dwutlenek węgla z 12,3% do 5,3%, natomiast tendencję wzrostową miały gazy: tlen z 7% do 8,3% oraz azot z 38,3% do 63,1%. Obecność gazów palnych i wybuchowych jest bardzo istotna z uwagi na bezpieczeństwo, mogą one bowiem być powodem pożaru lub wybuchu. Po analizie składu chemicznego, można wykluczyć powstanie wybuchu wewnątrz ogniwa, natomiast zagrożenie pożarem jest realne po zainicjowaniu iskry lub łuku elektrycznego.

Ponowiono próbę zwiększając prąd przeładowywania do wartości 0,75 C, aż do fizycznego rozszczelnienia się ogniwa. W czasie tej próby nie zanotowano innych (niż przy prądzie 0,5 C) zmian w zachowaniu się ogniwa. Temperatury maksymalne zanotowano podobne. Powstanie źródła zapłonu może spowodować zapalenie się gazów wewnątrz ogniwa.

Wykonano dwie próby przeładowania ogniwa o pojemności 100 Ah wymuszając prąd 0,3 C. W czasie pierwszej próby trwającej 73 minuty, przez 30 minut w trakcie przeładowywania prądem 0,3 C nie ma symptomów zewnętrznych. W tym czasie następuje stopniowy wzrost temperatury obudowy ogniwa do 80°C. Po tym czasie następuje jego fizyczna deformacja, a po następnych 15 minutach następuje gwałtowny wzrost temperatury do 190°C i rozszczelnienie się obudowy, z której wydostają się gazy w postaci białego dymu (rys. 6).



Rys. 6. Ogniwo po badaniach na przeładowanie [3]

Do całkowitego zniszczenia dochodzi po godzinie i 13 minutach. W czasie drugiej próby trwającej 13 minut dłużej, charakter występujących zjawisk jest analogiczny. Maksymalna temperatura osiągnęła wartość 280°C. Badane próbki (tabela 4) zawierały takie gazy, jak: wodór (4,2%-0,8%), metan (5,4%-1,0%), tlen (17,6%-18,9%), azot (60,6%-69,8%), dwutlenek węgla (0,09%-0,04%) oraz śladowe ilości węglowodorów.

Skład chemiczny gazów ogniwa 100 Ah

Tabela 4

	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3
Nazwa składnika	Skład [% obj.]	Skład [% obj.]	Skład [% obj.]
Wodór	4,2	0,07	0,80
Tlen	17,6	19,5	18,9
Azot	60,6	74,8	69,8
Tlenek węgla	0,09	0	0,04
Dwutlenek węgla	5,5	0,24	0,80
Metan	0,4	0,02	0,09
Węglowodory wyższe:			
Etan	0,11	0,005	0,03
Etylen	2,10	0,10	0,93
propan	0,02	0	0,01
propylen	0,08	0,002	0,03
Butany i butadien	0,08	0,006	0,07
C ₅₊	0,01	0,001	0,02
Suma	90,8	94,7	92,2

W czasie badań nie zanotowano wybuchu ani pożaru, a elementy konstrukcyjne ogniwa ulegały destrukcji przez nadtopienie wskutek wysokiej temperatury. Wydzielany gaz nie stanowi zagrożenia wybuchem ani nie stanowi zagrożenia dla obsługi i serwisu.

5. Podsumowanie

Wyniki badania ogniw litowych z grupy żelazowo-fosforanowych o pojemności 20 Ah i 100 Ah w zakresie ich odporności na głębokie rozładowanie, zwarcie na zaciskach oraz przeładowanie pozwalają na następującego stwierdzenia:

1. Ogniwa poddane głębokiemu rozładowaniu nie powodują ubocznych skutków mających wpływ na bezpieczeństwo ich eksploatacji i nie stanowią zagrożenia dla obsługi i serwisu. Głębokie rozładowanie, może mieć jedynie wpływ na żywotność ogniwa.
2. Zwarcie bezpośrednio na zaciskach ogniwa nie stanowi zagrożenia. W zależności od pojemności ogniwa, prąd zwarcia powoduje przepalenie jednej z elektrod ogniwa lub trwa przez czas 10 s, osiągając maksymalną temperaturę 88°C.
3. Ogniwa poddane próbie długotrwałego przeładowania prądem 0,3 C nie stwarzają zagrożenia. Zgodnie z odpowiednimi aktami regulującymi, powinny być zabudowane w osłonie ognioszczelnej [4]. W przypadku długotrwałego przeładowywania efekt uszkodzenia ogniwa może być widoczny w postaci wydzielania się dymu przez przejścia ognioszczelne obudowy.

4. W trakcie prowadzonych badań nie doszło do powstania otwartego ognia ani wybuchu.
5. Do przeładowania baterii może dojść w czasie ładowania z zewnętrznego urządzenia (ładowarki) lub w trakcie hamowania odzyskowego silników napędowych maszyny. W trakcie pracy maszyny wyposażonej w baterie litowe z grupy żelazowo-fosforanowych, zagrożenie długotrwałego przeładowania prądem 0,3 C w trakcie hamowania elektrycznego praktycznie nie występuje. Napięcie na zaciskach silnika w czasie hamowania nie wzrasta powyżej wartości znamionowej, a sam proces trwa zazwyczaj krótko przez co nie ma możliwości przekroczenia czasu, po którym rozpoczyna się destrukcja ogniwa.
6. Napięcie zasilania zewnętrznej ładowarki może maksymalnie wzrosnąć o 10% powyżej wartości znamionowej sieci zasilającej. W związku z powyższym na zaciskach DC nawet w przypadku awarii stabilizatora napięcia, nie pojawi się napięcie mogące doprowadzić do długotrwałego przeładowywania i uszkodzenia ogniwa. Należy również w tym miejscu nadmienić, że wszystkie ogniwa litowe, wymagają stosowania odpowiedniego systemu nadzoru (BMS), który to odpowiada za bezpieczeństwo ich pracy oraz poprawne funkcjonowanie. W związku z powyższym, układ nadzoru kontroluje parametry pracy baterii, a w sytuacji wystąpienia zagrożenia odłącza ogniwa spod napięcia.
7. Po analizie składu chemicznego gazów powstałych w trakcie przeładowania, można wykluczyć powstanie wybuchu wewnątrz ogniwa, natomiast zagrożenie pożarem jest realne po zainicjowaniu iskry lub łuku elektrycznego.
8. Badania laboratoryjne ogniw litowo-żelazowo-fosforanowych potwierdziły możliwość ich bezpiecznego stosowania w przestrzeniach potencjalnie zagrożonych wybuchem metanu i pyłu węglowego.

Literatura

- [1] Elektronika Praktyczna. Marzec 2015, ep.com.pl/artykuly/10299-Akumulatory_litowe/html
- [2] Niedworok A.: Praca statutowa (niepublikowana). Badania ogniw litowo-żelazowo-fosforanowych typu HYLFP46182295/100Ah. Sprawozdanie Nr 94/BT/2016. Gliwice, czerwiec 2016
- [3] Budzyński Z., Polnik B.: Praca statutowa (niepublikowana). Badanie ogniw litowo-żelazowo-fosforanowych o pojemności 100 Ah. Gliwice, czerwiec 2016
- [4] PN-EN 60079-1:2014-1 Atmosfery wybuchowe- Część 1: Zabezpieczenia urządzeń za pomocą osłon ognioszczelnych „d”