



Analiza szybkości reakcji utleniania 955- -elementowej próby węgla kamiennych z uwzględnieniem zagrożenia pożarowego

Analysis of the reaction rate of 955 samples of coals with reference to a spontaneous fire hazard

Mgr inż. Stanisław Słowik^{*)}

Treść: W artykule przedstawiono analizę przebiegu szybkości reakcji utleniania dla próby węgla złożonej z 955 elementów (węgli kamiennych pobranych z polskich kopalń), którą odniesiono do pożarów endogenicznych zaistniałych w podziemnych kopalniach węgla kamiennego. Wykazano, że szybkość reakcji utleniania węgla o małych wartościach współczynnika k_0 i energii aktywacji E wraz ze wzrostem temperatury zrównuje się z szybkością reakcji utleniania węgla, które mają duże wartości współczynnika k_0 i energii aktywacji E . Zjawisko to zaobserwowano w wąskim przedziale temperatury, który wynosi od 261°C do 333°C, średnio 297°C. Temperaturę tę nazwano temperaturą wyrównania szybkości reakcji dla węgla, zaś wyznaczony przedział, przedziałem temperatury wyrównania. Zaobserwowane zachowanie dowodzi, że węgle o wysokiej wartości energii aktywacji stwarzają niewielkie zagrożenie pożarowe w niskiej temperaturze (poniżej temperatury krytycznej), które wraz ze wzrostem temperatury szybko się zwiększa i jest trudne do opanowania. Natomiast węgle o niskich wartościach energii aktywacji zachowują się odwrotnie, w początkowym stadium zagrożenia pożarowego stwarzają większe problemy, zaś powstałe z nich pożary mają łagodniejszy przebieg. Analiza pożarów endogenicznych zaistniałych w kopalniach wykazała, że najwyższą możliwość wystąpienia pożarów endogenicznych obserwujemy w przedziale energii aktywacji 60 000-65 000 J/mol.

Abstract: This paper presents an analysis of the oxidation reaction rates for a collection of coal samples consisting of 955 elements (coals) with reference to the endogenous fires occurring in underground coal mines. It has been shown that the rate of oxidation of coals with a low k_0 coefficient and activation energy E with the increase of temperature equals the rate of oxidation of coals of large values of k_0 coefficient and the activation energy E . This phenomenon has been observed in a narrow temperature range, which is from 261°C to 333°C, with the average of 297°C. This temperature has been called the compensation temperature of reaction rate for coals while the designated range is referred to as the range of temperature alignment. The observed behavior proves that coals with high activation energy value generate low fire hazard at low temperature (below the critical temperature), however, the fire hazard increases rapidly and is difficult to control with the increase of the temperature. Meanwhile, the coals with low values of activation energy behave inversely, generating greater problems in the initial stages of the fire hazard, but the fires that they cause are milder. The analysis of endogenous fires that occurred in the coal mines has shown that the highest possibility of endogenous fires was observed between the activation energy of 60 000-65 000 J/mol.

Słowa kluczowe:

węgiel, szybkość reakcji, równanie Arrheniusa, energia aktywacji, współczynnik przedeksponencjalny

Key words:

coal, reaction rate, Arrhenius equation, the activation energy, pre-exponential coefficient

1. Wprowadzenie

Ciągle podejmowane są działania mające na celu rozpoznanie zagrożenia pożarowego, którego istotnym elementem jest określenie przebiegu szybkości reakcji w zakresie niskotemperaturowego utleniania. Zazwyczaj szybkość reakcji jest określana i analizowana dla konkretnej próbki węgla. W artykule przeanalizowano ten proces nie dla pojedynczej próbki węgla, ale dla próby węgla. W skład próby weszły węgle z różnych pokładów, w efekcie czego próba została złożona z 955 elementów (węgla) różniących się przebiegiem szybkości reakcji utleniania. Składały się na nią węgle z 93 pokładów polskich kopalń węgla kamiennego zaliczone od I do V grupy samozapalności, były to:

- 50 próbek z 7 pokładów grupy 200,
- 147 próbek z 27 pokładów grupy 300,

- 407 próbek z 28 pokładów grupy 400,
- 226 próbek z 15 pokładów grupy 500,
- 12 próbek z 5 pokładów grupy 600,
- 113 próbek z 10 pokładów grupy 700.

Analizowaną próbę węgla porównano z przypadkami pożarów endogenicznych, które zaistniały w kopalniach węgla kamiennego w latach 2005-2013 [8, 9]. Pozwoliło to na wytypowanie węgla, które stwarzają największe zagrożenie zaistnienia pożaru endogenicznego.

2. Badania

W badaniach wykorzystano metodę określenia szybkości reakcji utleniania węgla w punkcie temperaturowym, zwaną metodą Olpińskiego.

Próbki węgla pobierane były z pokładów polskich kopalń węgla kamiennego i poddawane badaniom pod kątem

^{*)} Główny Instytut Górnictwa, Katowice

skłonności do samozapalenia [6, 10]. Sposób wykonania badań i obliczeń został przedstawiony w [3]. Do wyznaczenia parametrów równania Arrheniusa przyjmowano pomierzone wartości szybkości reakcji. W oparciu o badania wyprowadzono dla węgla równania szybkości reakcji Arrheniusa, których istotnymi parametrami są współczynniki k_0 i E :

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

gdzie:

- k – szybkość reakcji [K/s],
- k_0 – współczynnik przedeksponencjalny [K/s],
- E – energia aktywacji [J/mol],
- R – stała gazowa, równa 8,315 [J/mol K],
- T – temperatura [K].

Podstawowe statystyki opisowe współczynników k_0 i E przebadanych węgla przedstawiono w tabelicy 1. Widać, że współczynnik k_0 ma rozkład nieliniowy.

Tabela 1. Parametry statystyczne współczynnika E i k_0 dla analizowanej próby

Table 1. Statistical parameters of E and k_0 coefficients for the analyzed sample

Zmienna	Statystyki opisowe				
	N ważnych	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch.std
E , J/mol	955	61961	41950	84120	8689
k_0	955	15765907	33290	288749580	37711519

Wszystkie badane węgle reprezentowały pełny zakres skłonności do samozapalenia. Według klasyfikacji PN-93/G-04558 kształtowało się to następująco:

- 237 elementów – I grupa skłonności do samozapalenia,
 - 209 elementów – II grupa skłonności do samozapalenia,
 - 246 elementów – III grupa skłonności do samozapalenia,
 - 208 elementów – IV grupa skłonności do samozapalenia,
 - 55 elementów – V grupa skłonności do samozapalenia.
- Natomiast wg klasyfikacji wskaźnika SMP [3]:
- 148 elementów – I grupa skłonności do samozapalenia,
 - 281 elementów – II grupa skłonności do samozapalenia,
 - 329 elementów – III grupa skłonności do samozapalenia,
 - 179 elementów – IV grupa skłonności do samozapalenia,
 - 18 elementów – V grupa skłonności do samozapalenia.

3. Równanie szybkości reakcji Arrheniusa 955-elementowej próby węgla

Równanie szybkości reakcji dla pojedynczego elementu próby przedstawione jest wzorem (1), natomiast w równaniu szybkości reakcji Arrheniusa dla całej próby współczynniki k_0 i E przyjmą postać zmiennych:

$$k = f(k_0, E, T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (2)$$

Wartość współczynników k_0 i E zmieniać się będzie w zakresie od minimum do maksimum (tabl. 1), natomiast temperatura będzie obejmować przedział, w którym przebiega proces samozagrzewania i palenia.

Ponieważ analiza funkcji trzech zmiennych jest skomplikowana, dlatego zależność (2) sprowadzono do funkcji dwóch zmiennych poprzez redukcję jednej zmiennej. Wykorzystano do tego regresję liniową i poszukiwano zależności pomiędzy współczynnikami k_0 i E , aby jeden z nich wyeliminować. Wykazano, że energia aktywacji (E) charakteryzuje się roz-

kładem normalnym (*test chi-kwadrat* = 16,254, $df = 11$, $p = 0,132$). Natomiast współczynnik przedeksponencjalny (k_0) ma przebieg nieliniowy o rozkładzie lognormalnym (*test chi-kwadrat* = 5,450, $df = 3$, $p = 0,142$). Dlatego przeprowadzono wyrównanie rozkładu współczynnika k_0 , wykorzystując do tego przekształcenie Boxa-Coxa. Współczynnik l przekształcenia Boxa-Coxa wynosi $l = -0,01009$ (przy przesunięciu 0,00), stąd jako przekształcenie wyrównujące rozkład przyjęto logarytmowanie $k_{0Log} = \ln k_0$. Ostatecznie więc, poszukiwano zależności regresyjnej pomiędzy zmiennymi niezależnymi k_{0Log} i E dla równania szybkości reakcji w postaci logarytmowanej:

$$\ln k = k_{0Log} - \frac{E}{RT}. \quad (3)$$

Równanie regresji pomiędzy zmiennymi niezależnymi k_{0Log} i E wyrażone jest zależnością $k_{0Log} = b_0 + b_1 \cdot E$, gdzie b_0 i b_1 to współczynniki liczbowe wyznaczone dla równania regresji. Z wstępnie przeprowadzonej analizy regresji liniowej uzyskano istotne wartości współczynników k_{0Log} i E przy wysokim wskaźniku jakości dopasowania modelu do danych $r^2=0,96$ (tabl. 2).

Tabela 2. Wyniki wstępnej analizy regresji liniowej

Table 2. Preliminary results of the linear regression analysis

N=955	Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: $k_{0Log} = \ln(k_0)$ R= ,98172536 R2= ,96378468 Skoryg. R2= ,96374668 F(1,953)=25362, $p < 0,0000$ Błąd std. estymacji: ,35237					
	BETA	Błąd st. BETA	B	Błąd st. B	t(953)	poziom p
W. wolny			1,980297	0,082146	24,1070	0,00
E	0,981725	0,006165	0,000209	0,000001	159,2540	0,00

Jednak pomimo istotnych współczynników, otrzymany model nie spełniał warunku normalności reszt. Zastrzeżenia budził też rozrzut reszt względem wartości przewidywanych, który wykazywał niesymetryczny rozkład z wyróżniającymi się wynikami odstającymi. Dlatego w dalszej analizie przeprowadzono usuwanie przypadków błędnych i odstających, wykorzystując warunki standaryzowanych reszt, odległości Mahalanobisa i Cooka. Dzięki tym operacjom otrzymano istotny model regresji, spełniający wymagane warunki:

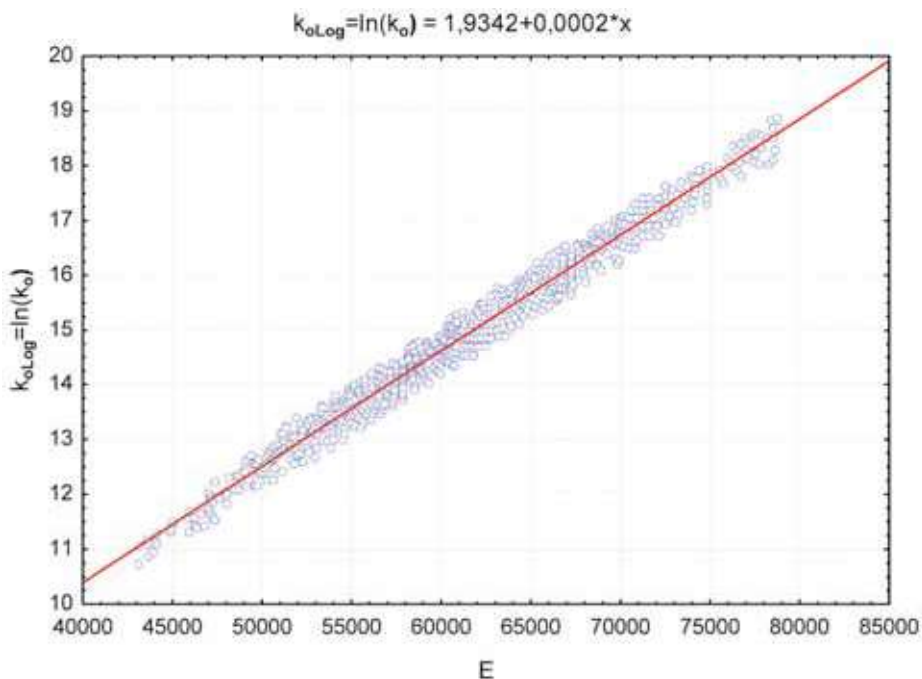
- podsumowanie regresji (tabl. 3),

Tabela 3. Ostateczne podsumowanie regresji zmiennej zależnej:

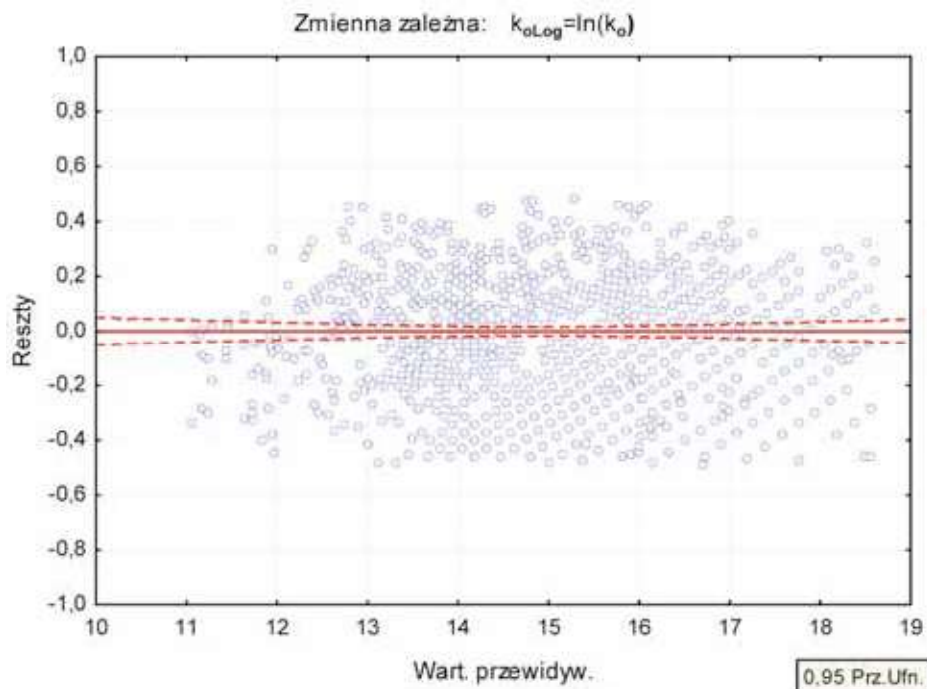
Table 3. Summary of the regression of the dependent variable: k_{0Log}

N=770	Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: k_{0Log} R= ,99058915 R2= ,98126687 Skoryg. R2= ,98124248 F(1,768)=40229, $p < 0,0000$ Błąd std. estymacji: ,23581					
	BETA	Błąd st. BETA	B	Błąd st. B	t(768)	poziom p
W. wolny			1,934238	0,064868	29,8179	0,00
E	0,990589	0,004939	0,000211499	0,000001	200,5714	0,00

- wykres rozrzutu zmiennej zależnej względem niezależnej (rys. 1),
- wykres rozrzutu reszt względem wartości przewidywanych (rys. 2),
- testy normalności reszt,
otrzymano istotną wartość statystyki chi-kwadrat (*test chi-kwadrat* = 25,830, $df = 17$, $p = 0,078$) potwierdzającą, że mamy do czynienia z rozkładem normalnym reszt ($p > 0,05$).



Rys. 1. Wykres rozrzutu k_{oLog} względem E
 Fig. 1. Scatter diagram of k_{oLog} relative to E



Rys. 2. Przewidywane względem wartości resztowych
 Fig. 2. Predicted values relative to the residual values

Równanie regresji, które otrzymano przed usunięciem przypadków błędnych i odstających (tabl. 2) w małym stopniu odbiega od wyniku końcowego (tabl. 3). Porównując oba modele można stwierdzić, że niewielka różnica występuje dla niskich wartości, natomiast dla wysokich wartości krzywe zbiegają się. Mimo tej małej różnicy w przebiegu równania, usunięcie przypadków błędnych i odstających spowodowało, że uzyskano model generalnie spełniający warunki regresji liniowej. Ponieważ pomimo tego, że widoczny jest dość duży rozrzut reszt względem wartości przewidywanych (rys. 2), to można przyjąć, że model dla potrzeb prowadzonej analizy jest istotny. Tym bardziej, że model ten posłuży nam do wstępnej

analizy równania szybkości reakcji Arrheniusa, a uzyskane wnioski będą zweryfikowane.

Otrzymany istotny model regresji liniowej wyrażony jest zależnością (tabl. 3):

$$k_{oLog} = 0,0002115 \cdot E + 1,9342, \tag{4}$$

zaś po uwzględnieniu przekształcenia wyrównującego zmiennej niezależnej:

$$k_o = \exp(0,0002115 \cdot E + 1,9342) = 6,9185 \exp(0,0002125 \cdot E). \tag{5}$$

Statystyki podstawowe współczynników równania regresji, przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 4. Statystyki opisowe współczynników E i k_0 występujących w równaniu regresji

Table 4. Descriptive statistics of E and k_0 coefficients occurring in the regression equation

Zmienna	N ważnych	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch.Std.
E, J/mol	770	60986,48	43126,87	78832	8064
k_0 , K/s	770	10592359	45745,77	154169901	20761560
$k_{0,log} = \ln(k_0)$	770	14,83	10,73	18,85	1,72

Analiza uproszczonego równania szybkości reakcji Arrheniusa

Podstawiając (4) do równania Arrheniusa w postaci (3) i przekształcając, otrzymano zależność:

$$\ln k = (0,0002115)E + 1,9342 - \frac{E}{RT}. \quad (6)$$

Uzyskane równanie (6) wykreślono w przedziale $\{E, 43000, 80000\}$ i $\{T, 293K, 673K\}$ (rys. 3).

Z analizy uproszczonego równania szybkości reakcji Arrheniusa wynika, że pojawia się temperatura, przy której następuje zrównanie szybkości reakcji wszystkich węgli próby (rys. 3). Nazwano ją temperaturą wyrównania szybkości reakcji.

Bardzo ważne jest też spostrzeżenie, że w przedziale do temperatury wyrównania, węgle o małej energii aktywacji cechują się większą szybkością reakcji niż węgle o dużej energii aktywacji. Natomiast po przekroczeniu temperatury wyrównania następuje zmiana i węgle o dużej energii aktywa-

cji cechują się większą szybkością reakcji niż węgle o małej energii aktywacji (rys. 3).

Temperaturę wyrównania, przy której następuje zrównanie szybkości reakcji wszystkich węgli próby, obliczono porównując równanie dwóch dowolnych elementów próby:

$$0,0002115E_1 + 1,9342 - \frac{E_1}{RT_{wyr}} = 0,0002115E_2 + 1,9342 - \frac{E_2}{RT_{wyr}},$$

porządkując mamy:

$$0,0002115E_1 - 0,0002115E_2 = \frac{E_1}{RT_{wyr}} - \frac{E_2}{RT_{wyr}}.$$

Po uproszczeniu otrzymujemy:

$$0,0002115(E_1 - E_2) = \frac{1}{RT_{wyr}}(E_1 - E_2).$$

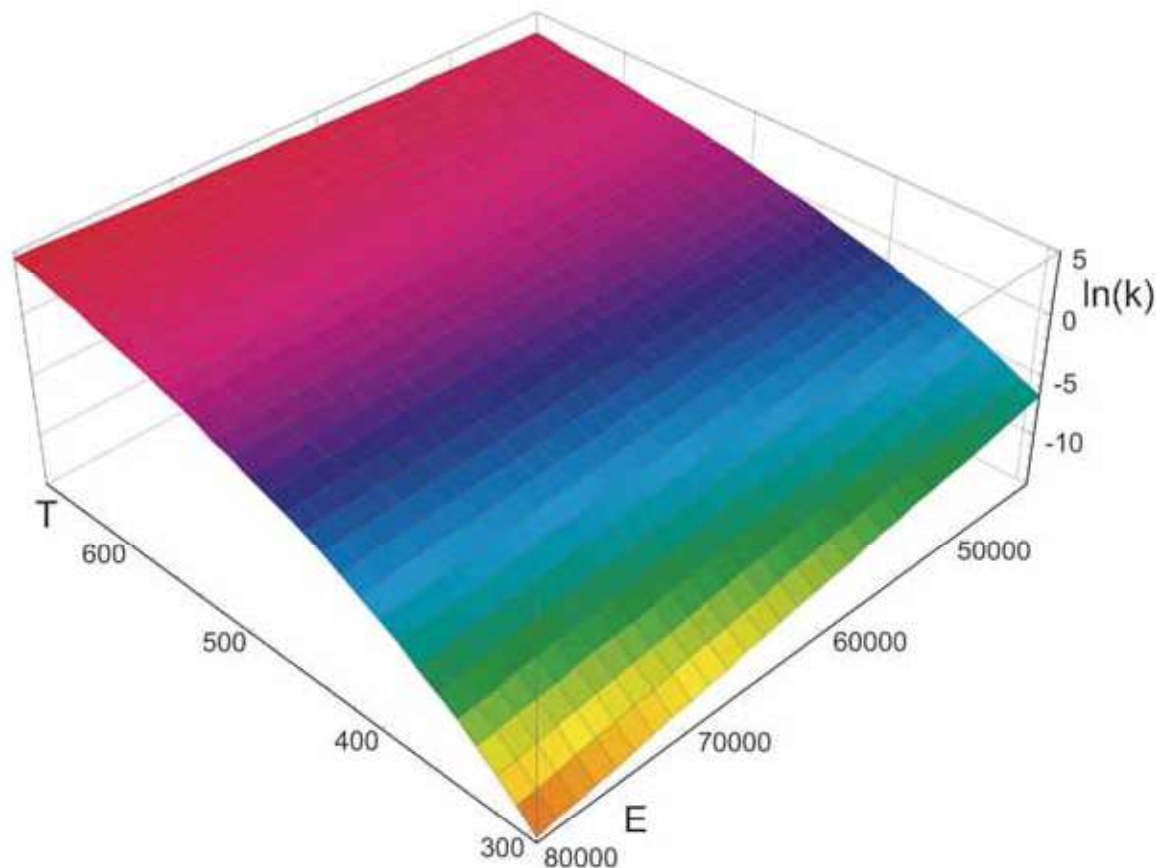
I ostatecznie:

$$T_{wyr} = \frac{1}{0,0002115R} = 568,6K.$$

Temperatura wyrównania dla węgli analizowanej próby, wyznaczona w oparciu o uproszczone równanie Arrheniusa, wynosi 569K (296°C).

4. Weryfikacja uzyskanych spostrzeżeń

Analiza uproszczonego równania Arrheniusa pokazała, że istnieje temperatura wyrównania szybkości reakcji węgli. W celu weryfikacji tego wniosku przeprowadzono analizę równania szybkości reakcji w pełnej postaci (bez uproszczeń), które obejmuje wszystkie 955 elementy (węgle) próby. W tym



Rys. 3. Zależność $\ln(k)=f(E,T)$ opisana równaniem (5) dla $T=293$ do $673K$ (20 do $400^\circ C$) oraz $E=43\ 000$ do $80\ 000$
Fig. 3. The formula $\ln(k)=f(E,T)$ described by equation (5) for $T=293$ to $673K$ (20 to $400^\circ C$) and $E=43\ 000$ to $80\ 000$

celu wykorzystano sparametryzowaną, logarytmowaną postać równania (2), gdzie współczynniki k_o i E przyjęto za zmienne, zaś temperaturę T jako parametr z krokiem DT :

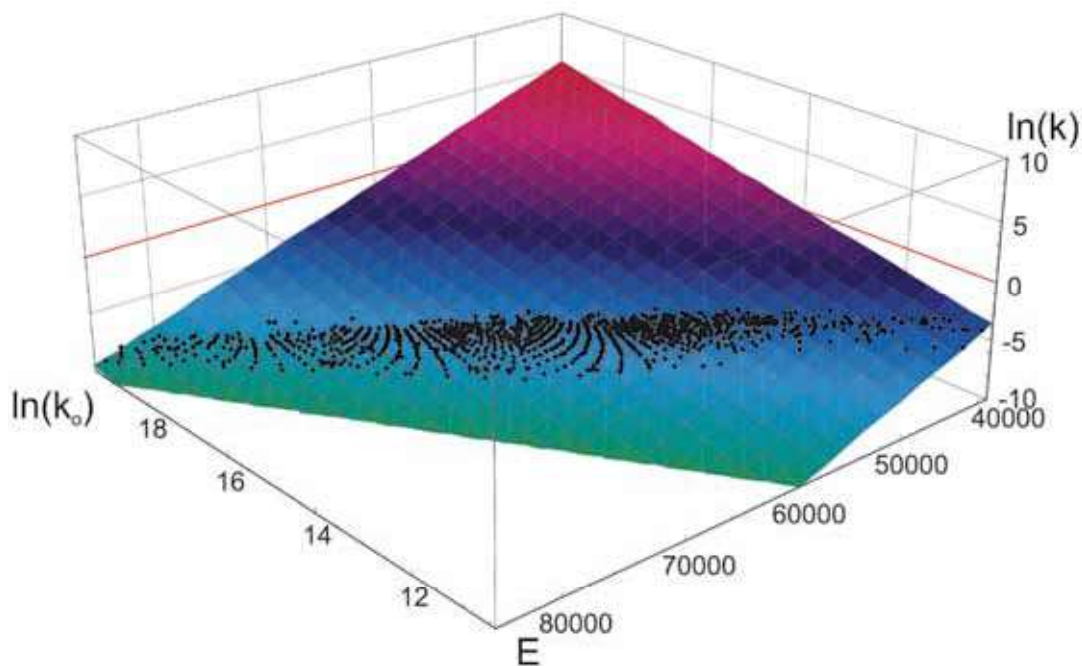
$$\ln(k) = \ln k_o - \frac{E}{RT}, \{k_o, k_{o\min}, k_{o\max}\}, \quad (7)$$

$$\{E, E_{\min}, E_{\max}\}, \{T, T_{\min}, T_{\max}, \Delta T\}$$

Przeprowadzono analizę wykresu funkcji (7) w przedziale wartości:

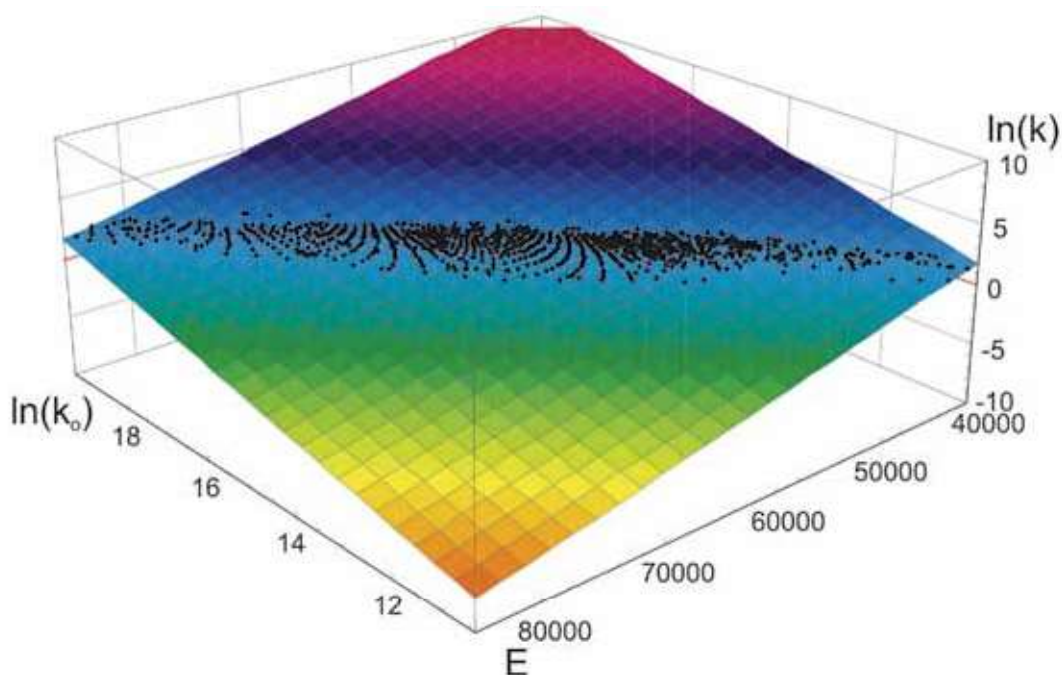
- $\ln(k_{o\min}) = 10, \ln(k_{o\max}) = 20,$
- $E_{\min} = 41000, E_{\max} = 85000, \text{ J/mol}$
- $T_{\min} = 323, T_{\max} = 673, DT = 10, \text{ K.}$

Otrzymano 35 wykresów dla kroku temperatury $DT = 10$. Wybrano z nich trzy wykresy, które dobrze ilustrują istotę omawianego zjawiska, odnoszą się one do temperatury $T_1 = 353\text{K}$ (80°C), $T_2 = 573\text{K}$ (300°C) i $T_3 = 793\text{K}$ (520°C). Dodatkowo na wykresach zostały naniesione punkty reprezentujące elementy (węgle) próby (rys. 4a, 4b i 4c).



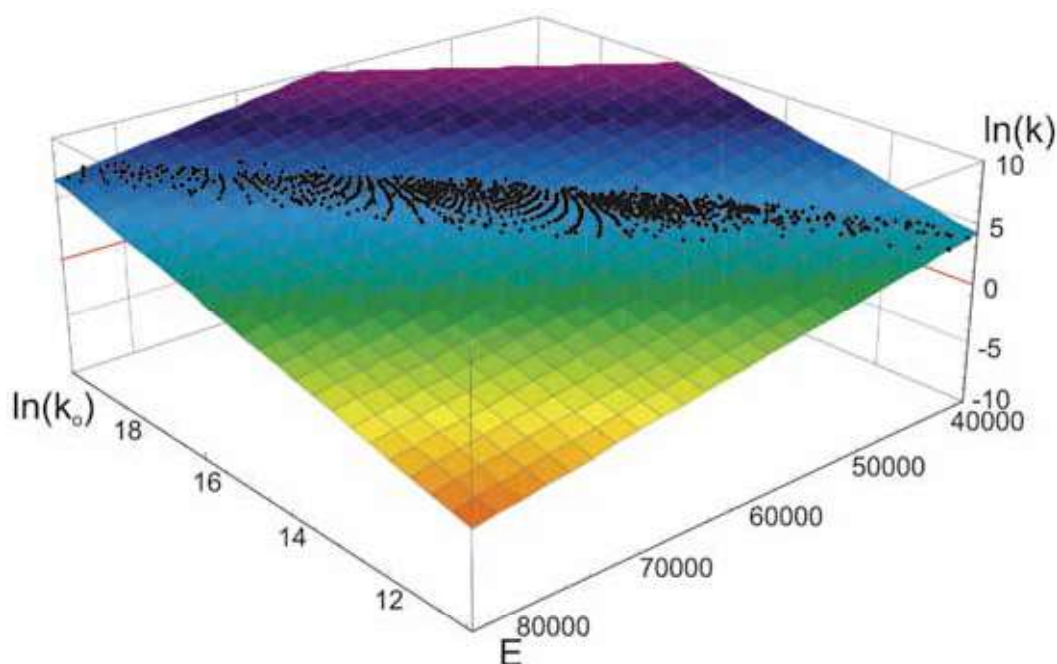
Rys. 4a. Wykreślone równanie Arrheniusa próby w postaci logarytmowanej z zaznaczonymi elementami próby dla $T_1 = 353\text{K}$ (80°C)

Fig. 4a. Arrhenius equation for the sample in the form of a logarithm with selected elements of the sample for $T_1 = 353\text{K}$ (80°C)



Rys. 4b. Wykreślone równanie Arrheniusa próby w postaci logarytmowanej z zaznaczonymi elementami próby dla $T_2 = 573\text{K}$ (300°C)

Fig. 4b. Arrhenius equation for the sample in the form of a logarithm with selected elements of the sample for $T_2 = 573\text{K}$ (300°C)



Rys. 4c. Wykreślone równanie Arrheniusa próby w postaci logarytmowanej z zaznaczonymi elementami próby dla $T_3=793\text{K}$ (520°C)

Fig. 4c. Arrhenius equation for the sample in the form of a logarithm with selected elements of the sample for $T_3=793\text{K}$ (520°C)

Na rysunkach nr 4a, 4b i 4c widać, jak zmienia się szybkość reakcji ($\ln(k)$) poszczególnych elementów próby względem siebie. Jest to widoczne zwłaszcza dla skrajnych elementów:

- rys. 4a ($T_1=80^\circ\text{C}$) – widać, że najniższą szybkość reakcji mają elementy o najwyższej energii aktywacji i najwyższym współczynniku przedeksponentyjnym. Wartość logarytmowana szybkości reakcji waha się od min. $-9,3$ do max $-3,6$, zaś większość elementów zawiera się w przedziale od $-7,4$ do $-5,0$ o rozpiętości $2,4$;
- rys. 4b ($T_2=300^\circ\text{C}$) – obserwuje się zjawisko wyrównania szybkości reakcji, wszystkie elementy próby znajdują się w wąskim przedziale, gdzie wartość logarytmowana szybkości reakcji waha się od min. $0,8$ do max $2,7$, zaś większość elementów zawiera się w zakresie od $1,6$ do $2,3$, a więc o rozpiętości $0,7$;
- rys. 4c ($T_3=520^\circ\text{C}$) – widoczna jest zmiana i elementy skrajne, które wcześniej miały niższą szybkość reakcji, teraz mają wyższą. Czyli najwyższą szybkość reakcji mają elementy o najwyższej energii aktywacji i najwyższym współczynniku przedeksponentyjnym. Wartość logarytmowana szybkości reakcji waha się od około $3,7$ do $7,1$, zaś większość elementów próby zawiera się w przedziale od $4,9$ do $6,1$.

Potwierdzono więc wnioski wyciągnięte w oparciu o uproszczone równanie, tj. że wraz ze wzrostem temperatury rośnie szybkość reakcji węgla w taki sposób, że większymi przyrostami charakteryzują się elementy o niskiej energii aktywacji i współczynniku przedeksponentyjnym. W okolicach temperatury 296°C następuje zrównanie szybkości reakcji węgla, a po jej przekroczeniu, przewartościowanie – tj. węgle, które miały niższą szybkość reakcji teraz mają wyższą i zaczynają dominować.

Przy weryfikacji temperatury wyrównania wyznaczonej dla próby, oparto się na spostrzeżeniu, że zjawisko zrównania szybkości reakcji węgla jest szczególnie widoczne dla skrajnie odległych od siebie elementów. Wybrano więc z 955-elemen-

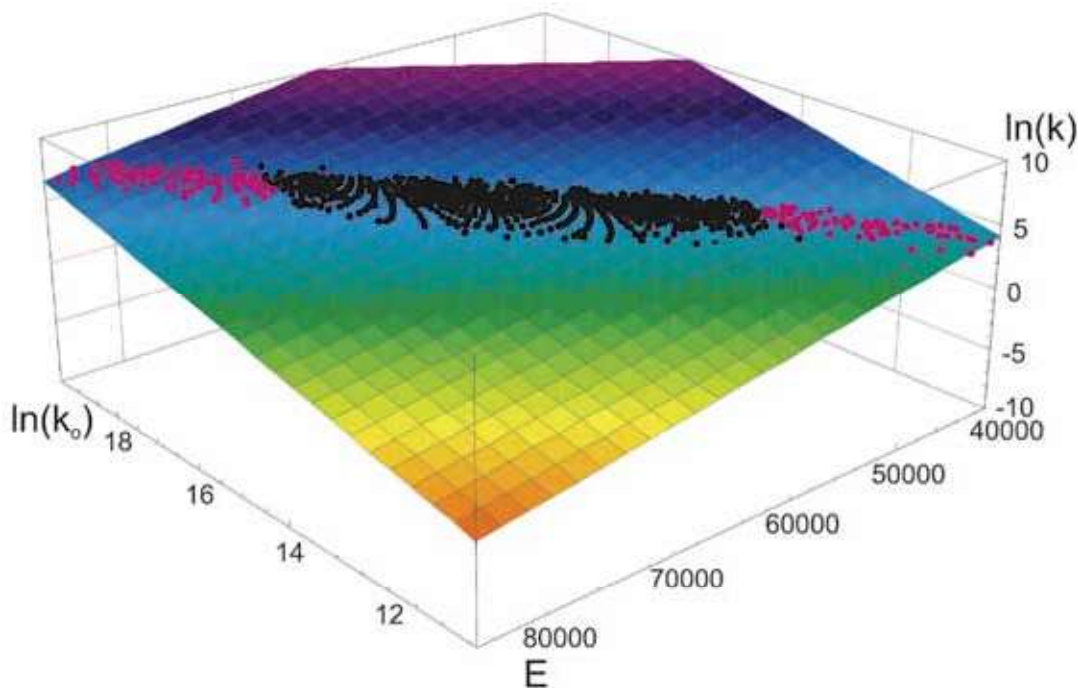
towej próby uporządkowanej według energii aktywacji dolny (10%) oraz górny percentyl, a następnie porównano ze sobą ich elementy. Otrzymano 9216 układów równań, których rozwiązaniem jest temperatura wyrównania dla każdej porównywanej pary. Na rys. 5 pokazano przykładowy rozkład elementów z wyróżnieniem dolnego i górnego percentyla, dla których wykonano obliczenia i analizę. Podstawowe statystyki opisowe uzyskanych wyników temperatury wyrównania szybkości reakcji dla węgla przedstawiono w tabelicy 5.

Analizując otrzymane wyniki temperatury wyrównania, można stwierdzić, że wartość średnia równa $569,9\text{K}$ (297°C) jest bardzo zbliżona do mediany (tabl. 5), zaś dla większości elementów dolnego i górnego percentyla obserwujemy wyrównanie szybkości reakcji w przedziale temperatury $534,3$ do $605,6\text{K}$ ($261,3$ do $332,6^\circ\text{C}$), czyli w przedziale o rozpiętości około 70 stopni. Można więc podać, że przedział temperatury, w którym następuje wyrównywanie szybkości reakcji węgla wynosi: 261 do 333°C , średnia 297°C .

5. Przedział temperatury wyrównania a zagrożenie pożarowe

Analiza uproszczonego równania Arrheniusa dla 955-elementowej próby węgla pozwoliła przyjąć tezę, że istnieje temperatura, przy której obserwujemy wyrównanie szybkości reakcji wszystkich prób węgla. Została ona zweryfikowana przez analizę pełnego równania Arrheniusa przy założeniu, że wyrównywanie szybkości reakcji węgla najlepiej obrazują skrajnie odległe od siebie elementy próby (rys. 4a, 4b i 4c, rys. 5). Temperatura wyrównania szybkości reakcji węgla wynosi 261 do 333°C , średnia 297°C .

Z analizy szybkości reakcji próby wynika, że elementy dolnego percentyla o energii aktywacji E poniżej $51\,000\text{ J/mol}$ oraz współczynniku przedeksponentyjnym k_0 poniżej $411\,000$ ($\ln k_0=12,93$) w przedziale do temperatury wyrównania miały najwyższe wartości szybkości reakcji, zaś po jej



Rys. 5. Wykreślone równanie Arrheniusa próby w postaci logarytmowanej z zaznaczonymi elementami próby dla $T_3=793\text{K}$ (520°C) oraz wyróżnieniem dolnego i górnego percentyla
 Fig. 5. Arrhenius equation for the sample in the form of a logarithm with selected elements of the sample for $T_3=793\text{K}$ (520°C) and with the marked lower and upper percentile

Tablica 5. Parametry statystyczne temperatury wyrównania otrzymane z porównania dolnego i górnego percentyla

Table 5. Statistical parameters of compensation temperature received from the comparison of the lower and upper percentile

N ważnych	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Dolny Kwartył.	Górny Kwartył.	Odch.std
9216	569,95K	567,09K	453,61K	720,51K	546,46K	590,91K	35,6
	297 oC	294 oC	181 oC	448 oC	273 oC	318 oC	

przekroczeniu – najniższe. Węgle dolnego percentyla, to wg klasyfikacji PN [6] węgle należące do:

- V grupy samozapalności (10,4% elementów górnego percentyla i stanowi to 18,2 % wszystkich elementów zaliczonych do V grupy),
- IV grupy samozapalności (62,5% górnego percentyla i stanowi to 28,8 % wszystkich elementów zaliczonych do IV grupy),
- III grupy samozapalności (20,8% górnego percentyla i stanowi to 8,1 % wszystkich elementów zaliczonych do III grupy),
- II grupy samozapalności (6,3% górnego percentyla i stanowi to 2,9 % wszystkich elementów zaliczonych do II grupy)

lub wg klasyfikacji wskaźnika SMP [3] węgle należące do:

- V grupy samozapalności (18,8% górnego percentyla i stanowi to 100 % wszystkich elementów zaliczonych do V grupy),
- IV grupy samozapalności (81,2% górnego percentyla i stanowi to 43,6 % wszystkich elementów zaliczonych do IV grupy).

A więc są to głównie węgle o dużej skłonności do samozapalenia.

Natomiast elementy górnego percentyla o energii aktywacji powyżej 73 800 J/mol oraz współczynnika przedeksponencjalnym k_0 powyżej 23 128 000 ($\ln k_0=16,96$) zachowy-

wały się odwrotnie do ww., tj. w przedziale do temperatury wyrównania miały najniższe wartości szybkości reakcji, a po jej przekroczeniu – najwyższe. Węgle górnego percentyla, to wg klasyfikacji PN [6] węgle należące do:

- I grupy samozapalności (93,7% dolnego percentyla i stanowi to 38,0 % wszystkich elementów zaliczonych do I grupy),
- III grupy samozapalności (4,2% dolnego percentyla i stanowi to 1,6 % wszystkich elementów zaliczonych do III grupy),
- IV grupy samozapalności (2,1% dolnego percentyla i stanowi to 1,0 % wszystkich elementów zaliczonych do IV grupy)

lub wg klasyfikacji wskaźnika SMP [3] węgle należące do:

- I grupy samozapalności (97,9% dolnego percentyla i stanowi to 63,5 % wszystkich elementów zaliczonych do I grupy),
- II grupy samozapalności (2,1% dolnego percentyla i stanowi to 0,7 % wszystkich elementów zaliczonych do II grupy).

I są to przede wszystkim węgle o bardzo małej skłonności do samozapalenia.

W początkowym okresie samozagrzewania największe szybkości reakcji wykazują węgle, które należą do dolnego percentyla. Po przejściu przez przedział temperatury wyrów-

nia węgla te w stosunku do pozostałych wykazują najniższe szybkości reakcji (rys. 5). Są to głównie węgle zaliczone do IV i V grupy samozapalności. W praktyce górniczej będą to przypadki, kiedy węgiel stwarza ciągle zagrożenie pożarowe, natomiast gdy dochodzi do pożaru, jego przebieg jest łatwiejszy do opanowania ze względu na niską dynamikę.

Inaczej sprawa wygląda w przypadku węgla z górnego percentyla, wykazują one najniższą szybkość reakcji w początkowym okresie samozagrzewania, która wraz z temperaturą zaczyna szybko rosnąć i po przejściu przez przedział temperatury wyrównania osiąga najwyższe wartości. Są to głównie węgle zaliczone do I grupy samozapalności. W praktyce górniczej będą to przypadki węgla, który zasadniczo nie stwarza problemów zagrożenia pożarowego, jednak po jego pojawieniu się następuje bardzo szybki rozwój zagrożenia, którego przebieg jest dynamiczny i trudny do opanowania, co zazwyczaj prowadzi do pożaru.

Węgle dolnego percentyla przez wysoką szybkość reakcji utleniania w niskiej temperaturze stwarzają ciągle zagrożenie pożarowe podczas eksploatacji i wymuszają odpowiednie, bezustanne działania profilaktyczne. Natomiast węgle górnego percentyla w niskiej temperaturze (poniżej temperatury krytycznej) wykazują najniższą aktywność procesu utleniania, co powoduje, że ciężko dochodzi do ich samozapalenia, jednak pożary z ich udziałem są bardzo trudne do opanowania. Dlatego można przypuszczać, że najwyższe zagrożenie wystąpienia pożaru endogenicznego będzie w przypadku węgla, które posiadają właściwości zarówno dolnego, jak i górnego percentyla – węgle takie początkowo nie będą stwarzać problemów pożarowych, a po ujawnieniu się samozagrzania profilaktyka będzie niewystarczająca dla opanowania szybko rosnącego zagrożenia.

Analiza pożarów endogenicznych, które powstały w kopalniach węgla kamiennego, wskazuje, że występują one zarówno w grupie pokładów zaliczonych do wysokiej, jak i niskiej

skłonności do samozapalenia [9]. Wg [8] w latach 2008-2010 pożary endogeniczne miały miejsce nie tylko w grupie IV (dużej) i V (bardzo dużej) skłonności do samozapalenia, ale też w II (małej) i III (średniej). Zdarzały się również pożary w I grupie skłonności węgla do samozapalenia.

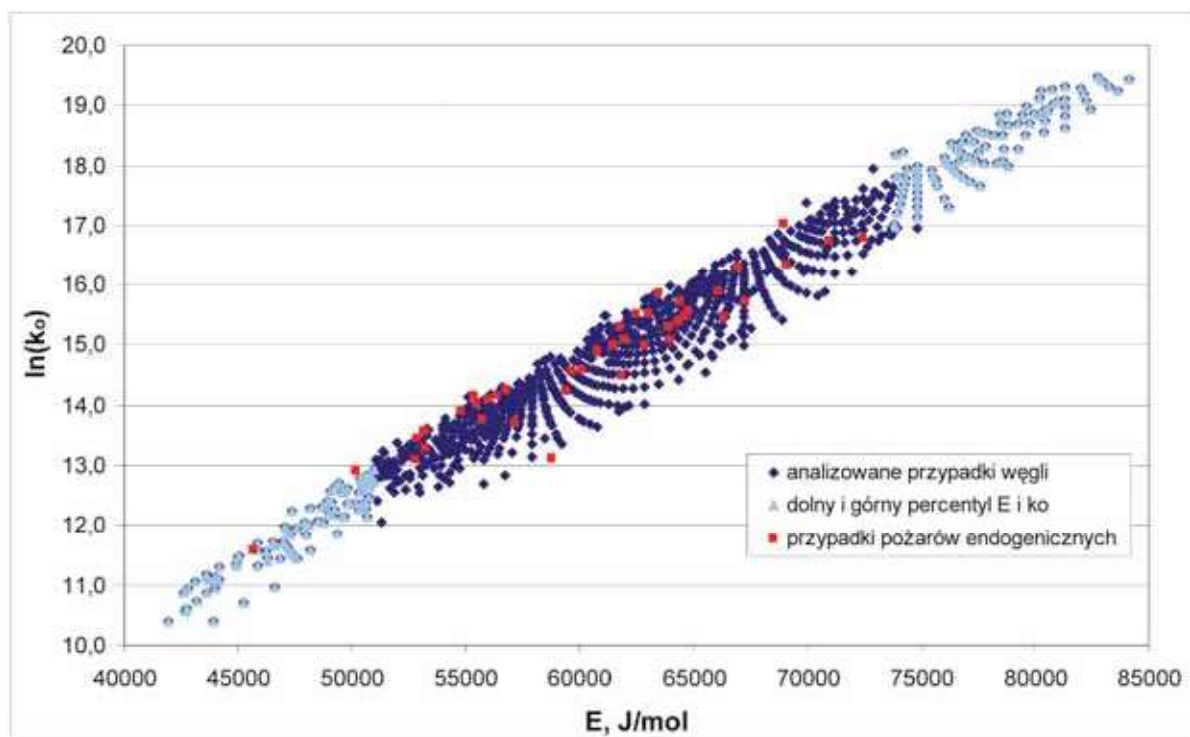
Aby określić, czy istnieje powiązanie pomiędzy zjawiskiem temperatury wyrównania szybkości reakcji a pożarami endogenicznymi zaistniałymi w kopalniach węgla kamiennego, przeanalizowano pod tym kątem pożary z ostatnich lat. Wybrano 44 przypadki pożarów endogenicznych z lat 2005-2013 [9]. Na rysunku 6 przedstawiono zależność współczynnika przedekspotencjalnego i energii aktywacji dla wszystkich przypadków analizowanych węgla z wyróżnieniem dolnego i górnego percentyla próby, i naniesionymi przypadkami pożarów.

Widać, że pożary pojawiają się w przedziale dolnego i na granicy górnego percentyla, jednak w większości plasują się pomiędzy percentylami (rys. 6). Ze statystyk podstawowych oraz histogramów rozkładu energii aktywacji i współczynnika przedekspotencjalnego wynika, że dla obu współczynników występuje skośność ujemna – obserwujemy wydłużone lewe ramię rozkładu, zaś najwyższe licznosci występują po prawej stronie (tabl. 6, rys. 7 i 8).

Opierając się o rozkłady licznosci możemy wyróżnić przedziały dla energii aktywacji E i współczynnika k_0 z najwyższą liczbą zaistniałych pożarów endogenicznych. Występują w nich węgle, których wartość energii aktywacji i współczynnika k_0 wynosi:

- 60 000 do 65 000 J/mol dla energii aktywacji E (rys. 7),
- 14,0 do 16,0 dla wartości logarytmowanej współczynnika k_0 (rys. 8).

Uzyskane wnioski pozwoliły wyznaczyć obszar energii aktywacji i współczynnika przedekspotencjalnego, w którym zaobserwowano najwyższą częstotliwość wystąpienia pożarów endogenicznych, co przedstawiono na wykresie (rys. 9).



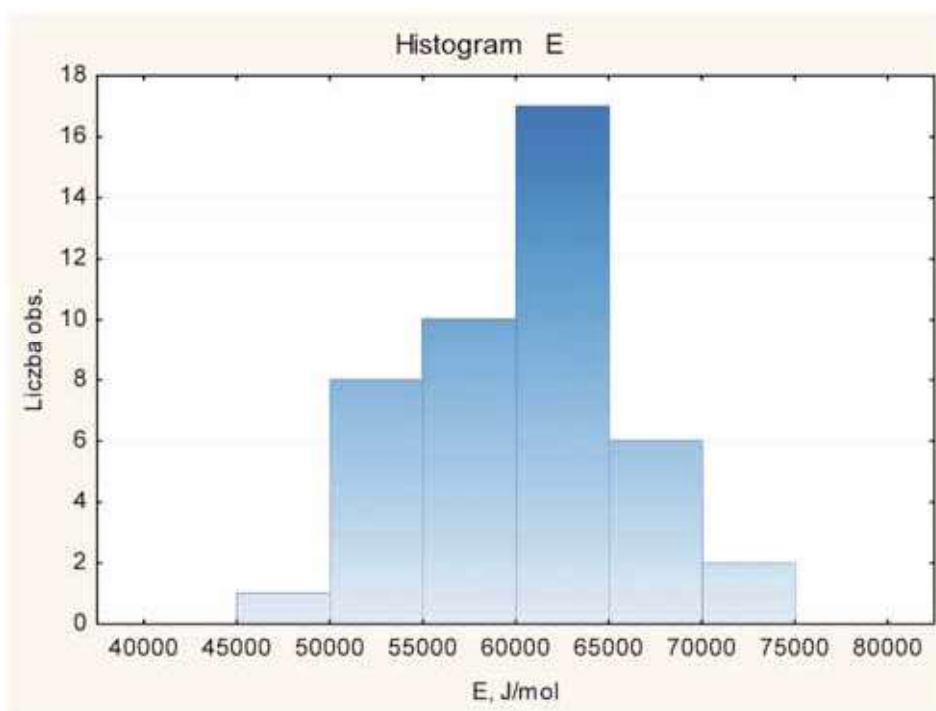
Rys. 6. Rozkład punktowy zależności współczynnika k_0 i energii aktywacji analizowanych węgla z wyróżnieniem dolnego i górnego percentyla z naniesionymi wybranymi przypadkami, gdzie wystąpiły pożary w latach 2005-2013

Fig. 6. Scatter plot of E and k_0 coefficients with the marked lower and upper percentile along with cases of endogenous fires in the years from 2005 to 2013

Tablica 6. Parametry statystyczne energii aktywacji i współczynnika przedekspotencjalnego określone dla węgla z rejonów pokładów, w których zaistniały pożary endogeniczne

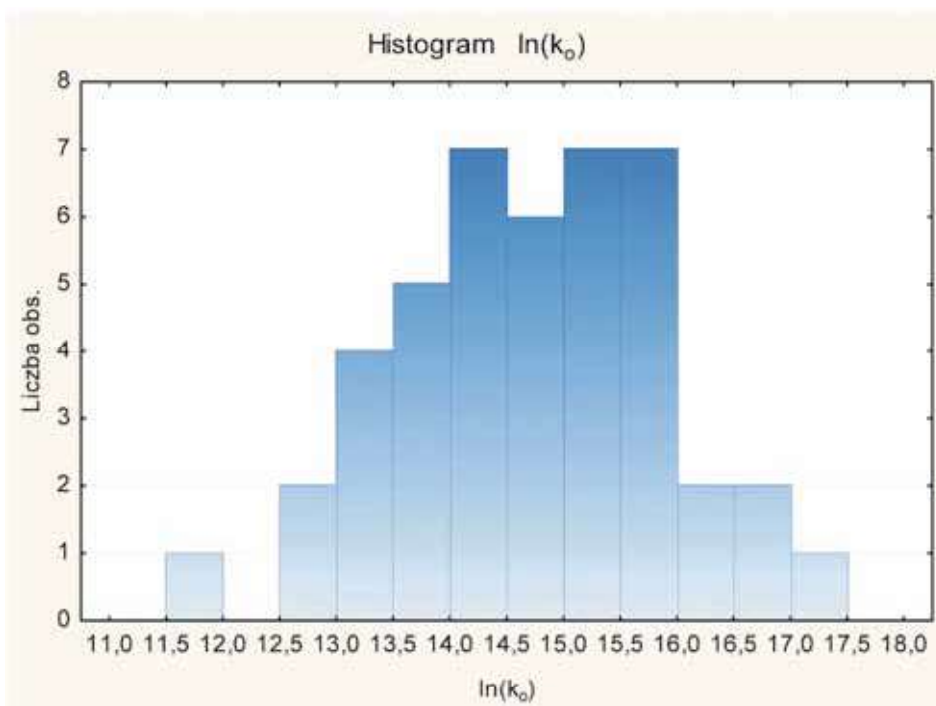
Table 6. Statistical parameters of E and k_0 coefficients set for coals from coal beds areas, where endogenous fires occurred

	N ważnych	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.std	Skośność
E, J/mol	44	60262,3	61113,2	45701,6	72474,0	6008,6	-0,20
Ln(k_0)	44	14,71	14,89	11,58	17,03	1,19	-0,22



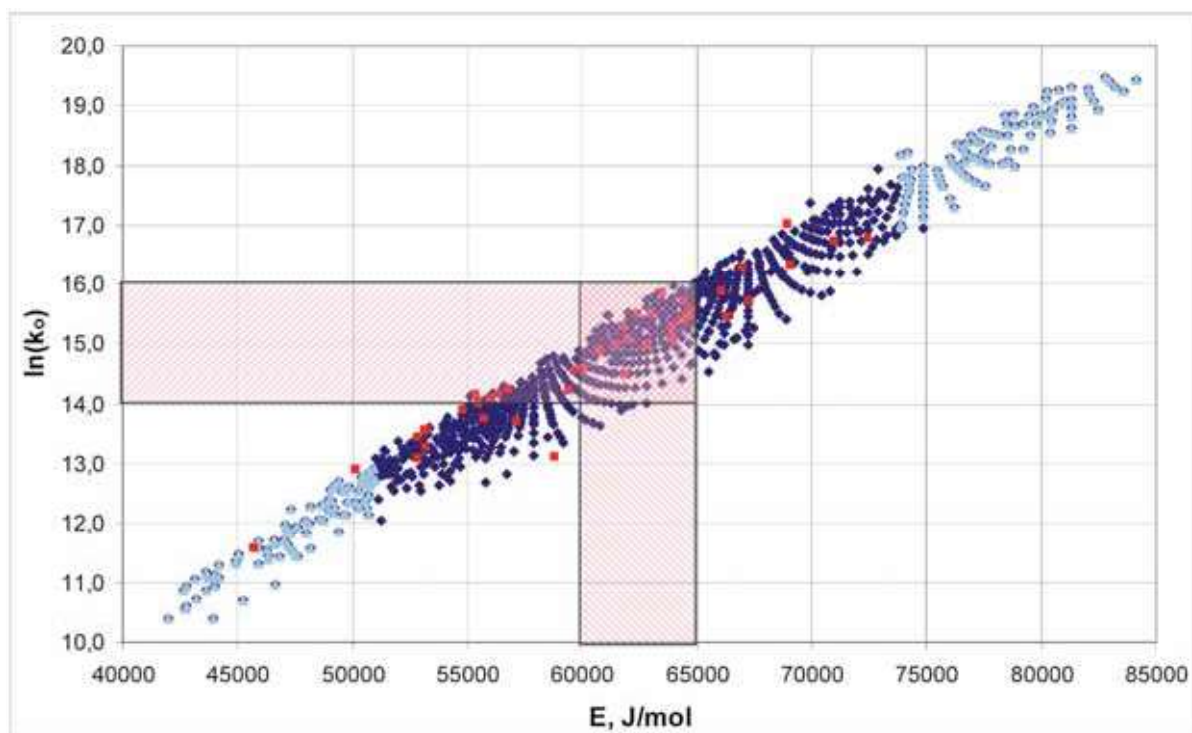
Rys. 7. Histogram rozkładu energii aktywacji (E) dla wybranych przypadków węgla, gdzie wystąpiły pożary endogeniczne

Fig. 7. Histogram of E for selected cases where endogenous fires occurred



Rys. 8. Histogram rozkładu współczynnika przedekspotencjalnego (k_0) dla wybranych przypadków węgla, gdzie wystąpiły pożary endogeniczne

Fig. 8. Histogram of k_0 for selected cases where endogenous fires occurred



Rys. 9. Rozkład punktowy współczynnika przedeksponentyjnego i energii aktywacji dla przypadków węgla, gdzie wystąpiły pożary endogeniczne z wyznaczonym obszarem o najwyższej częstotliwości wystąpienia pożarów
Fig. 9. Scatter plot of E and k_0 coefficients with the area with the highest frequency of endogenous fires

Z przeprowadzonej analizy wynika, że najwyższe zagrożenie wystąpieniem pożaru endogenicznego związane jest z węglem, który plasuje się w dość wąskim przedziale energii aktywacji 60 000–65 000 J/mol (rys. 9). W tym obszarze jest największe zagęszczenie pożarów, 17 przypadków z 44 analizowanych, co stanowi 38,6%. Węgla z tego przedziału, dla których odnotowano pożary, zostały zaklasyfikowane głównie do II i III grupy samozapalności, czyli o małej lub średniej skłonności do samozapalenia (tabl. 7). Natomiast w przedziale tym występują węgle z wszystkich grup samozapalności.

Nieco więcej pożarów wystąpiło w przedziale energii aktywacji poniżej zaznaczonego najaktywniejszego obszaru ($E < 60\,000$ J/mol), jednak rozłożone są one na znacznie większym przedziale energii aktywacji (45 000–60 000 J/mol). Jest to 19 pożarów węgla (43,2%), które zostały zaklasyfikowane do II, III, IV i V grupy samozapalności, przeważały pożary

węgla z grupy V, czyli o bardzo dużej skłonności do samozapalenia (tabl. 7). Natomiast w przedziale powyżej zaznaczonego najaktywniejszego obszaru ($E > 65\,000$ J/mol) dominują pożary wśród węgla zaliczonych do I grupy samozapalności (tabl. 7).

Można też wyróżnić przedziały energii aktywacji z najniższą liczebnością pożarów, stanowią je węgle o energii aktywacji $E < 50\,000$ kJ/mol i $E > 70\,000$ kJ/mol (rys. 7).

6. Podsumowanie

Analizując szybkość reakcji dla 955-elementowej próby węgla w oparciu o równanie Arrheniusa zaobserwowano temperaturę, przy której następuje wyrównanie szybkości reakcji wszystkich węgla. Została ona wyznaczona przy założeniu, że zjawisko to najlepiej jest zauważalne dla skrajnie odległych

Tablica 7. Analizowane przypadki pożarów z podziałem na grupy i uwzględnieniem przedziału energii aktywacji o najwyższej liczbie wystąpień ($E=60$ do 65 kJ/mol)

Table 7. Analyzed cases of fires with regard to the range of the activation energy of the highest number of occurrences ($E=60$ to 65 kJ/mol)

	N ważnych	grupa samozapalności węgla				
		I	II	III	IV	V
		wg PN-93/G- 04558 [6]				
wszystkie przypadki	44	5	11	11	7	10
w przedziale $E > 65$ kJ/mol	8	5	1	1	1	-
w przedziale $E = 60-65$ kJ/mol	17	-	7	7	2	1
w przedziale $E < 60$ kJ/mol	19	-	3	3	4	9
		wg SMP [3]				
wszystkie przypadki	44	1	15	18	9	1
w przedziale $E > 65$ kJ/mol	8	1	7	-	-	-
w przedziale $E = 60-65$ kJ/mol	17	-	7	10	-	-
w przedziale $E < 60$ kJ/mol	19	-	1	8	9	1

od siebie elementów (rys. 4a – 4c, 5). Dlatego porównano elementy dolnego i górnego percentyla próby i w ten sposób uzyskano wąski przedział temperatury, w którym następuje wyrównywanie szybkości reakcji węgla, wynosi on: 261°C do 333°C, średnia 297°C.

Badając przebieg równania Arrheniusa dla próby węgla, zauważono, że węgle o wysokich wartościach współczynników k_0 i E w przedziale do temperatury wyrównania cechują się mniejszymi przyrostami szybkości reakcji, natomiast po przekroczeniu temperatury wyrównania – większymi. Odwrotne zjawisko obserwujemy w przypadku węgla o niskich wartościach współczynników k_0 i E . W praktyce górniczej będą to, w pierwszym przypadku, węgle, które początkowo wykazują małe oznaki zagrożenia pożarowego, po czym następuje bardzo szybki wzrost zagrożenia i często dochodzi do pożaru, który jest trudny do opanowania ze względu na wysoką dynamikę szybkości reakcji. Drugi przypadek dotyczy węgla, gdzie będziemy obserwować zjawisko odwrotne, a pożary tych węgla będą o wiele łatwiejsze do opanowania ze względu na łagodniejszy przebieg szybkości reakcji w przedziale wysokiej temperatury. Możemy więc wyróżnić:

- węgle o wysokiej dynamice rozwoju pożaru – o energii aktywacji powyżej 73,8 kJ/mol,
- węgle o niskiej dynamice rozwoju pożaru – o energii aktywacji poniżej 51 kJ/mol.

Analiza zaistniałych pożarów endogenicznych z uwzględnieniem wniosków wynikających z temperatury wyrównania szybkości reakcji pozwoliła na określenie dla węgla zakresu parametrów równania Arrheniusa, dla których najczęściej dochodziło do pożarów endogenicznych. Ustalono, że najwyższe zagrożenie wystąpieniem pożaru związane jest z węglem, który plasuje się w przedziale energii aktywacji 60 000–65 000 J/mol. W przedziale tym najczęściej dochodziło do pożarów wśród węgla zaklasyfikowanych głównie do II i III grupy samozapalności, czyli o małej i średniej skłonności do samozapalenia.

Drugą grupę, co do zagrożenia wystąpieniem pożaru, będą stanowić węgle sąsiadujące, tj. o energii aktywacji poniżej 60 000 i powyżej 65 000 J/mol. W oparciu o analizę rozkładu energii aktywacji E i współczynnika k_0 (rys. 7, 8 i 9) sporządzono podział węgla wg energii aktywacji pod kątem możliwości wystąpienia pożaru (tabl. 8).

Tablica 8. Możliwość wystąpienia pożaru endogenicznego w zależności od energii aktywacji węgla

Table 8. The possibility of occurrence and expansion of the endogenous fire based on the activation energy of the coal

Węgle o energii aktywacji	Możliwość wystąpienia pożaru
$E < 50$ kJ/mol i $E > 70$ kJ/mol	mała
$50 \leq E < 60$ kJ/mol i $65 < E \leq 70$ kJ/mol	średnia
$60 \leq E \leq 65$ kJ/mol	duża

Z przedstawionej w artykule analizy wysuwa się ogólny wniosek, że największe zagrożenie wystąpienia pożaru endogenicznego nie pochodziło wcale od węgla, które cechują się najwyższą skłonnością do samozapalenia, ale od węgla, których energia aktywacji E jest w przedziale $60 \leq E \leq 65$ kJ/mol (głównie o małej i średniej skłonności do samozapalenia).

Należy też zwrócić uwagę na to, że im wyższa energia aktywacji, to tym trudniej jest opanować rosnące zagrożenie pożarem z uwagi na przebieg szybkości reakcji węgla w wysokiej temperaturze (rys. 4a-c). A więc, w tych samych warunkach, pożar węgla o energii aktywacji $E > 65$ kJ/mol będzie trudniejszy do opanowania niż węgla o energii aktywacji $E < 60$ kJ/mol, pomimo że oba należą do grupy o średniej możliwości wystąpienia pożaru (tabl. 8).

Powyższe wnioski mogą być szczególnie przydatne w przypadku opisywania zagrożenia pożarowego, ustalania profilaktyki czy analizowania zaistniałych pożarów endogenicznych. Mogą być też wykorzystane przy ustalaniu profilaktyki dla składowania węgla.

Uwaga do artykułu: możliwe jest, że przy wyznaczaniu wskaźnika samozapalności wg PN stosowane są poprawki korygujące zmierzoną wartość szybkości reakcji dla punktu pomiarowego $T=237$ K. W takich przypadkach, przy odnoszeniu się do wniosków zawartych w artykule, należy posługiwać się nie skorygowanymi, lecz rzeczywistymi wartościami współczynnika E .

Literatura

1. Luszniewicz A., Słaby T.: Statystyka z pakietem komputerowym STATISTICA PL. Teoria i zastosowania. Wydawnictwo C.H. Beck, 2008.
2. Mackenzie-Wood P., Strang J.: Fire gases and their interpretation. The Mining Engineer, June 1990
3. Słowik S.: Klasyfikacja węgla pod kątem skłonności do samozapalenia. Prace Naukowe GIG – „Górnictwo i Środowisko” 2008, Nr 1.
4. Strumiński A.: Zwalczanie pożarów podziemnych w kopalniach. Wydawnictwa PAN, Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław 1987.
5. Waclawik J., Cygankiewicz J., Branny M.: Niektóre zagadnienia pożarów endogenicznych. Biblioteka szkoły eksploatacji podziemnej, 2000.
6. PN-93/G- 04558 Węgiel kamienny. Oznaczenie wskaźników samozapalności.
7. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 28 czerwca 2002 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy, prowadzenia ruchu oraz specjalistycznego zabezpieczenia przeciwpożarowego w podziemnych zakładach górniczych – wraz z późniejszymi zmianami.
8. Raport Wyższego Urzędu Górniczego 2008-2010. Stan bezpieczeństwa i higieny pracy w górnictwie. Katowice.
9. Raport roczny o stanie podstawowych zagrożeń naturalnych i technicznych w górnictwie węgla kamiennego. Główny Instytut Górnictwa. Katowice 2005-2013
10. PN-90/G- 04502 Węgiel kamienny i brunatny. Metody pobierania i przygotowywania próbek do badań laboratoryjnych.