

6848

PRZEMYSŁOWY INSTYTUT AUTOMATYKI I POMIARÓW
MERA-PIAP
Al. Jerozolimskie 202 02-222 Warszawa Telefon 23-70-81

Ośrodek Automatyki Mechanicznej

440

BE 10

Główny wykonawca mgr inż. Janusz Jórozak

Wykonawcy dr inż. H. Leśkiewicz
technik M. Jasiński, B. Lonty

Konsultant

Nr zlecenia S1276

"Opracowanie i przebadanie metodyki
określenia minimalnych znaczących, bez
tworzenia mieszanek wybuchowych, stężeń
metanu lub CO"

Etapi. Prace studialne i określenie
metodyki pomiaru stężeń metanu
lub CO w dużych objętościach.
Identyfikacja zainteresowania
konkretnych odbiorców, szacunkowe
zapotrzebowanie na urządzenia
alarmowe.

Zleceńodawca PIAP

Pracę rozpoczęto dnia styczeń 92

zakończono dnia 20.05.92

Kierownik Ośrodka

Z-ca Dyrektora d/s
Badawczo-Rozwojowych

mgr inż. J. Jórozak

dr inż. J. Jabłkowski

Praca zawiera:

Rozdzielnik - ilość egz:

stron

Egz. 1 BCINTE

rysunków

Egz. 2 QAM

fotografii

Egz. 3 QAM

tabel

Egz. 4

tablic

Egz. 5

załączników

Egz. 6

Nr rejestr. 6848

4

2120

Analiza deskryptorowa

Analiza dokumentacyjna

Tytuły poprzednich sprawozdań

UKD

PIAP 41/88 10000

2

Opracowanie i przebadanie metodyki określenia minimalnych znaczących, bez tworzenia mieszanek wybuchowych, stężeń metanu lub CO.

Etap 1. Prace studialne i określenie metodyki pomiaru stężeń metanu lub tlenku węgla /CO/ w dużych objętościach. Identyfikacja zainteresowania konkretnych odbiorców, szacunkowe określenie zapotrzebowania na urządzenia alarmowe.

1. Wstęp

Spośród wielu substancji toksycznych i wybuchowych, stwarzających zagrożenie w życiu codziennym ludności, w gospodarstwach domowych i gospodarce komunalnej, niewątpliwie, ze względu na ich powszechność, pierwsze miejsce zajmują gazy metan i tlenek węgla /CO/. Wskutek powszechnego występowania tych gazów- metanu jako gazu opałowego oraz tlenku węgla, jako gazu toksycznego wydzielającego się przy niepełnym spalaniu, zawsze istnieje zagrożenie, czy to wybuchu, czy też zatrucia. Zagrożenie to jest zagrożeniem akceptowanym i od ogólnej kultury ludności, nowoczesności urządzeń grzewczych oraz systemów pomiaru i alarmowania zależy obniżenie progów akceptowanego zagrożenia.

2. Charakter zagrożeń występujących przy ulatnianiu się metanu CH₄ i tlenku węgla.

2.1. Charakterystyka zagrożeń od metanu

Metan, zwany również gazem ziemnym, błotnym lub mineralnym należy do grupy węglowodorów występujących w przyrodzie w dużych ilościach, nadających się do eksploatacji przemysłowej.

Posiada wysoką kaloryczność, łatwość magazynowania, wysoką temperaturę zapłonu 650°C, przez co idealnie nadaje się do spalania w urządzeniach domowych i przemysłowych, gdzie jest bardzo szeroko stosowany. Stanowi podstawowy składnik gazu miejskiego oraz metanowanego gazu koksowniczego.

Masa cząsteczkowa metanu wynosi 16,04.

Jest gazem nietoksycznym, bezwonnym i bezbarwnym.

Gęstość względna w odniesieniu do powietrza ^{wynosi} 0,55, co powoduje, że metan unosi się do góry i łatwo tworzy mieszanki z powietrzem.

Podstawowym zagrożeniem jakie występuje przy tworzeniu mieszanek z powietrzem, jest jego wysoka wybuchowość, ponieważ już stężenie ok. 5% w powietrzu tworzy mieszanę wybuchową o olbrzymiej sile wybuchu.

Dolna granica wybuchowości /DGW/ dla metanu wynosi 4,9% obj.

/ w lit. angielskojęzycznej LEL - Low explosive Level/

Górna granica wybuchowości /GGW/ wynosi 15,4% obj.

Poniżej dolnej granicy wybuchowości mieszanina jest uboga, niepalna, gdyż posiada znaczny, stechiometryczny nadmiar tlenu. W granicach między DGW i GGW mieszanka jest palna - wybuchowa. Powyżej GGW mieszanina posiada znaczny stechiometryczny niedomiar tlenu i spala się podobnie jak czysty gaz palny u wylotu palnika, nie wybuchając.

Metan ulatniając się z rurociągów, zaworów, poprzez różne nieszczelności unosi się w górę i w pomieszczeniach stosunkowo szczelnych /Objętości podsufitowe, wnęki itp./ potrafi tworzyć miejscowe stężenia z koncentracją powyżej DGW mimo iż w całości pomieszczenia stężenie średnio jest znacznie poniżej DGW.

Zwykle dzieje się to w górnej części zamkniętych piwnic / przy słabej wentylacji/ lub w mieszkaniach powyżej górnej ramy okien, a jeśli okna są stosunkowo szczelne to płaszczyzna poziomu DGW schodzi coraz niżej w kierunku podłogi.

Słabe prądy powietrza przemieszczają mieszaninę w kierunku ruchu powietrza w stronę otworów/.

Przy pojawieniu się zwykle iskry elektrycznej od kontaktu /np. zapalenie światła/, dzwonek elektryczny, zapalenie zapalki, i iskry mechanicznej, następuje wybuch i fala detonacyjna rozprzestrzenia się z szybkością ok. 3000 m/sek wywołując b. duże zniszczenia.

Taki i podobny mechanizm wybuchu miał miejsce w Rotundzie PKO w Warszawie, przy wybuchu w Falenicy i Olsztynie, gdzie zostały zniszczone budynki mieszkalne oraz były liczne ofiary śmiertelne i w wielu innych miejscach.

Należy podkreślić, że przy ulatnianiu gazu, tam gdzie pomieszczenia są słabo wentylowane lub nie wentylowane, posiadają wnęki podsufitowe itp., nawet przy b. małych przeciekach gazu następuje groźne zjawisko kumulacji i miejscowe podwyższanie koncentracji gazu, aż do twprzenia mieszanin wybuchowych.

2.2. Charakterystyka zagrożeń występujących przy pojawieniu się tlenku węgla

Tlenek węgla CO jest gazem bezwonnym, bezbarwnym, palnym, b. silnie toksycznym,

Jest to gaz zbierający największe zniwo ofiar śmiertelnych /zaczadzenia/. Powstaje przy niepełnym spalaniu paliw stałych /węgiel, drewno, torf itp./ oraz płynnych i gazowych.

Granice wybuchowości tego gazu wynoszą:

DGW - 12,5% obj.

GGW - 75% obj.

Masa cząsteczkowa CO wynosi 28,01.

Gęstość względna względem powietrza - 0,97.

Wysoka gęstość względem powietrza powoduje, że tlenek węgla rozprzestrzenia się /rozpełza/ równomiernie we wszystkie strony. Głównym zagrożeniem dla życia ludzkiego nie jest jego palność lub wybuchowość lecz jego toksyczność.

Tlenek węgla należy do kategorii trucizn - gazów duszących chemicznie.

Mechanizm działania duszącego tlenku węgla polega na wiązaniu hemoglobiny wyłączających część krwinek czerwonych z wymiany tlenowej. Kompleks tlenku węgla z hemoglobiną jest około 250-krotnie trwalszy niż kompleks hemoglobiny z tlenem.

Już przy stężeniach tlenku węgla ok. 0,1% obj. tylko połowa hemoglobiny łączy się z tlenem, reszta wiąże się z CO.

Przy zawartości 0,3 CO w powietrzu organizm otrzymuje 75% mniej tlenu.

W Polsce obowiązuje system jednostek maksymalnego stężenia szkodliwości na stanowiskach pracy - tzw. NDS /Najwyższe Dopuszczalne Stężenie/ wyrażające się w ilości mg/m^3 szkodliwej substancji. Wartości NDS określają odpowiednie zarządzenia publikowane w dzienniku ustaw /Wydaje MPPISS/.

W USA stosuje się inne jednostki - graniczne wartości progowe TLV /Threshold Limit Values/ uzgadniane na corocznych konferencjach higienistów przemysłowych.

Wartości NDS podawane są w miligramach na 1 metr³ powietrza. Wartości TLV wyrażane są w jednostkach "ppm" /parts per milion/, z tym że w odniesieniu do par i gazów określają one stosunki objętościowe /liczba cm^3 gazu lub pary w 1 m³ powietrza, przy ciśnieniu atmosferycznym i temp. 20°C./

Przeliczenia na jednostki ppm i odwrotnie dokonuje się wg wzoru:

$$\text{stężenie w ppm} = \frac{\text{stężenie w mg/m}^3 \times 24,45}{\text{masa cząsteczkowa związku}}$$

$$\text{stężenie w mg/m}^3 = \frac{\text{stężenie w ppm} \times \text{masa cząsteczkowa}}{24,45}$$

NDS dla CO wynosi 30mg/m^3 co daje około 25 ppm.

Oprócz powyższego rozróżniamy stężenie niebezpieczne, przy którym po około 120-180 minutach działania występuje ciężkie zatrucie aż do zejścia śmiertelnego, stężenie to dla CO wynosi 220mg/m^3 , oraz stężenie śmiertelne, które po ekspozycji 30 minut wywołuje śmiertelne zejście.

Dla tlenku węgla ono wynosi 3400 - 5700 mg/m^3

Stężenie niebezpieczne wyrażone w ppm wynosi:

$$S_{sz} = \frac{220 \times 24,45}{28,01} = 190$$

Stężenie śmiertelne:

$$S_m = \frac{3400 + 5700}{28,01} \times 24,45 = 3000 + 5000 \text{ ppm}$$

Granice wybuchowości dla CO wynoszą 12,5 - 75% obj., to jest kilkakrotnie wyższe niż stężenie śmiertelne.

Jak wynika z powyższej analizy, przyrządy które mają alarmować o niebezpieczeństwie w przypadku tlenku węgla muszą być o conajmniej rząd wielkości czulsze niż dla metanu.

Dla tlenku węgla granica alarmu powinna być ustawiana na poziomie 80 ÷ 110 ppm, natomiast dla metanu może być ustawiona na poziomie ok. 0,1 ÷ 0,2 DGW, tj. ok. 0,49 - 0,8%, lub w ppm na poziomie 4900 - 8000 ppm.

Dla metanu b. niskie poziomy wykrywalności rzędu 50 - 100 ppm stosuje się do sprawdzania szczelności rurociągów, złązek i zaworów.

3. Aktualnie stosowane przyrządy w Polsce

3.1. Metanomierze

W pomieszczeniach lub przestrzeniach zagrożonych wybuchem stężenie par i gazów mierzy się eksplozometrami przenośnymi lub stałymi obsługiwanymi ręcznie lub działającymi samoczynnie.

Praktycznie wszystkie eksplozometry przeznaczone do stosowania w przemyśle są wytwarzane w wykonaniu przeciwwybuchowym z osłoną ognioszczelną, w grupie wybuchowości II C i klasie temperaturowej T5.

W kraju używane są następujące eksplozometry:

a/ eksplozometr przenośny Auera AZ o zakresie pomiarowym $5 \pm 100\%$ DGW.

Powietrze zasysane jest za pomocą pompki wbudowanej w aparat. Posiada wysięgnik /rurka/ o długości 5 ± 10 m. Blok zasilania wystarcza na 800 pomiarów a 30 sek. lub pomiar ciągły przez 15 h.

b/ metanomierz indywidualny typu VM-1p produkowany przez Z-dy Elektroniki Górniczej EMAG w Tychach

c/ metanomierz firmy Sieger typ 1650
odpowiada metanomierzowi firmy Auer V2

d/ stałe zespoły pomiarowo-sygnalizacyjne dla kopalń - zwykle 12 kanałowe z czujnikami na kablach o długości do 1,5 km. firmy Aner typ ED -090 lub produkcji Metalowo-elektrotechnicznej Spółdzielni Pracy, Gdańsk-Wrzeszcz, ul. Klonowa 1

e/ Z-dy EMAG w Tychach produkują również modułową centralę metanometryczną CMM-20. Centrala ta pozwala na mierzenie zdalne, trójprogowe stężenia metanu w rurociągach odmetanowania i pomiar stężenia metanu w powietrzu wentylacyjnym oraz pomiar prędkości liniowej powietrza w wyrobiskach górniczych. Zakres pomiarowy wynosi $0 \pm 5\%$ lub $0 \pm 100\%$ obj. CH_4 . Może również dokonywać pomiaru stężeń tlenku węgla i dwutlenku węgla.

Centrala pracuje w cyklu automatycznym, w którym kolejno wywoływane są czujniki pomiarowe. Cykl automatyczny może być przerwany w dowolnym momencie celem ręcznego wywołania przez dyspozytora dowolnego czujnika

f/ w użyciu są również sprawdzone przez "MERAZET" z b. ZSRR i b. NRD eksplozometry:

- przenośny eksplozometr PGZMJ-J1A o ciężarze 3 kg do określenia stężenia metanu

- firmy Junkolor / b. NRD/ eksplozometry stacjonarne Infratyl Ex działający w podczerwieni /absorpcja widma molekuly CH_4 /. Może być wyposażony w automatyczny przełącznik pobierania gazów z 3-6 miejsc, może też współpracować z rejestratorami oraz urządzeniami zabezpieczenia przed wybuchem

Obecnie na rynku pojawiły się nowe firmy zachodnie posiadające swoje przedstawicielstwa w Polsce, jak np.:

- firma Control Instruments Corporation /USA/
przedstawicielstwo JCN-Instruments GmbH
o/o Fundacja PRO-MEDICA, ul. Marysińska 44,
04-606 Warszawa

Firma ta oferuje czujniki, monitory i linie przesyłowe do wykrywania różnego rodzaju gazów. Dla wykrywania metanu firma ta stosuje czujniki katalityczne o czułości od zera do 10% DGW, mogące pracować w temperaturach od -40°C do 75°C .

Okres służby czujnika wynosi od minimum jednego roku do ok. 5 lat.

Do wykrywania tlenku węgla stosuje czujniki elektrochemiczne z zakresem pomiarowym od 0 do 100 ppm. Czas służby od 1 do 2 lat.

Wszystkie obudowy czujników posiadają zabezpieczenie przeciw-wybuchowe.

Urządzenia współpracujące /monitory/ obliczone są na podłączenie kilkunastu czujników /kanałów/. Są to urządzenia b. drogie od 2000 USD w górę.

- inną firmą jest firma "SENSIDYNE" /USA/
The GAS DETECTION COMPANY
przedst. w Polsce 7 Unitronex Corporation
ul. Postępu 11, 02-676 W-wa

Produkuje zestawy, które nazywa TOXIC SYSTEMS wykrywające i mierzące stężenia następujących gazów i par:

chlor, amoniak, siarkowodór, dwutlenek siarki, tlenek chloru / ClO_2 /, tlenek węgla, dwutlenek węgla, fluorowodór /HF/, chlorowodór, cjanowodór, fluor, jod, dwutlenek azotu, arsenek wodoru, fosforowodór / PH_3 / i inne.

Urządzenie składa się z czujników z przedwzmacniaczem w odpowiedniej standartowej obudowie oraz linii przesyłowej ze standartowym sygnałem 4 20mA z zakresem pomiarowym dla CO 0÷99ppm i okresem służby czujnika - 1 rok.

Znane są również inne systemy i firmy, które pojawiają się na naszym rynku.

Wszystkie wyżej wymienione przyrządy i urządzenia, są to urządzenia profesjonalne, zwykle używane w kopalnictwie węgla, nafty i gazu, w przemyśle chemicznym oraz jako urządzenia do prowadzenia monitoringu środowiska. Są to urządzenia b. drogie.

Wymagają wykwalifikowanej obsługi, służby kontrolującej i testującej oraz regularnej wymiany czujników. W niektórych urządzeniach czujniki katalityczne CO mogą ulegać w warunkach przemysłowych działaniu trucizn trwałych lub przejściowych, co też musi sprawdzać wyspecjalizowana służba. Takimi sprawdzaniami zajmuje się m.in. Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie.

4. Perspektywy zastosowania gazalarmów dla potrzeb gospodarki komunalnej i ewent. konsumenta indywidualnego

W związku z pojawieniem się długowiecznych mało czułych na zatrucia czujników półprzewodnikowych na metan, butan-propan i tlenek węgla istnieje możliwość rozszerzenia zastosowania tych czujników na gospodarkę komunalną, mieszkalnictwo indywidualne oraz pojedynczego odbiorcę rozproszonego.

Czujniki takie produkuje firma Siemens /DR/ oraz Figaro Eng. JNC /Japonia/.

Firma Figaro Engimerng Inc. zapewnia w swoich prospektach, że okres służby czujników wynosi do 8 lat nieprzerwanej pracy. Czujnik posiada prostą zwartą budowę w postaci cylindra o średnicy ϕ 17 mm i wysokości 18 mm z czego nóżki wtykowe posiadają długość 8 mm i jest osadzony w podstawie, którą można mocować na płytce. Czujnik zasilany jest napięciem 5V i pobiera prąd ok. 180 mA.

Prostota wymiany czujnika /jak lampa lub bezpiecznik/ nie wymaga wysoko kwalifikowanej obsługi.

Ceny czujników kształtują się w zależności od wielkości zamówienia napoziomie od 2,5 USD przy zamówieniu do 100 szt. do 0,85 USD przy zamówieniu powyżej 5000 szt.

Pojawiły się również gazalarmy do użytku domowego, na zasilanie 220 V, nakładane bezpośrednio na ściennie gniazdko sieciowe.

"Gasalarm typ W i B o 220" produkuje firma "Wißenberg Antennen" GmbH z Niemiec o następujących parametrach poziomu alarmu:

Gaz miejski /metan/ - 0,85% = 8500ppm

Propan-butan - 0,20% = 2000ppm

Tlenek węgla - 0,02% = 200ppm

Cena "gasalarmu WiBo" wynosi ok. 90 marek niemieckich.

W kraju, gdzie urządzenia gazowe jak sieci, zawory, kuchenki są często b. stare i zużyte, gdzie stosunkowo często zdarzają się zaccadzenia, sądzę że tego rodzaju urządzenia mają rację bytu.

Dodatkowym argumentem przemawiającym za wprowadzeniem gazalarmów do gospodarki komunalnej jest b. duża ilość budynków, gdzie zawory główne gazu znajdują się wewnątrz budynku i w razie nieszczelności zaworu ulatniający się gaz zbiera się pod stropami piwnic stwarzając olbrzymie zagrożenie / patrz wybuchy w Rotundzie, Falenicy, Olsztynie, Chomiczówce w W-wie/.

W czasie naszych rozmów przeprowadzonych w nast. instytucjach:

- Ministr. Budownictwa i Przemysłu Materiałów Budowl.

Wydział Gospodarki Komunalnej

- Mazowieckie Zakłady Gazownictwa

- Gazownia Warszawska, w tym również Zakład Sieci Gazowniczej

- Instytut Górnictwa Naftowego i Gazowego w Krakowie

- Polskie Górnictwo Naftowe i Gazowe w W-wie

- Stacja Redukcyjna Gazów i Rozlewnia Gazu w Rawiczu

oraz innych pomniejszych firmach prywatnych i państwowych zajmujących się różnego rodzaju metanomierzami i sztucznymi nosami /jak np. wymieniona w tekście Sp-nia W Gdańsku/.

Stwierdziliśmy, że jest b. duża luka w zakresie aparatury wykrywania stanów alarmowych gazu.

W/g głównego inżyniera Gazowni W-wskiej oraz dyrektora d/s rozwoju i eksploatacji przedsiębiorstwa PGNiG należy bezwzględnie rozpocząć produkcję tych urządzeń dla potrzeb gospodarki komunalnej, stacji rozlewni gazów, a także odbiorców indywidualnych, którzy posiadają ogrzewanie gazowe.

W przypadku pozytywnych prób takich urządzeń PGNiP jest gotowe wydać rekomendacje i zalecenia do ich stosowania w gospodarce komunalnej, a także Gazownia zalecenia do zastosowania w budownictwie.

4.1. Proponowane konfiguracje urządzeń

a/ prosty gazalarm dla odbiorcy rozproszonego - kuchenny - zasilanie 220 V , sygnał alarmu akustyczny.

W celu zbliżenia gazalarmu do źródła emisji długość sznura przyłączeniowego z wtyczką ok. 2,5m. Model takiego gazalarmu załączamy do sprawozdania

b/ gazalarm komunalny prosty - składa się z głowicy z czujnikami ulatniania gazu, zasilania sieciowego i linii przesyłowej alarmowej, np. do dozorczy

- c/ gazalarm komunalny z wieloprogowym /np. 3 progowym/ urządzeniem pomiarowym z zasilaniem sieciowym i autonomicznym załączającym się przy zaniku napięcia w sieci oraz linii transmisyjnej do dozorczy lub/i/syreny oraz "koguta" nad klatką schodową
- d/ gazalarm z transmisją danych i centralką automatycznie powiadamiający pogotowie gazowe, policję lub inne służby /i/ ewentualnie odcinający dopływ gazu, jeśli będzie zastosowany odpowiedni zawór elektromagnetyczny.
- To urządzenie powinno być wykonane częściowo w obudowie iskrobezpiecznej i antywybuchowej Ex.
- Szczegółowe projektowanie tych urządzeń przewidujemy w drugim etapie.
- Ponieważ posiadamy już pewne doświadczenie w pracy z tymi czujnikami sądzimy, że Instytut jest w stanie takie urządzenia wyprodukować.
- Na podstawie naszych rozmów szacujemy chłonność rynku na kilkanaście tysięcy takich urządzeń.

5. Określenie metodyki badania stężeń gazu w dużych objętościach

Jak zaznaczyliśmy w p.2 niniejszego sprawozdania metan jest gazem lżejszym od powietrza i próbkowanie jego powinno odbywać się w pobliżu źródła ewent. ulotów - nad tym źródłem. W zasadzie tutaj nie potrzeba wymuszać dodatkowego obiegu powietrza np. przez dodatkową pompkę elektryczną - wiatraczek. Zadana wartość w % obj. metanu lub ppm można otrzymać metodą kolejnego rozcieńczenia w zadanej objętości pod tłokiem, lub wstrzykiwania do zadanej objętości.

Jako źródło 100% zawartości metanu może służyć gaz miejski, który jest wszędzie ogólnie dostępny, tak że nie przewidujemy trudności w zakresie badań i skalowań.

O wiele trudniejsza sprawa jest z tlenkiem węgla CO. Tutaj gazalarm powinien być również zainstalowany około źródła ulotu, lecz dobrze byłoby gdyby posiadał pompę wewnętrzną /wiatraczek/ nadmuchujący powietrze na czujnik. Wiatraczek ten powinien się okresowo włączać. Chodzi o to aby wychwycić stężenia rzędu 50 - 100 ppm, dopóty nie staną się niebezpieczne dla zdrowia i nie spowodują np. częściowej utraty świadomości itp.

Sprawa ta będzie wymagać dodatkowych badań.

11

Tlenek węgla można otrzymać w ampułkach lub butlach o zadanym stężeniu lub 100% czysty tylko z importu, z firmy francuskiej AEPHAGAZ EXPORT z przedstawicielstwem w W-wie Metalex France Oddział w W-wie, ul. Stawki 2.

Praca z tlenkiem węgla wymaga zachowania odpowiedniej ostrożności i możliwa jest tylko pod wyciągiem.

Roztwory o odpowiednim stężeniu objętościowym otrzymujemy metodą "rozcieńczania" jak w przypadku metanu.

Metody te są opanowane i stosowane np. w Zakładzie Chemii WAT.

Resume

Na podstawie niniejszych rozważań proponuję przejść do opracowywania prototypu gazalarmów komunalnych.

Literatura: Sensidyne - Toxic Systems - katalog
Control Instrumens - Gas detection Systems -katalog
National /Specjatly Gase/ - Specjalty Gases and
Equipment - podręcznik gazów i katalog sprzętu
Unigaz - Przeds.Technik Czystych Gazów - katalog
wytrobów
Figaro Engineering Jnc - Gas Sensors - katalog
czujników, charakterystyki techniczne czujników
i układów, lista cenowa /Price List/
Sieger - Gas Detection Control System - katalog
Bezpieczeństwo Techniczne w Przemysle Chemicznym -
autor Marian Ryng WNT - 1985

Załącznik: model gazalarmu domowego do wglądu Dyrekoji
i Komisji Odbioru.