

*Stanisław Słowik\**

## KLASYFIKACJA WĘGLA POD KĄTEM SKŁONNOŚCI DO SAMOZAPALENIA

### Streszczenie

Przedstawiono klasyfikację skłonności węgla do samozapalenia według normy PN-93/G-04558 oraz wskaźnika SMP. Porównano obie metody pod kątem sposobu wykonania badań, przeprowadzenia obliczeń oraz klasyfikacji. Omówiono, jak na wynik wpływają przyjęte kryteria i założenia. Wykazano, że znacznie dokładniejszą metodą jest metoda z wykorzystaniem wskaźnika SMP, której zastosowanie poprawi bezpieczeństwo w podziemnych zakładach górniczych, szczególnie metanowych.

### Classification of coal with respect to its spontaneous ignition susceptibility

#### Abstract

Classification was presented of coal spontaneous ignition susceptibility according to the norm PN93/G-04558 and SMP index. Both methods were compared with respect to realization of tests, performing calculations and classification. The way the result is influenced by accepted criteria and assumptions was discussed. It was demonstrated that much more exact method is a method with the use of SMP index, applying of which improves safety in underground mines, and particularly in the methane ones.

### WPROWADZENIE

Zgodnie z obecnie stosowaną metodą określania skłonności węgla do samozapalenia, węgiel zalicza się do jednej z pięciu grup, na podstawie dwóch wskaźników. Jeden z nich charakteryzuje szybkość reakcji utleniania węgla w punkcie temperaturowym, drugi to parametr równania Arrheniusa. Takie postępowanie prowadzi do znacznego uproszczenia, bowiem w obrębie grupy nie można określić, czy dana próbka węgla jest mniej czy bardziej skłonna do samozapalenia, a stosowane kryteria nie ujmują w pełni charakteru procesu samozapalenia węgla. W związku z powyższym na podstawie wyników badań 1181 próbek węgla, opracowano nową klasyfikację (Słowik 2006). Polega ona na klasyfikowaniu węgla za pomocą wskaźnika liczbowego otrzymanego w wyniku całkowania równania różniczkowego wyprowadzonego z równania Arrheniusa. W ten sposób można jednoznacznie określić czy dana próbka węgla jest mniej czy bardziej skłonna do samozapalenia, od drugiej.

W niniejszym artykule omówiono obie metody, porównując sposób wykonywania badań, obliczeń oraz klasyfikacji. Zwrócono uwagę na interpretację wyników oraz wykazano, która z tych metod jest dokładniejsza.

---

\* Główny Instytut Górnictwa.

## 1. METODA PRZEDSTAWIONA W NORMIE PN-93/G-04558

Obecnie obowiązująca metoda klasyfikacji węgla pod kątem skłonności do samozapalenia została opisana w normie PN-93/G-04558. Polega ona na prowadzeniu ciągłego pomiaru temperatury dwóch próbek węgla (w postaci pastylek) w strumieniu powietrza o temperaturze 510 K (237°C) i 463 K (190°C). Na jego podstawie wyznacza się szybkość wzrostu temperatury i przyjmuje, że odpowiada ona szybkości reakcji, które oznaczamy:  $Sz^a$  i  $Sz^{a'}$ .

Korzystając z wyznaczonych wskaźników oblicza się energię aktywacji  $A$  przez rozwiązanie układu równań Arrheniusa dla punktów temperatury, w której są wykonywane badania, tj.  $T_1 = 510$  K (237°C) i  $T_2 = 463$  K (190°C):

$$\begin{cases} k(T_1) = Sz^a = k_o \exp\left(-\frac{A}{RT_1}\right) \\ k(T_2) = Sz^{a'} = k_o \exp\left(-\frac{A}{RT_2}\right) \end{cases} \quad (1)$$

gdzie:

- $k$  – szybkość reakcji, K/s;
- $k_o$  – współczynnik przedeksponentyjny, K/s;
- $A$  – energia aktywacji, J/mol;
- $R$  – stała gazowa, równa 8,315 J/mol K;
- $T$  – temperatura, K.

Do przeprowadzenia klasyfikacji węgla według skłonności do samozapalenia wykorzystuje się:

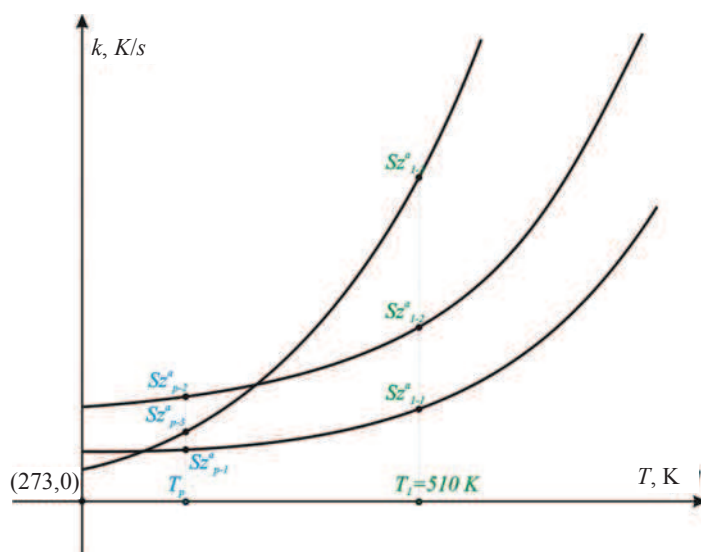
- $Sz^a$  – szybkość reakcji wyznaczoną doświadczalnie w temperaturze 510 K (237°C),
- $A$  – energię aktywacji.

Na podstawie powyższych wskaźników węgiel zostaje zaliczony do jednej z pięciu grup samozapalności. Sposób klasyfikacji przedstawiono w tabelicy 1. Można zauważyć, że metoda ta jest nie tylko uproszczona, ale też dość skomplikowana. Na przykład energię aktywacji powyżej wartości 67 może mieć węgiel zaliczony do: I grupy samozapalności, III grupy samozapalności, IV grupy samozapalności i V grupy samozapalności. O tym jak taki węgiel zostanie zaklasyfikowany, zadecyduje wskaźnik  $Sz^a$ .

Tablica 1. Podział węgla według skłonności do samozapalenia

Wskaźnik samozapalności $Sz^a$ °C/min	Energia aktywacji utleniania węgla $A$ kJ/mol	Grupa samozapalności	Ocena skłonności węgla do samozapalenia
Do 80	powyżej 67	I	węgiel o bardzo małej skłonności do samozapalenia
	od 46 do 67	II	węgiel o małej skłonności do samozapalenia
Powyżej 80 do 100	poniżej 46	III	węgiel o średniej skłonności do samozapalenia
	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		

Wartość wskaźnika  $Sz^a$  stanowi rozwiązanie równania Arrheniusa dla punktu temperatury  $T_1 = 510$  K (237°C). Pokazano to na rysunku 1.



Rys. 1. Wpływ wskaźnika  $Sz^a$  na klasyfikację węgla pod kątem jego skłonności do samozapalenia według obecnie stosowanej metody:  $T$  – temperatura,  $k$  – szybkość reakcji

Fig. 1. Impact of  $Sz^a$  index onto classification of coal with respect to its spontaneous ignition susceptibility according to the method being presently applied:  $T$  – temperature,  $k$  – reaction rate

Z przebiegu krzywych (rys. 1) wynika, że dla innej temperatury, na przykład  $T_p$ , można otrzymać całkowicie odmienne wyniki klasyfikacji

$$Sz^a_{1-3} > Sz^a_{1-2} > Sz^a_{1-1} \neq Sz^a_{p-2} > Sz^a_{p-3} > Sz^a_{p-1}$$

Zależy to od przebiegu procesu samozagrzewania i opisującego go równania.

Przyjęta w omawianej metodzie, jako podstawa do klasyfikacji, temperatura  $T_1 = 510$  K (237°C) nie wynika ze szczególnych własności węgla i nie stanowi charakterystycznego punktu na krzywej. A więc można równie dobrze, jako jeden z warunków klasyfikacji, przyjąć wskaźnik  $Sz^a$ , wyznaczany dla temperatury  $T_2 = 463$  K (190°C), ewentualnie przyjąć inną temperaturę, dla której wyznacza się odpowiedni wskaźnik. W ten sposób można otrzymać wiele równorzędnych metod dających w pewnym zakresie temperatury różne wyniki.

Analizując wpływ energii aktywacji  $A$  należy przede wszystkim zwrócić uwagę, że jest to jeden ze współczynników występujących w równaniu Arrheniusa. W równaniu tym występuje jeszcze współczynnik predekspotencjalny  $k_0$ , pominięty w omawianej metodzie klasyfikacji. Jeżeli założy się więc, że w danym przedziale temperatury węgiel bardziej skłonny do samozapalenia „1” będzie miał większą szybkość reakcji niż mniej skłonny „2”, można napisać

$$k_{o1} \exp\left(-\frac{A_1}{RT}\right) > k_{o2} \exp\left(-\frac{A_2}{RT}\right) \quad (2)$$

Po przeprowadzeniu odpowiednich przekształceń otrzymuje się

$$A_1 < A_2 + (\ln k_{o1} - \ln k_{o2})RT \quad (3)$$

Z nierówności (3) wynika, w jaki sposób o skłonności węgla do samozapalenia decyduje energia aktywacji i współczynnik przedekspotencjalny  $k_o$ . Tak więc węgiel o większej skłonności do samozapalenia w stosunku do węgla o mniejszej skłonności może mieć większą lub mniejszą energię aktywacji. Zależy to od współczynników  $A$  i  $k_o$ , które decydują o charakterze równania, a nie, jak w omawianej metodzie przyjęto, od rozwiązania równania dla punktu  $T_1 = 510$  K. Można zauważyć, że jeśli  $k_{o1} = k_{o2}$ , to węgiel o większej skłonności do samozapalenia ma zawsze energię aktywacji mniejszą ( $A_1 < A_2$ ). Gdy energia aktywacji  $A_1 = A_2$ , to węgiel o większej skłonności do samozapalenia ma większy współczynnik  $k_o$  ( $\ln k_{o1} > \ln k_{o2}$ ). Należy podkreślić jeszcze raz, że współczynnik przedekspotencjalny  $k_o$  nie jest uwzględniany w omawianej klasyfikacji (PN-93/G-04558).

## 2. NOWA METODA KLASYFIKACJI

Dysponując wynikami badań 1181 próbek węgla (z czego do analizy ostatecznej wybrano 625 próbek) opracowano nową metodę oznaczania skłonności węgla do samozapalenia oraz klasyfikacji (Słowik 2006). Badania były wykonywane zgodnie z normą PN-93/G-04558 (czyli tak samo jak we wcześniej omawianej metodzie), natomiast różnica polegała na sposobie opracowywania i interpretacji wyników.

Przy opracowaniu nowej metody przyjęto takie same założenia, co w metodzie omawianej wcześniej (PN-93/G-04558), to znaczy że podczas reakcji utleniania węgla w warunkach adiabatycznych szybkość jej można wyrazić przyrostem temperatury ( $\Delta T$ ) w czasie ( $\Delta \tau$ ). Równanie Arrheniusa można więc napisać w postaci równania różniczkowego

$$\frac{dT}{d\tau} = k_o \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \quad (4)$$

Następnie rozdzielając zmienne i przekształcając równanie (4), otrzymuje się

$$d\tau = \frac{1}{k_o \exp\left(-\frac{A}{RT}\right)} dT \quad (5)$$

Całkując równanie (5) w przedziale temperatury od  $T_1$  do  $T_2$  otrzymuje się

$$\tau = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{k_o \exp\left(-\frac{A}{RT}\right)} dT \quad (6)$$

Wynikiem całkowania (6) w przyjętym zakresie temperatury jest czas po jakim nastąpi przejście układu od temperatury  $T_1$  do  $T_2$ . Czyli obliczona wartość będzie reprezentować okres inkubacji badanej próbki węgla w warunkach adiabatycznych.

Przy ustalaniu przedziału całkowania kierowano się następującymi zasadami:

- cały przedział powinien jak najpełniej ujmować proces samozapalenia od warunków początkowych (normalnych) aż do zapłonu węgla,
- dolna granica przedziału nie może być wyższa od tzw. temperatury krytycznej samozapalenia oraz nie powinna być zbyt niska z uwagi na warunki temperaturowe w kopalni,
- górna granica przedziału powinna być bliska temperatury zapłonu węgla, ale jej nie przekraczać.

Analizując właściwości węgla oraz warunki w jakich odbywa się proces samozapalenia (uwzględniając w szczególności warunki kopalniane) przyjęto, że dolną granicę będzie stanowił temperatura  $T_1 = 293$  K ( $20^\circ\text{C}$ ) zaś górną  $T_2 = 573$  K ( $300^\circ\text{C}$ ).

W celu przeanalizowania przyjętego przedziału temperatury dla wybranych próbek wykonano odpowiednie obliczenia, aby wykazać, czy przyjęcie innych wartości dolnej lub górnej temperatury w istotny sposób wpłynie na klasyfikację. Wartość dolnej granicy porównywano z wartością  $T = 303$  K ( $30^\circ\text{C}$ ), zaś górnej z  $T = 553$  K ( $280^\circ\text{C}$ ). Przyjęcie wyższej temperatury od  $T = 303$  K ( $30^\circ\text{C}$ ), jak też niższej od  $T = 553$  K ( $280^\circ\text{C}$ ) w związku z przyjętymi założeniami uznano za nieuzasadnione. Obliczenia wykonano z dokładnością  $\ln(\tau) = 0,1$ . Z ich analizy wynika, że wartość całki w zakresie od  $T_1 = 303$  K ( $30^\circ\text{C}$ ) do  $T_2 = 573$  K ( $300^\circ\text{C}$ ) nie spowodowała zmian w klasyfikacji próbek węgla i pozostaje taka sama jak dla zakresu przyjętego, tj. od  $T_1 = 293$  K ( $20^\circ\text{C}$ ) do  $T_2 = 573$  K ( $300^\circ\text{C}$ ). Podobnie w przypadku wartości uzyskanych w temperaturze od  $T_1 = 293$  K ( $20^\circ\text{C}$ ) do  $T_2 = 553$  K ( $280^\circ\text{C}$ ). Uznano, że wobec przyjętych założeń, przedział całkowania od  $T_1 = 303$  K ( $30^\circ\text{C}$ ) do  $T_2 = 553$  K ( $280^\circ\text{C}$ ) jest zbyt wąski, zaś analiza powyższych wyników wskazuje, że nie będzie on miał istotnego wpływu na klasyfikację.

Można więc stwierdzić, że dobrym kryterium określającym skłonność węgla do samozapalenia jest całka oznaczona w zakresie temperatury od  $T_1 = 293$  K ( $20^\circ\text{C}$ ) do  $T_2 = 573$  K ( $300^\circ\text{C}$ ), czyli

$$\tau_{300} = \int_{T_1=293}^{T_2=573} \frac{1}{k_o \exp\left(-\frac{A}{RT}\right)} dT \quad (7)$$

W związku z tym, że jest to funkcja wykładnicza, otrzymane wyniki również będą miały taki charakter, dlatego dla wygody interpretacji przyjęto logarytm naturalny wartości  $\tau_{300}$  i nazwano go wskaźnikiem SMP (samozapalności)

$$\text{SMP} = \ln(\tau_{300}) = \ln \left( \int_{T_1=293}^{T_2=573} \frac{1}{k_o \exp\left(-\frac{A}{RT}\right)} dT \right) \quad (8)$$

W zaproponowanym wskaźniku  $SMP = \ln(\tau_{300})$  zostały uwzględnione współczynniki ( $k_o$ ,  $A$ ) występujące w równaniu szybkości reakcji (1), charakter równania, w przedziale temperatury od 293 K (20°C) do 573 K (300°C), istotnym jeśli chodzi o proces samozapalenia węgla, oraz tzw. temperatura krytyczna samozapalenia.

W celu wykazania, że w omawianej metodzie uwzględniono temperaturę krytyczną samozapalenia przeprowadzono analizę, przyjmując założenie, że:

- jeśli proces samozagrzewania charakteryzuje się przyśpieszeniem po przekroczeniu tzw. temperatury krytycznej samozapalenia, to jest wystarczające obliczenie wartości całki (6) w dwóch przedziałach temperatury: od  $T_1 = 293$  K (20°C) do  $T_{kr} = 353$  K (80°C) i od  $T_{kr} = 353$  K (80°C) do  $T_2 = 573$  K (300°C) oraz porównanie ich z wartością całki obliczoną w przedziale od  $T_1 = 293$  K (20°C) do  $T_2 = 573$  K (300°C).

Czyli podstawą dowodu jest uproszczenie polegające na przyjęciu tej samej temperatury krytycznej dla wszystkich próbek, tj.  $T_{kr} = 353$  K (80°C). Pomimo tego uproszczenia, można spodziewać się, że wartość całki w pierwszym zakresie temperatury będzie wyraźnie większa niż w drugim. Obliczenia zostały przeprowadzone dla wybranych 138 próbek węgla reprezentatywnie z całego zakresu 625 próbek (czyli wybierano co 4–5 próbkę).

Z przeprowadzonych obliczeń i analizy wynika, że:

- wartość całki w przedziale temperatury od  $T_1 = 293$  K (20°C) do  $T_{kr} = 353$  K (80°C) wynosi od min. 80,71% do max. 99,82% wartości całki obliczonej w przedziale od  $T_1 = 293$  K (20°C) do  $T_2 = 573$  K (300°C),
- wartość całki w przedziale temperatury od  $T_{kr} = 353$  K (80°C) do  $T_2 = 573$  K (300°C) wynosi od min. 0,18% do max. 19,29% wartości całki obliczonej w przedziale od  $T_1 = 293$  K (20°C) do  $T_2 = 573$  K (300°C),
- średnia wartość dla badanych próbek wynosi odpowiednio: 96,16 i 3,84%.

Z powyższego wynika, że po przekroczeniu pewnego zakresu temperatury następuje znaczne przyśpieszenie procesu samozagrzewania (krótki okres inkubacji). Obliczenia te stanowią wystarczający dowód na to, że w metodzie, której podstawę stanowi wskaźnik  $SMP = \ln(\tau_{300})$  jest uwzględniana temperatura krytyczna samozapalenia węgla.

Ze względu na przyzwyczajenie użytkowników do klasyfikowania skłonności węgla do samozapalenia, na podstawie określonych grup, w przypadku nowej metody zaproponowano podobny podział. W związku z tym skłonność węgla do samozapalenia wyrażona przez podanie wskaźnika liczbowego SMP może być dodatkowo określona grupą (tabl. 2). Ma to ułatwić odniesienie i weryfikację dotychczas zdobytych doświadczeń.

**Tablica 2.** Propozycja podziału węgla na grupy samozapalności, według wskaźnika  $SMP = \ln(\tau_{300})$

GRUPA	Wartość $SMP = \ln(\tau_{300})$
I – bardzo mała skłonność węgla do samozapalenia	$14,8 < SMP$
II – mała skłonność węgla do samozapalenia	$13,2 < SMP \leq 14,8$
III – średnia skłonność węgla do samozapalenia	$11,6 < SMP \leq 13,2$
IV – duża skłonność węgla do samozapalenia	$10,0 < SMP \leq 11,6$
V – bardzo duża skłonność węgla do samozapalenia	$SMP \leq 10,0$

### 3. PORÓWNANIE OMAWIANYCH METOD KLASYFIKACJI SKŁONNOŚCI WĘGLA DO SAMOZAPALENIA

Porównanie obu metod przedstawiono w tablicy 3.

Tablica. 3. Porównanie metod klasyfikacji skłonności węgla do samozapalenia

SPOSÓB PRZEPROWADZANIA BADAŃ	
Metoda, wg normy PN-93/G-04558	Metoda, wg wskaźnika SMP
W obu metodach badania przeprowadza się w ten sam sposób, tj. zgodnie z normą PN-93/G-04558.	
KRYTERIA I SPOSÓB KLASYFIKACJI	
Rozwiązanie równania Arrheniusa dla punktu $k(T_1 = 510 \text{ K}) = Sz^a$ i $k(T_2 = 463 \text{ K}) = Sz^a$ .	Obliczanie całki równania różniczkowego wyprowadzonego z równania Arrheniusa w zakresie temperatury od $T_1 = 293 \text{ K}$ ( $20^\circ\text{C}$ ) do $T_2 = 573 \text{ K}$ ( $300^\circ\text{C}$ ).
Bez uwzględnienia współczynnika przedeksponencjalnego $k_0$ .	Z uwzględnieniem współczynników występujących w równaniu ( $A$ oraz $k_0$ ).
Z uwzględnieniem równania szybkości reakcji opisującego proces samozapalenia dla punktu $T_1 = 510 \text{ K}$ ( $237^\circ\text{C}$ ) – wskaźnik $Sz^a$ .	Z uwzględnieniem równania szybkości reakcji w przedziale temperatury od $293 \text{ K}$ ( $20^\circ\text{C}$ ) do $573 \text{ K}$ ( $300^\circ\text{C}$ ), istotnym dla procesu samozapalenia (inkubacji) węgla w warunkach kopalnianych.
Bez uwzględnienia temperatury krytycznej samozapalenia.	Z uwzględnieniem temperatury krytycznej samozapalenia.
Węgle klasyfikowane są do jednej z pięciu grup. W obrębie danej grupy węgle nie są zróżnicowane względem siebie, zaś sposób klasyfikacji jest skomplikowany i może powodować błędy.	Każda badana próba jest określona przez wskaźnik liczbowy, im większa wartość wskaźnika tym węgiel charakteryzuje się mniejszą skłonnością do samozapalenia. Dodatkowo został wprowadzony podział na pięć grup wzorowany na podziale, wg PN-93/G-04558.
SPOSÓB INTERPRETACJI	
Interpretacja wyników polega na zakwalifikowaniu węgla do określonej grupy samozapalności (grupa od I – bardzo mała skłonność węgla do samozapalenia do V – bardzo duża skłonność węgla do samozapalenia).	Interpretacja wyników polega na scharakteryzowaniu węgla za pomocą wskaźnika liczbowego.
Porównanie można przeprowadzić tylko dla próbek węgla zaliczonych do różnych grup.	Każdy badany węgiel jest określony wskaźnikiem liczbowym, dzięki czemu można go porównywać.
	Wprowadzony dodatkowo podział na pięć grup pozwala na ogólne porównanie obu metod oraz zweryfikowanie i wykorzystanie zdobytego doświadczenia górniczego.
	Można analizować zróżnicowanie węgla pod kątem skłonności do samozapalenia w obrębie pola ściany, wykreślając izolinie, podobnie jak na przykład izolinie temperatury pierwotnej czy metanonośności.

#### PODSUMOWANIE

Podstawą obu omówionych metod klasyfikacji skłonności węgla do samozapalenia jest równanie szybkości reakcji Arrheniusa. Sposób przeprowadzenia badań jest taki sam. Metody różnią się sposobem określania kryteriów oraz klasyfikacji (tabl. 3). Klasyfikacja i interpretacja wyników badań węgla pod kątem skłonności do samozapalenia jest dokładniejsza z wykorzystaniem liczbowego wskaźnika SMP. Uwzględniono w nim:

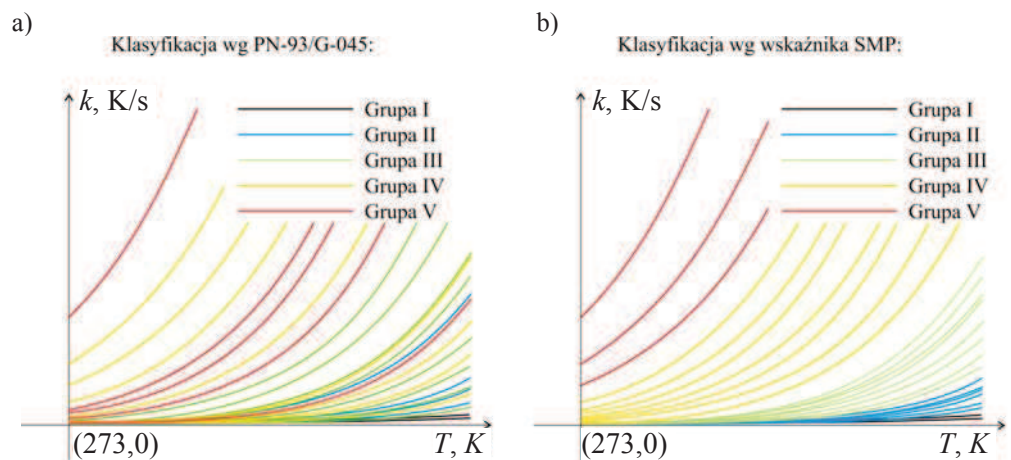
- współczynniki występujące w równaniu Arrheniusa,

- przebieg równania szybkości reakcji w zakresie temperatury od 293 K (20°C) do 573 K (300°C),
- temperaturę krytyczną samozapalenia.

Dzięki temu, że badane próbki węgla są charakteryzowane przez wskaźnik liczbowy, można je porównywać. Stwarza to nowe możliwości analizy i interpretacji. Możliwe jest wyznaczanie izolinii samozapalności w obrębie pola ściany, podobnie jak wykreślanie izolinii temperatury pierwotnej czy metanonośności (Słowik 2006).

Wskaźnik SMP można stosować równocześnie z obecnie obowiązującą normą, ponieważ sposób wykonywania badań jest taki sam. Nowa metoda umożliwi dokładniejsze rozpoznanie zagrożenia pożarowego, co jest szczególnie ważne w podziemnych zakładach górniczych z zagrożeniem metanowym.

Przykładową klasyfikację wybranych węgla pod kątem skłonności do samozapalenia na podstawie omówionych metod przedstawiono na rysunku 2. Można zauważyć, że metoda z wykorzystaniem wskaźnika SMP daje wyraźne uporządkowanie krzywych, co także świadczy o poprawności otrzymywanych wyników.



**Rys. 2.** Wykreślone równania Arrheniusa dla przykładowych węgla sklasyfikowanych pod kątem skłonności do samozapalenia według omawianych metod: a – klasyfikacja wg PN-93/G-045, b – klasyfikacja wg wskaźnika SMP; I–V – grupy węgla,  $T$  – temperatura,  $k$  – szybkość reakcji

**Fig. 2.** Arrhenius equation plotted for examples of coals classified with respect to their spontaneous ignition susceptibility according to discussed methods: a – classification according to PN-93/G-045, b – classification according to SMP index, I–V – groups of coals,  $T$  – temperature,  $k$  – reaction rate

### Literatura

1. PN-93/G-04558. Węgiel kamienny. Oznaczenie wskaźników samozapalności.
2. Słowik S. (2006): Nowy sposób klasyfikacji i interpretacji wyników badań skłonności węgla do samozapalenia. *Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie* nr 5(141), s. 11–15.

**Recenzent:** doc. dr hab. inż. Jan Wachowicz