

¹⁾bryg. dr inż. **Waldemar JASKÓŁOWSKI**

²⁾mgr inż. **Marta KASPERKIEWICZ**

¹⁾Szkoła Główna Służby Pożarniczej

Zakład Spalania i Teorii Pożarów

²⁾Centrum Badań

i Dozoru Górnictwa Podziemnego Sp. z o.o.

WPLYW ANTYPIROGENÓW STOSOWANYCH W GÓRNICTWIE WĘGLA KAMIENNEGO NA OGRANICZENIE SKŁONNOŚCI WĘGLA DO SAMOZAPALENIA

Influence of antipyrrogens used in coal mining for reduction a spontaneous combustion tendency

Streszczenie

W artykule przedstawiono wybrane wyniki badań wpływu antypirogenów stosowanych w górnictwie węgla kamiennego na proces samozagrzewania węgla. Badania przeprowadzono w oparciu o polską normę PN-G-04558:1993, na węglu z pokładu 207 KWK Jaworzno-Sobieski, o dużej zawartości wilgoci i bardzo dużej skłonności do samozapalenia. Przedstawione w artykule antypirogeny oraz wyniki ich wpływu na ograniczenie skłonności węgla do samozagrzewania pozwoliły na sformułowanie wniosków, co do celowości stosowania tego typu materiałów w prewencji pożarowej.

Summary

The selected results of the investigation on the influence of antipyrrogens used in coal mining on the coal self-heating process is presented in the article. The investigation was conducted, according to the Polish standard PN-G-04558:1993, on the high moisture and very high susceptibility to self-ignition coal of 207 bed in Jaworzno-Sobieski coal mine. Presented in the article antipyrrogens and the results of their impact on the reduction of the coal susceptibility of self-heating bring the conclusion on their usefulness in the fire prevention system.

Słowa kluczowe: samozagrzewanie, samozapalenie, węgiel kamienny, antypirogen;

Key words: spontaneous heating, spontaneous ignition, underground coal mines, antipyrogens;

Wstęp

Samozagrzewanie i w konsekwencji samozapalenie węgla kamiennego jest bardzo dużym problemem w górnictwie. Zjawisko to jest bezpośrednio najczęstszą przyczyną pożarów endogenicznych w kopalniach węgla kamiennego. Może być również promotorem wybuchu, w szczególności bardzo niebezpiecznych mieszanin hybrydowych (pył węglowy + metan). O skali zagrożenia świadczą dane przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1

Zbiornicze zestawienie pożarów w kopalniach węgla kamiennego w latach 2002-2011 [1]

Table 1

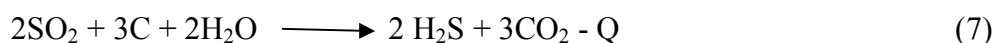
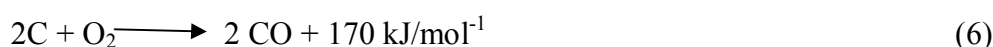
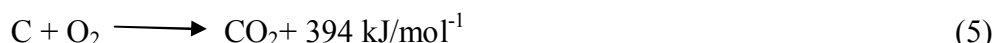
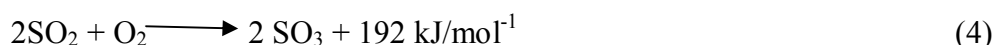
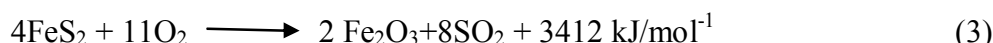
The summary of fires in coal mines in the years 2002-2011 [1]

| Zagrożenie pożarowe w podziemnych zakładach węgla w latach 2002-2011 roku | | |
|---|------------------------------|----------------------|
| Rok wystąpienia zdarzenia | Ilość pożarów endogenicznych | Ilość pożarów ogółem |
| 1 | 2 | 3 |
| 2002 | 4 | 5 |
| 2003 | 5 | 5 |
| 2004 | 4 | 9 |
| 2005 | 7 | 11 |
| 2006 | 2 | 5 |
| 2007 | 4 | 10 |
| 2008 | 6 | 11 |
| 2009 | 10 | 11 |
| 2010 | 9 | 12 |
| 2011 | 7 | 8 |

Pomimo nowoczesnych metod wykrywania i profilaktyki pożarowej na przestrzeni ostatnich czterech lat liczba pożarów endogenicznych utrzymuje się na stałym poziomie [1÷2].

Problematyka samozagrzewania i samozapalenia węgla była i jest przedmiotem opracowań wielu prac naukowych [2÷5].

Samozapalenie poprzedza samozagrzewanie węgla. W warunkach kiedy dyssypacja ciepła na drodze przewodnictwa i promieniowania jest utrudniona, samozagrzewanie węgla może doprowadzić go do samozapalenia. Ryzyko samozapalenia zwiększa udział w węglu części lotnych oraz pirytu i egzynitu. Proces samozapalenia węgla można zasadniczo podzielić na trzy etapy [3]: utlenianie (1), samozapłon (2), spalanie (3÷7)

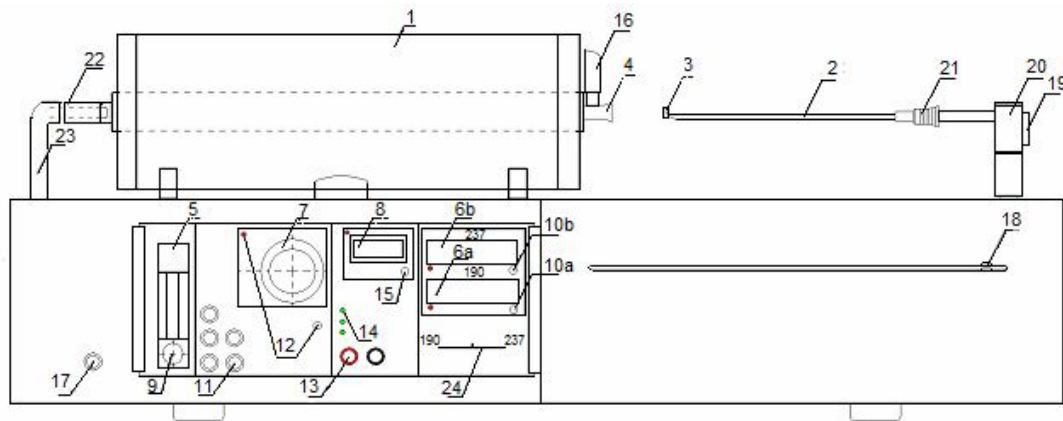


Badania naukowe, których celem jest ograniczenie ilości pożarów endogenicznych koncentrują się głównie na lepszym poznaniu mechanizmu samozagrzewania i samozapalenia oraz na trzech zasadniczych kierunkach tj.:

- doskonaleniu mechanizmów zarządzania związanymi z profilaktyką pożarową oraz technikami i sposobami ograniczania ryzyka wystąpienia samozapalenia węgla,
- opracowaniu nowych metod prognozowania zagrożenia pożarowego i doboru środków prewencji,
- oraz poprzez opracowanie nowych metod monitoringu zagrożenia pożarowego polegającego na wczesnym jego wykryciu.

Aby ocenić rzeczywistą zdolność węgla do samozapalenia należy poddać go badaniom. Obecnie w Polsce badania samozapalności węgla prowadzone są za pomocą dwóch metod. Pierwszej wykonywanej według obowiązującej polskiej normy nr PN-G-04558:1993 [6], w której wyznaczane są dwa wskaźniki samozapalności węgla, oraz energię aktywacji i drugiej opracowanej przez Główny Instytut Górnictwa (GIG), na podstawie testu adiabatycznego gdzie analizie poddawane są gazy pożarowe.

Analiza samozapalności węgla wg PN-G-04558:1993 [6] polega na prowadzeniu ciągłego pomiaru temperatury próbek węgla w strumieniu powietrza o temperaturze 510 K (237 °C) i 463 K (190 °C). Podczas analizy samozapalności węgla tą metodą z próbki węglowej przygotowanej wg PN-G-04502:1990 [7] wykonuje się dla każdej z temperatur po sześć tabletek o wymiarach określonych w normie i poddaje nagrzewaniu w urządzeniu do oznaczania wskaźników samozapalności (Ryc. 1).



Schemat przykładowy

1 – Piec, 2 – Sonda pomiarowa temperatury, 3 – Próbka węgla, 4 – Króciec wylotowy komory reakcyjnej, 5 – Rotametr, 6a – Wyświetlacz wskaźnika samozapalności Sz^a , 6ab – Wyświetlacz wskaźnika samozapalności Sz^a , 7 – Termoregulator, 8 – Wyświetlacz temperatury próbki, 9- Pokrętko regulacji strumienia objętości powietrza, 10a – Przycisk zerowania układu obliczeniowego wskaźnika samozapalności Sz^a , 10b – Przycisk zerowania układu obliczeniowego wskaźnika samozapalności Sz^a , 11 – Bezpieczniki zasilania, 12 – Przycisk do włączania dodatkowej grzałki pieca i dioda luminescencyjna, 13 – Zacziski wyjściowe dla rejestratora, 14 – diody luminescencyjne, sygnalizujące sprawność napięcie zasilających, 15 – Przycisk uruchamiania układu transportu próbki, 16 – Wąż gumowy wylotowy, 17 – Wyłącznik sieciowy stanowiska, 18 – Uchwyt przesuwu sondy pomiarowej, 19 – Obudowa termistora odniesienia, 20 – Wspornik sondy pomiarowej, 21 – Korek uszczelniający sondę pomiarową temperatury powietrza, 22 – Korek uszczelniający wlot, 23 – Wąż gumowy, 24 – Przełącznik między wyświetlaczami wskaźników samozapalności.

Ryc. 1. Schemat przykładowy urządzenia do oznaczania wskaźników samozapalności węgla [7].

Fig. 1. Schematic of experimental setup and measurement [7].

Na podstawie ciągłego pomiaru temperatury wyznacza się szybkość jej przyrostu i przyjmuje, że odpowiada on szybkości reakcji, które oznaczane są jako dwa wskaźniki samozapalności: Sz^a i $Sz^{a'}$. Na ich podstawie oblicza się energię aktywacji tj. najmniejszą energię, jaką muszą posiadać cząsteczek substratów, by wskutek zderzenia tych cząsteczek, mogła zajść reakcja chemiczna A wg następującego wzoru:

$$A = 96,79 \lg \frac{Sz^a}{Sz^{a'}} \quad (8)$$

gdzie:

Sz^a – wskaźnik samozapalności w temperaturze 237 °C [°C/min]

$Sz^{a'}$ – wskaźnik samozapalności w temperaturze 190 °C [°C/min]

Do przeprowadzenia klasyfikacji węgla według skłonności do samozapalenia wykorzystuje się:

Sz^a – szybkość reakcji wyznaczoną doświadczalnie w temperaturze (237°C) [°C/min]

A – energię aktywacji [kJ/mol]

Na podstawie tych dwóch wskaźników węgiel zaliczany jest do jednej z pięciu grup samozapalności gdzie pierwsza oznacza węgiel o bardzo małej skłonności do samozapalenia natomiast piąta węgiel o bardzo dużej skłonności do samozapalenia (Tab. 2).

Tabela 2.

Podział węgla według skłonności do samozapalenia [7]

Table 2

The division of coal by a tendency to spontaneous combustion [7]

| Wskaźnik samozapalności Sz ^a [°C/min] | Energia aktywacji utleniania węgla A [kJ/mol] | Grupa samozapalności | Ocena skłonności węgla do samozapalenia |
|--|---|----------------------|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Do 80 | powyżej 67 | I | Węgiel o bardzo małej skłonności do samozapalenia |
| | od 46 do 67 | II | Węgiel o małej skłonności do samozapalenia |
| | poniżej 46 | III | Węgiel o średniej skłonności do samozapalenia |
| Powyżej 80 do 100 | powyżej 42 | | |
| Powyżej 100 do 120 | poniżej 42 lub równe | IV | Węgiel o dużej skłonności do samozapalenia |
| | powyżej 34 | | |
| Powyżej 120 | poniżej 34 lub równe | V | Węgiel o bardzo dużej skłonności do samozapalenia |
| | nie normalizuje się | | |

Oprócz wymienionych powyżej parametrów oraz wyznaczenia skłonności węgla do samozapalenia wyliczany jest okres inkubacji pożaru endogenicznego. Jest to czas utleniania węgla od temperatury początkowej do temperatury krytycznej. Okres ten liczony jest od momentu zapoczątkowania utleniania (tj. po naruszeniu pokładu robotami górniczymi) do czasu osiągnięcia przez węgiel temperatury krytycznej. Wyznacza się go metodą opracowaną przez GIG dla danego pokładu węgla na podstawie badań samozapalności próbek węgla z tego pokładu.

Badania oceny skłonności węgla do samozapalenia wg PN-93/G-04558 [7] są punktem wyjścia dla analiz oceny wpływu antypirogenów stosowanych w prewencji pożarowej w kopalniach węgla kamiennego. Bardzo ważnym segmentem są badania służące zmniejszeniu ryzyka wystąpienia samozapalenia. Przedsięwzięcia te skupiają się głównie na doskonaleniu metod stosowania gazów inertnych, antypirogenów, tj. środków hamujących szeroko rozumianą palność węgla oraz uszczelniania i izolacji wyrobisk w celu ograniczenia dostępu do nich powietrza, a związku z tym znacznego ograniczenia możliwości samozagrzewania i samozapalenia węgla.

Obecnie na rynku dostępnych jest wiele antypirogenów, nie tylko o różnym składzie chemicznym, różnym zastosowaniu, ale również o różnych właściwościach. Wśród nich można wyróżnić antypirogeny w formie:

- pian mocznikowo-formaldehydowych,
- pian fenolowo-formaldehydowych,
- spoiw i pian mineralno-cementowych.

Wszystkie wyżej wymienione antypirogeny mają służyć profilaktyce przeciwpożarowej poprzez wypełnienie pustych przestrzeni w górotworze, uszczelnienie zrobów poeksploatacyjnych, chodników. Głównym ich zadaniem jest ograniczenie przepływu powietrza przez szczeliny, spękania i pustki poeksploatacyjne a co za tym idzie zmniejszenie zdolności węgla do utleniania, a więc i zmniejszenia możliwości węgla do samozapalenia.

Piany mocznikowo-formaldehydowe

Piany mocznikowo-formaldehydowe to dwuskładnikowe substancje, otrzymywane przez połączenie żywicy (wodny roztwór żywicy mocznikowo formaldehydowej) z katalizatorem (kwaśny utwardzacz), w wyniku, czego powstaje szybko żelująca piana. W zależności od stosunku objętościowego żywicy i katalizatora otrzymuje się pianę o różnym stopniu trwałości.

W górnictwie węgla kamiennego służą one do dezaktywacji powierzchni węgla tj. do pozbawienia możliwości utleniania odsłoniętej powierzchni węgla, z którą ma kontakt piana, zmniejszając przez to jego skłonność do samozapalenia. Stosuje się je głównie do uszczelniania stropów, ociosów wyrobisk i zrobów oraz wykonywania tam izolacyjnych, wypełniania pustek i izolowania zrobów oraz wyrobisk górniczych. Wybrane właściwości pian mocznikowo-formaldehydowych przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Właściwości pian mocznikowo-formaldehadowych [8]

Table 3

The properties of urea- formaldehyde foam [8]

| Właściwości komponentów i wyrobów | | |
|--|---------|-------------|
| Parametry składników | Żywica | Katalizator |
| 1 | 2 | 3 |
| Stosunek objętościowy komponentów | 1 | 1 |
| Alternatywny stosunek objętościowy komponentów | 4 | 3 |
| Gęstość [g/cm ³] | ~1,2 | ~1,0 |
| Lepkość [mPas] | 10 – 40 | < 10 |
| pH | 7 - 9,5 | < 2 |

Do głównych zalet tego rodzaju pian należą:

- duża wydajność ze względu na możliwość regulacji stopnia spienienia i rozlewności piany,
- niska szkodliwość dla ludzi i środowiska, nie stwarza niebezpieczeństwa oparzeń,
- komponenty piany można łatwo zmyć wodą w przypadku zabrudzenia,
- dobre właściwości hydro i gazo-izolacyjne,
- nie zakłóca wskazań czujników gazometrycznych,
- trudnopalność.

Piany fenolowo-formaldehadowe

Piana fenolowo-formaldehadowa tak jak piana mocznikowo-formaldehadowa jest pianą dwuskładnikową przeznaczoną do stosowania w podziemnych wyrobiskach zakładów górniczych do wszelkich prac w zakresie:

- wypełniania pustek w górotworze, zrobach, tamach, wokół obudów,
- konsolidacji zgruzowanego górotworu, spękań, rys,
- izolacji i uszczelniania tam, wokół tam, zrobów, przejścia przekopów przez pokłady węgla, wykonania stref nie palnych.

Jest to produkt wysokospienialny, trudnopalny o właściwościach antyelektrostatycznych.

Ich zaletą jest:

- niska zawartość wolnego formaldehydu,
- możliwość stosowania w szerokim zakresie warunków geologiczno-górnictwowych,
- niska temperatura reakcji,
- dobre właściwości gazo-izolacyjne,
- nie zakłóca wskazań czujników gazometrycznych,
- możliwość stosowania w warunkach zagrożenia pożarowego.
- trwałość gotowej piany w czasie użytkowania.

W niektórych przypadkach cechują się dużą wytrzymałością mechaniczną i bardzo dobrą przyczepnością do podłoża mineralnych suchych, wilgotnych, bądź mokrych, oraz odpornością na działanie wody i jej roztworów, a także czynników atmosferycznych i degradację biologiczną.

Wybrane właściwości pian fenolowo-formaldehydowych przedstawiono w tabeli 4:

Tabela 4

Właściwości pian fenolowo-formaldehydowych [9]

Table 4

The properties of phenol- formaldehyde foam [9]

| Właściwości komponentów i wyrobów | | |
|---|---|-------------|
| Parametry składników | Żywica | Katalizator |
| 1 | 2 | 3 |
| Stosunek objętościowy komponentów | 4 | 1 |
| Alternatywny stosunek objętościowy komponentów | W razie konieczności stosunek może ulec zmianie | |
| Gęstość [g/cm ³] | ~1,2 | ~1,4 - 1,5 |
| Lepkość [mPas] | < 2000 | < 50 |
| Czas wzrostu piany [min] | < 4 | |
| Wytrzymałość na ściskanie przy 10% odkształcenia [MPa], nie mniej niż | 0,3 - 0,02 | |

Spoiwa mineralno-cementowe

Spoiwa mineralno - cementowe są wysokowydajnym, szybkowiążącym, jednoskładnikowym, hydraulicznym spoiwem, które po zmieszaniu z odpowiednią ilością wody wiąże, w wyniku czego powstaje trwałe tworzywo mineralne. Spoiwa te stosowane są do:

- budowy tam izolacyjnych,
- wypełniania pustek (wyrw) nad obudową wyrobisk,
- likwidacji wolnych przestrzeni poza obudową wyrobisk,

- wypełniania zer podsadzkowych,
- uszczelniania wyrobisk korytarzowych,
- wypełniania pustek kanałów ciepłowniczych i kanalizacyjnych.
- wykonywania tam przeciwybuchowych i wentylacyjnych,
- wykonywania pasów izolacyjnych i podsadzkowych,

Ich główną zaletą jest:

- wysoka wydajność (do 2,4 - 10 m³ piany z 1 t proszku w zależności od rodzaju spoiwa) przy zachowaniu właściwości użytkowych,
- szybkość podawania,
- łatwość i bezpieczeństwo w stosowaniu,
- odporność na działanie czynników agresywnych,
- niski koszt transportu,
- łatwość i bezpieczeństwo w stosowaniu,
- niepalność,
- wysoka wytrzymałość.

Piany mineralno-cementowe

Piana mineralno-cementowa jest hydraulicznym, jednoskładnikowym, niepalnym spoiwem mineralno-cementowym, które po zmieszaniu z odpowiednią ilością wody i spienieniu w odpowiednim urządzeniu wiąże do trwałej piany.

Wykorzystywane są do:

- budowy pasów izolacyjnych,
- budowy tam izolacyjnych,
- wypełniania pustek (wyrw) nad obudową wyrobisk,
- likwidacji wolnych przestrzeni poza obudową wyrobisk,
- wypełniania zer podsadzkowych,
- uszczelniania wyrobisk korytarzowych,
- wypełniania pustek kanałów ciepłowniczych i kanalizacyjnych,
- wykonywania tam przeciwybuchowych i wentylacyjnych,
- wykonywania pasów izolacyjnych i podsadzkowych,

Do głównych zalet tego typu produktów należy:

- wysoka wydajność (6 - 12 m³ piany z 1 t proszku w zależności od rodzaju produktu),
- szybkość podawania,
- niski koszt transportu,
- łatwość i bezpieczeństwo w stosowaniu.

Właściwości pian mineralno-cementowych zależą przede wszystkim od:

- wskaźnika woda / proszek,
- temperatury i składu chemicznego użytej wody,
- warunków wymiany ciepła z otoczeniem,
- typu zestawu pompowego.

Metodyka badań

Badania eksperymentalne przeprowadzono w Centrum Badań i Dozoru Górnictwa Podziemnego Sp. z o.o. Do badań wskaźników samozapalenia węgla kamiennego wykorzystano metodykę pomiarową opisaną w normie PN-93/G-04558 [7]. Zasadniczo badanie polega na wykonaniu dwóch odrębnych analiz (analizy próbki węgla oraz analizy węgla po obróbce antypirogenem) i porównaniu ich ze sobą poprzez wyznaczenie względnego wydłużenia okresu inkubacji pożaru w warunkach adiabatycznych. Badaniom eksperymentalnym poddano węgiel kamienny typ 31.2 - płomienny z pokładu 207 PKW S.A. ZG Sobieski, o dużej zawartości wilgoci i dużym zasiarczeniu.

Z przygotowanej próbki węglowej pobranej w kopalni wykonano próbkę analityczną o stopniu rozdrobnienia 0,075 – 0,063 i wyznaczono parametry fizyczne, takie jak:

- zawartość wilgoci przemijającej i analitycznej,
- zawartość popiołu dla danego węgla.

Właściwości fizyczne badanego węgla przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Parametry próbki węgla wykorzystanej do badań

Table 5

The parameters of coal samples used for testing

| Próbka nr | Informacje o pobranii próbki | | Wilgoć | | Popiół A ^a |
|--------------|---------------------------------|--------|------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| | Data | Pokład | Przemijająca W _{ex} | Analityczna W ^a | |
| | | | % | % | % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 28/2011 | 29. 06. 2011 | 304/2 | 3,44 | 10,75 | 4,11 |

Zródło: Opracowanie własne

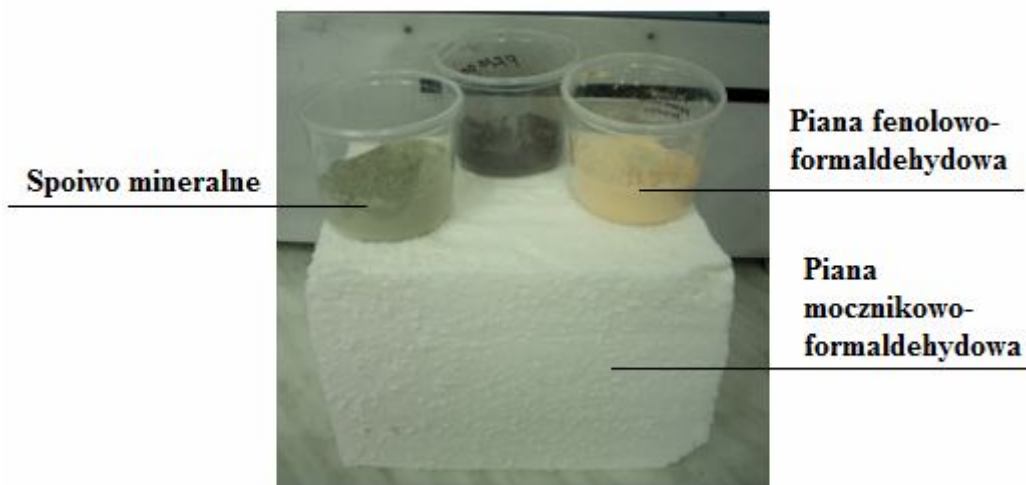
Z tak przygotowanej próbki przygotowano po dwanaście próbek w postaci tabletek (po sześć dla każdej z temperatur – 190°C, 237°C) o masie ok. 300 mg, które poddawano nagrzewaniu w piecu do wyznaczania wskaźników samozapalenia węgla (Ryc.2).



Ryc. 2. Urządzenie do oznaczania wskaźników samozapalności węgla

Fig. 2. The apparatus for determining indicators of spontaneous combustion of coal

Z uwagi na brak możliwości pokrycia tabletki węglowej antypirogenem w postaci piany lub spoiwa mineralnego (Ryc. 3÷4) w celu wykonania analizy węgla po obróbce antypirogenem do próbki węglowej w odpowiednim stosunku masowym dodano startą w młynku pianę lub suchy materiał mineralno-cementowy oraz wodę w ilości wskazanej przez producentów.



Ryc. 3. Antypirogeny stosowane w górnictwie węgla kamiennego

Fig. 3. The antipyrogenes used in mining



Ryc. 4. Próbkki z antypirogenami

Fig. 4. The samples with antipyrogenes

Względne wydłużenie okresu inkubacji pożaru w warunkach adiabatyčných wyliczono według następującego wzoru [7]:

$$W_{\tau} = \frac{\tau^* - \tau}{\tau} \times 100\% \quad (9)$$

gdzie:

- τ – okres inkubacji pożaru endogenicznego w warunkach adiabatyčných,
- τ^* - okres inkubacji pożaru endogenicznego w warunkach adiabatyčných wyznaczony dla próbki węgla „obrobionej” badanym inhibitorem

Podstawa oceny antypirogenów jest klasyfikacja inhibitorów procesu samozagrzewania zamieszczono w tabeli poniżej:

Tabela 6

Klasyfikacja inhibitorów procesu samozagrzewania [9]

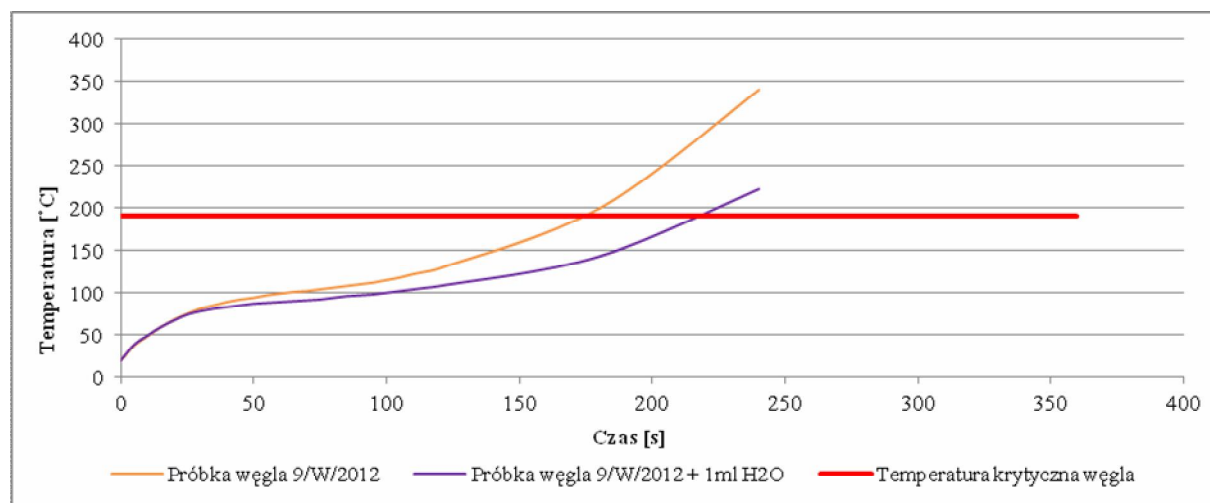
Table 6

The classification of inhibitors of the process spontaneous heating [9]

| Lp. | Klasa antypirogeny | Względne wydłużenie okresu inkubacji pożaru $W\tau$ [%] | Ocena skuteczności działania inhibitora |
|-----|--------------------|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | I | $W\tau \leq 10\%$ | Bardzo słaby |
| 2 | II | $10\% < W\tau \leq 25\%$ | Słaby |
| 3 | III | $25\% < W\tau \leq 75\%$ | Średni |
| 4 | IV | $W\tau > 75\%$ | Mocny |
| 5 | V | Proces zatrzymany | Bardzo mocny |

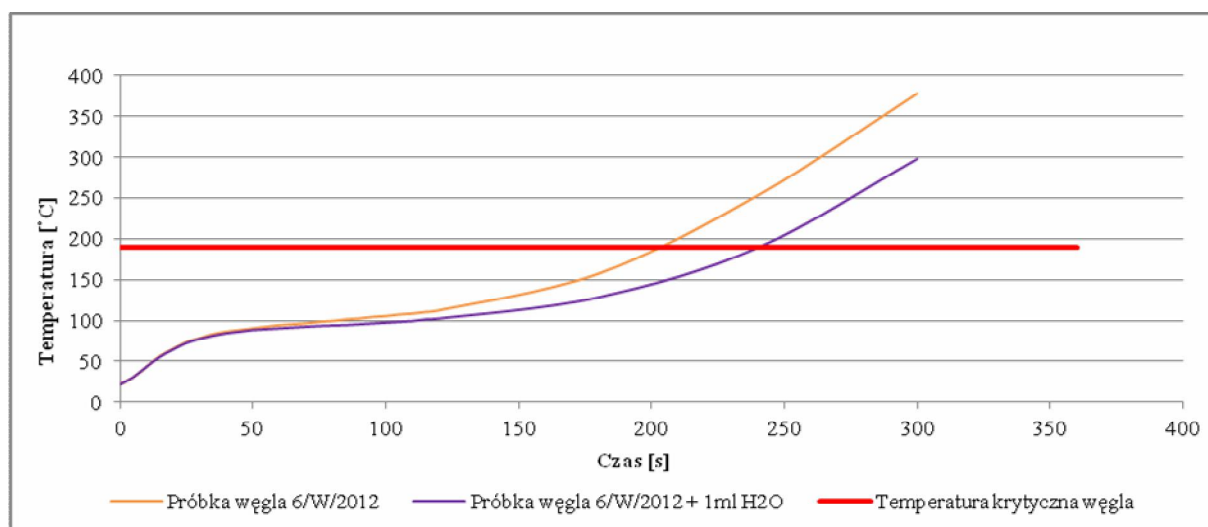
Wyniki badań

Podczas analizy wpływu antypirogenów na ograniczenie skłonności węgla do samozapalenia potwierdzono wpływ wilgotności na proces samozapalenia (Ryc.5÷6).



Ryc. 5. Wskaźnik Sza dla próbki węgla 9/W/2012

Fig 5. Sza indicator chart for a sample of coal 9/W/2012



Ryc. 6. Wskaźnik Sza dla próbki węgla 6/W/2012

Fig 6. Sza indicator chart for a sample of coal 6/W/2012

Jako wartość temperatury początkowej przyjęto $t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$, co odpowiada temperaturze otoczenia podczas badań. Na podstawie analizy wyników badań można stwierdzić, że temperatura węgla wzrasta dynamicznie, aż do osiągnięcia wartości $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, powyżej której następuje znaczne spowolnienie samozagrzewania. Dzieje się tak gdyż parowanie wody pochłania znaczną część ciepła wydzielonego podczas utleniania węgla. Powyżej $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ następuje powtórnie stopniowy wzrost szybkości samozagrzewania. Na wykresach widać również wyraźnie, że przy wzroście wilgotności wydłuża się czas do osiągnięcia temperatury krytycznej, przy której następuje samozapalenie. Nie zmienia jednak to samej wartości temperatury krytycznej. Wyniki analizy węgla oraz antypirogenów przedstawiono w tabeli 7. **Tabela 7**

Zestawienie wyników badań

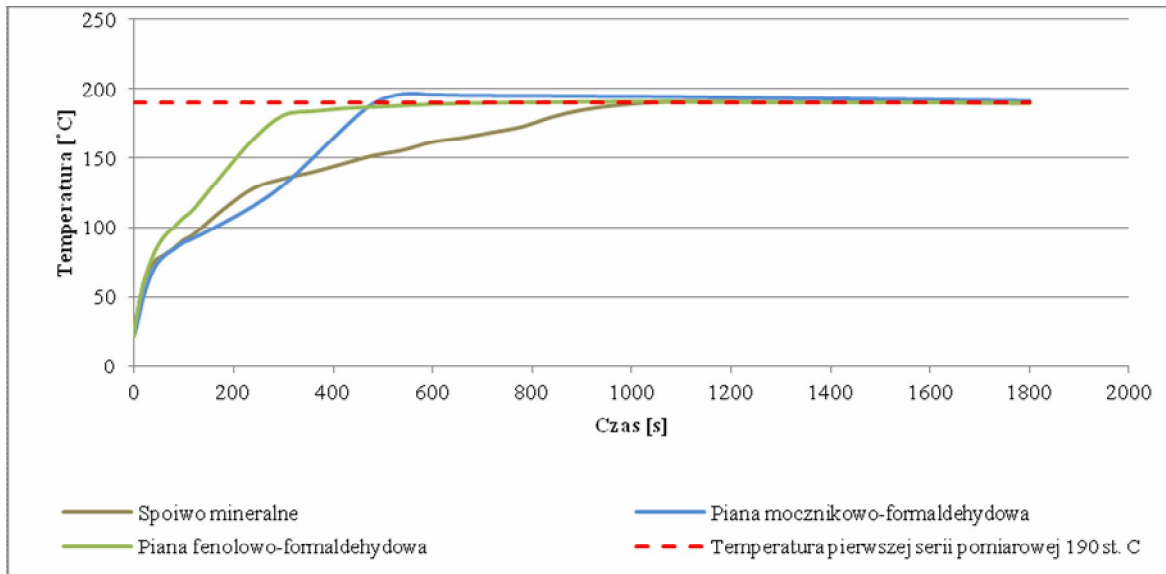
Table 7

The summary of test results

| Rodzaj próbki | Wskaźniki samozapalności | | Energia aktywacji A [kJ/mol] | Grupa samozapalności węgla | Okres inkubacji pożaru [dni] | Względne wydłużenie okresu inkubacji pożaru $W\tau$ [%] | Klasa antypirogenu | Ocena skuteczności działania inhibitora |
|----------------|---------------------------------------|--|------------------------------|----------------------------|------------------------------|---|--------------------|---|
| | Sza [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$] | Sza' [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$] | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| Węgiel 28/2011 | 140 | 44 | 49 | V | 34 | - | - | - |

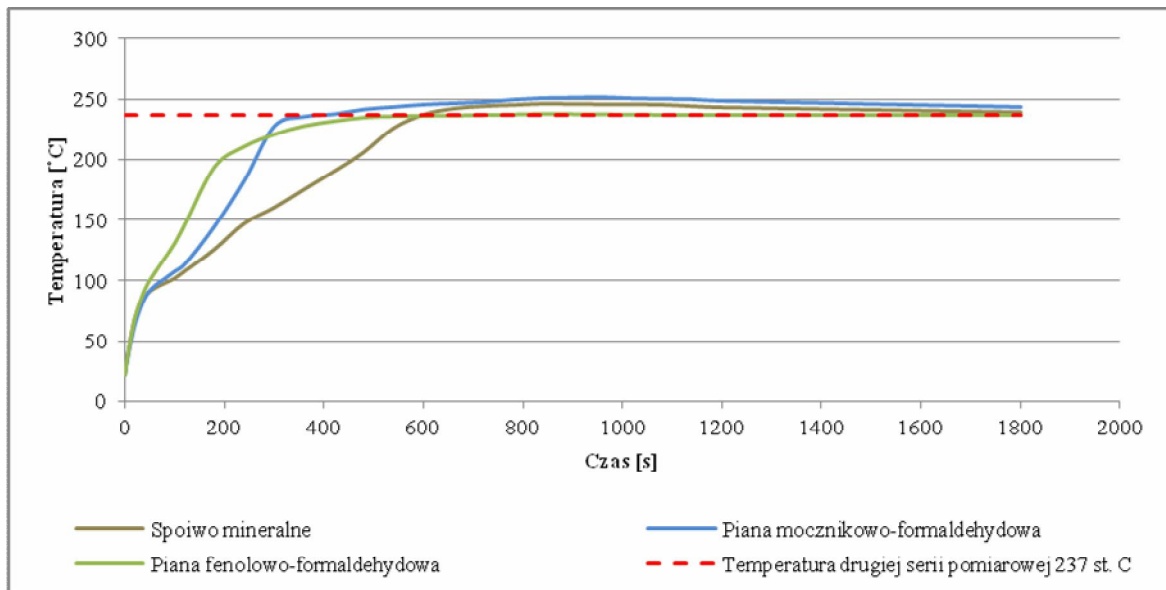
| | | | | | | | | |
|--|-----|----|----|-----|----|-----|----|-------|
| Piana fenolowo-formaldehydowa średnio spieniona | 84 | 24 | 53 | III | 75 | 121 | IV | Mocny |
| Piana fenolowo-formaldehydowa wysoko spieniona | 79 | 23 | 52 | III | 78 | 129 | IV | Mocny |
| Piana mocznikowo-formaldehydowa standardowa | 76 | 29 | 40 | III | 63 | 85 | IV | Mocny |
| Piana mocznikowo-formaldehydowa (zwiększoną o +2% zawartość czystego antypirogenu) | 83 | 31 | 41 | IV | 74 | 118 | IV | Mocny |
| Spoiwo mineralno-cementowe | 102 | 37 | 42 | IV | 62 | 82 | IV | Mocny |
| Spoiwo mineralno-cementowe po 24 godz. | 78 | 26 | 46 | II | 63 | 85 | IV | Mocny |

Na podstawie powyższych wyników badań można zaobserwować, iż najsilniejsze działanie wykazują piany fenolowo-formaldehydowe, których względne wydłużenie okresu inkubacji pożaru, tj czasu potrzebnego do wystąpienia samozapalenia węgla, wzrosło. W przypadku pian fenolowo-formaldehydowych wynosi ono dla pian średnio spienionych 121%, a w przypadku wysoko spienionych do 129%. Piany mocznikowo-formaldehydowe oraz spoiwa mineralno-cementowe względne wydłużenie okresu inkubacji mają nieco niższe wahające się między 82-85%. Te nieco niższe wartości rekompensuje niska szkodliwość tych produktów dla ludzi i środowiska, a w przypadku spoiw i pian mineralno-cementowych również ich zdolność do poprawy parametrów wytrzymałościowych wyrobiska oraz ich odporność na działanie czynników agresywnych. Wzrostu świadomości górników, duża konkurencja na rynku oraz szybkość opracowania nowych technologii zwalczania pożarów powodują że obecnie na rynek wchodzi materiały antypirogeniczne, które posiadają V klasę inhibitorów procesu samozapalenia. Materiały te przerywają proces samozagrzewania węgla. Na ryc. 7÷8 przedstawiono wyniki badań wskaźników S_{za} dla badanych próbek węgla w obecności trzech różnych antypirogenów.



Ryc. 7. Wskaźnik Sza' dla próbki węgla w obecności trzech różnych antypirogenów klasy V w temperaturze 190⁰C

Fig. 7. Sza' indicator for the coal sample In the presence of three different class V of antypirogenes at 190⁰C



Ryc. 8. Wskaźnik Sza' dla próbki węgla w obecności trzech różnych antypirogenów klasy V w temperaturze 237⁰C

Fig. 7. Sza' indicator for the coal sample In the presence of three different class V of antypirogenes at 237⁰C

Jak wynika z powyższych wykresów (Ryc. 7÷8) przebieg obu wskaźników samozapalności (tj. wskaźnika S_{za}^{\prime} wyznaczanego w temperaturze 190 °C, oraz wskaźnika S_{za}^{\prime} wyznaczanego w temperaturze 237 °C) w zależności od czasu charakteryzuje brak przyrostu temperatury po przekroczeniu temperatury zadanej pieca. Wynika to z działania tych materiałów, które radykalnie obniżają aktywność chemiczną węgla wobec tlenu, a tym samym zatrzymują sam proces samozapalenia.

W przypadku tych materiałów wymagana jest bardzo szczegółowa analiza. Wykonanie, bowiem analizy wpływu produktu antypirogenicznego tej klasy na jednej próbce węgla nie gwarantuje, iż zadziała on w ten sam sposób na innej. Dlatego też przedmiotowym badaniom poddano także inne próbki węgla, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 8 a wyniki na ryc. 9.

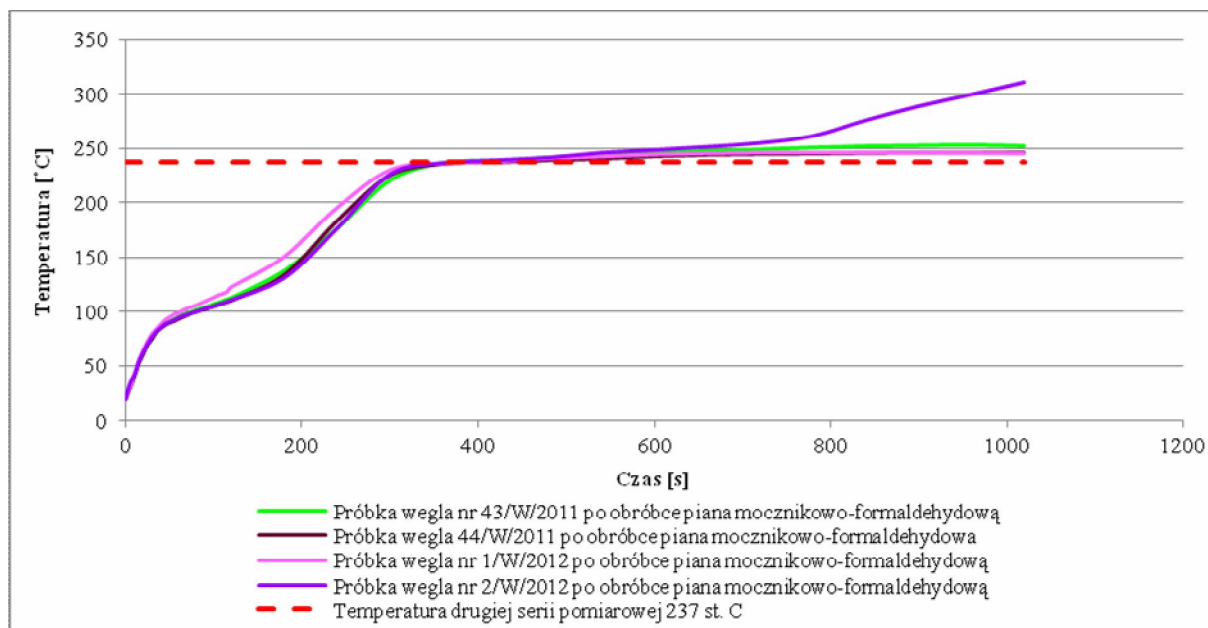
Tabela 8

Parametry próbek węgla wykorzystanych do badań z antypirogenami

Table 8

The parameters of coal samples used for testing with antipyrogens

| Próbka nr | Informacje o pobraniu próbki | Wilgoć | | Popiół A ^a |
|-----------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| | Pokład | Przemijająca W _{ex} | Analityczna W ^a | |
| | | % | % | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 43/W/2011 | 304 | 6,74 | 5,67 | 5,78 |
| 44/W/2011 | 304/2 | 7,39 | 4,97 | 17,57 |
| 1/W/2012 | 304 | 6,12 | 5,29 | 5,73 |
| 2/W/2012 | 304/2 | 5,78 | 5,06 | 4,96 |



Ryc 9. Wskaźnik Sza dla czterech próbek węgla po obróbce pianą mocznikowo-formaldehydową

Fig 9. Sza indicator for the four coal samples treated urea-formaldehyde foam

Wnioski

Na podstawie przeglądu literaturowego oraz wyników badań eksperymentalnych sformułowano następujące wnioski i spostrzeżenia:

1. Proces samozapalenia węgla będący powodem powstawania pożarów endogenicznych w kopalniach węgla kamiennego jest procesem złożonym. Na jego przebieg ma wpływ skład chemiczny, skala i rodzaj zanieczyszczenia, stopień rozdrobnienia węgla, zawartość wilgoci, popiołu.
2. Wysokie rozdrobnienie węgla i niewielkie jego zawilgocenie wpływa na wzrost skłonności węgla do samozapalenia, natomiast duża zawartość popiołu oraz wysoki stopień czystości węgla obniżają tę skłonność.
3. Występujące na rynku antypirogeny zmniejszają możliwość węgla do utleniania poprzez ograniczenie przepływu powietrza przez szczeliny, spękania i pustki poeksploatacyjne.
4. Do najważniejszych zalet produktów antypirogenicznycch zaliczyć należy: możliwość stosowania ich w szerokim zakresie warunków geologiczno-górnictwowych, duża wydajność, dobre właściwości hydro i gazo-izolacyjne, brak wpływu na czujniki gazometryczne oraz trudnopalność.

5. Najsilniejsze działanie w zakresie ograniczenia skłonności węgla do samozapalenia wykazują piany fenolowo-formaldehydowe. Niższe wartości względnego wydłużenia okresu inkubacji pian mocznikowo-formaldehydowych rekompensuje niska szkodliwość tych produktów dla ludzi i środowiska a w przypadku spoiw i pian mineralno-cementowych również ich zdolność do poprawy parametrów wytrzymałościowych wyrobiska oraz ich odporność na działanie czynników agresywnych.

7. Wyniki badań wpływu antypirogenów na ograniczenie skłonności węgla do samozapalenia potwierdzają ich skuteczność działania w profilaktyce pożarowej.

Literatura

1. Dane Wyższego Urzędu Górniczego „*Stan bezpieczeństwa i higieny pracy w Górnictwie w latach 2002-2010*”, WUG, Katowice 2010;
2. Bhat S., Agarwal P.K., *The effect of moisture condensation on the spontaneous combustibility of coal*, Fuel, vol. 75, No. 13, 1996, pp. 1523 – 1532;
3. Liu C., Li S., Qiao Q., Wang J., Pan Z., *Management of spontaneous combustion in coal mine waste tips in China*, Water, Air and Soil Pollution 103, 1998, pp. 441-444;
4. Garcia – Torrent J., Ramirez-Gomez A., Querol – Aragon E., Grima – Olmedo C., Medic - Pejic L., *Determination of the risk of self-ignition of coals and biomass materials*, Journal of Hazardous Materials, 213 – 214 (2012), pp. 230-235;
5. Yauan L., Smith A. C., *The effect of ventilation on spontaneous heating of coal*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 25 (2012) pp. 131-137;
6. PN-G-04558:1993. Węgiel kamienny. Oznaczanie wskaźnika samozapalności.
7. PN-G-04502:1990. Węgiel kamienny i brunatny. Metody pobierania i przygotowania próbek do badań laboratoryjnych;
8. http://www.minova.pl/pianki_organiczne.html, <http://schaumchemie.pl/art,5,104.html>
9. Cygankiewicz J., *About Determination of Susceptibility of Coals to Spontaneous Combustion Using an Adiabatic Test Method*. Arch. Min. Sci., Kraków, 2000, t. 45, s 247-273.

bryg. dr inż. Waldemar Jaskółowski – zatrudniony na stanowisku adiunkta, kierownika Zakładu Spalania i Teorii Pożarów na Wydziale Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego Szkoły Głównej Służby Pożarniczej w Warszawie. Jest specjalistą z zakresu spalania materiałów budowlanych oraz cieczy i gazów. Autor ponad 150 artykułów i referatów z zakresu problematyki, o której mowa powyżej.

mgr Inż. Marta Kasperkiewicz - Absolwentka Geologii Górniczej i Poszukiwawczej wydziału Górnictwa i Geologii Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Od listopada 2008 r. zatrudniona w Centrum Badań i Dozoru Górnictwa Podziemnego Sp. z o.o. w Łędzinach w Ośrodku Badań Środowiska i Zagrożeń Naturalnych na stanowisku Inspektora ds. badań środowiska i zagrożeń naturalnych. Posiadająca doświadczenie w zakresie wykonywania badań samozapalności węgla/odpadu, opracowywania i sporządzania prognoz metanowości bezwzględnej wyrobisk korytarzowych i wybierkowych, monitorowania zagrożenia metanowego w podziemnych zakładach górniczych. Od lutego 2012r pełniąc funkcję kierownika technicznego w obszarze badania samozapalności węgla /odpadów. Absolwentka studiów podyplomowych Bezpieczeństwo Budowli na wydziale Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego w Szkole Głównej Służby Pożarniczej.

Recenzenci

prof. dr hab. Kazimierz Lebecki

dr inż. Grzegorz Sporysz