

Stanisław TRENCZEK, Grażyna MAŚLANKIEWICZ  
Centrum Elektryfikacji i Automatykacji Górnictwa EMAG, Katowice

## WYBRANE ASPEKTY BADAŃ WPLYWU ŚRODKÓW CHEMICZNYCH NA WSKAZANIA CZUJNIKÓW DO POMIARU ATMOSFERY KOPALNIANEJ

**Streszczenie.** Na wstępie artykułu dokonano krótkiej charakterystyki stosowania środków chemicznych w podziemnych zakładach górniczych wydobywających węgiel kamienny. Omówiono przyczyny przeprowadzonych badań wpływu odgazowywanych części lotnych środków chemicznych stosowanych w wyrobiskach podziemnych na zaburzenia wyników pomiarów stężeń niektórych gazów. Przypomniano najistotniejsze czynniki wpływające na wrażliwość czujników pomiarowych. Przedstawiono metodykę badań wpływu środków chemicznych na wskazania czujników do pomiaru składu atmosfery kopalnianej oraz niektóre aspekty wynikające z tych badań. Zaakcentowano te wyniki badań, które obrazują największe zmiany wielkości mierzonych parametrów i powodują nieodwracalne skutki tak zwanego „zatrucia” czujników.

## THE CHOSEN RESEARCH ASPECTS OF IMPACT OF CHEMICALS ON THE INDICATIONS OF SENSORS DESIGNED FOR MEASUREMENT OF THE MINING ATMOSPHERE

**Summary.** As an introduction of the paper there has been briefly characterized a use of chemicals in the underground coal mines. The reasons of research on impact of volatile matter of chemicals to be degassed used in the underground areas on disturbances of measuring results of concentration of some gases, have been presented in the paper. The most significant factors influencing the sensitiveness of sensors have been reminded. A research methodology on impact of chemicals on indications of sensors measuring mine atmosphere composition as well as some aspects regarding this research have been discussed in the paper. There have been emphasized these results of research, which have presented the biggest changes of the parameters to be measured and have caused irreparable effects of so called “poisoning” of sensors.

## 1. Wprowadzenie

Szczerpywanie płytko zalegających pokładów węgla powoduje stały wzrost głębokości prowadzenia robót górniczych. Jest to jeden z najistotniejszych powodów zmian uwarunkowań geologiczno-górniczych powodujących, że liczba zagrożeń i ich poziom stale wzrastają. Jednym z powszechnie występujących zagrożeń jest zagrożenie pożarami endogenicznymi, a skala występowania zagrożenia metanowego jest tylko nieco mniejsza.

W zależności od poziomu tych zagrożeń przepisy wymagają prowadzenia odpowiednich prac profilaktycznych, a niezależnie od poziomu tych zagrożeń – powszechnego stosowania systemowego monitorowania. Ich istotnymi elementami są różnego rodzaju czujniki, od wskazań których zależą właściwa ocena poziomu zagrożenia oraz bezpieczeństwo załogi i ruchu zakładu górniczego.

Od końca lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku do zwalczania zagrożeń pożarowego i metanowego stosowane są różnego rodzaju środki chemiczne i mineralne [3]. Środki chemiczne stosowane w górnictwie można podzielić na środki organiczne i nieorganiczne.

Najczęściej stosowanymi środkami organicznymi są piany mocznikowo-formaldehadowe i fenolowo-formaldehadowe. Składają się one z dwóch komponentów: katalizatora i żywicy, które po wymieszaniu i zainicjowaniu reakcji polimeryzacji tworzą piankę samoutwardzalną. Są to reakcje egzotermiczne mogące stanowić zagrożenie pożarowe [9]. Powodują też wydzielanie się gazowych produktów reakcji chemicznych, które w szczególnych warunkach mogą powodować zmiany czułości i stabilność wskazań czujników [6]. Z kolei najczęściej stosowanymi środkami nieorganicznymi są spoiwa i zaprawy cementowe. Jako jednokomponentowe materiały na bazie cementowej do stanu stałego przechodzą po zmieszaniu z wodą, wydzielając parę wodną. Wpływu ich stosowania na wyniki pomiarów nie obserwuje się.

Do izolowania miejsc zagrożonych od opływowego prądu powietrza szczególnie często wykorzystywane są środki chemiczne [5, 6, 8]. W przypadku zagrożenia pożarami endogenicznymi polega to na ograniczeniu migracji powietrza, głównie tlenu, do miejsc mogącego wystąpić lub rzeczywiście występującego procesu samozagrzewania. Natomiast w przypadku zagrożenia metanowego izolacja ma na celu ograniczyć wypływ metanu z jakiegoś zbiornika, na przykład ze zrobów do czynnych wyrobisk górniczych. W każdym z tych przypadków stosowanie środków chemicznych może mieć miejsce zarówno przy turbulentnym przepływie powietrza i znaczącym jego wydatku, jak i przy przepływie laminarnym o znacznie mniejszym wydatku.

W zależności od okoliczności i ilości stosowanych środków chemicznych dochodzi czasami do zafałszowania wyników pomiarów. Obserwowano i stwierdzano to podczas pomiarów wykonywanych przyrządami wskaźnikowymi [4], a także dokonywanych czujnikami systemowego monitorowania. Zawyżanie wyników powoduje tylko bierny wzrost poziomu niebezpieczeństwa, rzeczywistego wzrostu niebezpieczeństwa nie powoduje, chociaż na pewno wprowadza destabilizację w ocenie poziomu zagrożenia. Jeśli jednak dochodzi do zaniżania wyników, to można mówić o czynnym wzroście poziomu niebezpieczeństwa i wyższym poziomie ryzyka. Zatem znajomość wpływu środków chemicznych na wskazania różnych czujników jest niezwykle ważna.

O ewentualnym wpływie środków organicznych na zafałszowania wyników pomiarów decyduje też sposób ich aplikacji. Na przykład kleje stosowane są punktowo, przez co znikoma ilość składników lotnych powstająca w czasie ich stosowania jest nieistotna dla stabilności pomiarów. Natomiast piany chemiczne najczęściej stosowane są przestrzennie, co powoduje uwalnianie się składników lotnych w istotnych ilościach.

## 2. Stabilność i dokładność pomiarów czujnikami

W przyrządach gazometrycznych z zastosowanymi detektorami o katalitycznym charakterze pomiaru stężenia gazu istotnym czynnikiem jest starzenie się katalizatora, co powoduje nieuchronny, naturalny spadek czułości detektora. Jednak proces ten jest przewidywalny i korygowany poprzez okresowe kalibracje przyrządów. Natomiast wpływ wielu innych czynników na stabilną pracę czujników jest trudny do przewidzenia.

O dokładności pomiaru składników atmosfery kopalnianej decydują między innymi takie czynniki, jak:

- rodzaj detektora,
- właściwości fizyczne atmosfery kopalnianej – wilgotność, temperatura, ciśnienie, prędkość przepływu analizowanego powietrza, zapylenie,
- zanieczyszczenia gazowe pojawiające się w atmosferze kopalnianej: dwutlenkiem węgla, dwutlenkiem siarki, tlenkami azotu, wodorem, siarkowodorem, freonem,
- składniki lotne pochodzące od substancji chemicznych.

Również dynamika zmian parametrów temperatury, ciśnienia, wilgotności, czy zapylenia ma duży wpływ na dokładność, stabilność i czas odpowiedzi czujników gazometrycznych.

A na zmiany parametrów fizycznych atmosfery kopalnianej mają wpływ zarówno procesy technologiczne, jak również przemiany naturalne i zmiany parametrów na powierzchni [10].

Niektóre zanieczyszczenia gazowe pojawiające się w atmosferze kopalnianej są wynikiem naturalnych przemian zachodzących w górotworze. Mają potencjał „redox” zbliżony do potencjału analizowanego gazu, prowadzą do dodatkowych reakcji utleniania lub redukcji na elektrodzie pomiarowej, powodując pojawienie się dodatkowego sygnału. Podkreślić przy tym należy, że zanieczyszczenia tego typu wpływają także na pomiary wykonywane przyrządami wskaźnikowymi [4].

### 3. Badania czujników w warunkach laminarnego przepływu powietrza

O ile wpływ powyższych czynników jest stosunkowo dobrze rozpoznany, to badania nad wpływem składników lotnych środków chemicznych dopiero co się rozpoczynają [1, 3]. Właściwa ocena wpływu czynników zakłócających związanych z używaniem środków chemicznych organicznych i nieorganicznych na stabilność przyrządów gazometrycznych jest bardzo trudna. Oprócz wspomnianych już ilości i sposobu aplikacji substancji chemicznej oraz intensywności przewietrzania ważne jest także położenie przyrządu pomiarowego względem miejsca stosowanych środków.

Badania przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych Centrum EMAG zapewniały powtarzalne warunki pomiarów przez stosowanie takiej samej ilości substancji, objętości komory, ustalonego przepływu powietrza. W wymienionych warunkach możliwe było zaobserwowanie charakteru zakłóceń powodowane przez substancje chemiczne.

Do badań wykorzystano komorę o pojemności  $0,012 \text{ m}^3$  i wymuszonym, laminarnym przepływie powietrza wynoszącym około  $7 \text{ l/h}$ , w której umieszczono czujniki tlenu węgla, metanu, tlenu, wilgotności i temperatury oraz substancję chemiczną o objętości ok.  $0,0005 \text{ m}^3$ .

W jednym cyklu badań używano jednego rodzaju środka chemicznego oraz czujniki wilgotności i temperatury powietrza.

Spśród wielu różnorodnych czujników wykorzystywanych w automatycznej aerometrii górniczej, a stosowanych w kopalniach węgla kamiennego, do badań wybrano po dwa czujniki tlenu węgla, tlenu, metanu. Jeden z każdej pary czujników wyposażono w dodatkowy filtr hydrofobowy (opracowany w Centrum EMAG). Filtry te zastosowano

w celu ograniczenia wpływu wilgotności i lotnych substancji pochodzących od środków chemicznych.

Na jeden cykl badań składały się:

- pomiary wskazań czujników – trwające 5 dni – w środowisku składników lotnych konkretnego środka chemicznego, przy czym dwa razy w ciągu doby podawano mieszanki wzorcowe i rejestrowano wskazania czujników,
- pomiary wskazań czujników w czystej atmosferze – po usunięciu środka chemicznego w celu zaobserwowania powrotu wskazań czujników do wskazań nominalnych wartości,
- regularne sprawdzanie czułości czujników poprzez podawanie mieszanki wzorcowej gazów (tabl. 1).

Tablica 1

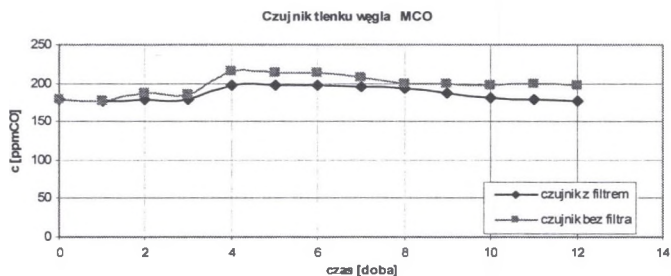
Zestawienie wskazań czujników w czasie podawania mieszanek wzorcowych

| Środek chemiczny            | Czujnik tlenku węgla<br>mieszanka wzorcowa<br>178ppm CO |            | Czujnik metanu<br>mieszanka wzorcowa<br>1,7% CH <sub>4</sub> |            | Czujnik tlenu<br>mieszanka wzorcowa<br>20,9% O <sub>2</sub> |            |
|-----------------------------|---|------------|--|------------|---|------------|
|                             | z filtrem   | bez filtra | z filtrem  | bez filtra | z filtrem   | bez filtra |
| <b>Pianka fenolowa</b>      | 200   | 220        | 1,5  | 1,1        | 20,6  | 20,5       |
| <b>Pianka mocznikowa</b>    | 220   | 300        | 1,5  | 1,4        | 20,5  | 20,3       |
| <b>Klej poliuretanowy</b>   | 210   | 190        | 1,7  | 1,7        | 21,2  | 21,5       |
| <b>Spoivo nieorganiczne</b> | 178   | 180        | 1,6  | 1,5        |   |            |

Czujniki poddano wpływom środków chemicznych organicznych – pianka fenolowo-formaldehydowa, pianka mocznikowo-formaldehydowa, klej poliuretanowy – oraz środków chemicznych nieorganicznych – spoiwa nieorganiczne.

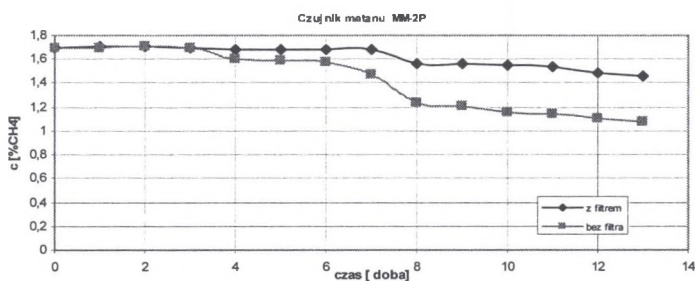
#### 4. Wyniki badań

Dynamika zmian wskazań czujników była zróżnicowana. W początkowym okresie zmiany były gwałtowne, czujniki wykazywały duże odchylenia od wartości stężenia zadawanej mieszanki wzorcowej. Natomiast późniejsze zmiany posiadały znacznie większy interwał czasowy. Charakterystyki tych zmian przedstawiają wykresy przedstawione na rys. 1-11.



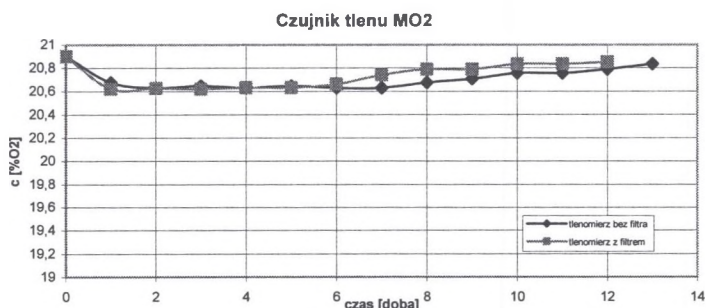
Rys. 1. Odchylenia wskazań czujników tlenku węgla typu MCO w środowisku składników lotnych pianki fenolowo-formaldehadowej (mieszanka wzorcowa 178 ppm CO)

Fig. 1. Deviations of carbon monoxide meters MCO indications in environment containing volatile matters of phenol-formaldehyde foam (standard mixture 178 ppm CO)



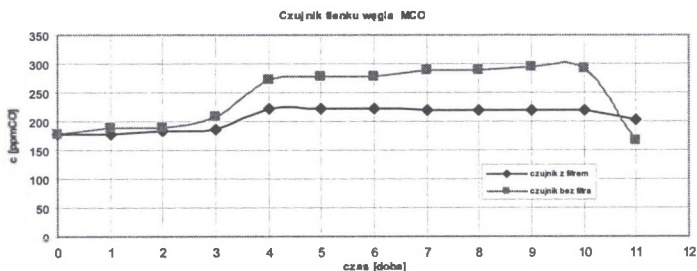
Rys. 2. Odchylenia wskazań czujników metanu typu MM-2P w środowisku składników lotnych pianki fenolowo-formaldehadowej (mieszanka wzorcowa 178 ppm CO)

Fig. 2. Deviations of methane-meters MM-2P indications in environment containing volatile matters of phenol-formaldehyde foam (standard mixture 178 ppm CO)



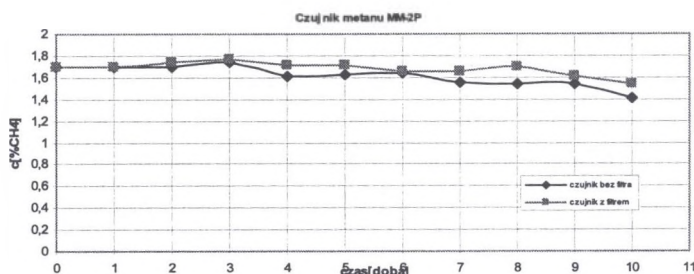
Rys. 3. Odchylenia wskazań czujników tlenu MO2 w środowisku składników lotnych pianki fenolowo-formaldehadowej (mieszanka wzorcowa - powietrze)

Fig. 3. Deviations of oxygen meters MO2 indications in environment containing volatile matters of phenol-formaldehyde foam (standard mixture - the air)



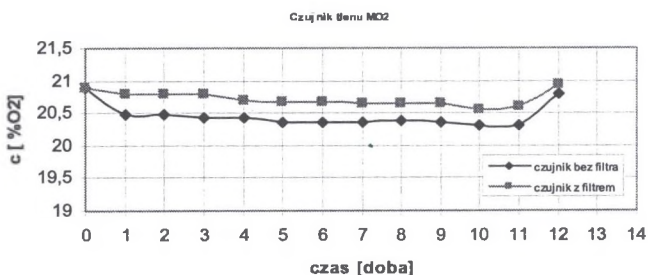
Rys. 4. Odchylenia wskazań czujników tlenu węgla typu MCO w środowisku składników lotnych pianki mocznikowo-formaldehydowej (mieszanka wzorcowa 178 ppm CO)

Fig. 4. Deviations of carbon monoxide meters MCO indications in environment containing volatile matters of urea-formaldehyde foam (standard mixture 178 ppm CO)



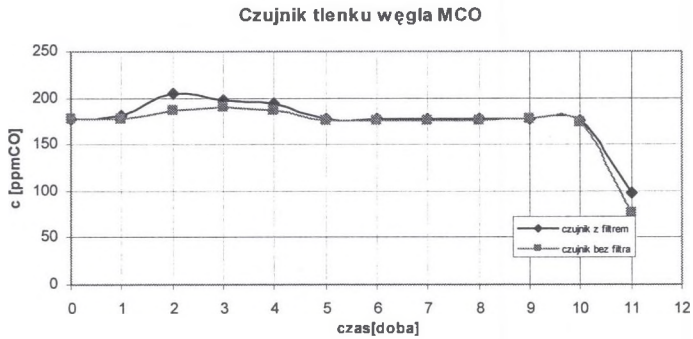
Rys. 5. Odchylenia wskazań czujników metanu typu MM-2P w środowisku składników lotnych pianki mocznikowo-formaldehydowej (mieszanka wzorcowa 1,7% CH4)

Fig. 5. Deviations of methane meters MM-2P indications in environment containing volatile matters of urea-formaldehyde foam (standard mixture 1.7% CH4)



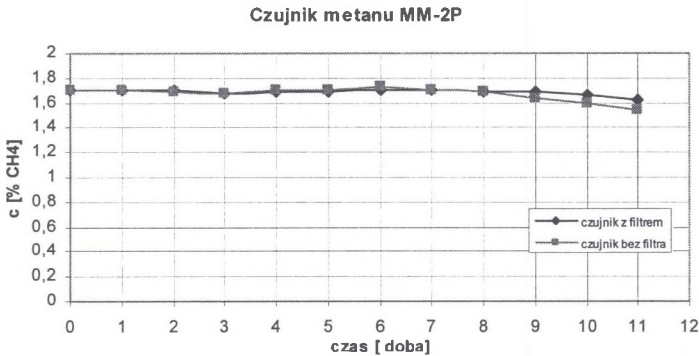
Rys. 6. Odchylenia wskazań czujników tlenu typu MO2 w środowisku składników lotnych pianki mocznikowo-formaldehydowej (mieszanka wzorcowa - powietrze)

Fig. 6. Deviations of oxygen meters MO2 indications in environment containing volatile matters of urea-formaldehyde foam (standard mixture - the air)



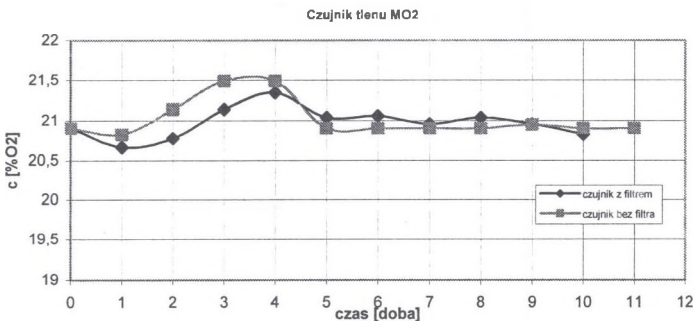
Rys. 7. Odchylenia wskazań czujników tlenu węgla typu MCO w środowisku składników lotnych kleju poliuretanowego (mieszanka wzorcowa 178 ppm CO)

Fig. 7. Deviations of carbon monoxide meters MCO indications in environment containing volatile matters of polyurethane adhesive (standard mixture 178 ppmCO)



Rys. 8. Odchylenia wskazań czujników metanu typu MM-2P w środowisku składników lotnych kleju poliuretanowego (mieszanka wzorcowa 1,7% CH4)

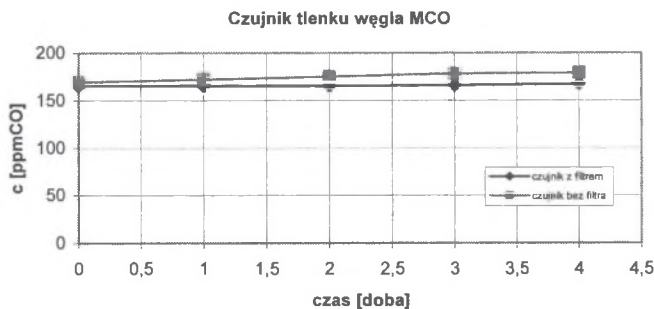
Fig. 8. Deviations of methane-meters MM-2P indications in environment containing volatile matters of polyurethane adhesive (standard mixture 1.7% CH4)



Rys. 9. Odchylenia wskazań czujników tlenu typu MO2 w środowisku składników lotnych kleju poliuretanowego (mieszanka wzorcowa - powietrze)

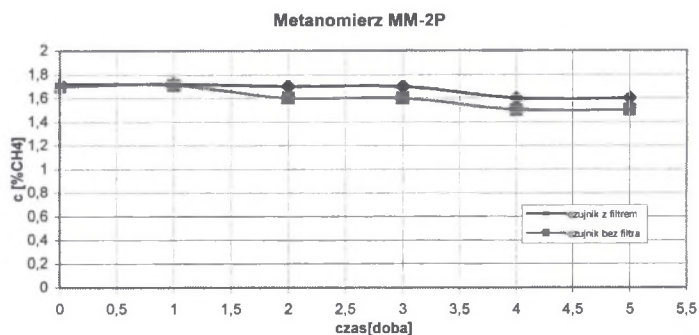
Fig. 9. Deviations of oxygen meters MO2 indications in environment containing volatile matters of polyurethane adhesive (standard mixture – the air)





Rys. 10. Odchylenia wskazań czujników tlenu węgla typu MCO w środowisku składników lotnych spoiwa nieorganicznego (mieszanka wzorcowa 178 ppm CO)

Fig. 10. Deviations of carbon monoxide meters MCO indications in environment containing volatile matters of inorganic binding material (standard mixture 178 ppm CO)



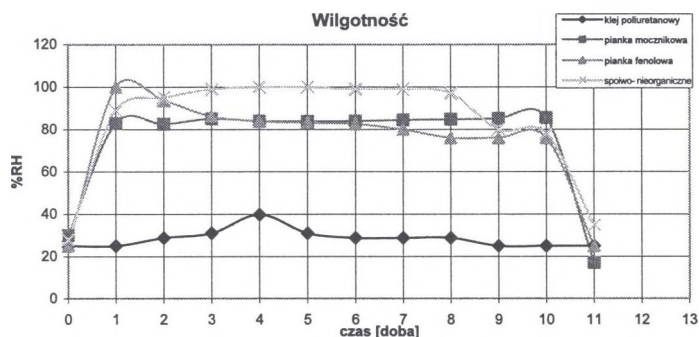
Rys. 11. Odchylenia wskazań czujnika metanu MM-2P w środowisku składników lotnych spoiwa nieorganicznego (mieszanka wzorcowa 1,7% CH<sub>4</sub>)

Fig. 11. Deviations of methane-meters MM-2P indications in environment containing volatile matters of inorganic binding material (standard mixture 1.7% CH<sub>4</sub>)

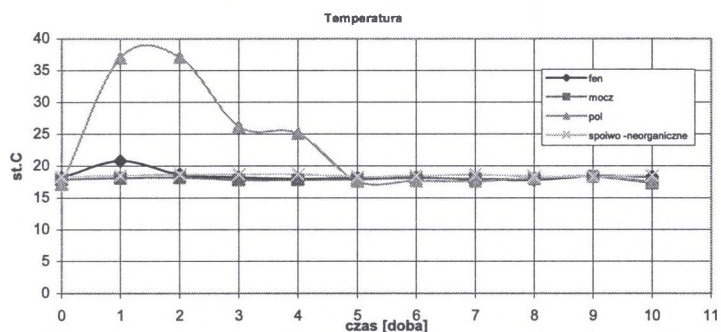
Największe odchylenia od wartości zadawanego stężenia mieszanek dla czujników tlenu węgla zaobserwowano dla pianki fenolowej, mocznikowej oraz kleju poliuretanowego, natomiast dla czujników metanu dla pianki fenolowej i mocznikowej, a czujników tlenu dla kleju poliuretanowego. Mniejsze odchylenia w czasie podawania mieszanek wzorcowych zaobserwowano w czujnikach z dodatkowym filtrem hydrofobowym. Wskazania czujników MCO były zawyżone o 60%, metanomierzy zaniżone o 35%, a tlenomierzy zawyżone o 3%.

W czasie prowadzonych badań rejestrowano wilgotność i temperaturę w komorze pomiarowej. Najwięcej wydzielano wilgotności w przypadku pianek i spoiw nieorganicznych, około 100% RH, a najwyższą temperaturę zarejestrowano przy stosowaniu kleju poliuretanowego, ok. 50°C. Kształtowanie się przebiegu zmian wskazań temperatury

i wilgotności w komorze pomiarowej w czasie prowadzenia badań przedstawiono na rys. 12 i 13.



Rys. 12. Pomiar wilgotności w komorze pomiarowej w środowisku składników lotnych środków chemicznych  
Fig. 12. Measurement of humidity in a test chamber in environment containing volatile matters of chemicals



Rys. 13. Pomiar temperatury w komorze pomiarowej w środowisku składników lotnych środków chemicznych  
Fig. 13. Measurement of temperature in a test chamber in environment containing volatile matters of chemicals

## 5. Podsumowanie

Na podstawie wspomnianych badań procesów „starzenia się” czujników [10] oraz badań wpływu składników lotnych środków chemicznych i środków mineralnych można stwierdzić, że otrzymane wyniki są składową naturalnych procesów starzeniowych czujników, wpływu parametrów fizycznych powietrza oraz degradacji katalizatora przez wydzielające się składniki lotne środków chemicznych.

Najmniejsze odchylenia wskazań od wartości stężenia zadawanej mieszanki wzorcowej gazu zaobserwowano w przypadku spoiw nieorganicznych.

Możliwości powrotu czułości czujników do nominalnych wartości – po usunięciu środka chemicznego – są zróżnicowane. W przypadku czujnika tlenu węgla czułość wskazań nie powróciła do wartości nominalnych:

- w obecności kleju poliuretanowego spadła ok. 55%,

- w obecności pozostałych środków chemicznych wskazania były zawyżone o około 20%.

W przypadku czujnika metanu czułość wskazań spadła ok. 20% i również nie powróciła do wartości nominalnych. Jedynie w przypadku czujnika tlenu czułość powróciła do wartości nominalnych.

Przeprowadzone badania wpływu składników lotnych na wskazania wybranych czujników gazometrycznych prowadzono w warunkach rzadko spotykanych w rzeczywistości. Wykazano w nich jednak, że czujniki posiadają pewną wrażliwość na składniki lotne. W przypadku środków mineralnych wrażliwość ta jest niewielka i nieistotna z punktu widzenia bezpieczeństwa. Natomiast w przypadku środków chemicznych wrażliwość jest znacząca i w pewnych uwarunkowaniach może obniżyć poziom realnego bezpieczeństwa. Niezbędne jest więc uświadomienie użytkowników czujników gazowych oraz producentów środków chemicznych stosowanych w kopalniach głębinowych o możliwości wystąpienia czynników zakłócających pracę czujników w czasie stosowania środków chemicznych.

Dla określenia skali ewentualnego obniżenia poziomu bezpieczeństwa niezbędne są dalsze różnorodne badania laboratoryjne i badania w warunkach rzeczywistych uwzględniające różne parametry powietrza – wydatek, prędkość, temperaturę, wilgotność – oraz różne odległości czujników od miejsc stosowania środków chemicznych.

## LITERATURA

1. Bartczak M.: Badanie procesu zmian czułości pelistorów oraz czujników elektrochemicznych. Dokumentacja Centrum EMAG, Katowice 2005.
2. Bartczak M.: Wpływ najczęściej stosowanych środków chemicznych w górnictwie na czujniki elektrochemiczne i pelistorowe. Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej nt. „Systemy i urządzenia automatyzacji procesów technologicznych i kontroli bezpieczeństwa w przemyśle wydobywczym”. Szczawnica, 24-26 maja 20006. Wyd. CEiAG, Katowice 2006.
3. Chudek M., Janiczek S., Plewa F.: Materiały w budownictwie geotechnicznym. Tom I. Materiały w budownictwie podziemnym. Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2001.
4. Cygankiewicz J., Trenczek S., Wrzeski L.: Wpływ niektórych składników / powietrza kopalnianego na wskazania wykrywaczy tlenku węgla. Materiały Konferencji

- Naukowo-Technicznej nt. „Zagrożenia metanowe i pożarowe w górnictwie, wykorzystanie metanu z pokładów węgla kamiennego”. Ustroń, 2-4 października 1996 r. Wyd. GIG, Katowice 1996.
5. Matuszewski K., Tenczek S.: Środki chemiczne do uszczelniania zrobów, wypełniania pustek i konsolidacji górotworu w kopalniach węgla kamiennego. *Wiadomości Górnicze* 1/1998.
  6. Matuszewski K., Tenczek S.: Wybrane środki mineralne i chemiczne wraz z urządzeniami stosowane w profilaktyce pożarowej, metanowej i klimatycznej w kopalniach węgla kamiennego. *Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie* 12/1998.
  7. Tenczek S., Maślankiewicz G.: Wrażliwość wybranych czujników gazometrycznych na niektóre środki chemiczne stosowane w kopalniach. *Materiały Konferencji nt. Nowoczesne produkty chemiczne dla górnictwa. Ustroń 12-14 czerwiec 2007 r.* Wyd. CBiDGP Sp. z o.o., Łęczyny 2007.
  8. Tenczek S.: Możliwości poprawy skuteczności profilaktyki przeciwpożarowej przy pomocy piany antypirogenicznej w zrobach zawałowych ściany, prowadzonej w warunkach zagrożeń skojarzonych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Górnictwo, z. 261, Gliwice 2004.*
  9. Wachowicz J.: Zagrożenia pożarowe w kopalniach wynikające z nagrzewania się spoiwa poliuretanowego stosowanego do konsolidacji górotworu. *Przegląd Górniczy* 12/2003.
  10. Zgadzaj J.: Badanie zmian w czasie parametrów metrologicznych tlenomierzy i analizatorów tlenku węgla. Określenie „współczynnika starzenia”. *Dokumentacja Centrum EMAG, Katowice 2001.*

Recenzent: Dr hab. inż. Marian Kolarczyk, prof. nzw. w Pol. Śl.