Dr Obrad Šupić,
puk. dipl. inž.
Čedomir Žmrić,
dipl. inž.
Nikola Nikolić,
dipl. inž.

ANALIZA UZROKA I POSLEDICA EKSPLOZIJE VODONIKA U SKLONIŠTU, NASTALE PRI PREPUNJAVANJU NIKL-KADMIJUMOVIH AKUMULATORA

Uvod

Rad analizira uzroke i posledice eksplozije vodonika nastalog pri prepunjavanju nikl-kadmijumovih akumulatora u jednom hermetizovanom skloništu. Obradena je problematika propisa iz te oblasti i dat predlog za sprečavanje sličnih situacija.

Analiza posledica eksplozije

Ovaj rad ima za cilj da analizira uzroke i posledice eksplozije u skloništu, koje je projektovala i izradila jedna jugoslovenska firma za potrebe druge zemlje. Osnovna namena skloništa jeste da obezbedi zaštitu i boravak do 25 ljudi, u uslovima nuklearno-hemijskih ratnih dejstava. Zbog toga je sklonište hermetizovano i opremljeno sistemom filtroventilacionih uređaja i sistemom nužnog osvetljenja, koje se napaja iz nikl-kadmijumovih akumulatorskih baterija.

Sklonište se sastoji od glavne prostorije, u kojoj se nalazi odeljak za smeštaj filtroventilacionog uređaja, odvojen montažnim zidom, ulazne ustave, odeljene hermetičnim vratima prema hodniku i glavnoj prostoriji ulaznog hodnika, dužine preko 7 m, koji je više

puta zalomljen pod uglom od 90°. Sklonište je opremljeno i pomoćnim izlazom, takođe hermetizovanim preko pomoćne ustave. Prečišćen vazduh ulazi preko filtroventilacionog sistema u glavnu prostoriju, a izlazi preko nepovratnih ventila u ulaznu ustavu i dalje u hodnik koji vodi napolje.

U normalnim okolnostima, osvetljenje u skloništu napaja se iz električne mreže. Akumulatorske baterije održavaju se automatskim punjačem, a pumpa za vazduh filtroventilacionog sistema pokreće se elektromotorima. Pri likom nestanka mrežnog napona automatski se prelazi na nužno osvetljenje napajano iz akumulatorskih baterija, dok se filtroventilacioni uređaj pokreće ručno.

Akumulatorske poluhermetične nikl-kadmijumove baterije, tip 40 od 48 V i 40 Ah, proizvođača »VARTA«, smeštene su u razvodni orman zajedno sa punjačem proizvođača »ENERGOINVEST« i nalaze se u glavnoj prostoriji. Prednost je data nikl-kadmijumovom sistemu u odnosu na olovni zbog sledećih razloga:

- u skloništu je predviđeno malo periodično održavanje;
- duži radni vek čak i pri lošim elektroslovima;

- duboko pražnjenje ga manje oštećuje nego olovni sistem,
- elektrolit KOH nije agresivan na čelične konstrukcije i
- kod olovnog sistema izdvajanje vodonika prilikom prepunjavanja veće je za oko 60%.

Posle eksplozije u skloništu formirana je komisija koja je imala zadatak da utvrdi uzrok i okolnosti pod kojima je došlo do eksplozije. Prema utvrđenom stanju posle eksplozije relativno jednostavno je utvrđeno da nastala eksplozija nije izazvana eksplozivnom napravom, već je uzrok gasna eksplozija, s obzirom na to da se nije mogao locirati njen centar. Trebalo je utvrditi i dokazati o kom je eksplozivnom gasu reč i kako su nastali uslovi da do eksplozije dođe.

Stanje akumulatorskih ćelija ukazivalo je na to da su bile izložene dugotrajnom prepunjavanju koje je izazvalo deformacije kućišta, potpun gubitak elektrolita na pojedinim ćelijama i kratke spojeve elektroda.

Kratak spoj u ćelijama prouzrokovala su ugljenisane naslage. Povišena temperatura bila je uzrok oštećenja kućišta i topljenja separatora, kao i totalnog gubitka elektrolita u pojedinim ćelijama.

Nikl-kadmijumovi akumulatori koriste se kao izvor električne energije za različite električne i elektronske uređaje. Električna energija dobija se kao proizvod elektrohemijskih reakcija, koje se odvijaju na elektrodama. Električna energija zavisi od potencijala i iskorišćenja aktivnih masa koje učestvuju u reakciji.

Prema konstrukcionim rešenjima, nikl-kadmijumovi akumulatori mogu biti nehermetički, poluhermetički i hermetički.

Kod poluhermetičkih akumulatora ventil je kontrolisan tako da se otvara pri veoma malim pritiscima ($0,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) kako bi izašli gasovi koji se stvaraju

pri elektrohemijskim reakcijama a proizvod su elektrolize vode iz elektrolita. Količina oslobođenih gasova u nikl-kadmijumovoj funkciji je radnog režima i vremena njegovog trajanja. Poluhermetički akumulatori se ugrađuju uvek samo u vertikalnom položaju sa čepovima okrenutim nagore.

Hermetički nikl-kadmijumovi akumulatori su potpuno zatvoreni, ne izdvajaju nikakve gasove, mogu se ugrađivati u svim položajima i jednostavni su za održavanje.

Nikl-kadmijumovi akumulatori imaju prednosti i nedostatke kao i olovni, pa su korisnici ponekad u dilemi koji sistem da odaberu. Jedna od prednosti poluhermetičkih akumulatora, u odnosu na klasične starterske olovne akumulatora, jeste i manje izdvajanje gasova, manja težina i dimenzije i sigurniji rad na ekstremnim temperaturama (naročito niskim) i veći očekivani radni vek. Nedostatak je visoka cena.

Nastajanje gasova pri punjenju i pražnjenju nikl-kadmijumovih poluhermetičkih akumulatora posledica je reakcija na elektrodama koje se pojednostavljeno mogu prikazati sledećim jednačinama:

na pozitivnoj elektrodi:

na negativnoj elektrodi:

Za alkalni sistem je karakteristično da se tokom reakcije udeo KOH u elektrolitu ne menja, već samo udeo vode. Gubitak vode i pojava gasova nastaju pri prepunjavanju.

Prepunjavanje elektroda u akumulatoru nastupa nakon potpunog utroška elektrohemijske aktivne mase na reak-

ciju oksidacije, odnosno redukcije. Dalje dovođenje struje troši se na elektrolizu vode, odnosno razlaganje na kiseonik i vodonik.

Na pozitivnoj elektrodi izdvaja se kiseonik prema jednačini:

a na negativnoj elektrodi razvija se vodonik prema jednačini:

Zajednička reakcija može se prikazati jednačinom:

Iz jednačina 3, 4 i 5 vidi se da nastaju gasovi koji kod poluhermetičkih izvedbi preko ventila izlaze napolje u prostor gde se vrši punjenje.

Dinamika promene koncentracije može se izraziti jednačinom:

$$C_t = C_g \left[1 - \exp\left(-\frac{Q_g \cdot t}{V_e}\right) \right] \quad (6)$$

gde je:

C_t — koncentracija H_2 u vremenu t ,

C_g — koncentracija H_2 u elektrohemijski razvijenim gasovima iznosi 66,7%,

Q_g — brzina izdvajanja H_2 i O_2 (pri struji punjenja od 2A iznosi $0,0504 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$),

V_e — zapremnina prostora eksplozije, m^3 .

Zamenom odgovarajućih vrednosti u jednačini, za razne intenzitete struja, može se zaključiti da je do prepunjavanja moglo doći postavljanjem punjača u režim forsiranog punjenja neposredno pre eksplozije 3 do 13 dana, ili je zbog oštećenja većeg broja ćelija i neblagovremenog održavanja došlo do slične situacije, iako je punjač bio u automatskom režimu.

I pored intenzivnog izdvajanja vodonika, čak i u slučaju kada nastane

takav kvar punjača da ne funkcioniše automatika za ograničenje struje, eksplozija se mogla izbeći da je bila uključena odgovarajuća ventilacija.

Prema DIN 57510, tač.5.7, provetravanje u akumulatorskim stanicama i drugim prostorijama za punjenje i pražnjenje akumulatora smatra se zadovoljavajućim ako dovod svežeg vazduha po času, za olovne akumulatore iznosi:

$$Q = v \cdot w \cdot s \cdot n \cdot I \quad (7)$$

gde je:

Q — dovod svežeg vazduha (dm^3/h),

v — faktor razređenja, predstavlja odnos vazduha i vodonika do eksplozivne granice,

w — količina izdvojenog H_2 po Ah, $w = 0,42 \text{ dm}^3 (\text{Ah})^{-1}$ za 0° i 10^5Pa .

s — faktor sigurnosti (za prostorije i vozila na zemlji uzima se $s=0,5$),

n — broj ćelija u bateriji,

I — struja punjenja.

Unošenjem definisanih vrednosti za w , s , v dobija se izraz:

$$Q = 55 \cdot n \cdot I (\text{dm}^3 \text{h}^{-1}) \quad (8)$$

Za nikel-kadmijumove akumulatore

$$Q_1 = 0,4 \cdot Q \quad (9)$$

Osnovni uzroci i razlozi nastanka eksplozije

Analiza i pregled prostora u kome se desila eksplozija nepobitno ukazuju na to da je uzrok eksplozije nagomilana kritična koncentracija vodonika, koja je inicirana varnicom sa releja u razvodnom ormaru. Relej je bio u strujnom kolu automatike osvetljenja i aktivirao se prilikom nestanka struje pri automatskom prelasku na nužno osvetljenje. Vodonik je nastao kao posledica prepunjavanja nikel-kadmijumovih akumulatora.

Na osnovu uvida u stanje baterije nikel-kadmijumovih akumulatora, izvršen je proračun ukupne zapremine razvijenog vodonika do trenutka eksplozije. Na osnovu toga može se zaključiti da je u reakciji učestvovalo najviše 50% maksimalno moguće količine elektrolita. Kako je količina vode u tom tipu ćelija $0,7 \text{ dm}^3$, u reakciji je moglo biti do 350 g vode. Iz relacije da 1 Ah razloži 0,336 g vode i pri tome izdvoji $0,42 \text{ dm}^3$ vodonika, dobija se da je za tu količinu vode bilo potrebno oko 1050 Ah, pri čemu je ukupno izdvojeno oko 440 dm^3 vodonika po ćeliji ili ukupno $17,5 \text{ m}^3$ iz svih 40 akumulatorskih ćelija.

Ovaj rezultat bi važio ukoliko bi se sva struja trošila na elektrolizu vode. Međutim, poznato je da svi procesi imaju parazitne reakcije, pa se pri gasiranju uzima da procenat struje koji se troši na izdvajanje H_2 iznosi 55% do 65%, tako da je ukupna maksimalno moguća zapremina izdvojenog vodonika oko $10,4 \text{ m}^3$.

Da bi se procenio ukupan dostignuti nivo koncentracije H_2 , ovu količinu treba podeliti sa ukupnom zapreminom prostora, koja iznosi 51 m^3 , pri čemu se dobija da je koncentracija bila do 20,5%.

Ova koncentracija približno odgovara pirotehničkoj ekspertizi (17,6%), koja je dobijena na osnovu dostignutog pritiska eksplozije (4,7 bara) i temperature (oko 1000°K) a što je procenjeno na osnovu deformacija hermetičnih vrata i ostalih oštećenja izazvanih eksplozijom.

Vreme za koje se izdvoji izračunata količina H_2 , imajući u vidu da struja nije mogla biti veća od 15 A, a ni manja od 2 A (kada bi se napon snizio za 10%), iznosi za prethodno izračunatih 1050 Ah, 3 do 22 dana. Međutim, s obzirom na prisustvo nepovratnih ventila, utvrđeni prostor eksplozije mora se posmatrati kao dinamički protočni sistem u kojem je generator potencijala brzina izdvajanja H_2 i O_2 . Pošto su skloništa

namenjena za vojne svrhe hermetična veličina prostorije u kojoj se nalazi uređaj za napajanje strujom nužnog svetla (punjač i nikel-kadmijumovi akumulatori) definiše ukupnu zapremninu na koju se odnose količine izdvojenih gasova.

Tiristorski punjač koji je namenjen za punjenje i održavanje akumulatora 48 V/40 Ah ima mogućnost ručnog i automatskog rada. Punjač u prvom slučaju održava zadati napon (60 V-1,5 V po ćeliji), koji se može podesiti potenciometrom smeštenim na prednjoj ploči punjača. Pri tome je izlazna struja ograničena na najviše 15 A. U ovom režimu punjač radi po metodi »IU« (konstantna struja — konstantan napon).

U automatskom režimu se napon na izlazu punjača održava na podešenom nivou, uz ograničenje maksimalne struje na 15 A. Čim struja opadne ispod 2 A, izlazni napon se automatski smanji za približno 10% i taj napon »održavanja« (55 V odnosno 1,38 V po ćeliji) može ostati trajno uključen, jer ne izaziva gasiranje. Pri tome se struja postepeno smanjuje i zadržava na vrednostima od 0,1 A do 1 A. Kada struja punjenja poraste iznad 5 A, to je za automatiku punjača siguran znak da su se akumulatori prethodno ispraznili, a napon se vraća na postavljenu vrednost napona punjenja. Ovakav režim omogućava dugotrajno održavanje bez prisustva operatora, pod uslovom da je nivo elektrolita u ćelijama uvek u propisanim granicama.

Punjač ima i treći režim rada — forsirano punjenje, pri čemu se napon punjenja podiže za 13% do 15% (68 V—1,7 V po ćeliji). I u ovom režimu postoji ograničenje struje na 15 A. Međutim, zbog povišenog napona, intenzitet struje se održava na visokom nivou praktično do kraja punjenja, kao i u toku prepunjavanja, ukoliko se ono dozvoli. U ovom režimu uputstvom je predviđena prinudna ventilacija.

Analiza uništenih akumulatorskih ćelija pokazala je da je do povećanog

izdvajanja gasova moglo doći zbog sledećih razloga:

- slabo ili nikakvo održavanje i pregled nivoa elektrolita;
- neispravno postavljen napon punjenja, viši nego što je propisano, čime je u automatskom režimu napon održavanja mogao biti praktično iznad graničnog napona gasiranja;
- otkaz jedne ili više ćelija u nizu (kratak spoj) mogao je izazvati povećanje struje punjenja akumulatorske baterije, odnosno prepunjavanje i gubitak elektrolita;
- punjač je ostavljen u položaju forsiranog punjenja, što je mogao biti neposredan uzrok. Međutim, ta se činjenica nije mogla dokazati, niti je bila od odlučujućeg uticaja na donošenje krajnjih zaključaka. Stanje akumulatorskih ćelija u drugim sličnim skloništima, na istom objektu, ukazuje na to da je dosta ćelija ostalo bez elektrolita;
- temperatura u skloništu, s obzirom na klimatsko područje u kome se nalazi, u letnjem periodu je povišena i može se kretati oko 40°C.

Pri punjenju poluhermetičnih nikl-kadmijumovih akumulatora dolazi do izdvajanja vodonika, pa je moguće stvaranje eksplozivne smeše sa kiseonikom.

Prema JUS N.S8.003 (IEC 79—12), vodonik pripada grupi izrazito eksplozivnih gasova (grupa C). Eksplozivan je u koncentracijama od 4% do 79%, a najeksplozivniji pri koncentraciji od 75%. Njegova temperatura paljenja iznosi 560°C.

Opasnost od eksplozije u nekom pogonu procenjuje se na taj način što se određuje zona opasnosti na osnovu verovatnoće pojave eksplozivne smeše u tehnološkom postupku i verovatnoće pojave izvora paljenja. Prema JUS N.S8.007, punjač akumulatora i akumulatori mogu se svrstati u sekundarne izvore opasnosti kod kojih eksplozivna

smeša nastaje povremeno u slučaju kvara ili pogrešnog rukovanja. Ako se računa sa otkazom ventilacije, pogon se svrstava u zonu opasnosti »II« koja nameće protiveksplozivnu »S« konstrukciju postrojenja.

Pri projektovanju se nastoji da se onemogući pojava eksplozivne smeše ili pojava paljenja. Kako »S« konstrukcija mnogostruko poskupljuje izradu i povećava gabarite elektroopreme, praksa je da se zaštita od eksplozije obezbeđuje kvalitetnom ventilacijom, kao što predviđaju svi domaći i svetski propisi. Na primer, nemački VDE 0510 upozorava da potpuna ventilacija nije uvek moguća u prostoru oko ćelija do udaljenosti 0,5 m, gde nije dozvoljeno prisustvo opreme koja može izazvati varnicu. Kućišta u koja su smeštene baterije treba da budu opremljena otvorima za isticanje gasa.

Britanski BS 6132 ne dozvoljava veću koncentraciju gasa od 1% u prostoriji u kojoj se akumulator puni.

Zaključak

Ovako jaka eksplozija, iako se relativno retko događa, ukazuje, svojim razornim učinkom, na neophodnost mera predostrožnosti kojih se treba pridržavati kada je u pitanju rad sa akumulatorima, njihovo punjenje i održavanje. Ova problematika obuhvaćena je nizom standarda i propisa, ali do eksplozija ipak dolazi. Obavljena analiza može biti značajna kako bi se predupredile takve situacije u sličnim okolnostima. Pored toga, nameće se zaključak da se ovakva situacija u konkretnom slučaju mogla izbeći da su se akumulatorske ćelije redovno kontrolisale i da je projektom bilo predviđeno automatsko uključanje ventilacije u režim forsiranog punjenja, naročito pri jačini struja punjenja preko 1 A.

U ovakvim skloništima ili sličnim objektima, koji se veoma retko koriste

i, najčešće, slabo održavaju, potrebno je razviti automatiku za nadgledanje stanja baterija koja će periodično proveravati stanje svake ćelije. U slučaju kratkog spoja nekih ćelija automatski treba da se koriguje (smanjuje) napon punjača, kako se proces oštećenja ćelija

ne bi nastavio. Na odgovarajući način treba da se obezbedi signalizacija i alarmiranje nastale promene, odnosno neispravnosti. Sadašnje stanje procesne tehnike i niske cene elektronskih komponenti čine ovaj predlog potpuno prihvatljivim.

Literatura:

- [1] Uputstvo za održavanje nikel-kadmijumskih akumulatora »VARTA«.
- [2] Uputstvo: Tiristorski punjač ENERGOINVEST.
- [3] Standardi: JUS N.S8.003, JUS N.S8.007, VDE 0510, BS6132, IEC 79-10, DIN 57510.
- [4] Propisi: SL SFRJ 28/70, SL SFRJ 19/68, SL SFRJ 66/87.
- [5] Nenad Marinković: Rudarska elektrotehnika, Školska knjiga, 1982.
- [6] Protueksplozijska zaštita rudničkih električnih uređaja.