POLISH HYPERBARIC RESEARCH 3(56)2016
Journal of Polish Hyperbaric Medicine and Technology Society

ZAGROŻENIE WYBUCHEM WODORU NA OKRĘCIE PODWODNYM CZ.I KATALITYCZNE DOPALANIE WODORU

Ryszard Kłos

Akademia Marynarki Wojennej Zakład Technologii Prac Podwodnych w Gdyni

STRESZCZENIE

W cyklu artykułów przedstawiono problematykę prowadzenia projektu dużego ryzyka na przykładzie modernizacji spalarek wodoru na okręcie podwodnym. W artykule opisano techniczną sytuację problemową związaną z katalitycznym dopalaniem wodoru na okręcie podwodnym.
Słowa kluczowe: okręt podwodny, zagrożenie wybuchem wodoru.

ARTICLE INFO

PolHypRes 2016 Vol. 56 Issue 3 pp. 7 - 24
ISSN: 1734-7009 **eISSN:** 2084-0535
DOI: 10.1515/phr-2016-0015
Strony: 18, rysunki: 6, tabele: 1
page www of the periodical: www.phr.net.pl

Publisher
Polish Hyperbaric Medicine and Technology Society

Typ artykułu: oryginalny

Termin nadesłania: 02.07.2016r.
Termin zatwierdzenia do druku: 15.08.2016r.

WSTĘP

Sytuacja problemowa dotyczyła możliwości przeprowadzenia modernizacji spalarek wodoru polegającej na zastąpieniu lub regeneracji wkładów katalizatora mając na uwadze:

- rezygnację z dostaw z Rosji,
- ekstremalnie krótki czas realizacji projektu,
- niski budżet projektu,
- presję spowodowaną tym, że projekt był jedynie małym elementem zakresu remontu okrętu podwodnego,
- brak zaplecza do prowadzenia tego rodzaju prac i małe kompetencje w zakresie badań nad katalizą.

Akademia Marynarki Wojennej zawsze podejmowała się rozwiazywania sytuacji problemowych związanych z logistyką i eksploatacją sprzętu i uzbrojenia wojskowego. Pomimo dużego ryzyka projektowego wzięto pod rozwagę utrzymanie dobrej reputacji Akademii, jako ośrodka skupiającego specjalistów od eksploatacji sprzętu wojskowego i uzbrojenia.

Podstawą sukcesu przy wysoko ryzykownych projektach jest posiadanie nie tylko techniki[1] zarządzania oraz koncentracji na celu, lecz przede wszystkim posiadanie zdyscyplinowanego, przeszkolonego, stale uczącego się zespołu specjalistów umiejących pracować grupowo. Zakład Technologii Prac Podwodnych budował swe kompetencje w pracy zespołowej przez dziesięciolecia, podejmując się realizacji ambitnych, lecz co za tym idzie ryzykownych projektów, skupiających w sobie zarówno badania przemysłowe, prace wdrożeniowe jak i eksploatację różnego rodzaju techniki[2].

Doświadczenia własne w zakresie budowy urządzeń do katalitycznego dopalania wodoru zostały opisane wcześniej jako wynik projektu zleconego przez Departament Polityki Zbrojeniowej Ministerstwa Obrony Narodowej p.t.: „Systemy podtrzymania życia na okręcie podwodnym" umowa nr. 20/DPZ/3/OTM/S/WR/MON/
2002/706 z dn.11.09.2002 [1].

WPROWADZENIE

Zabezpieczenie przeciwpożarowe na okręcie podwodnym OP który z natury swej misji działa w odosobnieniu, stanowi kluczową sytuację problemową z punktu widzenia bezpieczeństwa załogi i zabezpieczenia misji bojowych. Jednym z czynników stwarzających potencjalne zagrożenie pożarowe i wybuchowe jest wodór, który może być emitowany zawsze, lecz najintensywniej przy ładowaniu integralnego zestawu baterii akumulatorów.

Utrzymywane w szczelności jam akumulatorowych zmniejsza wydatnie emisję wodoru poza ich objętość. Jamy posiadają w tym celu specjalną budowę szczelnych zbiorników a włazy uszczelnienia. Należy jednak liczyć się zawsze z możliwością wycieku wodoru poza jamy ze względu na dużą jego lotność i możliwości penetracyjne. Okręt podwodny zabezpiecza się przeciw koncentracji wyciekającego z jam wodoru prowadząc monitoring jego stężenia w atmosferze przedziałów oraz wentylację jam akumulatorowych niedopuszczającą do zwiększania się w nich jego zawartości.

Najczęściej realizowany jest wewnętrzny monitoring stężenia wodoru w jamach akumulatorowych prowadzony w ramach ogólnookrętowego systemu monitoringu atmosfery. Na niektórych okrętach istnieją także możliwości zassania próbki z jam akumulatorowych przez systemy rurek do poboru próbek i zanalizowania składu atmosfery jam akumulatorowych przy pomocy przenośnego urządzenia analitycznego.

Ostrzeżenie przed niekontrolowanym przeciekiem wodoru z jam akumulatorowych na pomieszczenia bytowania załogi najczęściej realizowane jest przez system wyposażony w czujniki umieszczone w pobliżu włazów do jam i w wybranych pomieszczeniach załogi. Pomiary stężenia wodoru w pomieszczeniach bytowania załogi powinny być także realizowane periodycznie przez służbę dyżurną przy wykorzystaniu przenośnych analizatorów.

Wentylacja jam akumulatorowych może być realizowana w systemie otwartym lub z dopalaniem wodoru w systemie zamkniętym. System otwarty wentylacji wykorzystywany jest najczęściej podczas ładowania układów akumulatorów w porcie czy podczas pływania w położeniu nawodnym lub na chrapach. Awaryjnie istnieje zazwyczaj także możliwość wyrzutu powietrza z jam akumulatorowych na duże pomieszczenia. Daje to możliwość rozcieńczenia wodoru w objętości powietrza przedziału. Taki wariant realizowany jest jedynie awaryjnie w sytuacji bojowej, przykładowo podczas szybkiego zanurzania okrętu po forsownym ładowaniu akumulatorów na powierzchni.

Dopalanie wodoru realizowane jest poprzez systemy katalitycznego spalania wodoru w powietrzu. Złoże katalityczne znajduje się w spalarkach wodoru. Zrzut z systemu dopalania realizowany jest do atmosfery okrętu podwodnego. Działanie spalarek jest dopuszczalne jedynie, gdy stężenie wodoru nie przekracza dolnej granicy wybuchowości. Dlatego system dopalania wodoru powinien pracować pod nadzorem.

Z przeprowadzonej analizy kontekstowej metodą SWOT[3] wyciągnięto następujące wnioski:

- Jak na razie nie istnieją na rynku dobre rozwiązania dopalaczy wodoru, którymi można byłoby zastąpić istniejące systemy.
- Badania krajowe doprowadziły do powstania demonstratorów technologii, które dają nadzieję na szybkie opracowanie efektywnych systemów mogących zastąpić istniejące, wypracowane instalacje.
- Posiadana baza laboratoryjna nie jest wyposażona w specjalne stanowiska do badania instalacji dopalania wodoru, dlatego przy podejmowaniu się doraźnych napraw musi być ona budowana doraźnie.
- Posiadane doświadczenie może stanowić przesłankę dającą nadzieję na wykonanie modernizacji systemów dopalania wodoru, choć niesie za sobą ryzyko braku pozytywnych efektów takich działań.

SYTUACJA PROBLEMOWA

Problematyka utylizacji powstającego w procesie technologicznym wodoru, który stwarza zagrożenie wybuchem, jest spotykana w takich branżach, jak: energetyka jądrowa [2] przemysł kosmiczny [3] petrochemiczny [4] itd. Rozpatrywana sytuacja problemowa wiąże się z powstawaniem wodoru podczas użytkowania akumulatorów na konwencjonalnym okręcie podwodnym. Najwięcej wodoru może wytwarzać się podczas forsownego ładowania integralnego zestawu akumulatorów w porcie lub podczas misji na morzu. W jednym i drugim przypadku powstający w szczelnych jamach akumulatorowych wodór może osiągnąć stężenie wybuchowe.

W działaniach bojowych konwencjonalnego okrętu podwodnego może zaistnieć potrzeba ładowania integralnego zestawu baterii na morzu. Ładowanie musi odbywać się w położeniu nawodnym lub w zanurzeniu na chrapach w celu dostarczenia powietrza silnikom spalinowym zasilającym agregaty prądotwórcze[4].

Z reguły ładowania dokonuje się pod osłoną nocy, przy prowadzeniu rozpoznania powierzchniowego i przestrzeni powietrznej. W możliwej bezpośredniej styczności z nieprzyjacielem proces ładowania powinien przebiegać możliwie szybko powodując tym samym istotny wzrost temperatury ogniw. Przy pojawieniu się przeciwnika należy dokonać szybkiego zanurzenia na gorących bateriach.

W takiej sytuacji istnieje ryzyko, że baterie mogą nadal emitować wodór a jamy akumulatorowe muszą przestać być wentylowane w systemie otwartym do atmosfery. Wentylacja jam powietrzem z atmosfery okrętu podwodnego przy wykorzystaniu systemów dopalania wodoru zapobiega kumulacji wodoru w jamach oraz emisji wodoru poza jamy akumulatorowe.

Możliwość powstania atmosfery wybuchowej monitorowana jest przez pomiary stężenia wodoru w jamach akumulatorowych. Okręt podwodny wyposażony jest w system pomiarowy także w części poza jamami akumulatorowymi, zwłaszcza nad włazami do jam akumulatorowych. Przykładowy system monitoringu atmosfery okrętu podwodnego został opisany wcześniej i nie będzie tutaj przedstawiany [1]. Do katalitycznego dopalania wodoru zawartego w powietrzu wykorzystuje się aktywowane chemicznie metale lub mieszaniny metali, jak: Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au itp. [5,3].

Najpowszechniejszym zastosowaniem tego typu katalizatorów są trójdrogowe[5] samochodowe katalizatory dopalania spalin[6]. Także silniki turbinowe wyposażane są w tego typu systemy. Na satelitach, przez wiele lat używane były katalityczne systemy zapłonowe do małych silników służących do korekcji ich pozycji [3] Obecnie trwają intensywne badania nad systemami katalitycznymi wodorowych ogniw paliwowych[6]. Systemy katalityczne zbudowane na bazie wymienionych metali znajdują wiele zastosowań w szeroko rozumianej ochronie środowiska pracy [7].

Najczęściej katalizatory metaliczne stanowią krystality[7] w matrycach ceramicznych opartych najczęściej na tlenkach: Si, Mg i Al. Budowa przestrzenna zarówno krystalitów metali szlachetnych jak i tlenkowej matrycy ceramicznej to kluczowe parametry wpływające na wydajność procesu katalizy [3]. Do procesu dopalania wodoru w powietrzu najczęściej stosuje się katalizatory Pt i Pd lub ich mieszaninę $Pt - Pd$ [2]. Patent nr CA1314277 C sugeruje użycie katalizatora na bazie Pd zawierającego domieszki Ni oraz Cu.

FAZA DEFINIOWANIA

W fazie definiowania ustanowiono zakres projektu i potwierdzono możliwości jego przeprowadzenia. Zdefiniowano podstawowe wymagania CTQ[8], krytyczne z punktu widzenia zapewnienia jakości.

Podstawowym zadaniem było przywrócenie sprawności reaktora katalitycznego do spalania wodoru w systemie wentylacji jam akumulatorowych zdatnego do:

- wentylacji strumieniem powietrza o przepływie w zakresie od zera do wartości maksymalnej $\dot{V}_0 \in [0;\ 150] m^3 \cdot h^{-1} \triangleq [0;\ 2500] dm^3 \cdot min^{-1}$,
- efektywnego spalania wodoru zawartego w ewakuowanym z jam akumulatorowych powietrzu wentylacyjnym w zakresie od zera do maksymalnego strumienia przepływu $\dot{V}_{H_2} \in [0;\ 4{,}5] m^3 \cdot h^{-1} \triangleq [0;\ 75] dm^3 \cdot min^{-1}$ odpowiednio do strumienia wentylacyjnego tak, aby mieszanina powietrzno-wodorowa nie zawierała wodoru w koncentracji większej niż dolna granica wybuchowości.

Spalarki wodoru powinny zapewnić przynajmniej dziesięciokrotną redukcję stężenia wodoru odniesioną do maksymalnych jego zawartości w mieszaninie powietrzno-wodorowej.

Do realizacji celu głównego należało zrealizować dodatkowo:

- Wykonanie stanowiska pomiarowego zabezpieczającego pomiary w wymaganym zakresie na wymaganym poziomie wiarogodności.
- Wykonanie stanowiska do wytwarzania mieszanin wodorowo-powietrznych z zapewnieniem wymaganego składu na wymaganym poziomie wiarogodności.
- Wytypowanie potencjalnych rodzajów katalizatorów.
- Wykonanie stanowiska i przeprowadzenie badań wytypowanych katalizatorów.
- Wykonanie stanowiska i przeprowadzenie prób zakładowych i zdawczo-odbiorczych spalarek wodoru.

FAZA POMIARU PROCESU

W fazie pomiaru przeprowadzono powtórną ewaluację wymagań jakościowych CTQ, wykonano wstępną analizę ryzyka i ustalono główną odpowiedź systemu dopalania wodoru dla prób zdawczo-odbiorczych. Zaproponowano i przeprowadzono ocenę systemu pomiarowego do badań i prób. Ustanowiono plan zbierania danych oraz zdefiniowano standardy wydajności procesu pomiarowego.

System pomiarowy składał się z dwóch czujników pellistorowych[9] typu $POLYTRON\ 2\ XP\ Ex$. Czujniki połączono poprzez przetworniki analogowo-cyfrowe do komputera z dedykowanym oprogramowaniem. Przepływ przez czujniki analizowanego gazu regulowany był poprzez elektroniczne przepływomierze połączone szeregowo z rotametrem do wizualizacji przepływu poza oprogramowaniem komputerowym. Przeprowadzono badania metrologiczne jak i analizę $R\&R$[10] zdolności procesu pomiarowego do monitoringu głównej odpowiedzi systemu. Badania te opisano wcześniej i nie będą one tutaj przedstawiane [8,9].

W tej fazie projektu zdefiniowano krytyczne wymagania jakościowe CTQ dla produktów i procesów wspomagających proces remontu spalarek wodoru. Jako krytyczne przyjęto dziewięć wymagań jakościowych CTQ: rzetelność/dokładność, aktualność, adekwatność, kompatybilność, bezobsługowość, wydajność, niezawodność, doświadczenie i SOP, oraz redundancję. Na drodze analizy QFD[11] ustalono ranking trzech najważniejszych wymagań jakościowych CTQ: rzetelność/dokładność, adekwatność, niezawodność.

Ustalono 8 kluczowych produktów pośrednich w postaci systemów: pomiaru zawartości wodoru w powietrzu, pomiaru parametrów spalarki, pomiaru strumienia przepływu powietrza i wodoru, dozowania strumienia wodoru, podawania powietrza, mieszania wodoru z powietrzem, budowy stanowisk do badań i prób zdawczo-odbiorczych. Określono, że następujące produkty częściowe posiadają kluczowy wpływ na funkcjonalność produktu końcowego: system pomiarów stężenia wodoru, system pomiaru strumienia przepływu, system dozowania wodoru, system mieszania gazów, stanowisko do badania katalizatorów, stanowisko do prób zdawczo-odbiorczych. Umiarkowany wpływ na funkcjonalność produktu końcowego mają systemy: pomiaru temperatury spalarki, podawania strumienia powietrza.

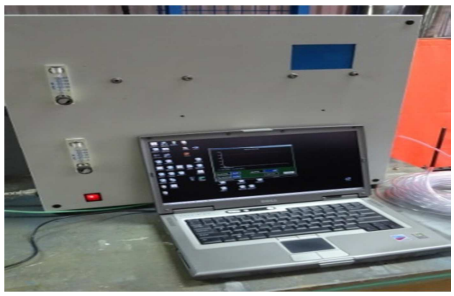
W celach operacyjnych powinno się monitorować dokładne wartości efektów realizowanych procesów poprzez pomiar zawartości wodoru przed i za spalarką. Kluczowe znaczenie dla procesu remontu spalarek wodoru ma proces badania katalizatorów.

a)

b)

c)

d)



Rys.1. Schemat ukompletowania systemu pomiarowego spełniającego wymagania jakościowe CTQ procesu realizacji remontu spalarek wodoru: a)widok stanowiska od strony pompy zasilającej, analizatorów, zasilania elektrycznego i elementów transmisji sygnałów b)kompletne stanowisko pomiarowe podczas badań c)widok na analizatory pellistorowe typu POLYTRON 2 XP Ex, na prawej ścianie widoczny moduł do zarządzania komunikacją sieciową, poniżej moduł spełniający rolę przetwornika analogowo-cyfrowego sygnału z analizatorów pellistorowych oraz konwertera do komunikacji sieciowej, na lewej ścianie czujnik różnicy ciśnień d)widok kompletnego stanowiska pomiarowego od strony czołowej wraz z rotametrami i zaworami regulacji przepływu

FAZA ANALIZY PROCESU

Podczas przeprowadzonych badań scharakteryzowano zdolność oraz wydajność procesu dopalania wodoru przy zastosowaniu wybranych katalizatorów. Próbowano także zidentyfikować źródła zmienności dla procesu dopalania wodoru.

Tab. 1

Podstawowe parametry katalizatorów $0{,}5\%_m Pt$ typu $GA-20Pt$ i $0{,}5\%_m Pd$ typ $GA-50Pd$.

Parametr	Wartość
Zawartość metali w matrycy Al_2O_3	$0{,}5\%_m$
Porowatość złoża katalitycznego	$\varepsilon \cong 50\%$
Gęstość nasypowa	$d \cong 0{,}75\ kg \cdot dm^{-3}$
Średnica zastępcza	$d_S \cong 5\ mm$
Statyczna wydajność reakcji utleniania wodoru wynosi powyżej 100°C	$\cong 100\%$
Do produkcji katalizatora wykorzystuje się kulki Al_2O_3 o średnicy $\phi \in [4;\ 8]mm$, lecz udział poszczególnych frakcji zmienia się od dostawy do dostawy	

Kluczowym dla przeprowadzenia modernizacji systemu do utylizacji wodoru jest rozwiązanie problemu wymiany wkładów katalizatora. Doboru katalizatora należało dokonać w oparciu o możliwości krajowe, krajów UE lub $NATO$. We wcześniej przeprowadzonych badaniach nad tą problematyką wykorzystywano 0,5% platinum on 3 mm alumina pallets type 73, firmy Johnson Matthey PLC Catalyst [1] Po przeprowadzeniu rozpoznania rynku okazało się, że w Polsce istnieje wiarogodny producent katalizatorów – Firma innowacyjno–wdrożeniowa Katalizator Sp. z o.o.

Po wstępnym rozpoznaniu, zaproponowano zastąpienie wypełnień katalizatorem palladowym $0{,}5\%_m\ Pd$ lub platynowym $0{,}5\%_m\ Pt$ dostępnym w dwóch granulacjach, $\phi \in [2;3]mm$ i $\phi \in [4;8]mm$. Maksymalna temperatura pracy ciągłej katalizatorów to $t_{max} < 550$°C. Ze względu na konieczność desorpcji z powierzchni katalizatora wody, powstającej podczas reakcji, powinien on pracować w temperaturze nie niższej niż $t_{min} > 200$°C.

Od wyboru granulacji katalizatora zależały stawiane przez niego opory przepływu. Ponieważ granulacja katalizatora różniła się znacznie kształtem w kierunku mniejszej jego średnicy zastępczej, to opory stawiane przez złoże będą większe. Zwiększenie oporów przepływu stawianych przez złoże katalizatora grozi zmniejszeniem efektywności wentylacji jam akumulatorów na okręcie podwodnym.

Parametr ten powinien być dochowany, inaczej istnieje ryzyko potrzeby przeprojektowania osprzętu spalarki[12] i przez to podrożenia kosztów modernizacji spalarek. Nie zostało to uwzględnione w zakresie projektu, jego kalkulacji i harmonogramie realizacji projektu. Dlatego przed podjęciem ostatecznej decyzji o zakupie katalizatora, zakupiono próbkę jego bazy stanowiącej granulat $aluminy$ do badań oporów przepływu. Doświadczalnie stwierdzono, że wzrost oporów przepływu Δp związany z zastosowaniem nowego wypełnienia spowoduje spadek przepływu $\dot{V}_0$ powietrza wentylacyjnego na poziomie gwarantującym jeszcze zachowanie zdolności do wentylacji przestrzeni jam akumulatorowych na akceptowalnym przez zamawiającego poziomie, przy wykorzystaniu tego samego wentylatora [8]. Wyniki pomiarów przepływów zostały zawarte w drugiej części cyklu artykułów i będą opublikowane później.

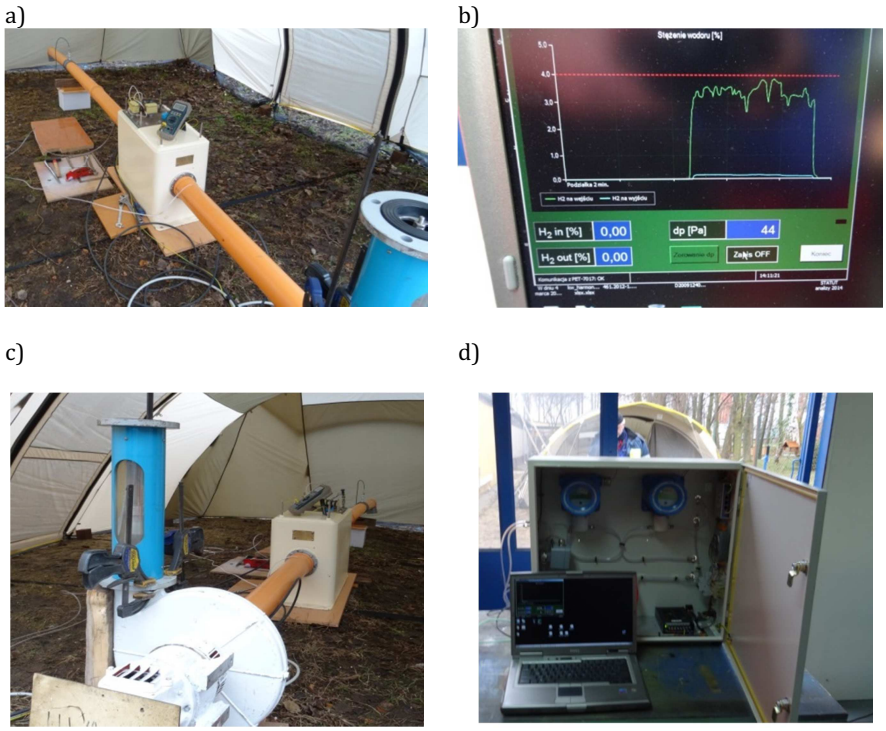
Do otrzymywania mieszanin wodorowo-powietrznych wykorzystano układ stało dozujący składający się z dyszy współpracującej z reduktorem dozującym wodór do strumienia przepływającego powietrza. Projektowanie, budowę i próby tego systemu opisano w trzecim artykule w tym cyklu, który będzie opublikowany w późniejszym terminie. Tam też zostały opisane zagadnienia związane z bezpieczeństwem pracy z mieszaninami wodorowo-powietrznymi.

Zgodnie z dokumentacją remontowanej spalarki należało pracować poniżej dolnej granicy wybuchowości mieszaniny wodorowo-powietrznej na poziomie ok. $C(H_2) \leq 3\%_v$. Niska temperatura i duża wilgotność powietrza stanowiły dodatkowo sprzyjające warunki dla bezpieczeństwa prowadzonych badań[13].

Stanowisko pomiarowe ulokowano za drzwiami z pleksiglasu w celach zabezpieczenia obsługi przed skutkami ewentualnej eksplozji – rys.2d. Całe stanowisko badawcze umieszczono pod namiotem rys.2c, ulokowanym z dwóch stron pod ścianami budynków w celu ukierunkowania rażenia odłamkami przy ewentualnej eksplozji. Stanowisko butli wodorowych umieszczono za załomem budynku, poza polem rażenia odłamkami.

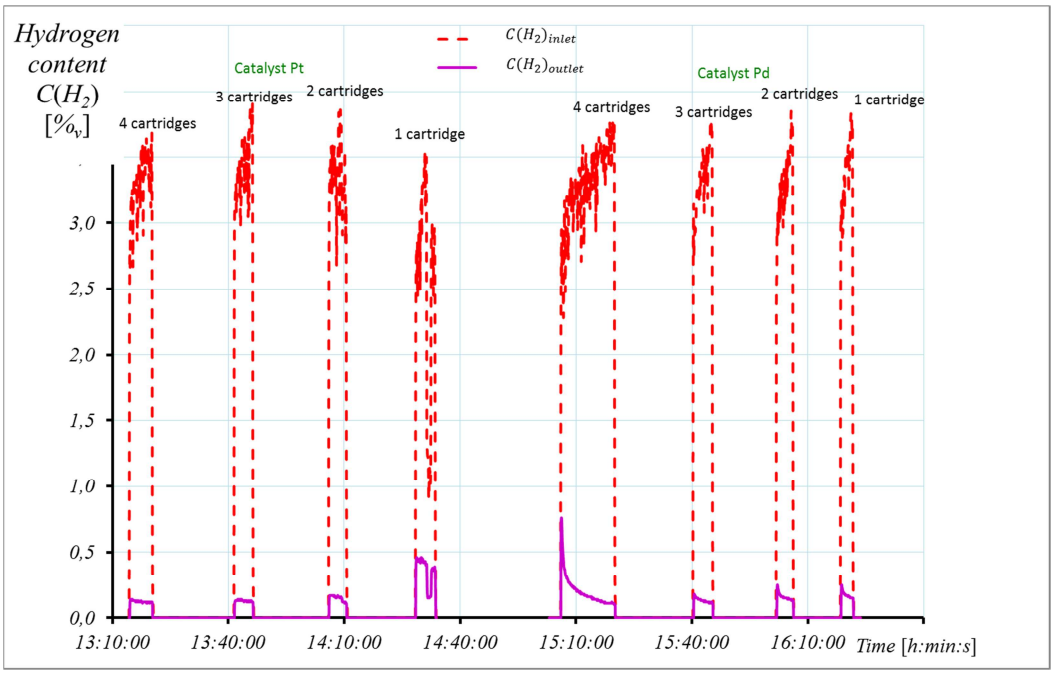
Podczas badań katalizatorów zastosowano ssanie powietrza przy pomocy wentylatora zdemontowanego z okrętu podwodnego – rys.2c. W tej konfiguracji dozowany wodór mógł periodycznie uciekać wstecznie z reaktora rurowego. Pomimo zastosowania pochylenia czerpni powietrza oraz dołożenia kolanka skierowanego do dołu rys.2a nie udało się uzyskiwać stałej zawartości wodoru w zasysanym powietrzu i jego zawartość ulegała fluktuacjom – rys.2b.

Jednak taką sytuację zaaprobował odbiorca projektu wychodząc z założenia, że bardziej zależy mu na pracy prawie skompletowanego systemu okrętowego niż na stałym składzie podawanej mieszaniny wodorowo-powietrznej, gdyż właśnie taki stan dokładniej odwzorowuje zachowanie systemu w warunkach rzeczywistej eksploatacji.



Rys.2. Stanowisko prób katalizatorów: a)stanowisko z podłączonymi drogami analitycznymi, dozowaniem wodoru do linii zasilania spalarki typu $\mathrm{PD-3A}$ oraz podłączeniami termometrycznych czujników platynowych typu $\mathrm{PT-100}$; b)zobrazowanie wyników pomiarów; c)stanowisko badawcze z widocznym na pierwszym planie wentylatorem ssącym i rotametrem; d)stanowisko analityczne za ochronnymi drzwiami.

Mieszaninę wodorowo-powietrzną wytwarzano regulując ciśnienie zasilania dyszy dozującej wodór do wcześniej wymuszonego przepływu powietrza. Do badań wstępnych przyjęto wypełnienie spalarki wodoru kasetami z wytypowanym wcześniej katalizatorem platynowym $0{,}5\%_m\ Pt$ typu $GA-20Pt$ i palladowym $0{,}5\%_m\ Pd$ typ $GA-50Pd$. Przy czym badania prowadzono przy miąższości złoża na poziomie czterech, trzech, dwóch



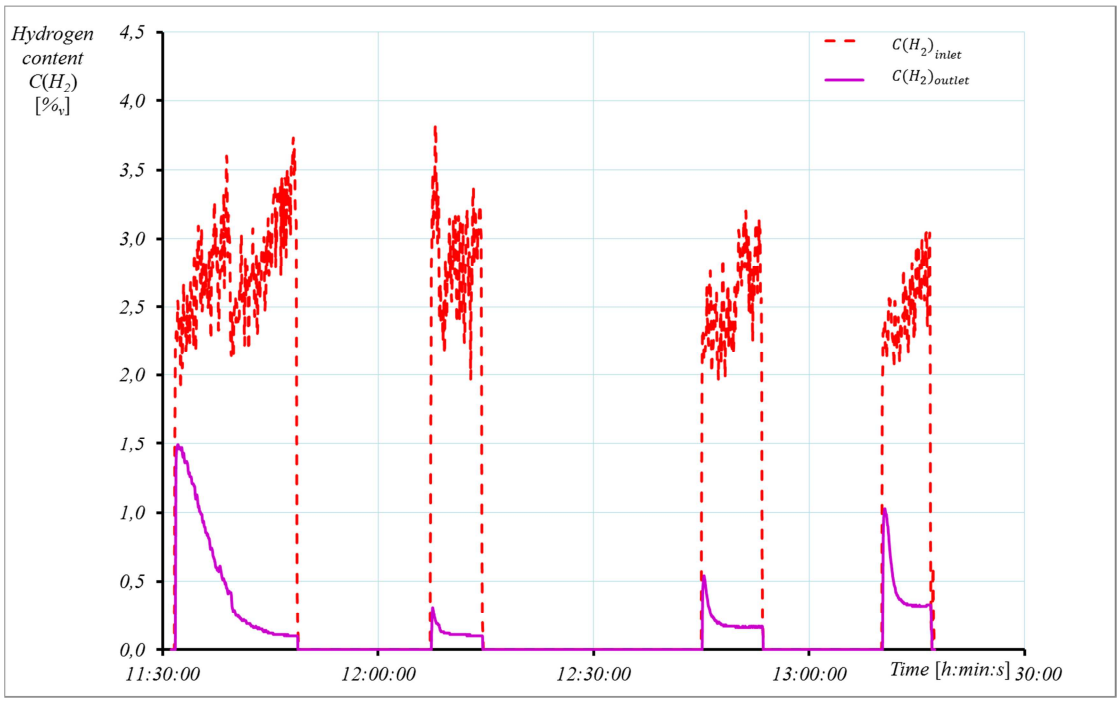
Rys.3. Wyniki badań wstępnych aktywności katalizatorów $0{,}5\%_m Pt$ typu $GA-20Pt$ i $0{,}5\%_m Pd$ typ $GA-50Pd$ przy wyborze miąższości złoża na poziomie 1-4 kaset z katalizatorem.

i jednej kasety z katalizatorem.

Wyniki pomiarów pokazano na rys.3. Pomiary wstępne prowadzono przez stosunkowo krótki okres czasu gdyż zaobserwowano szybki narost temperatury i wydawało się, że dłuższe badania bez jej monitoringu mogły grozić uszkodzeniem spalarki bądź wybuchem cieplnym. Obserwowano także znaczną emisję wilgoci sugerujące, że złoże katalizatora nie jest jeszcze dostatecznie wysuszone i nie wykazuje pełnej aktywności, Pokazują to szczególnie wyniki

pomiarów aktywności katalizatora typu $GA-50Pd$, gdzie późniejsze pomiary dla pojedynczej kasety wykazywały wyższą aktywność niż wcześniejsze dla czterech kaset.

Wykonano także pomiary dla oryginalnych wypełnień katalitycznych spalarek wodory, które przedstawiono na rys.4. Tak samo jak poprzednio wykonano pomiary dla miąższości złoża katalitycznego na poziomie czterech, trzech, dwóch i jednej kasety. Pomimo wysuszenia i dłuższej pracy stare wypełnienia wykazywały podczas prób wstępnych mniejszą aktywność niż



Rys.4.Wyniki pomiaru przy wykorzystaniu oryginalnych wkładów przy wyborze miąższości złoża na poziomie 1-4 kaset z katalizatorem.

nowe. Jednak należy zauważyć, że spełniały wymagania dotyczące wymagań zdawczo-odbiorczych i na dobrą sprawę spalarki mogłyby być dopuszczone do dalszej eksploatacji bez wymiany złoża a jedynie po jego kondycjonowaniu. Wyniki badań wstępnych potwierdziły wystarczającą aktywność wybranych katalizatorów i przez to możliwość spełnienia krytycznych wymagań jakościowych CTQ założonych w projekcie. Stwierdzono także, że oryginalne wypełnienia mogłyby spełnić te wymagania po procesie kondycjonowania.

Na podstawie badań wstępnych zdecydowano się podjąć trud doprowadzenia do sytuacji, w której aktywność zastosowanego wypełnienia będzie tak duża, że wychodząca mieszanina wodorowo-powietrzna będzie zawierała jedynie śladowe zawartości wodoru podwyższając tym samym wymagania jakościowe CTQ dla procesu remontu spalarek wodoru.

Wyniki badań wstępnych pokazały, że wystarczającym jest zastosowanie dwóch palet z wkładem tradycyjnym, jednej palety z katalizatorem palladowym $0{,}5\%_m\ Pd$ typ $GA-50Pd$ i jednej palety z katalizatorem platynowym $0{,}5\%_m\ Pt$ typu $GA-20Pt$. Pozwoliło to na zrealizowanie zakresu projektu, zaoszczędzenie środków na zakupy katalizatorów i zmniejszenie oporów przepływu przez złoże. Takie skomponowanie złoża przyczyni się także do zebrania wniosków z dalszej eksploatacji wszystkich trzech typów katalizatora, które pozwolą w przyszłości na wybór najlepszego z nich.

Rozpatrywany tutaj system jest dość prosty pod względem modelowym[14] dla założonego zakresu projektu zaś podczas eksploatacji proces spalania wodoru prowadzony będzie przy zapewnieniu stabilnych warunków otoczenia, gwarantowanych automatycznym utrzymywaniem przepływów i temperatury przez oprzyrządowanie spalarki wodoru. Na tej podstawie zrezygnowano z analizy korelacyjnej pomiędzy wydajnością procesu spalania wodoru a parametrami środowiskowymi. Także z ograniczeń czasowych nie zdołano wykonać wiarogodnej statystycznie analizy zmienności.

FAZA ULEPSZANIA/DOSKONALENIA PROCESU

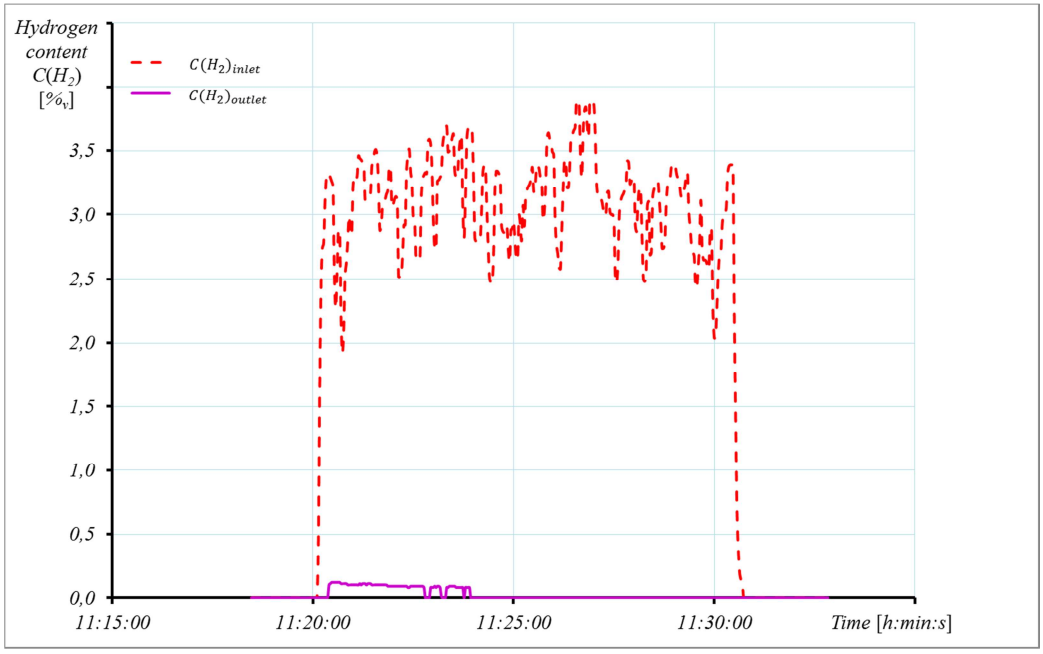
W strategii modernizacji przyjęto jedynie modyfikację konfiguracji złoża z takim wyliczeniem, aby nie były potrzebne żadne zmiany konstrukcyjne spalarki wodoru. Wynikiem projektu miało być także zdobycie informacji na temat typu katalizatora najlepszego z wytypowanych do zastosowania w spalarce. Know how nie było przekazane przez producenta, nie pozyskano go także w ramach badań własnych. Konfiguracje złoża sprawdzano podczas przeprowadzonych prób i na tej podstawie uzgodniono program prób zdawczo-odbiorczych.

Przy proponowaniu ostatecznego rozwiązania należało uwzględnić wszystkie ustalone krytyczne wymagania jakościowe CTQ, przy uwzględnieniu faktu znacznych ograniczeń finansowych i czasowych. Stąd zakres projektu był realizowany kosztem minimalizacji wymagań jakościowych CTQ. Ze względu na wystarczającą znajomość zachodzących zjawisk deterministycznych w rozwiązywanej sytuacji problemowej zrezygnowano z metod statystycznych modelowania i projektowania eksperymentów DOE[15], a walidacja zastosowanego rozwiązania opierała się jedynie o program prób zdawczo-odbiorczych i ustalenie definicji wady, która uniemożliwiłaby przyjęcie złego rozwiązania.

Ze względów czasowych i rodzaju sytuacji problemowej zdecydowano się prowadzić działania na wymontowanym z okrętu podwodnego prawie rzeczywistym systemie, który różnił się od systemu okrętowego jedynie symulacją komory akumulatorowej modelowanej przez reaktor rurowy do otrzymywania mieszaniny wodorowo-powietrznej. Zatem, badania odbywały się w skali rzeczywistej i stąd ich wyniki nie były przenoszone metodami powiększania skali.

Badania wstępnie zaproponowanej konfiguracji złoża składającego się z czterech palet katalizatora: palladowego $0{,}5\%_m Pd$ typu $GA-50Pd$, tradycyjnego, platynowego $0{,}5\%_m Pt$ typu $GA-20Pt$ i tradycyjnego przedstawiono na rys.5.

Zgodnie z przewidywaniami próba pokazała, że jest możliwe osiągnięcie praktycznie zerowego poziomu stężenia wodoru w mieszaninie opuszczającej spalarkę po przeprowadzeniu kondycjonowania złoża. Poziom zerowy dla tej konfiguracji złoża osiągany jest w czasie krótszym niż $t = 5\ min$. Dla tak skonfigurowanego złoża możliwe był osiąganie strumienia przepływającego powietrza na poziomie $\dot{V}_0 \cong 140\ m^3 \cdot h^{-1}$, co jest prawie zgodne

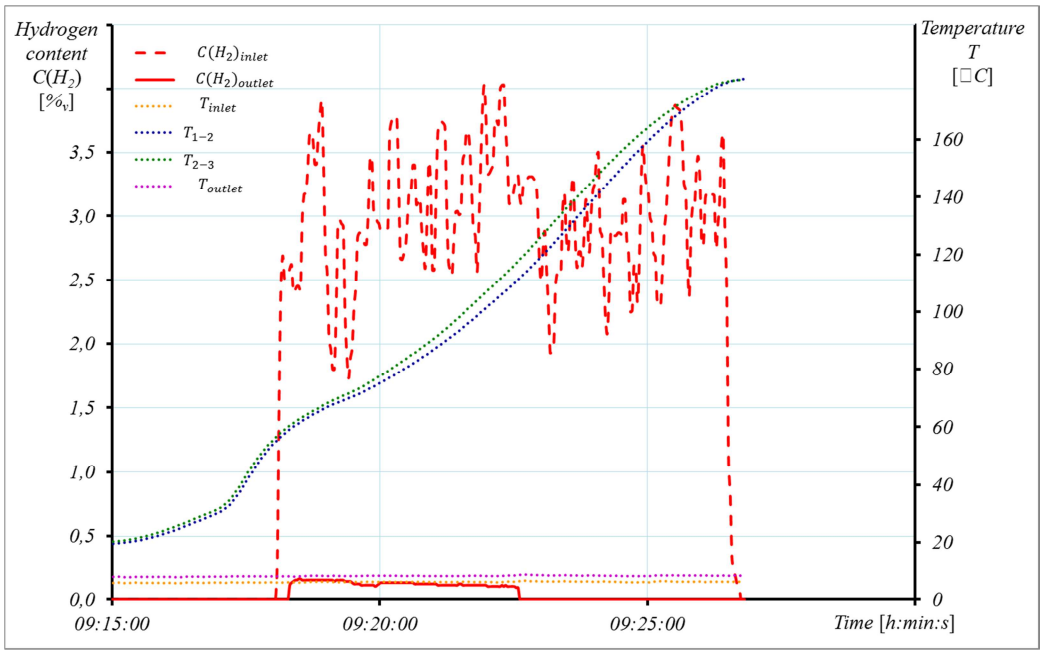


Rys.5. Wyniki badania wstępnie zaproponowanej konfiguracji złoża składającego się z palet katalizatora: palladowego $0{,}5\%_m$ Pd typu $GA-50Pd$, tradycyjnego, platynowego $0{,}5\%_m$ Pt typu $GA-20Pt$ i tradycyjnego.

z nominalną wartością podawaną przez producenta jako wartość nominalna. Jednak taka konfiguracja powoduje znaczne rozgrzewanie się spalarki miejscowo przekraczające temperaturę $t > 300°C$, która spowodowała uszkodzenie elementów systemu pomiaru temperatury.

Wynik tej próby sugerowałby większą aktywność w zdolności do utleniania wodoru dla katalizatora palladowego, dlatego zamieniono miejscami katalizator platynowy z palladowym. Tradycyjne wypełnienia mogą spełniać rolę wypełniacza przy umieszczeniu ich za nowymi katalizatorami, lub wstępnego dopalania przy umieszczeniu ich na początku złoża. Zdecydowano się zaproponować inne rozmieszczenie palet z wypełnieniami katalitycznymi niż poprzednio: paleta katalizatora platynowego, paleta katalizatora palladowego, dwie palety katalizatora tradycyjnego.

Wyniki pomiarów dla tej konfiguracji złoża katalizatora pokazano na rys.6. Przyjęta konfiguracja złoża powoduje stabilizowanie się temperatury w przestrzeniach między paletami na poziomie poniżej $t < 200°C$, co jest temperaturą optymalną dla pracy tego typu katalizatorów. Temperatura na wylocie jedynie nieznacznie przewyższa temperaturę na wlocie spalarki.



Rys.6. Wyniki badania zaproponowanej ostatecznej konfiguracji złoża składającego się z palet katalizatora: platynowego $0{,}5\%_m$ Pt typu GA – 20Pt, palladowego $0{,}5\%_m$ Pd typu GA – 50Pd i dwóch palet katalizatora tradycyjnego.

Istniała techniczna możliwość wykonania badań nad wszystkimi konfiguracjami złoża FFE[16]. Taki cykl eksperymentów z powtórzeniami mógłby dać model[x17], dla którego można byłoby znaleźć optymalne rozwiązanie. Jednak nałożone ograniczenia czasowe projektu nie pozwoliły na kompleksowe przeprowadzenie badań konfiguracji złoża. Zmarnowano szansę poznawczą i możliwość zaprojektowania eleganckiego rozwiązania technicznego.

Zgodnie z wcześniejszymi oczekiwaniami wyniki badań wskazują na możliwość utrzymania dotychczasowego rozwiązania konstrukcyjnego spalarek a przy połowicznym wypełnieniu palet nowymi katalizatorami istnieje możliwość utrzymania wentylacji na wymaganym poziomie $\dot{V}_0 \cong 140\ m^3 \cdot h^{-1}$. Przy zaproponowanej konfiguracji złoża katalitycznego możliwe jest osiąganie praktycznie zerowej wartości stężenia wodoru na wyjściu ze spalarki przy jego stężeniu na wejściu dochodzącym do $C(H_2) \cong 3\%_v$.

Obserwowane niebezpieczeństwo zniszczenia złoża katalizatora i samej spalarki związane z silnym efektem egzotermicznym reakcji katalitycznego spalania wodoru sugeruje modernizację spalarki polegającą na zastosowaniu chłodzenia międzystopniowego. Niektóre rozwiązania chłodzenia testowano już wcześniej z dobrym rezultatem [1]. Jednak sytuacje związane z nagłym dużym wzrostem stężenia wodoru w jamach akumulatorowych przy stosowanym na okręcie monitoringu jego zawartości jest mało prawdopodobne.

Oprócz tego przy uruchomieniu wentylacji następuje natychmiastowy spadek stężenia wodoru, gdyż nie ma powodu do sądzenia, że emisja wodoru z ogniw może utrzymywać się na znacznym poziomie przez długi okres czasu. Zwiększona, niebezpieczna emisja wodoru może zaistnieć tylko w sytuacji długotrwałego, forsownego ładowania akumulatorów na powierzchni i nagłej konieczności wykonania zanurzenia.

Taka procedura zakłada jednak ciągłą wentylację jam podczas procesu ładowania w systemie otwartym. Z chwilą podjęcia decyzji o uszczelnieniu okrętu do zanurzenia następuje jedynie przełączenie wentylacji jam akumulatorowych na obieg wewnętrzny poprzez spalarki wodoru. Należy stąd wnosić, że jamy wstępnie są doskonale przewietrzone. W sytuacji szybkiego zanurzenia nie istnieje także konieczność wstrzymania wentylacji, gdyż hałas wytwarzany podczas bojowego zanurzenia i ucieczki z rejonu jest na tyle duży, że dodatkowy, pochodzący od wentylatorów do wentylacji jam, stanowi jedynie znikomy wkład do ogólnie emitowanego poziomu hałasu. Z tych powodów wprowadzanie awaryjnego chłodzenia nie jest bezwzględnie uzasadnione względami taktycznymi i technicznymi.

Osiągany wielokrotnie podczas prób praktyczny poziom zerowy zawartości wodoru na wyjściu spalarki jest wynikiem znacznie przekraczającym początkowe wymagania jakościowe CTQ dla prób zdawczych. Zdecydowano się na pozostawienie ustalonej konfiguracji złoża, choć usytuowanie tradycyjnego katalizatora na początku wydawałoby się lepszym rozwiązaniem. Jednak wariant ten nie był sprawdzony podczas prób zakładowych. Z powodu ograniczeń czasowych i presji $Stoczni$ skierowano spalarki wodoru do etapu kontroli procesu, jedynie po skróconej fazie ulepszania.

FAZA KONTROLI

Przeprowadzone próby zdawczo-odbiorcze nie odbiegały wynikami od prób wcześniejszych. Przyjęcie efektów przeprowadzonej modernizacji spalarek wodoru bez zastrzeżeń stanowiło przesłankę do powtórnego ich montażu na okręt podwodny. Okręt wraz ze spalarkami został zdany.

Montaż systemu do dopalania wodoru na okręcie podwodnym nie wymagał specjalnych zaleceń ani zastosowania metod przenoszenia skali czy powtórnych prób na obiekcie rzeczywistym ze względu na wykorzystanie w próbach realnej instalacji okrętowej. Różnica polegała jedynie na skróceniu drogi przebiegu mieszaniny wodorowo-powietrznej oraz zasymulowaniu jamy akumulatorowej przez reaktor rurowy do otrzymywania mieszanin wodorowo-powietrznych. Zmiany

te mogą jedynie mieć wpływ na zmniejszenie strumienia wentylacyjnego, co zostało zasymulowane w próbach zdawczo-odbiorczych przez obniżenie wartości strumienia do poziomu $\dot{V}_0 \cong 120\, m^3 \cdot h^{-1}$.

ZAKOŃCZENIE

Plan implementacji zmodernizowanych spalarek na okręcie podwodnym uwzględniał kilka poniższych wytycznych dotyczących procesu ich eksploatacji. Ze względu na teoretycznie istniejące niebezpieczeństwo przegrzania katalizatora, powodujące jego częściową dezaktywację lub zniszczenie, należy unikać długich czasów pracy $t > 20\, min$ przy dużych stężeniach wodoru $C_{H_2} > 2\%_v$. Sytuacje takie są jednak mało prawdopodobne, gdyż nie ma podstaw do sądzenia, że emisja wodoru z ogniw może utrzymywać się na znacznym poziomie długi okres czasu.

Niebezpieczna emisja wodoru może zaistnieć w sytuacji podjęcia decyzji o natychmiastowym zanurzeniu po długotrwałym, forsownym ładowania akumulatorów na powierzchni. Podczas takiego ładowania należy intensywnie wentylować jamy akumulatorowe w systemie otwartym a z chwilą podjęcia decyzji o uszczelnieniu okrętu do zanurzenia należy zmienić obieg wentylacji jam akumulatorowych na wewnętrzny poprzez spalarki wodoru.

Ze względu na zastosowanie nowych typów katalizatorów należy co 3 $lata$ przeprowadzić kontrolę aktywności katalizatora na stanowisku badawczym. Podczas planowania przeglądów należy zaplanować dokończenie badań związanych z optymalizacją konfiguracji złoża. Należy rozważyć wprowadzenie zmian konstrukcyjnych uwzględniających wprowadzanie awaryjnego chłodzenia oraz monitoringu temperatury między paletami złoża. Badania własne oraz analiza zastosowanych i podobnych rozwiązań pozwalają na stwierdzenie, że proces spalania wodoru będzie pod kontrolą pod warunkiem zachowania właściwego SOP[18] na wypadek konieczności długotrwałego spalania mieszaniny wodorowo-powietrznej o dużej zawartości wodoru $> 2\%_v\ H_2/powietrze$.

Warto zastanowić się nad ustanowieniem dodatkowych metod szybkiej detekcji utraty kontroli nad procesem spalania wodoru i efektywnych procedur postępowania celem jej przywrócenia. Szybka, automatyczna detekcja utraty kontroli nad procesem dopalania wodoru wymagałaby dodatkowej modernizacji polegającej na wprowadzeniu pomiarów zawartości wodoru na wlocie i wylocie spalarki, pomiarów temperatury pomiędzy sekcjami palet zawierających katalizator, sprzęgniętego z systemem chłodzenia międzystopniowego.

Pomiary te powinny być wyposażone w elementy umożliwiające zintegrowanie ich z istniejącym systemem pomiarowym. Obecnie o zawartości wodoru w powietrzu wentylacyjnym przed spalarką wodoru można wnioskować z pomiarów jego stężenia w jamach akumulatorowych a za spalarką z pomiarów stężenia wodoru na przedziale, na który kierowany jest strumień powietrza po dopaleniu wodoru.

Obecnie, zabezpieczenie przed przegrzaniem opiera się o SOP polegający na ustanowieniu odpowiedniego nadzoru. Prostym ułatwieniem takiego nadzoru mogłoby być umieszczenie na obudowie spalarki termometrów ciekłokrystalicznych. Takie termometry można zamówić, jako taśmy przylepne. Informują one o przekroczeniu pewnych temperatur poprzez zmianę koloru lub odsłonięcie liczby określającej przybliżona temperaturę.

BIBLIOGRARFIA

1. Kłos R. Life sustaining systems in a submarine. Gdynia : Polskie Towarzystwo Medycyny i Techniki Hiperbarycznej, 2008. p. 163. ISBN 978-83-924989-4-0;
2. Morfin F., Sabroux J-C, Renouprez A. 2004. Catalytic combustion of hydrogen for mitigating hydrogen risk in case of a severe accident in a nuclear power plant: study of catalysts poisoning in a representative atmosphere. Applied Catalysis B: Environmental. 2004, Vol. 47, pp. 47-58;
3. Amrousse R., Batonneau Y., Kappenstein Ch. 25 - 28 July 2010. Catalytic Combustion of Hydrogen-Oxygen Cryogenic Mixtures over Cellular Ceramic Based-Catalysts. Nashville, TN : American Institute of Aeronautics and Astronautics, 25 - 28 July 2010. pp. 2010-7055;
4. Krawczyk M., Namiesnik J. 2003. Application of a catalytic combustion sensor (Pellistor) for the monitoring of the explosiveness of a hydrogen–air mixture in the upper explosive limit range. Journal of Automated Methods and Management in Chemistry. 2003, Vol. 25, 5, pp. 115-122; doi: 10.1155/S1463924603000208;
5. Bond G.C. 1979. Kataliza heterogeniczna-Podstawy i zastosowania. Warszawa : Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1979. ISBN 83-01-00087-2;
6. Barbir F. 2005. PEM Fuel Cell - Theory and Practice. London : Elsevier Academic Press, 2005. ISBN-10: 0-12-078142-5; ISBN-13: 978-0-12-078142-3;
7. Kłos R. Systemy podtrzymania życia na okręcie podwodnym.. Polish Maritime Research. 2008, Vol. 57, 3, pp. 67-69;
8. Kłos R. Katalityczne utlenianie wodoru na okręcie podwodnym. Gdynia : Polskie Towarzystwo Medycyny i Techniki Hiperbarycznej, 2015. ISBN 978-83-938-322-3-1;
9. Kłos R. Ocena wiarogodności systemu pomiarowego. Polish Hyperbaric Research. 2015a, Tom 51, 2.

dr hab. inż. Ryszard Kłos, prof. nadzw.
AMW
Akademia Marynarki Wojennej im. Bohaterów Westerplatte
Zakład Technologii Prac Podwodnych
81 – 103 Gdynia 3, ul. Śmidowicza 69
Tel: +58 626 27 46, Fax: +58 626 27 61

[1] techniki rozumianej tutaj, jako celowego, racjonalnego, opartego na teorii sposobu zarządzania projektami,
[2] techniki rozumianej tutaj, jako działu obejmującego środki materialne i umiejętności posługiwania się nimi, umożliwiającymi celową działalność,
[3] ang. *Strengths, Weaknesses, Opportunities, Threats,*
[4] okręty posiadające na burcie ciekły tlen do zasilania silników spalinowych w położeniu podwodnym mogą realizować proces ładowania pod powierzchnią wody, lecz przy braku obserwacji powierzchni morza oraz przestrzeni powietrznej, taki długotrwały manewr jest także niebezpieczny,
[5] minimalizujące emisję tlenków azotu, tlenku węgla i niespalonych węglowodorów,
[6] w kopalniach umożliwiają one użycie typowych silników spalinowych do napędzania wielu maszyn, np. samochodów transportowych,
[7] klastery,
[8] ang. *Critical to Quality,*
[9] pellistory (od ang. słów pellet i resistor) to porowate elementy ceramiczne zawierające odpowiedni materiał katalityczny, w których osadzony jest drut platynowy, przez który przepływa prąd elektryczny wygrzewający całość do temperatury kilkuset stopni Celsjusza. Jeśli wskutek katalitycznego utlenienia wodoru temperatura wzrośnie, to rezystancja drutu powinna proporcjonalnie ulec wzrostowi. Zmiana rezystancji stanowi sygnał analityczny,
[10] ang. *Reliability and Reproducibility,*
[11] ang. *Quality Function Deployment,*
[12] przykładowo, podniesienie wydajności wentylatorów,
[13] problematyka bezpieczeństwa została opisana w trzecim w serii cyklu artykułów, który będzie opublikowany w późniejszym terminie,
[14] model rozumiany tutaj, jako możliwie najbardziej uproszczony system działający analogicznie do oryginalnego w zakresie interesujących funkcjonalności,
[15] ang. *Design of Experiment,*
[16] ang. *Full Factorial Experiment,*
[17] wielowymiarową przestrzeń odpowiedzi,
[18] ang. *Standard Operational Procedure.*