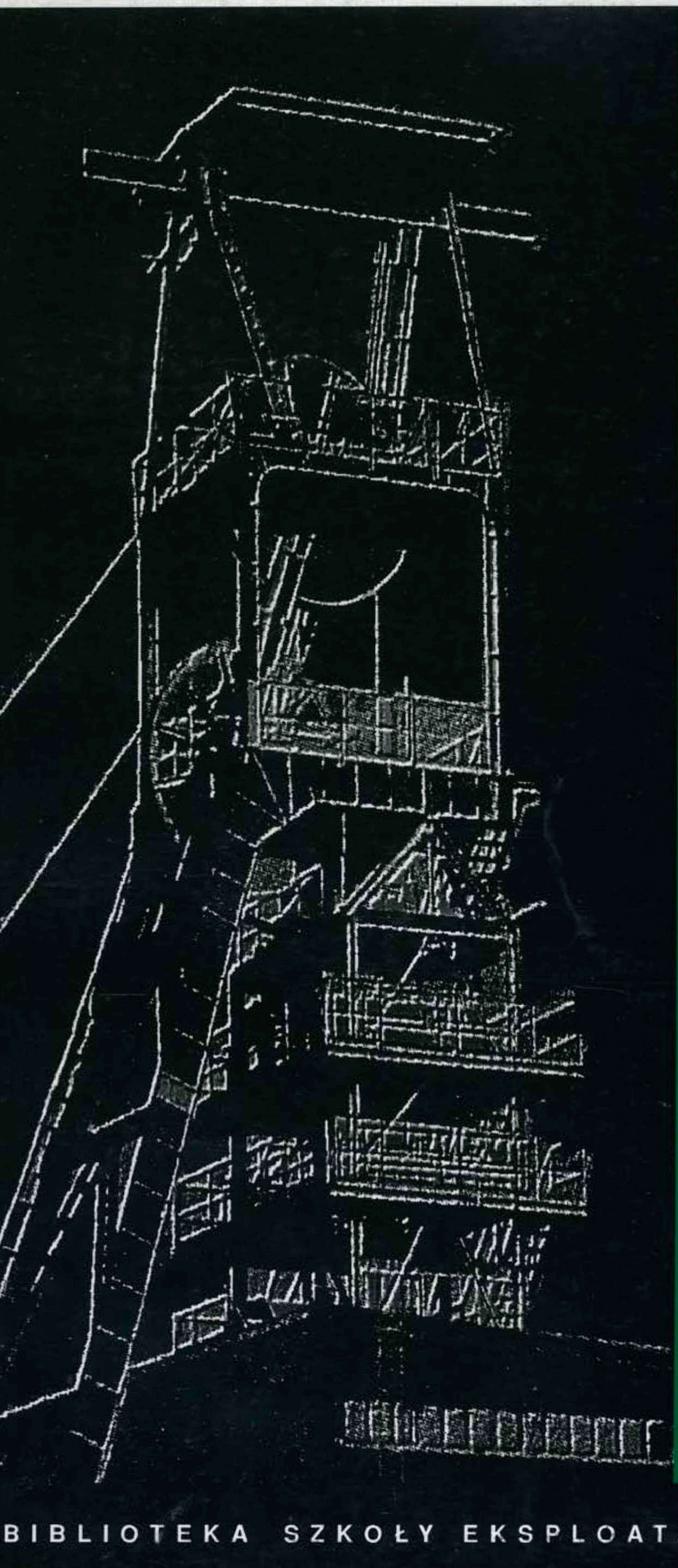
SERIA Z PERLIKIEM



JÓZEF WACŁAWIK
JANUSZ CYGANKIEWICZ
MARIAN BRANNY

NIEKTÓRE ZAGADNIENIA POŻARÓW ENDOGENICZNYCH

BIBLIOTEKA SZKOŁY EKSPLOATACJI PODZIEMNEJ

Patron
Jubileuszowego wydania
Materiałów Konferencyjnych SEP
1992-2021

KGHM
POLSKA MIEDŹ

SZKOŁA EKSPLOATACJI PODZIEMNEJ

Józef WACŁAWIK, Janusz CYGANKIEWICZ,
Marian BRANNY

NIEKTÓRE ZAGADNIENIA POŻARÓW ENDOGENICZNYCH

BIBLIOTEKA SZKOŁY EKSPLOATACJI PODZIEMNEJ
Seria z Perlikiem nr 2

Kraków 2000

BIBLIOTEKA SZKOŁY EKSPLOATACJI PODZIEMNEJ
Seria z Perlikiem nr 2

REDAKTOR BIBLIOTEKI

Jerzy KICKI

RECENZENT

Prof. zw. dr hab. inż. Andrzej STRUMIŃSKI

Organizatorzy Szkoły Eksploatacji Podziemnej

POLSKA AKADEMIA NAUK
Instytut Gospodarki
Surowcami Mineralnymi i Energią
Zakład Pozyskiwania Surowców Mineralnych

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
Katedra Górnictwa Podziemnego

OPRACOWANIE TECHNICZNE I SKŁAD KOMPUTEROWY

Krzysztof STACHURSKI

SZKOŁA EKSPLOATACJI PODZIEMNEJ
ul. Józefa Wybickiego 7
30-950 Kraków 65, skr. poczt. 49
tel./fax: (0-12) 632-13-24, fax: (0-12) 632-35-24

Praca dofinansowana przez Komitet Badań Naukowych – umowa nr 9 T12A005 15

© Copyright by Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN
Kraków 2000

Printed in Poland

ISBN 83-87854-72-7

Druk z gotowych oryginałów wykonała Drukarnia PATRIA
ul. Wł. Żeleńskiego 29, 31-353 Kraków
Nakład 150 egz.

Spis treści

1. BADANIA NISKOTEMPERATUROWEGO SAMOZAGRZEWANIA WĘGLI KAMIENNYCH W GŁÓWNYM INSTYTUCIE GÓRNICTWA 5

1.1. Wprowadzenie 5

1.2. Stanowisko pomiarowe do badania niskotemperaturowego samozagrzewania węgli 7

1.3. Kinetyka niskotemperaturowego utleniania węgla 12

1.4. Bilans masy i energii podczas procesu niskotemperaturowego utleniania 19

1.5. Fizyczny i matematyczny model procesu samozapalenia węgli 26

2. NIEKTÓRE WSKAŹNIKI POŻAROWE W KOPALNIACH WĘGLA 33

2.1. Wprowadzenie 33

2.2. Wskaźniki pożarowe 37

3. PRZYCZYNKI DO OCENY STANU POŻARU W PRZESTRZENI OTAMOWANEJ 57

3.1. Wprowadzenie 57

3.2. Przepływ ciepła 60

3.3. Zmiany składu gazów w polu pożarowym a zagrożenie wznowieniem pożaru 69

3.4. Uwagi końcowe 72

4. NIEKTÓRE ZAGROŻENIA STWARZANE PRZEZ DYMY POŻARÓW 75

4.1. Wprowadzenie, pojęcia podstawowe 75

4.2. Niektóre własności dymu 76

4.3. Toksyczne składniki dymu 77

Janusz CYGANKIEWICZ

1. BADANIA NISKOTEMPERATUROWEGO SAMOZAGRZEWANIA WĘGLI KAMIENNYCH W GŁÓWNYM INSTYTUCIE GÓRNICTWA

W pracy omówione są badania samozagrzewania i samozapalenia węgli prowadzone w Zakładzie Aerologii Górniczej Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach. Powietrze przepuszcza się przez próbkę 520 g świeżo pobranego i odpowiednio rozdrobnionego węgla, znajdującego się w adiabatycznym reaktorze. Bilans ciepła reakcji opracowuje się na podstawie przyrostu temperatury próbki oraz ilości pary wodnej w gazach odlotowych. Zmiany temperatury próbki oraz wielkość konsumpcji tlenu posłużyły do wyznaczenia stałych kinetyki reakcji niskotemperaturowego utleniania węgla: stałej szybkości reakcji k oraz energii aktywacji E. W przedziale temperatur od około 40° C do około 200° C stwierdzono dwie dynamiki reakcji utlenienia: o mniejszej szybkości w temperaturach niższych od pewnej wartości krytycznej $T_{kr} \cong 80°$ C oraz wyższej szybkości przy większych temperaturach. W pracy postawiona jest hipoteza mechanizmu samozapalenia węgla oparta na teorii parametru krytycznego D.A.Frank-Kamienieckiego. Zamieszczone jest zwięzłe omówienie niektórych wyników badań laboratoryjnych.

1.1. Wprowadzenie

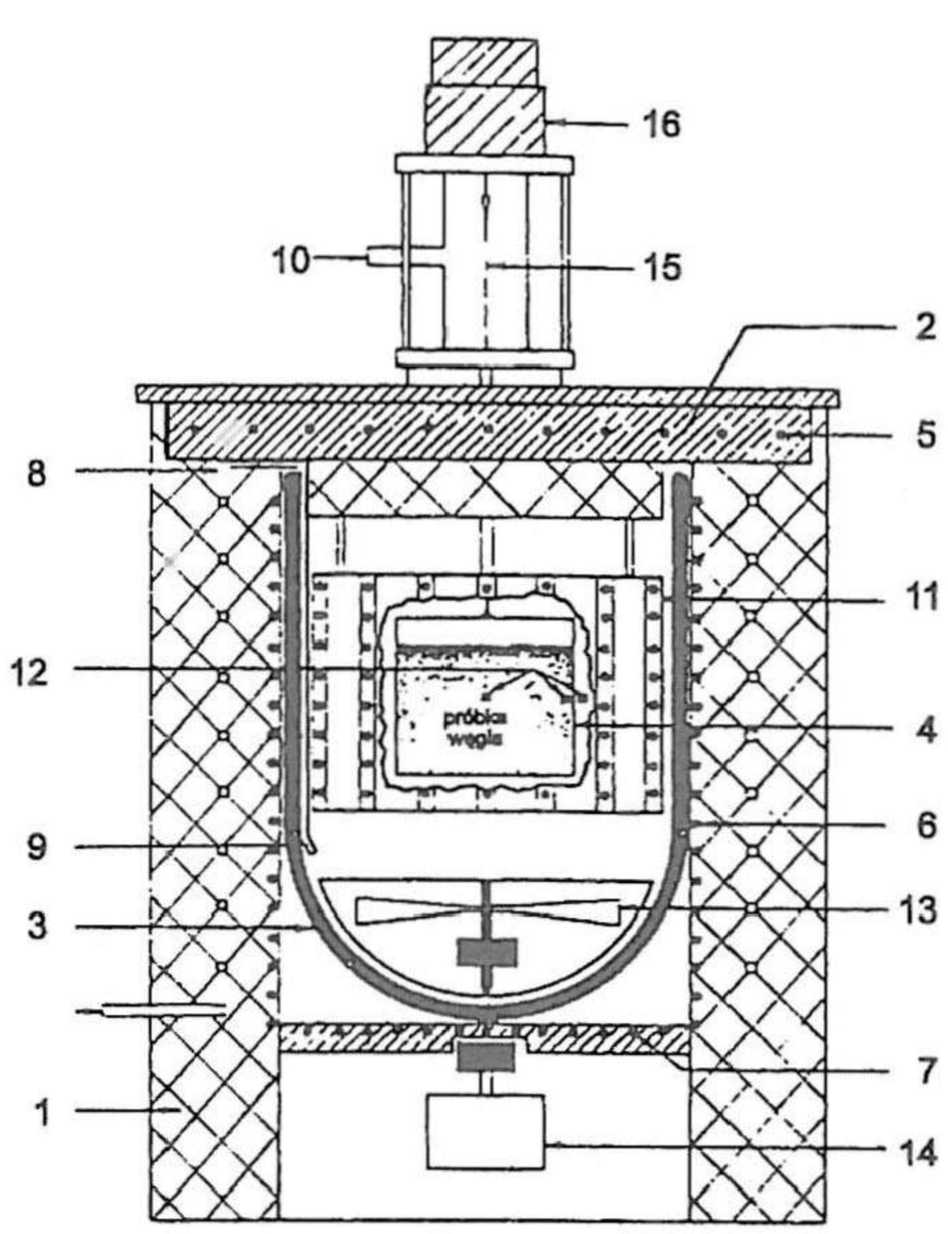
Skłonność węgla do samozapalenia zależy od szeregu czynników, wśród których najistotniejsze to: stopień metamorfizmu (typ węgla), zawartość siarki pirytowej, wilgotność, zawartość części lotnych, porowatość, kruszalność, własności petrograficzne i przewodnictwo cieplne. W literaturze naukowej opisano wiele metod oceny skłonności węgla do samozapalenia. Do najczęściej wykorzystywanych zalicza się metody kalorymetryczne, metodę pomiaru absorpcji tlenu, metodę temperatury krytycznej oraz metodę regresji wielowymiarowej. W Polsce stosuje się metodę Olpińskiego [35], [36] z późniejszą modyfikacją oraz metodę perhydrolową Maciejasza [31] i Lasonia [30].

W piśmiennictwie zagadnień samozapalenia węgli wielokrotnie omawiane były procesy niskotemperaturowego utleniania, zachodzące w adiabatycznych komorach reakcyjnych zbudowanych w metalowej izolowanej cieplnie rurze. Wewnątrz rury znajduje się próbka rozdrobnionego węgla, a między jego ziarnami przepływa powietrze. W celu ograniczenia wymiany ciepła między komorą reakcyjną a otoczeniem stosuje się naczynie Dewara, które umieszcza się w kąpieli olejowej. W czasie pomiaru konieczne jest zrównanie temperatury panującej na zewnątrz reaktora z temperaturą jego wnętrza. Służą temu grzejniki niwelujące różnice temperatur po obu stronach ścianki, podłączone do układów regulacyjnych. Zwykle wzrost temperatury węgla jest powolny, a eksperyment trwa wiele dni. Wywiązujący się strumień ciepła jest tak mały, że niedoskonała izolacja cieplna bywa przyczyną zatrzymania wzrostu temperatury i przerwania procesu samozagrzewania.

J.A.Shonhardt [39] rozpatrywał zagadnienie osłony (kąpieli, wanny) zbudowanej na zewnątrz reaktora. Najczęściej stosowane osłony: wodna, olejowa lub powietrzna mają różne wady. Kąpiel wodna może być stosowana w niskich temperaturach reakcji utleniania, mniejszych od temperatury wrzenia. Olej jest palny i wydziela pary. W powietrzu trudno utrzymać pożądaną temperaturę. Natomiast blok metalowy jako obudowa ma określone zalety. Straty cieplne w metalu mogą być określone dość dokładnie na podstawie wymiarów i pomierzonych wartości temperatur. Łatwiejsze niż w innych przypadkach jest określenie parametrów potrzebnych do zrównoważenia wymiany ciepła. Przy zastosowaniu dostatecznie dużej pojemności cieplnej uzyskuje się efektywne wytłumianie fluktuacji temperatury, powodowanej przełączeniem elementów grzewczych. Możliwy jest pomiar w dowolnym zakresie temperatur (na przykład powyżej 100° C), co jest potrzebne w przypadku badania węgli trudniej się utleniających.

W pracy J.B.Stotta i Chen Xiao Dong'a [42] omówione zostały wyniki pomiarów prowadzonych w rurze o długości 2 m i o średnicy 0,3 m. W rurze mieściło się 110 kg węgla i w związku z tym wystąpiły trudności z szybkim dostarczeniem i pokruszeniem świeżego węgla. Izolację cieplną wspomagało 16 piecyków rozmieszczonych wzdłuż kolumny i reagujących na zmiany temperatury. Temperatura węgla była notowana w 16 różnych miejscach wzdłuż kolumny, a gaz wylotowy analizowany był w sposób ciągły i codziennie pobierano próbki gazu z 8 miejsc wzdłuż kolumny. Wyniki przedstawione zostały w postaci wykresów zmian temperatury, zawartości wilgotności węgla, cząstkowego ciśnienia tlenu w przepływającym gazie i tlenu absorbowanego przez węgiel.

J.M.Kuchta i współpracownicy [29] omawiają wyniki prowadzonych w kalorymetrze adiabatycznym badań skłonności amerykańskich węgli do samozapalenia. Szkic aparatu przedstawia rys.1.1. Przyrząd został zaprojektowany z myślą o prowadzeniu procesu samozagrzewania aż do

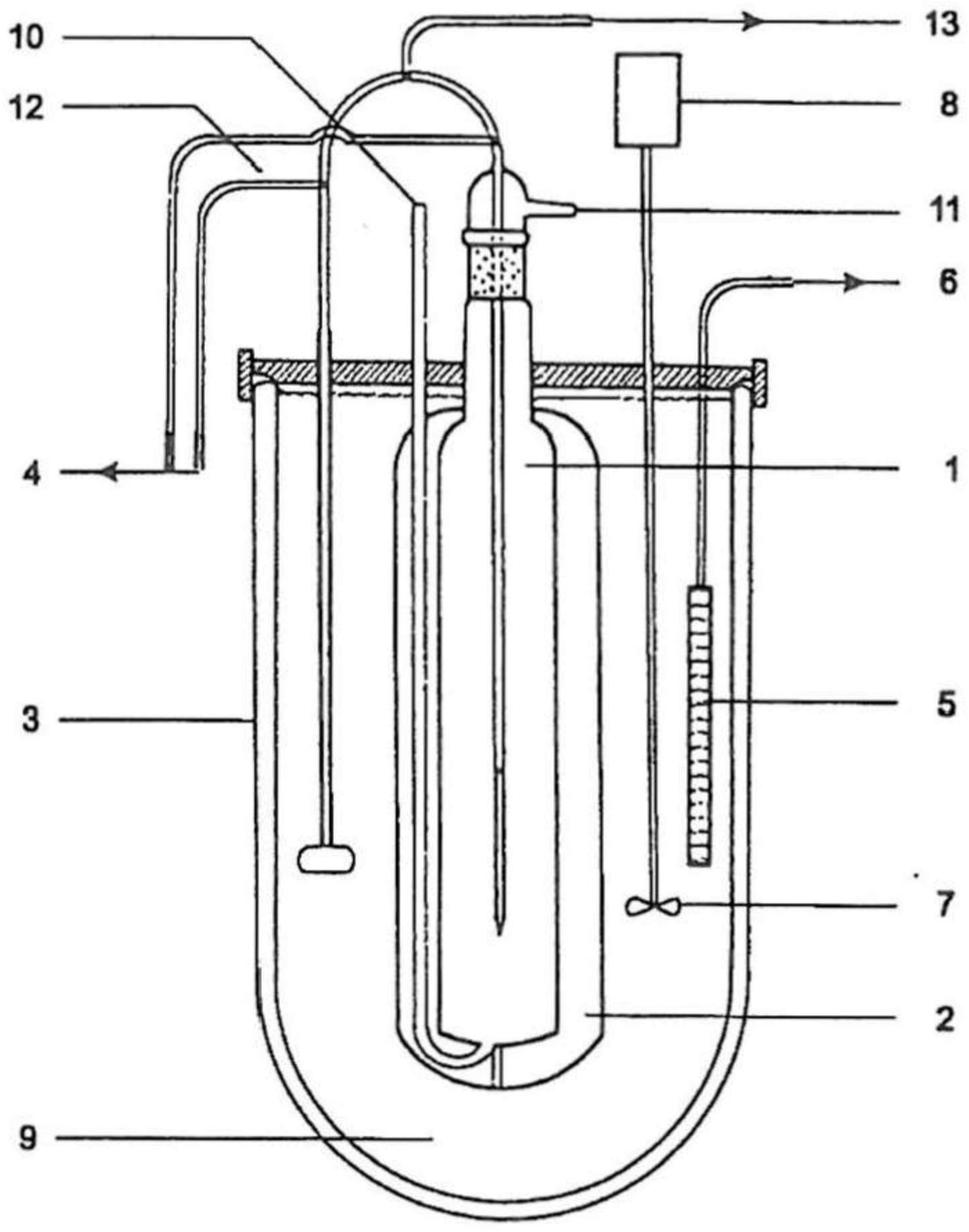


Rys. 1.1. Schemat aparatury do badania samozagrzewania węgli zbudowany w warunkach quasiadiabatycznych, zbudowany w Bureau of Mines w Pittsburgu; 1 – osłona izolująca, 2 – pokrywa, 3 – naczynie Dewara, 4 – koszyk z próbką węgla, 5 - górny grzejnik w pokrywie, 6 – grzejnik boczny, 7 – grzejnik dolny, 8 – wlot powietrza do naczynia Dewara, 9 – doprowadzenie powietrza pod próbkę węgla, 10 – wylot gazów reakcyjnych, 11 – grzejnik wewnętrzny, 12 – termopary, 13 – wentylatorek mieszający powietrze, kręcący się pod wpływem magnesu, 14 – silniczek z magnesem zewnętrznym, 15 – zawieszenie próbki, 16 – uchwyt do wagi

zapalenia się węgla i w związku z tym kalorymetr z naczyniem Dewara posiadał trzy oddzielne grzejniki oraz piec wewnętrzny. Próbka węgla o masie 250 g znajdowała się w koszu wyplecionym z żelaznego drutu. Doprowadzane do komory powietrze, ogrzane do temperatury wewnętrznej pieca, wprowadzane było w ruch za pomocą magnetycznie regulowanego wentylatorka, umieszczonego w naczyniu pod koszem z próbką węgla. W aparaturze zainstalowano kilka termopar (żelazo-konstantan), które kontrolowały przebieg procesu i służyły do jego regulacji.

M.Guney i D.J.Hodges [19] i [20] opisują kolumnę reakcyjną zabudowaną w adiabatycznej osłonie do pomiaru zmian temperatury próbki węgla podczas procesu samozagrzewania. Badania prowadzono w Departamencie Górnictwa Uniwersytetu w Nottingham. Kolumna reakcyjna A (rys. 1.2.) z próbką węgla o masie 100 g została umocowana w rurze próżniowej V, umieszczonej w cylindrycznym posrebrzanym naczyniu Dewara W, wypełnionym olejem (Shell Tellus 72 o temperaturze zapłonu 232° C). W kąpieli znajdował się grzejnik elektryczny oraz śmigłowy mieszalnik. Termopary kontrolowały zmiany temperatury w poszczególnych elementach aparatu oraz różnice temperatur charakteryzujące dynamikę samozagrzewania próbki. Aparatura była otulona warstwą izolacyjną z zewnątrz naczynia Dewara. U góry znajdowała się specjalna pokrywa.

T.X.Ren i współpracownicy [38] zaprojektowali przyrząd, który służył do oceny skłonności węgli do samozapalenia. Również w tym przypadku próbka złożona była w naczyniu Dewara.



Rys. 1.2. Schemat aparatury do badania samozagrzewania węgli w warunkach quasiadiabatycznych, zbudowany na Uniwersytecie w Nottingham, 1 – komora reakcyjna, 2 – osłona próżniowa, 3 – naczynie Dewara, 4 – podłączenie do potencjometru, 5 – grzejnik elektryczny, 6 – podłączenie do autotransformatora, 7 – mieszadło śmigłowe, 8 – napęd mieszadła, 9 – kąpiel olejowa, 10 – wlot gazu, 11 – wylot gazów reakcyjnych, 12 – fragment układu pomiarowego, 13 – podłączenie do galwanometru

1.2. Stanowisko pomiarowe do badania niskotemperaturowego samozagrzewania węgli

Przy budowie stanowisk do badania niskotemperaturowego samozagrzewania węgli w Zakładzie Aerologii Górniczej Głównego Instytutu Górnictwa przyjęto następujące założenia

konstrukcyjne oraz ustalenia odnośnie warunków standardowych.

1. Rozdrobniony węgiel zostanie umieszczony w termosie ze stali nierdzewnej. Konstrukcja pojemnika powinna umożliwić szybkie napełnienie, zamknięcie oraz hermetyczne oddzielenie od otoczenia.
2. Przez węgiel w termosie ma przepływać odpowiednio nawilżone powietrze.
3. Temperatura węgla podczas reakcji zostanie pomierzona z dokładnością co najmniej 0,2° C, a wyniki zapisywane w komputerze.
4. Należy dążyć do minimalizacji wymiany ciepła między pojemnikiem z węglem i jego zawartością a otoczeniem. Bezpośrednie otoczenie naczynia z próbką węgla powinno mieć temperaturę zbliżoną do temperatury, w której przebiega reakcja.
5. Nie wolno dopuścić, by temperatura otoczenia termosu była wyższa od temperatury reakcji samozagrzewania, gdyż dopływ ciepła z zewnątrz do próbki powodowałby wzrost temperatury węgla, którego przyczyną nie byłoby samozagrzewanie.
6. Należy dobrać materiały urządzenia dostosowane do wzrostu temperatury ponad 200° C.
7. Aparatura zostanie wyposażona w urządzenie umożliwiające nastawienie określonej wartości najwyższej temperatury węgla w zadanym doświadczeniu i automatycznego przerwania reakcji przez odcięcie dopływu powietrza do próbki i wyłączenia urządzenia po osiągnięciu tej temperatury. Dodatkowe zabezpieczenie powinno przerwać reakcję w temperaturze około 200° C, gdyby zawiódł wymieniony wyżej system automatycznego przerwania reakcji przebiegającej w próbce węgla.
8. W ciągu każdego dwugodzinnego okresu reakcji gaz wychodzący z termosu winien być automatycznie dostarczony do aparatury przeprowadzającej analizę składu produktów gazowych reakcji za pomocą chromatografu lub innej aparatury analitycznej.

Komora reakcyjna – termos

Szkic aparatury zbudowanej w Zakładzie Aerologii Górniczej Głównego Instytutu Górnictwa przedstawia rys. 1.3. Do górnej części termosu o pojemności 0,7 dm^3 wykonanego ze stali nierdzewnej dobudowano zamknięcie wykorzystując elementy połączeniowe stosowane między innymi w aparaturze próżniowej. Do szyjki termosu przylutowano kołnierz. Przez wieko przeprowadzono rurkę ze stali nierdzewnej, posiadającą otworki umożliwiające dopływ powietrza do próbki węgla w dolnej jej części. Gazowe produkty reakcji wydostają się przez otwór w wieku i drugą nasadkę. Przez nałożony na nasadkę wąż gaz przepływa do urządzeń, w których wykonywana jest analiza chemiczna. Dalsze dwie zasklepione u dołu rurki ze stali nierdzewnej przeprowadzone przez wieko stanowią osłony dla platynowych rezystancyjnych czujników temperatury. Wychodzące z wieka przewody tych czujników połączono z układem elektronicznym urządzenia. Jeden z tych czujników służy do określenia temperatury próbki węgla w procesie samozagrzewania, drugi wykorzystywany jest w urządzeniach sterujących temperaturą otoczenia termosu.

Po wypełnieniu termosu badanym węglem na kołnierzu ustawia się uszczelkę witonową z pierścieniem samocentrującym. Za pomocą ściągacza klamrowego i śruby przygniata się wieko i uszczelkę do kołnierza, uzyskując hermetyczne odcięcie wnętrza termosu od otoczenia.

W celu ograniczenia wymiany ciepła między próbką węgla a otoczeniem termos umieszcza się w zasobniku oleju silikonowego. W oleju tym znajdują się:

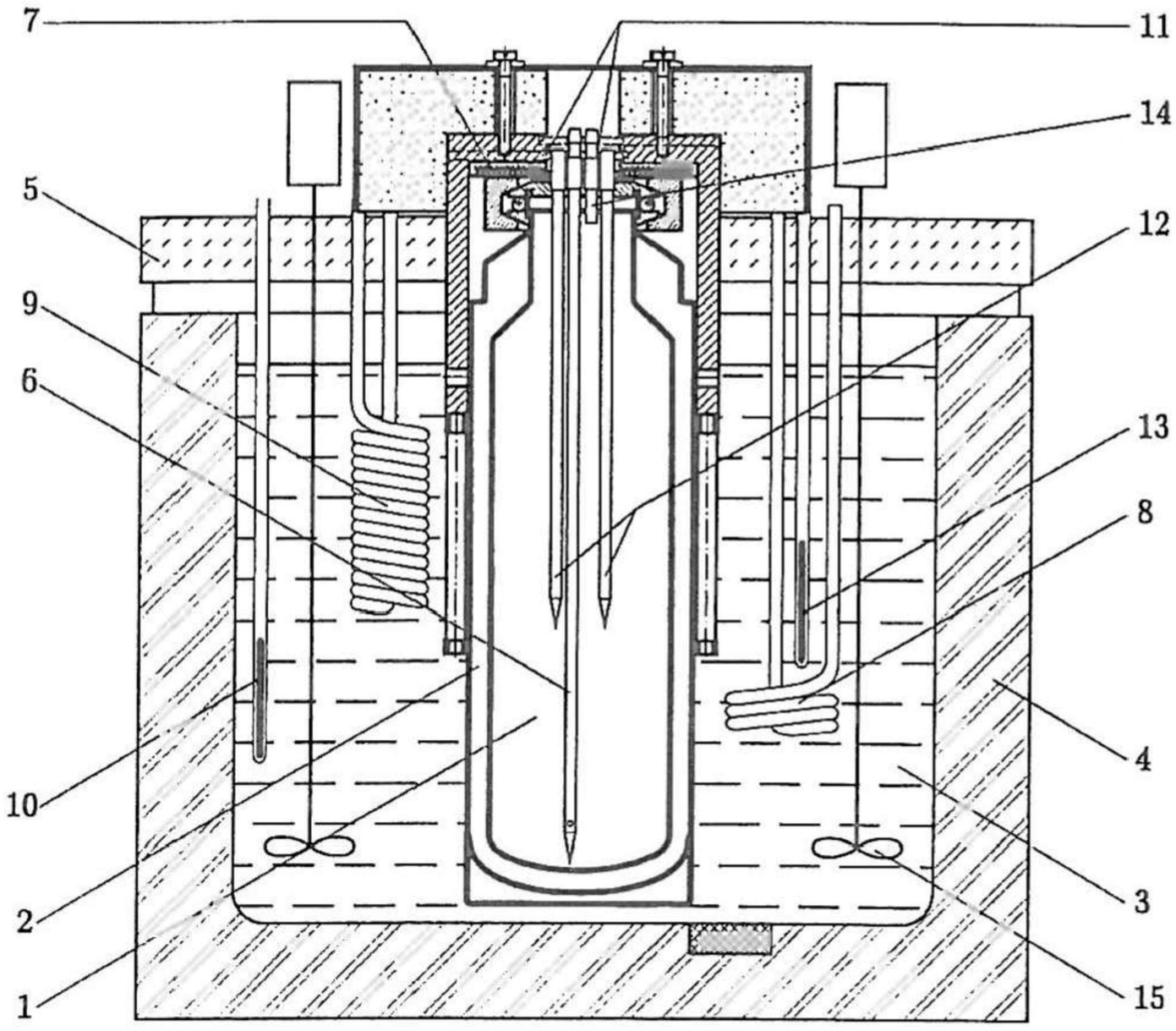
— dwie grzałki o łącznej mocy 2,2 kW, wymiennik ciepła, w którym nawilżone powietrze syntetyczne przyjmuje temperaturę oleju przed wpłynięciem do próbki węgla;

— dwa mieszadła oleju pracujące przemiennie, każde przez 7 minut;
— czujniki temperatury, takie same jak czujniki umieszczone w węglu, z których jeden służy do wyznaczenia temperatury oleju, drugi stanowi element sterowania temperaturą oleju.

Dolną i boczną ściankę pojemnika z olejem izolowano cieplnie warstwą waty mineralnej. Od góry pojemnik został pokryty warstwa izolacyjną ze spienionego bakelitu. Wieko termosu nie może być zanurzone w oleju, z uwagi na poprowadzone w nim przewody czujników i węże. W celu zmniejszenia strat cieplnych na termos nałożono kołpak w postaci odwróconego do góry dnem aluminiowego kubka. Pod jego dnem zabudowano grzejnik oraz dwa czujniki temperatury. Jeden mierzy temperaturę kołpaka, drugi, wraz z czujnikiem zanurzonym w węglu, uczestniczy w sterowaniu temperaturą kołpaka. Górna i boczna część kołpaka pokryta jest warstwą izolacji cieplnej wykonanej ze spienionego bakelitu.

Elektroniczny układ regulacji minimalizuje wymianę ciepła między próbką węgla a jej otoczeniem zapewniając jednocześnie nieco wyższą temperaturę próbki niż temperatura panująca w pojemniku wypełnionym olejem.

Na zewnętrznej powierzchni ścianki zbiornika znajduje się precyzyjny wyłącznik bimetaliczny, przerywający prąd zasilający urządzenie oraz zamykający dopływ powietrza do termosu w założonej temperaturze. Wyłącznik ten stanowi zatem dodatkowy przerywacz egzotermicznej reakcji w węglu.



Rys. 1.3. Schemat kalorymetru adiabatycznego do badania samozagrzewania węgli zbudowany w Głównym Instytucie Górnictwa; 1 – komora reakcyjna, 2 – obudowa komory, 3 – kąpiel olejowa, 4 – izolacja cieplna z waty mineralnej, 5 – pokrywa izolacyjna ze spienionego bakelitu, 6 – rurka doprowadzająca powietrze do próbki węgla, 7, 8, 9 – grzejniki, 10, 11, 12, 13 – czujniki temperatury

Nawilżacz

Zbiornik nawilżacza powietrza, wykonany z nierdzewnej stali, wypełniony jest dwukrotnie destylowaną wodą, w której umieszczono elektryczny grzejnik, dwa krzemowe czujniki temperatury oraz szklany spiek. Przegroda zanurzona w wodzie oddziela część obszaru zbiornika nad powierzchnia wody od pozostałej części. Przegrodę stanowią cztery warstwy płótna bawełnianego

(tak zwanej tetry), zamocowane na szkielecie wykonanym ze stali nierdzewnej. Dzięki kapilarnemu nasiąkaniu tetra utrzymuje się stale w stanie mokrym.

W gazach wylotowych znajduje się para wodna pochodząca z wilgotności węgla jak też z tak zwanej wody procesowej powstającej w wyniku reakcji zachodzących w substancji węglowej. Po ostudzeniu główna część pary wodnej kondensuje w wykraplaczu, a resztę wychwytuje się w osuszaczu, w którym parę wodną absorbuje nadchloran magnezowy $Mg(ClO_4)_2$. Co około 3 godziny wodę z wykraplacza spuszczano do naczyńka wagowego i ważono na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 grama. Osuszacz też był odłączany i ważony z podobną dokładnością, a zawartą w nim masę wody wyznaczano z różnicy kolejnych wyników. Wynik pomiaru podaje łącznie wodę z wykraplacza i osuszacza.

Układ sterowania

Sterowanie zasobnikiem realizowane jest za pomocą układów elektronicznych:
- regulatora proporcjonalnego temperatury oleju;
- regulatora proporcjonalnego temperatury kołpaka;
- generatora uruchamiającego przemienne mieszanie oleju;
- regulatora dwustanowego temperatury wody w nawilżaczu;
- termometru cyfrowego do pomiaru temperatury wody w nawilżaczu;
- przekaźnika wyłączającego urządzenie i zamykającego dopływ powietrza do termosu w zadanej temperaturze.

Przygotowanie próbek węgla

Pobranie materiału na próbki na dole

W celu ujednolicenia warunków przygotowywania próbek węgla do badania samozapalenia i oznaczania skłonności węgli do samozagrzewania opracowano odpowiednią instrukcję. Próbki węgla do badań samozapalności metodą testu adiabatycznego należy pobierać z:
- czynnych przodków eksploatacyjnych (ściany, zabierki) i z drążonych wyrobisk korytarzowych;
- przystropowych i przyspągowych warstw węgla pozostawionych w przodkach eksploatacyjnych oraz z warstw (półek) węgla pozostawionych pod gruzowiskiem wybranej górnej warstwy pokładu;
- ociosów pokładów przy tamach izolacyjnych lub pożarowych oraz w miejscach zakończenia ścian lub zabierek;
- wyrobisk wykonanych w miejscach występowania uskoków;
- pokładów przeciętych przecznicą lub przekopem.

Próbkę pobiera się ze świeżo odsłoniętej calizny pokładu węgla z takich miejsc, aby reprezentowała średnie własności pokładu dotyczące jego zagrożenia pożarem endogenicznym. Węgiel na próbki winien mieć postać nieregularnej bryły o masie około 5 kg, którą umieszcza się w hermetycznym pojemniku. Pobrane do pojemnika bryły należy obsypać miałem i szczelnie zamknąć. Jeżeli próbka węgla pochodzi z wyrobiska już wykonanego, uprzednio usuwa się zwietrzałą warstwę węgla o grubości co najmniej 0,5 m. Do pojemników należy włożyć metrykę z następującymi danymi: miejsce i data pobrania próbki, temperatura powietrza i temperatura pierwotną skał w miejscu pobrania próbki, szkic lub mapa z zaznaczonym miejscem pobrania

próbki, nazwisko próbobiorcy, inne dodatkowe informacje. Pobrane próbki węgla należy w jak najkrótszym czasie dostarczyć do miejsca badań.

Przygotowanie próbki do pomiaru

Dostarczoną z pokładu próbkę węgla rozdrabnia się na kawałki o masie do 0,1 kg każdy, a następnie z równomiernie rozmieszczonych miejsc pobiera 10 porcji węgla do badań o łącznej masie około 1 kg. Masę węgla rozdrabnia się w kruszarce ślimakowo-tarczowej. W celu ograniczenia utleniania podczas tego procesu węgiel przedmuchiwany jest azotem. Węgiel o uziarnieniu mniejszym od 0,5 do 3 mm w ilości 0,52 kg stanowi próbkę przeznaczoną do badań. Umieszcza się ją w pojemniku szklanym i przedmuchuje azotem.

Należy wykonać analizę sitową udziału procentowego ziaren w próbce analitycznej o średnicach: > 0,3mm; 0,3 – 0,2 mm; 0,2 – 0,1 mm; 0,1 – 0,06 mm i < 0,06 mm.

Dla badanej próbki węgla należy również oznaczyć:

a) wilgotność przemijającą W^{ex}, %;
b) wilgoć analityczną W^{a}, %;
c) zawartość popiołu, A^{a}, %;
d) zawartość części lotnych, V^{a}, %;
e) zawartość siarki, S^{t}, %;
f) zawartość siarki pirytowej, S^{p}, %;
g) zawartość wodoru, H, %;
h) zawartość pierwiastka węgla, C, %.

Przygotowanie przyrządu do badań

Przed przesypaniem próbki węgla do komory reakcyjnej kalorymetru należy tę próbkę i komorę reakcyjną podgrzać do temperatury początkowej T = 40° C, tak aby na początku doświadczenia temperatura oleju i próbki węgla w komorze reakcyjnej były w przybliżeniu jednakowe (± 0,2° C). Do próbki węgla w komorze reakcyjnej należy doprowadzić powietrze o temperaturze łaźni termostatu i o strumieniu objętości $V_a = 2$, 1 lub 0,5 dm^3/h. Udział objętościowy tlenu w powietrzu wlotowym do komory reakcyjnej powinien wynosić $O_2 = 20,93$ %. Doświadczenie należy przerwać po osiągnięciu przez próbkę węgla temperatury końcowej T = 185° C i oznaczyć czas trwania reakcji utleniania (w godzinach) od temperatury początkowej T = 40° C do temperatury końcowej T = 185° C.

Wyniki badań procesu samozagrzewania węgla zestawia się w tablicy według poniższego wzoru wraz z wynikami obliczeń ciepła jawnego i niejawnego powstającego w czasie procesu samozagrzewania próbki węgla dla kolejnych stanów tego procesu (od stanu i do stanu j) (tab. 1.1.).

TAB 1.1.

Ciepło reakcji podczas samozagrzewania próbki węgla

Proces od i do j	Czas	Temperatura próbki	Przyrost temperatury	Entalpia wody	Ciepło jawne	Wilgoć	Ciepło niejawne	Ciepło całkowite	Energia utleniania
	T, h	T, ° C	ΔT, ° C	r_w, J/kg	q_s, J	ΔW, kg	q_l, J	Σ Q, J	E, W
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

W poszczególnych kolumnach tablicy 1.1. znajdują się parametry mierzone podczas niskotemperaturowego utleniania próbki. Numery wykazu poniżej odnoszą się do kolumn tablicy.

1) Stany i oraz j oznaczają numer kolejny pomiaru parametrów charakteryzujących proces samozagrzewania.
2) Czas trwania etapu procesu od stanu i do stanu j, h.
3) Pomierzona temperatura próbki węgla T, ° C.
4) Przyrost temperatury próbki podczas procesu od stanu i do stanu j, ΔT, ° C.
5) Entalpia właściwa parowania wody, r_w, J/g.
6) Strumień ciepła jawnego utleniania węgla, q_s, J:

$$q_{sij} = m_w c_w \Delta T_{ij} \tag{1.1.}$$

gdzie:

m_w – masa próbki węgla, kg, ciepło właściwe $c_w = 1200$ J/(kg K);

Δt_{ij} – przyrost równy różnicy temperatur $T_j - T_i$, ° C.

7) Wilgoć, która odparowała z próbki, określona drogą pomiaru, ΔW, g.
8) Strumień ciepła niejawnego, q_l, J:

$$q_{lij} = \Delta W_{ij} r_w \tag{1.2.}$$

gdzie:

ΔW_{ij} – zmiana wilgotności próbki między stanami i oraz j.

9) r_w – entalpia właściwa parowania wody, r_w, J/kg.
10) Strumień ciepła całkowitego, $\Sigma Q = q_s + q_l$, J.
11) Energia utleniania próbki węgla E, W:

$$E = \frac{\Sigma Q}{t} \tag{1.3.}$$

gdzie:

t – czas utleniania próbki węgla od stanu i do j, s.

1.3. Kinetyka niskotemperaturowego utleniania węgla

Miarą szybkości reakcji chemicznej jest zmiana stężenia reagujących substancji przypadająca na jednostkę czasu. Szybkość zachodzącej reakcji określano na podstawie konsumpcji tlenu, według wzoru:

$$k = \frac{V}{V_o} \ln \frac{c_1}{c_2} \tag{1.4.}$$

gdzie:

k – szybkość reakcji, 1/s;

V_o – objętość komory reakcyjnej, m;

V – wydatek powietrza, m^3/s;

c_1 – stężenie tlenu w powietrzu dopływającym do komory, udział objętościowy;

c_2 – stężenie tlenu w powietrzu wypływającym z komory, udział objętościowy.

Eksperyment przeprowadzano dla $V = 5{,}55 \times 10^{-7}$ m^3/s, $V_o = 4{,}6181 \times 10^{-4}$ m^3, $c_1 = 0{,}2093$.

Szybkość przebiegu reakcji chemicznych zależy od temperatury. Z reguły van't Hoffa wynika, że na skutek wzrostu temperatury o 10° C szybkość reakcji zwiększa się o 2 ÷ 4 razy. Gdy ln k jest liniową funkcją odwrotności temperatury:

$$\ln k = A - \frac{B}{T} \tag{1.5.}$$

gdzie:

A, $B = \frac{E}{R}$ – stałe dla danej reakcji;

E – energia aktywacji, kJ/mol;

R – uniwersalna stała gazowa, R = 8,3145 J/molK;

T – temperatura, K;

to szybkość reakcji podaje wzór Arrheniusa:

$$k = k_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{1.6.}$$

gdzie:

k_o – współczynnik częstotliwości, 1/s.

W półlogarytmicznym układzie współrzędnych – 1000/T, ln k zależność (1.5.) ma charakter liniowy.

$$\ln k = -\frac{R}{1000R}\frac{1000}{T} + \ln k_o \tag{1.7.}$$

Po wprowadzeniu oznaczeń:

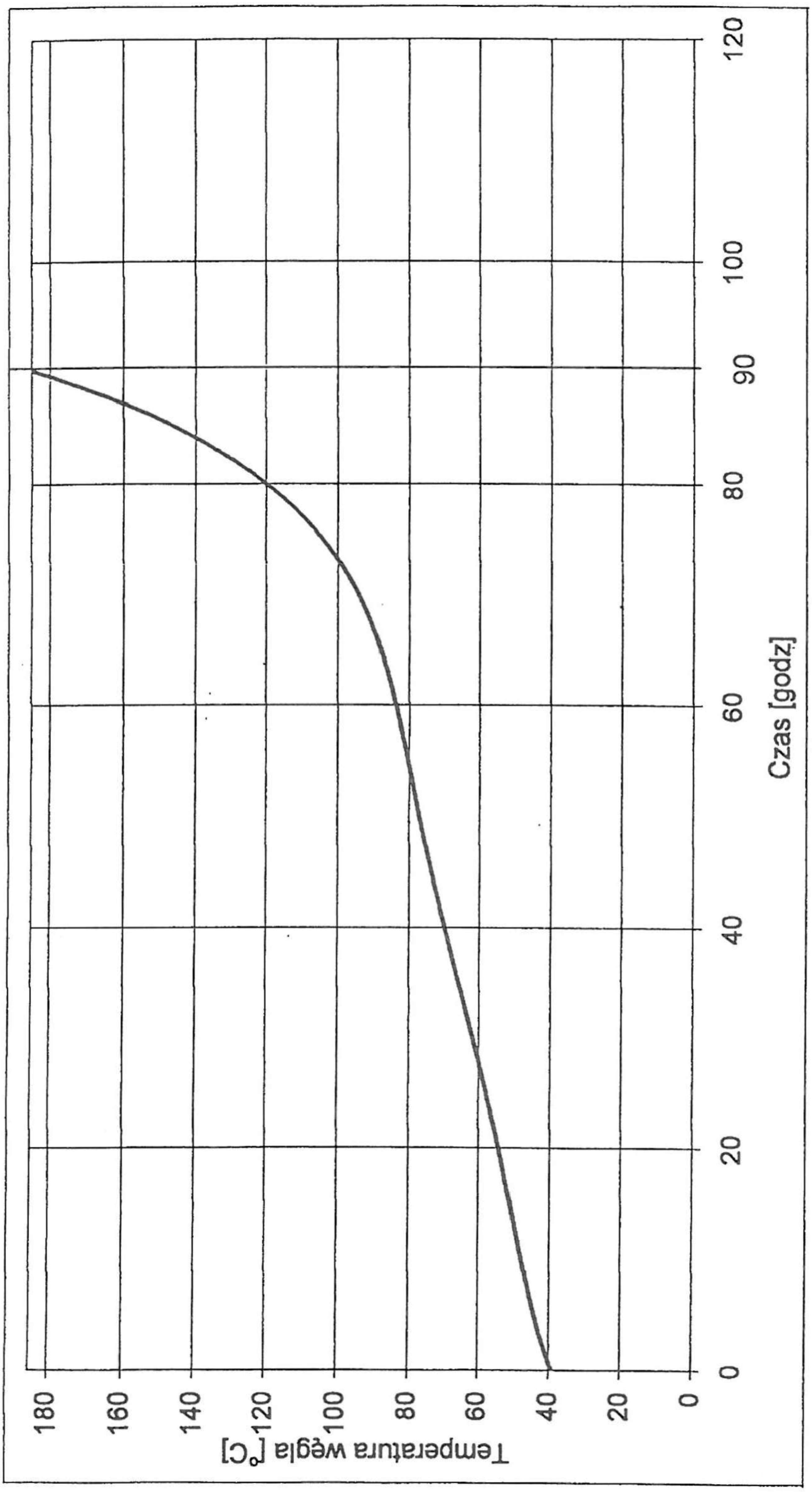
$$y = \ln(k), \quad x = 1000/T, \quad m = E/1000\,R, \quad b = \ln(k_o) \tag{1.8.}$$

równanie (1.7.) przyjmie postać:

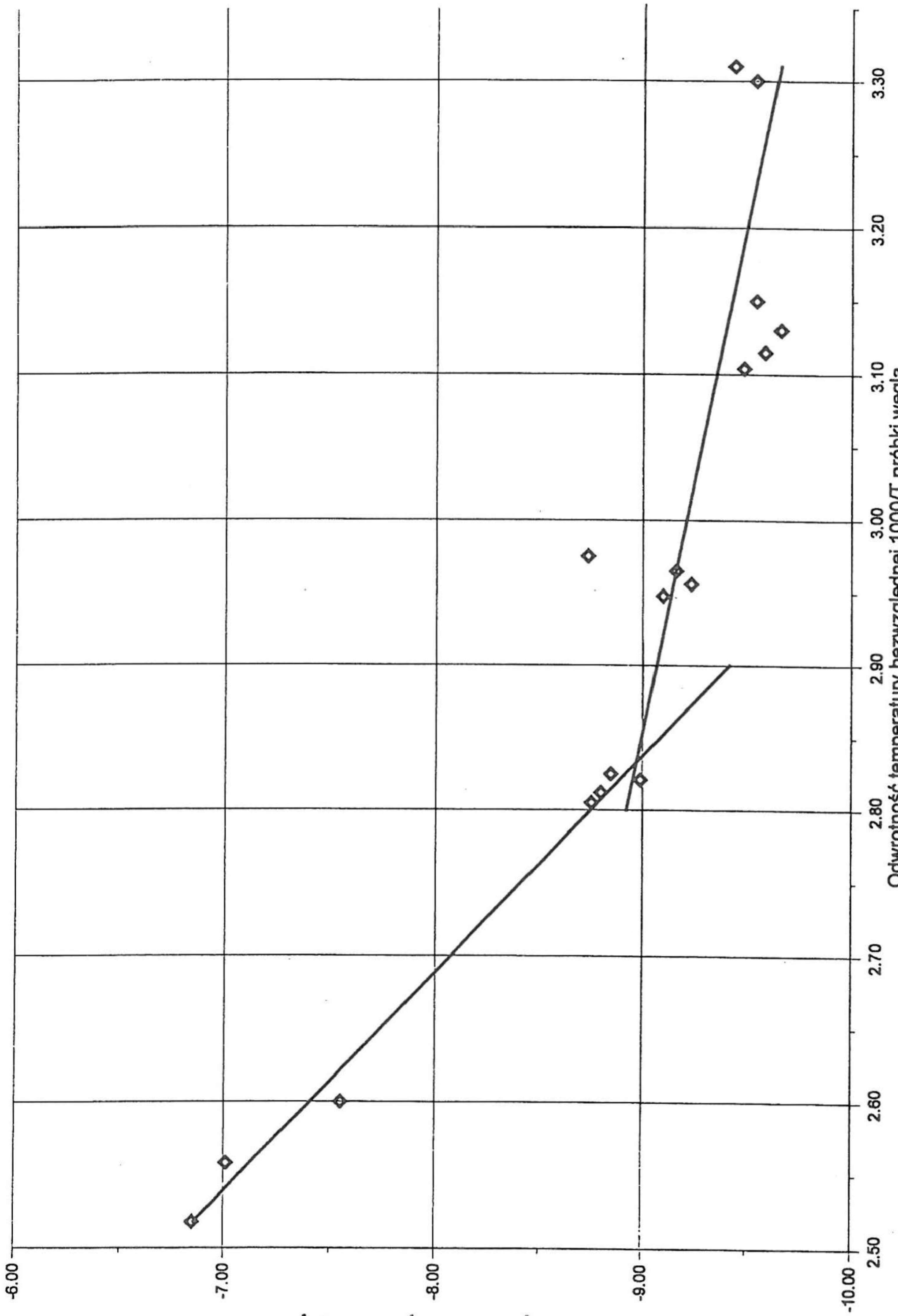
$$y = mx + b \tag{1.9.}$$

Uzyskane drogą eksperymentalną wyniki [11] aproksymowano dwoma liniami prostymi. Punkt ich przecięcia nazywany jest punktem krytycznym. Fizycznie oznacza to, że proces samozagrzewania węgla w zakresie temperatur 40 – 185° C można podzielić na dwa etapy. Pierwszy, zachodzi w niższych temperaturach zawierających się w przedziale (40° C, T_{kr}). W etapie drugim temperatura węgla osiąga wartości z przedziału (T_{kr}, 185° C). Każdy z tych etapów charakteryzuje się stałymi wartościami energii aktywacji i współczynnika częstotliwości. Fizyko-chemicznie oznacza to, że reakcja zachodzi według mechanizmów, w niższych temperaturach przeważa proces przebiegający według linii 1, w temperaturach wyższych według zależności 1.2. (rys. 1.5.). W temperaturach pośrednich, gdy w pewnej części masy węgla temperatura jest niższa od krytycznej, a w pewnej wyższa, obydwa mechanizmy występują jednocześnie.

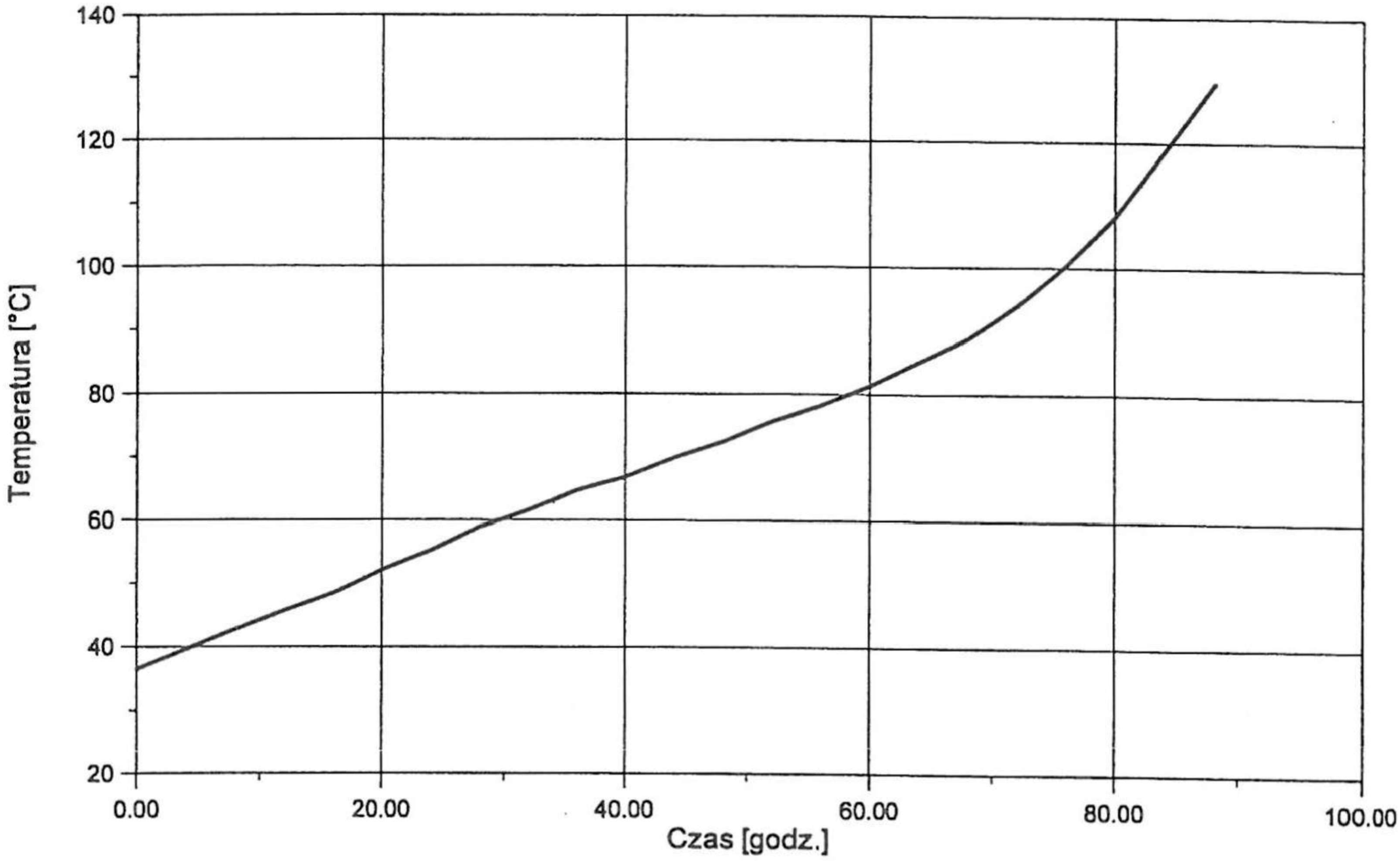
W [11] opisano wyniki pomiarów dla czterech próbek węgla pobranych z pokładów w kopalniach Borynia, Marcel, Andaluzja i Julian.



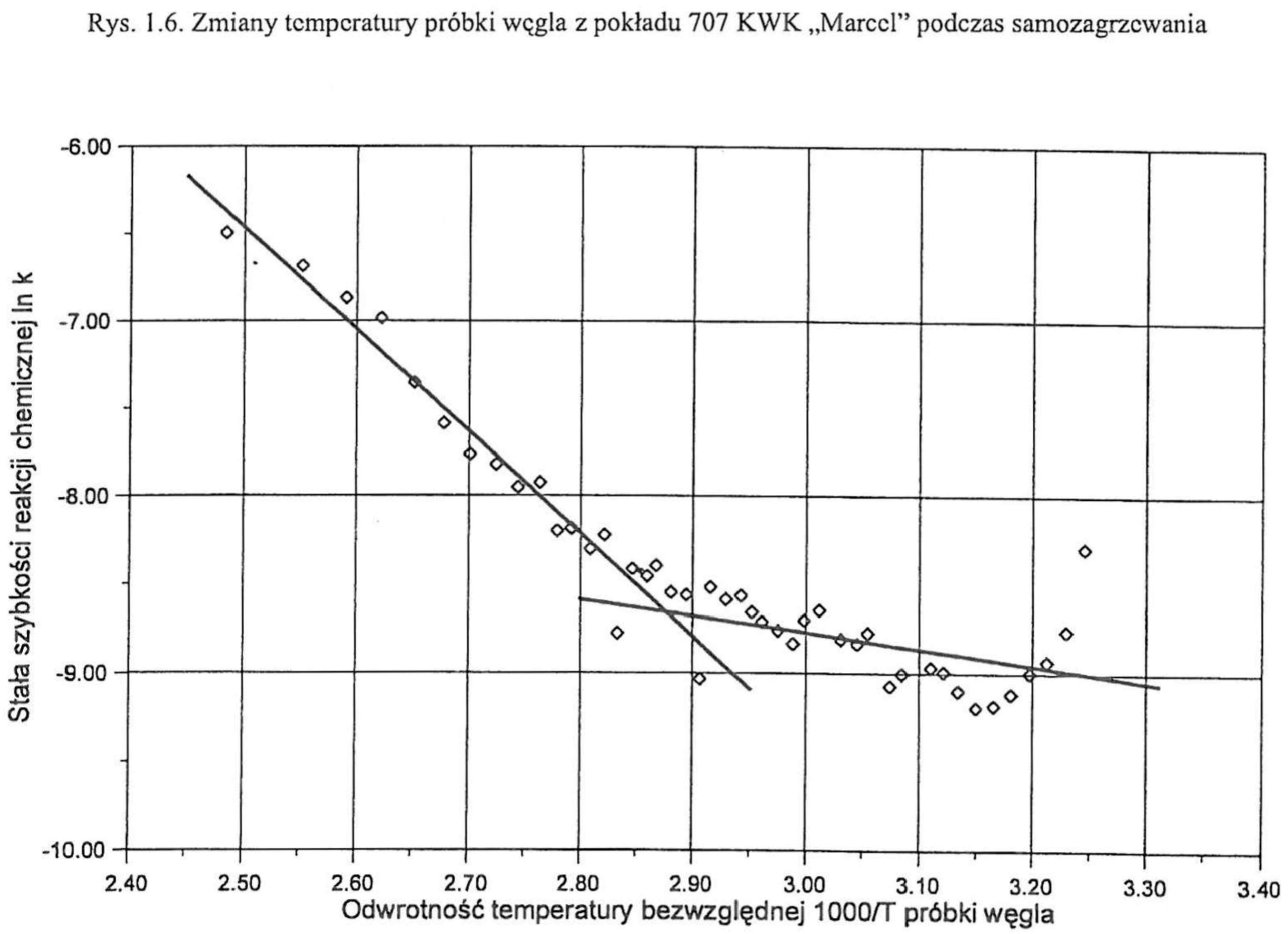
Rys. 1.4. Zmiany temperatury próbki węgla z pokładu 415/1-2 KWK „Borynia" podczas samozagrzewania



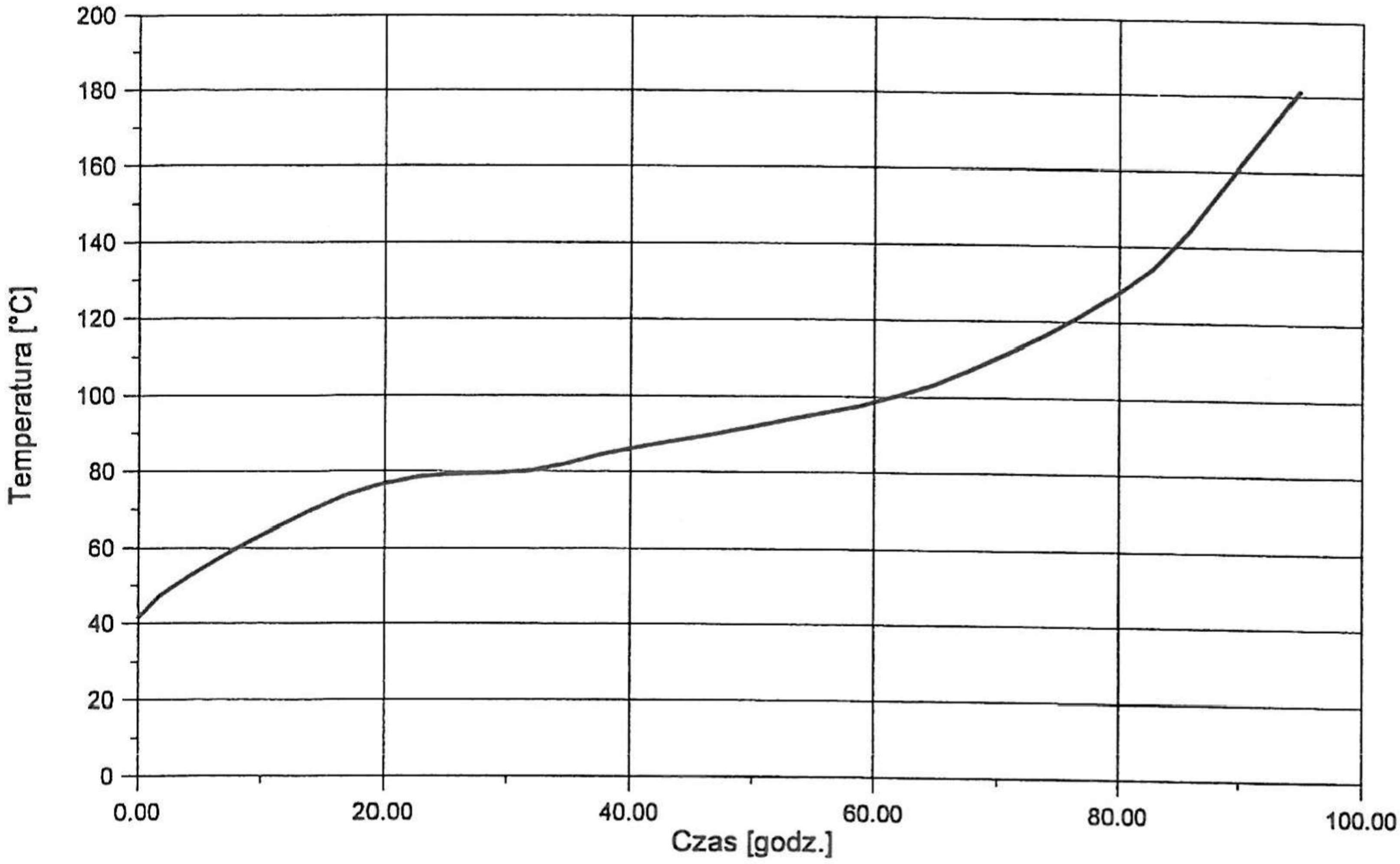
Rys. 1.5. Logarytm stałej szybkości rcakcji próbki węgla z pokładu 415/1-2KWK „Borynia" podczas samoza



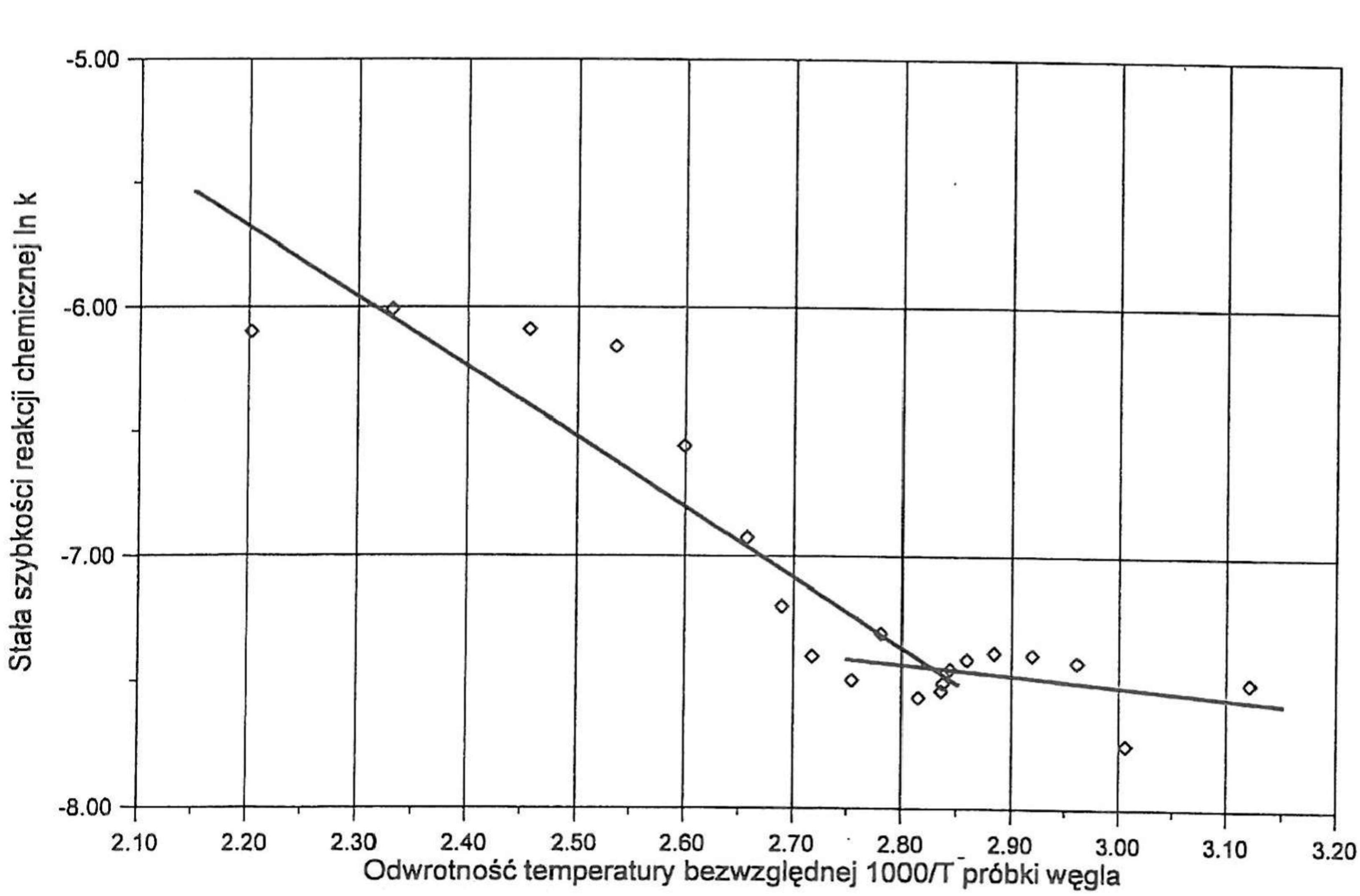
Rys. 1.6. Zmiany temperatury próbki węgla z pokładu 707 KWK „Marcel" podczas samozagrzewania



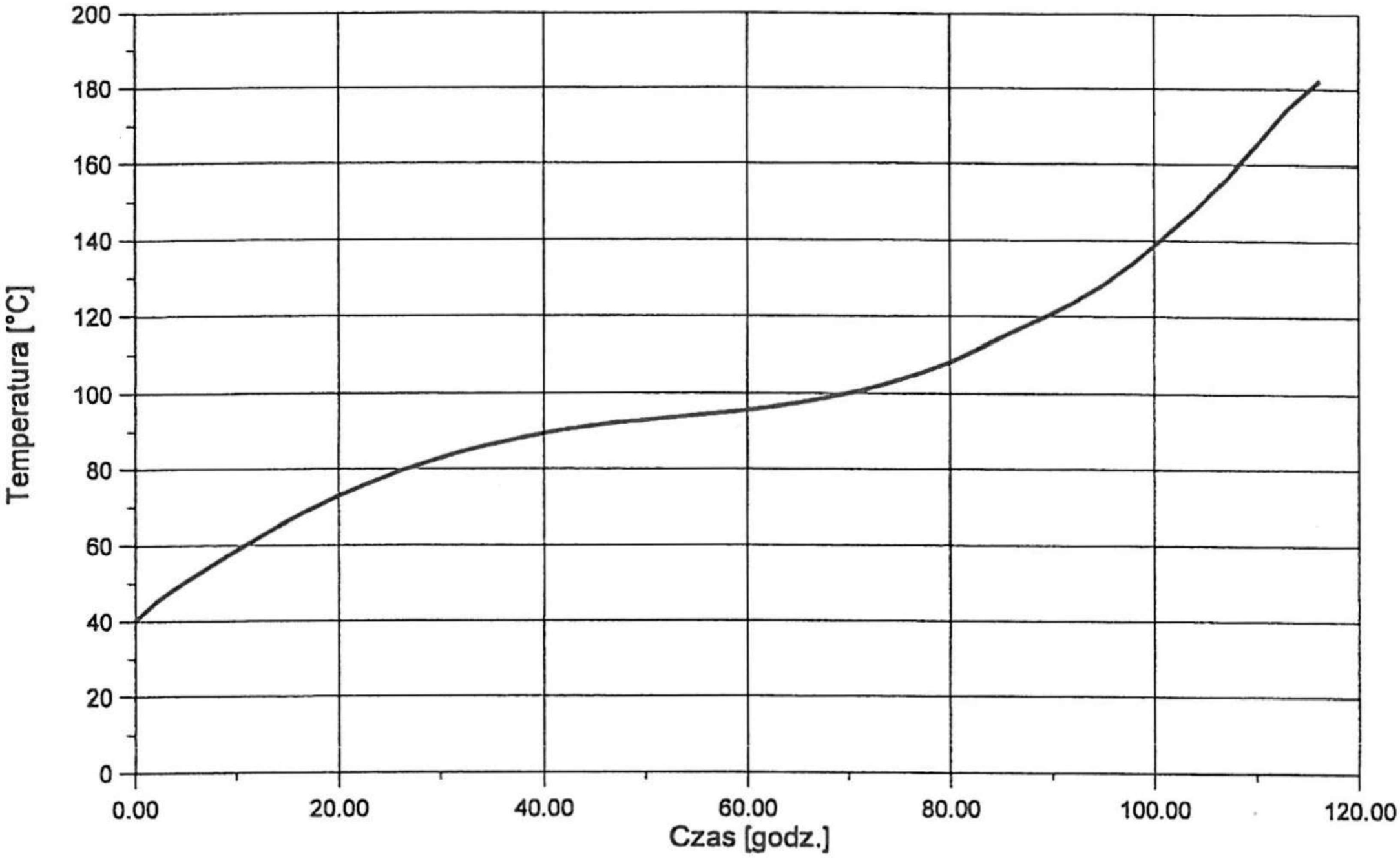
Rys. 1.7. Logarytm stałej szybkości reakcji próbki węgla z pokładu 707 KWK „Marcel" podczas samozagrzewania



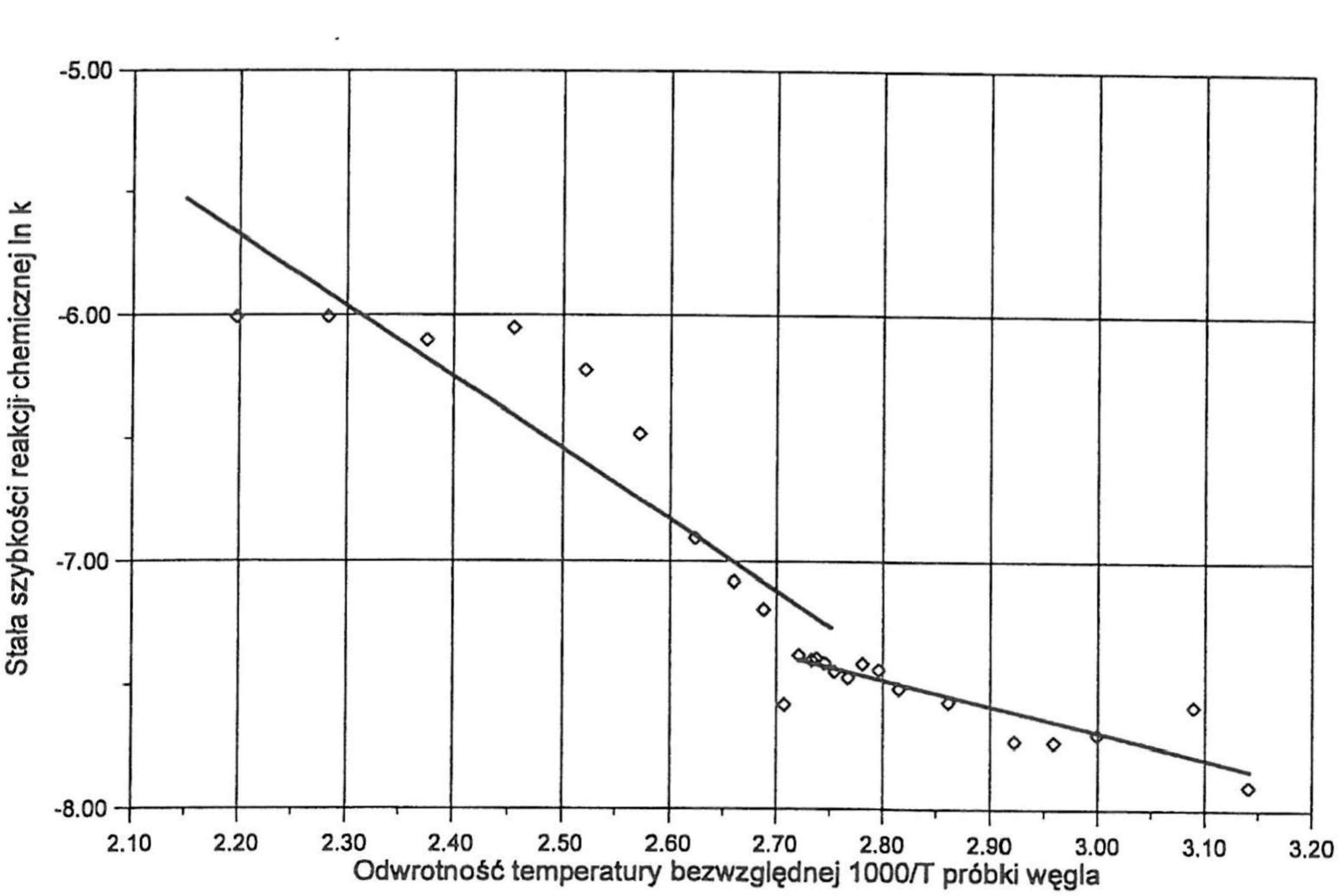
Rys. 1.8. Zmiany temperatury próbki węgla z pokładu 419 KWK „Andaluzja" podczas samozagrzewania



Rys. 1.9. Logarytm stałej szybkości reakcji próbki węgla z pokładu 419 KWK „Andaluzja" podczas samozagrzewania



Rys. 1.10. Zmiany temperatury próbki węgla z pokładu 510 KWK „Julian" podczas samozagrzewania



Rys. 1.11. Logarytm stałej szybkości reakcji próbki węgla z pokladu 510 KWK „Julian" podczas samozagrzewania

Dla węgla z pokładu 415/1–2 kopalni Borynia (rys. 1.4. i 1.5.), szybkość reakcji samozagrzewania charakteryzują następujące równania:

$$y_1 = -1{,}2x - 5{,}668; \qquad E_1 = 9{,}98 \text{ kJ/mol}; \tag{1.10a.}$$
$$y_2 = -6{,}667x + 9{,}933; \quad E_2 = 55{,}4 \text{ kJ/mol};$$
$$x_{kr} = 2{,}654, \quad y_{kr} = -9{,}09, \quad T_{kr} = 77{,}2^\circ \text{ C}$$

Parametry uzyskane dla próbki węgla z pokładu 707 kopalni Marcel (rys. 1.6. i 1.7.) są następujące:

$$y_1 = -1{,}471x - 4{,}34; \qquad E_1 = 12{,}23 \text{ kJ/mol}; \tag{1.10b.}$$
$$y_2 = -5{,}833x + 8{,}167; \qquad E_2 = 48{,}5 \text{ kJ/mol};$$
$$x_{kr} = 2{,}866; \qquad y_{kr} = -8{,}55; \qquad T_{kr} = 75{,}8^\circ \text{ C}$$

Dla próbki węgla z pokładu 419 kopalni Andaluzja (rys. 1.8. i 1.9.) współczynniki występujące w równaniu (1.9.) przyjmują wartości:

$$y_1 = -0{,}6897x - 5{,}483; \qquad E_1 = 5{,}73 \text{ kJ/mol}; \tag{1.10c.}$$
$$y_2 = -6{,}5x + 10.31, \qquad E_2 = 54{,}04 \text{ kJ/mol};$$
$$x_{kr} = 2{,}718; \qquad y_{kr} = -7{,}358; \qquad T_{kr} = 94{,}8^\circ \text{ C}$$

Próbki węgla z pokładu 510 kopalni Julian (rys. 1.10. i 1.11.) charakteryzują następujące współczynniki:

$$y_1 = -0{,}8696x - 5{,}05; \qquad E_1 = 12{,}23 \text{ kJ/mol}; \tag{1.10d.}$$
$$y_2 = -5{,}83\,x + 8{,}43; \qquad E_2 = 48{,}5 \text{ kJ/mol};$$
$$x_{kr} = 2{,}717; \qquad y_{kr} = -7{,}415; \qquad T_{kr} = 94{,}9^\circ \text{ C}$$

Po przekroczeniu temperatury krytycznej następuje zmiana dynamiki procesu utleniania węgla. W temperaturach wyższych od krytycznej, energia aktywacji E_2 jest kilkakrotnie większa od odpowiedniej wartości E_1.

1.4. Bilans masy i energii podczas procesu niskotemperaturowego utleniania

Zroby lub popękany węgiel można traktować jako ośrodek porowaty, niejednorodny, ograniczony nieprzepuszczalnymi lub w niektórych przypadkach przepuszczalnymi brzegami skalnymi czy wyrobiskami, przez które przepływa powietrze. Zakłada się, że rozpatrywane ciało porowate jest izotropowe i stałe fizyczne ośrodka charakteryzujące procesy transportu masy, pędu i energii, takie jak współczynniki przewodnictwa cieplnego, dyfuzji i przepuszczalności filtracyjnej są wielkościami skalarnymi. Składniki gazowe w tym ośrodku przenoszone są drogą konwekcji i dyfuzji. Przyjmuje się, że przez obszar zawału lub spękanego węgla przepływa powietrze z prędkością filtracyjną $\overline{v}_f$. Zakłada się, że rozważany przepływ można traktować jako jednowymiarowy.

Równanie bilansu masy tlenu ma postać:

$$m\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial (v_f c)}{\partial x} = mD\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - w \tag{1.11.}$$

gdzie:

m – współczynnik porowatości ośrodka;

c – stężenie tlenu, udział objętościowy;
w – człon źródłowy.

Człon źródłowy reprezentuje ubytek masy tlenu w powietrzu przepływającym przez zroby. Masa tlenu, biorąca udział w reakcji utleniania w odniesieniu do jednostki objętości ośrodka i jednostki czasu wynosi:

$$c\rho_p k_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{1.12.}$$

gdzie:

ρ_p – gęstość powietrza, kg/m^3.

Wielkość (1.12.) pomnożona przez ciepło utleniania określa moc źródeł ciepła przypadającą na jednostkę objętości ośrodka. Równanie bilansu energii ma postać:

$$\rho_w c_w \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_p c_p v_f T)}{\partial x} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q_r c k_o \rho_p e^{-\frac{E}{RT}} \tag{1.13.}$$

gdzie:

ρ_p, ρ_w – odpowiednio gęstość powietrza i węgla;
c_p, c_w – odpowiednio ciepło właściwe powietrza i węgla, J/(kg K);
q_r – ciepło utleniania węgla, J/kg;
T – temperatura węgla, K';
λ – współczynnik przewodnictwa cieplnego, W/(m K).

Układ równań (1.11.) i (1.13.), uzupełniony o odpowiednie warunki graniczne, umożliwia wyznaczenie pola temperatury węgla i pola stężeń tlenu w rozważanym obszarze.

Następnie rozważa się przepływ powietrza przez szczeliny i pory warstwy węglowej o grubości L = 3 m. Przyjmuje się, że w chwili początkowej temperatura warstwy węglowej jest stała i wynosi T_o. Przez warstwę przepływa powietrze ze stałą prędkością v_{fo}. Stężenie tlenu na wlocie do warstwy wynosi c_o. Przyjęte warunki graniczne mają postać:

$$\begin{aligned} &T(x,0) = T_o; \qquad c(x,0) = c_o; \\ &T(0,t) = T_o; \qquad c(0,t) = c_o; \\ &\frac{\partial T}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad \text{dla } x = L \end{aligned} \tag{1.14.}$$

Rozwiązanie uzyskuje się metodą różnic skończonych. Do aproksymacji członów konwekcyjnych i dyfuzyjnych stosowano schemat hybrydowy, natomiast pochodną czasową aproksymowano ilorazem różnicowym „wprzód". Równania (1.11.) i (1.13.) można zapisać w postaci:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - b \frac{\partial \varphi}{\partial x} + d_\varphi \tag{1.15.}$$

Znaczenie zmiennej φ, współczynników a i b oraz postać członu źródłowego przedstawia tabela 1.2.

TAB. 1.2.

Znaczenie zmiennej φ, współczynników a i b oraz postać członu źródłowego

φ	a	b	d_φ
T	$\frac{\lambda}{\rho_w c_w}$	$\frac{\rho_p c_p v_f}{\rho_w c_w}$	$\frac{q_r \rho_p}{\rho_w c_w} c k_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$
c	D	$\frac{v_f}{m}$	$\frac{\rho_p}{m} c k_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$

Odpowiadające równaniu różniczkowemu (1.15.) równanie różnicowe ma postać:

$$-A_E \varphi_{i+1}^{t+1} + \left(A_p + \frac{2\Delta x}{\Delta t}\right)\varphi_i^{t+1} - A_W \varphi_{i-1}^{t+1} = \tag{1.16.}$$

$$= A_E \varphi_{i+1}^{t} - \left(A_p - \frac{2\Delta x}{\Delta t}\right)\varphi_i^{t} + A_w \varphi_{i-1}^{t} + 2d_\varphi^{t+1/2}\Delta x$$

gdzie:

Δt – krok czasowy;

Δx – krok przestrzenny;

$$A_E = \max\left(a, \frac{b}{2}\right) - \frac{b}{2}; \quad A_w = \max\left(a, \frac{b}{2}\right) + \frac{b}{2}; \quad A_p = A_E + A_w \tag{1.17.}$$

Indeks i oznacza i-ty węzeł natomiast przez t oznaczono poziom czasowy. Człon źródłowy d_φ określano na poziomie czasowym t + 1/2. Układ równań różnicowych (1.16.) rozwiązywano metodą TDMA (Tri-Diagonal Matrix Algorithm).

Rozkład temperatury i koncentracji tlenu w warstwie węgla

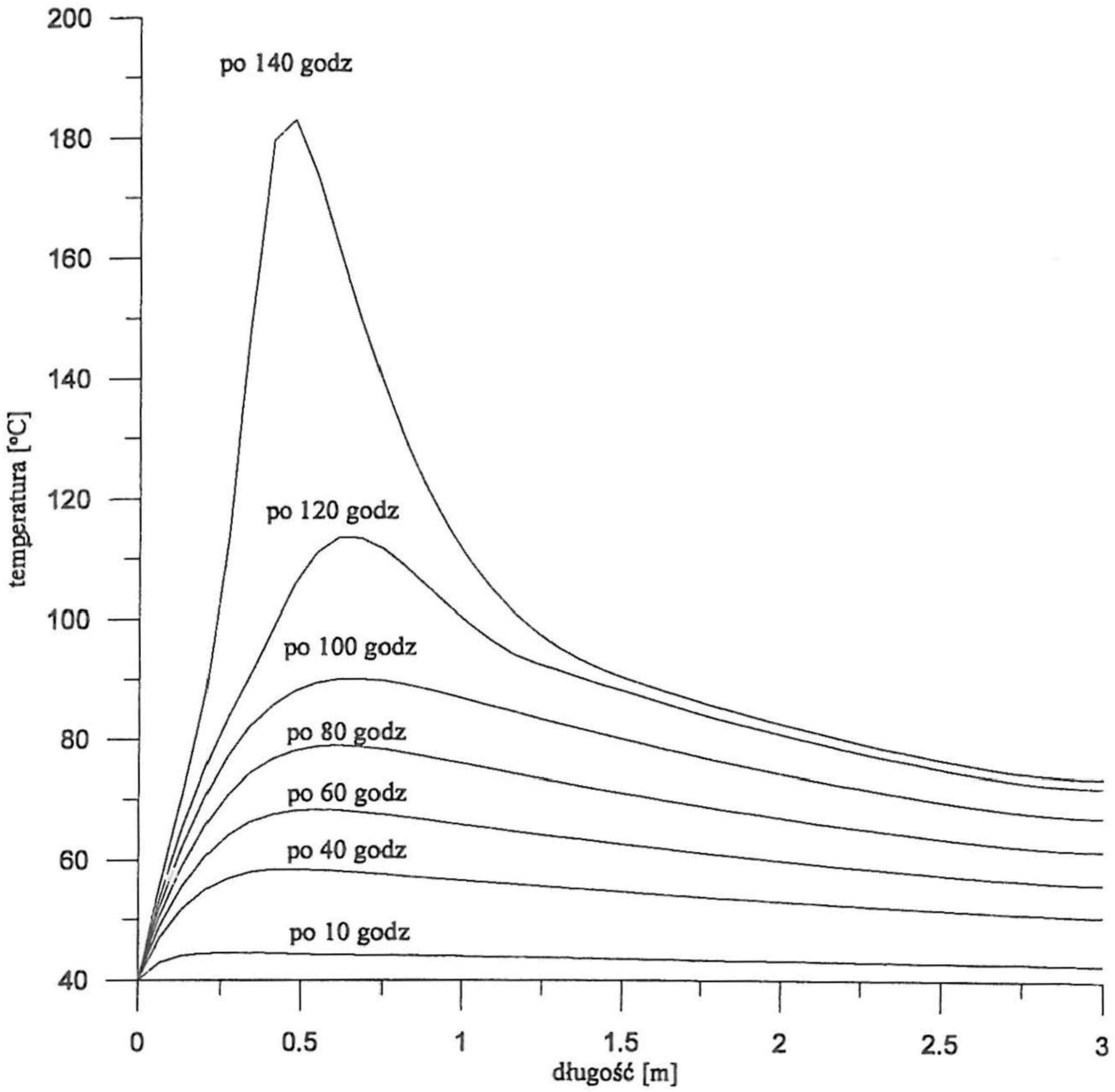
W obliczeniach przyjmuje się parametry charakteryzujące proces samozagrzewania identyczne jak w eksperymencie opisanym w [11]. Przyjęto, że prędkość filtracji wynosi $3{,}6 \times 10^{-4}$ m/s. Temperatura początkowa warstwy wynosi 40° C. Wartości współczynnika częstotliwości i energii aktywacji wynikają z równań (1.10a.) ÷ (1.10d.). Poniżej temperatury krytycznej parametry te określane są z równań $y_1 = f(x)$ natomiast po przekroczeniu tej wartości z $y_2 = f(x)$. Pozostałe parametry przyjmują następujące wartości:

$\rho_w = 1200$ kg/m^3; $c_w = 1200$ J/(kg·K); $q_r = 12{,}5$ MJ/m^3; $\rho_p = 1{,}2$ kg/m^3;
$c_p = 1010$ J/(kg·K); $\lambda = 0{,}07$ W/(m·K); $m = 0{,}4$; $D = 1 \cdot 10^{-5}$ m^2/s

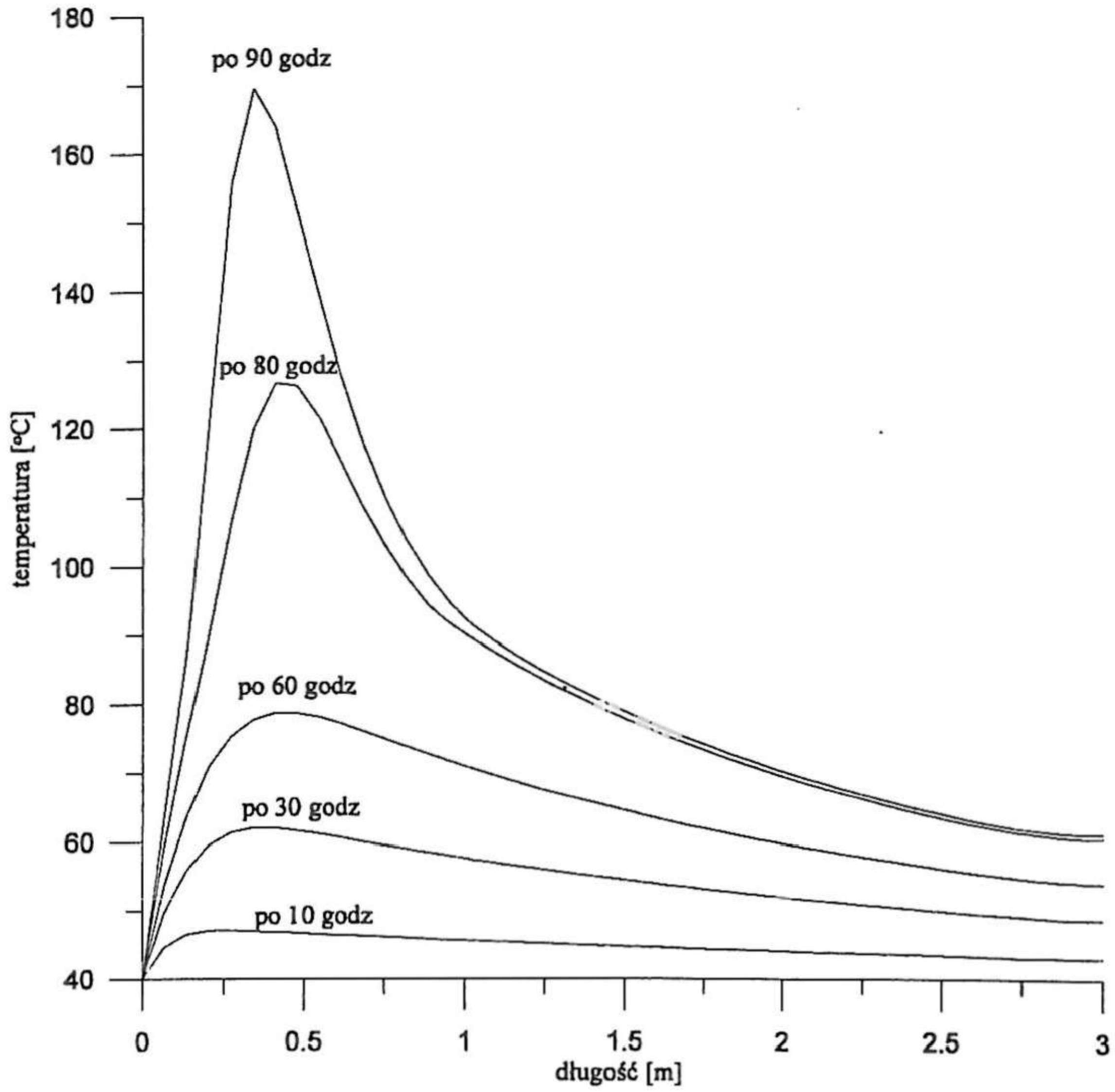
Na rys. 1.12. ÷ 1.15. przedstawiono rozkłady temperatur w warstwach o parametrach charakteryzujących węgiel z pokładów kopalń Borynia, Andaluzja, Julian i Marcel. We wszystkich przypadkach przebieg zjawiska świadczy o bardzo dużej skłonności węgla do samozagrzewania, co jest zgodne z wnioskami pracy [11]. Wszystkie, tutaj rozważane próbki węgla zostały zakwalifikowane w [11] jako wykazujące bardzo dużą skłonność do samozapalenia. Temperaturę 185° C (wartość przyjmowaną w metodzie oceny szybkości samozagrzewania [11]) uzyskiwano po 50 – 150 godz. Największą dynamiką procesu samozagrzewania cechuje się węgiel z kopalni

Andaluzja, natomiast najmniejszą z kopalni Julian – rys. 1.16. Z kolei w badaniach kalorymetrycznych najszybciej zagrzewał się węgiel z kopalń Borynia i Julian, a nieco wolniej z kopalń Andaluzja i Marcel. Wydaje się, że stwierdzone różnice wynikają z uproszczeń przyjętych w modelu teoretycznym nie uwzględniającym wielu czynników mających wpływ na przebieg zjawiska.

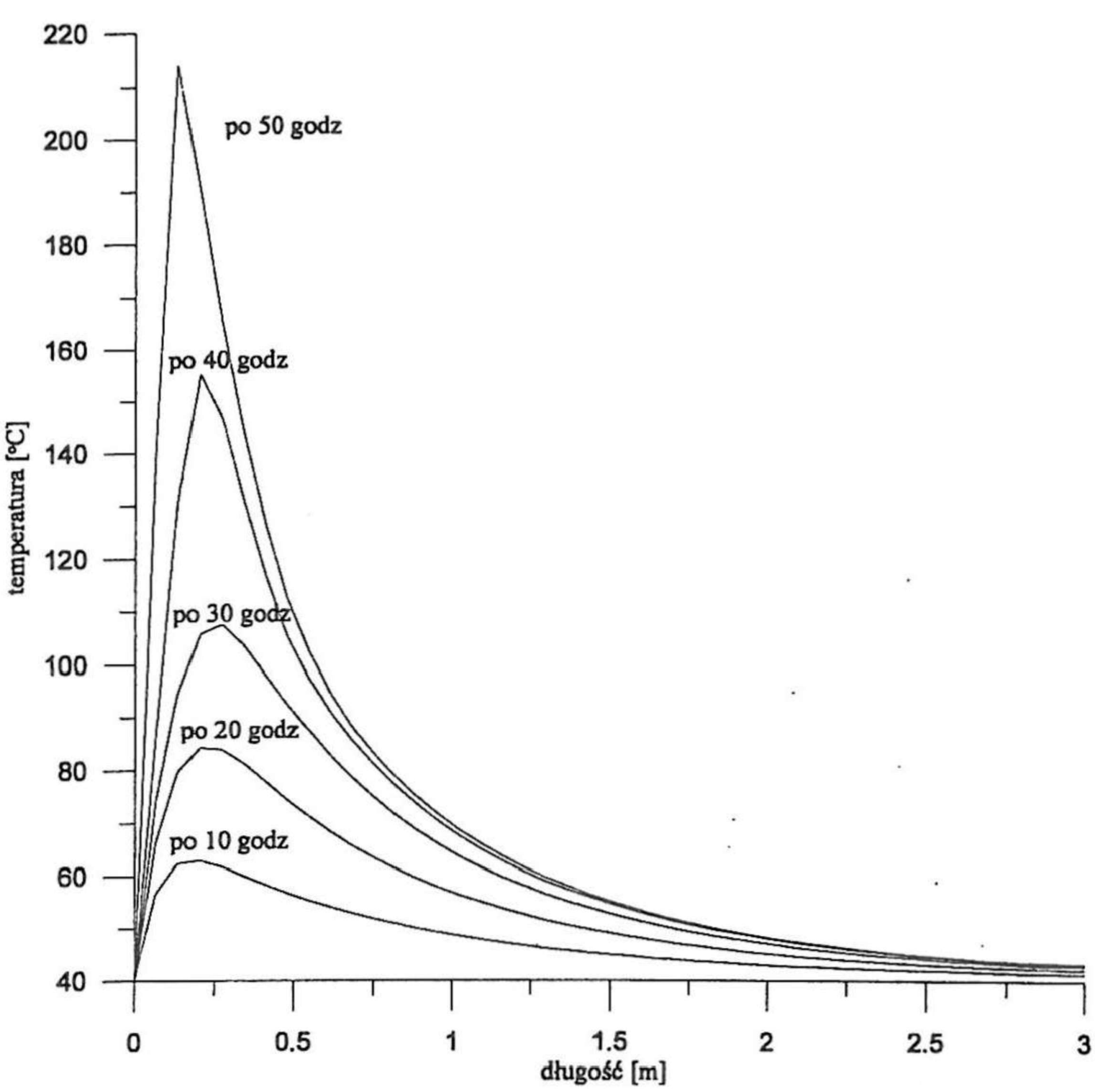
W miarę zagrzewania obszar o najwyższej temperaturze przemieszcza się od ociosu w głąb warstwy, a po osiągnięciu temperatury około 120° C w kierunku przeciwnym do przepływającego powietrza czyli do ociosu. Maksymalna odległość tego obszaru od ociosu wynosi około 0,6 m dla kopalń z rys. 1.12. i 1.15. oraz około 0,3 – 0,5 dla przykładów z rys. 1.13. i 1.14. Charakterystyczne jest, że odległość ta jest mniejsza dla węgla wykazującego większą zdolność do samozapalenia. Po osiągnięciu temperatury krytycznej, zjawisko samozagrzewania ulega wyraźnemu przyspieszeniu. Na rys. 1.17. przedstawiono szybkość konsumpcji tlenu w obszarze o maksymalnej temperaturze w warstwie dla czterech rozważanych przypadków.



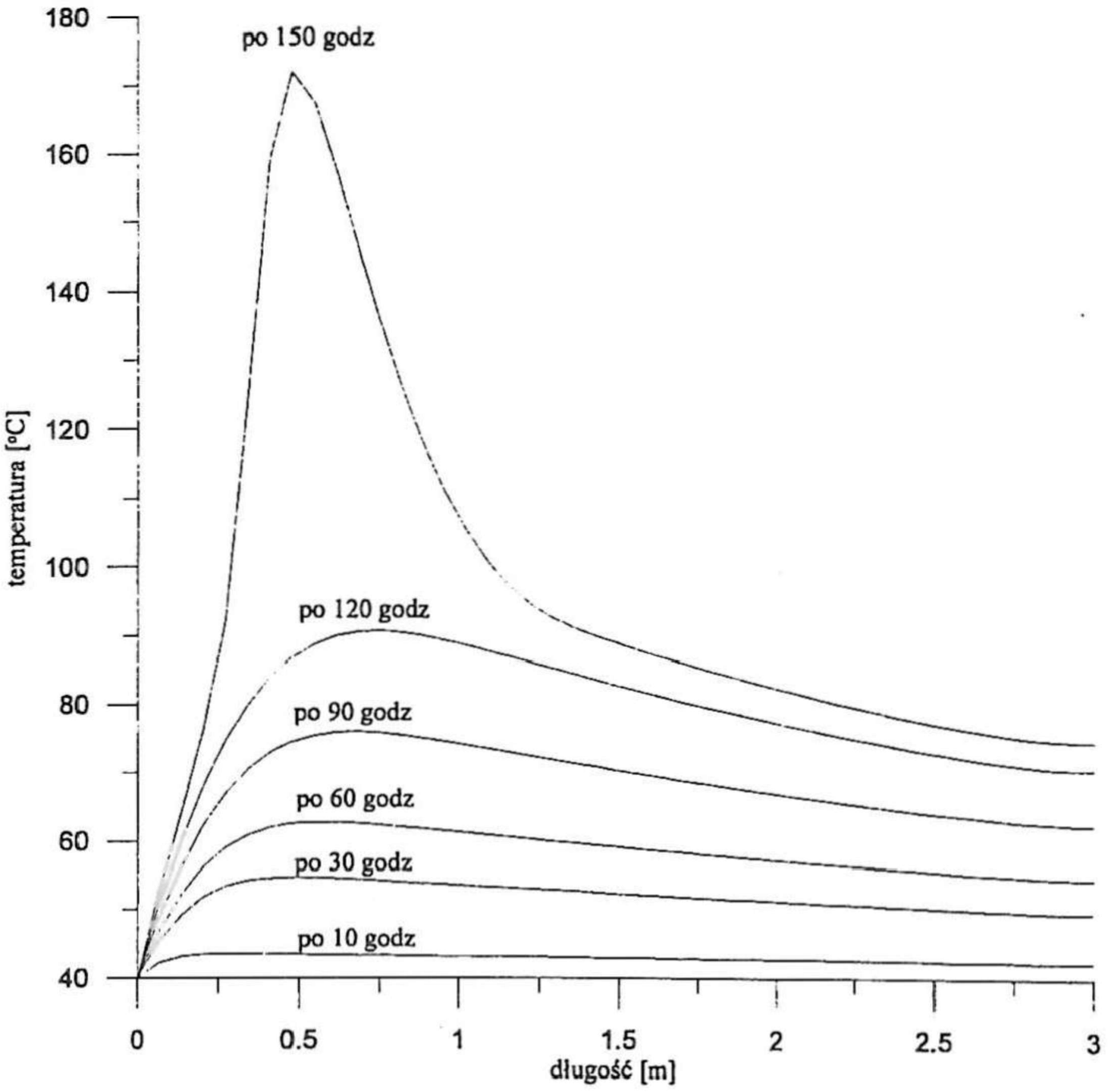
Rys. 1.12. Rozkład temperatury w warstwie o parametrach charakteryzujących węgiel z pokładu 415/2 KWK „Borynia"



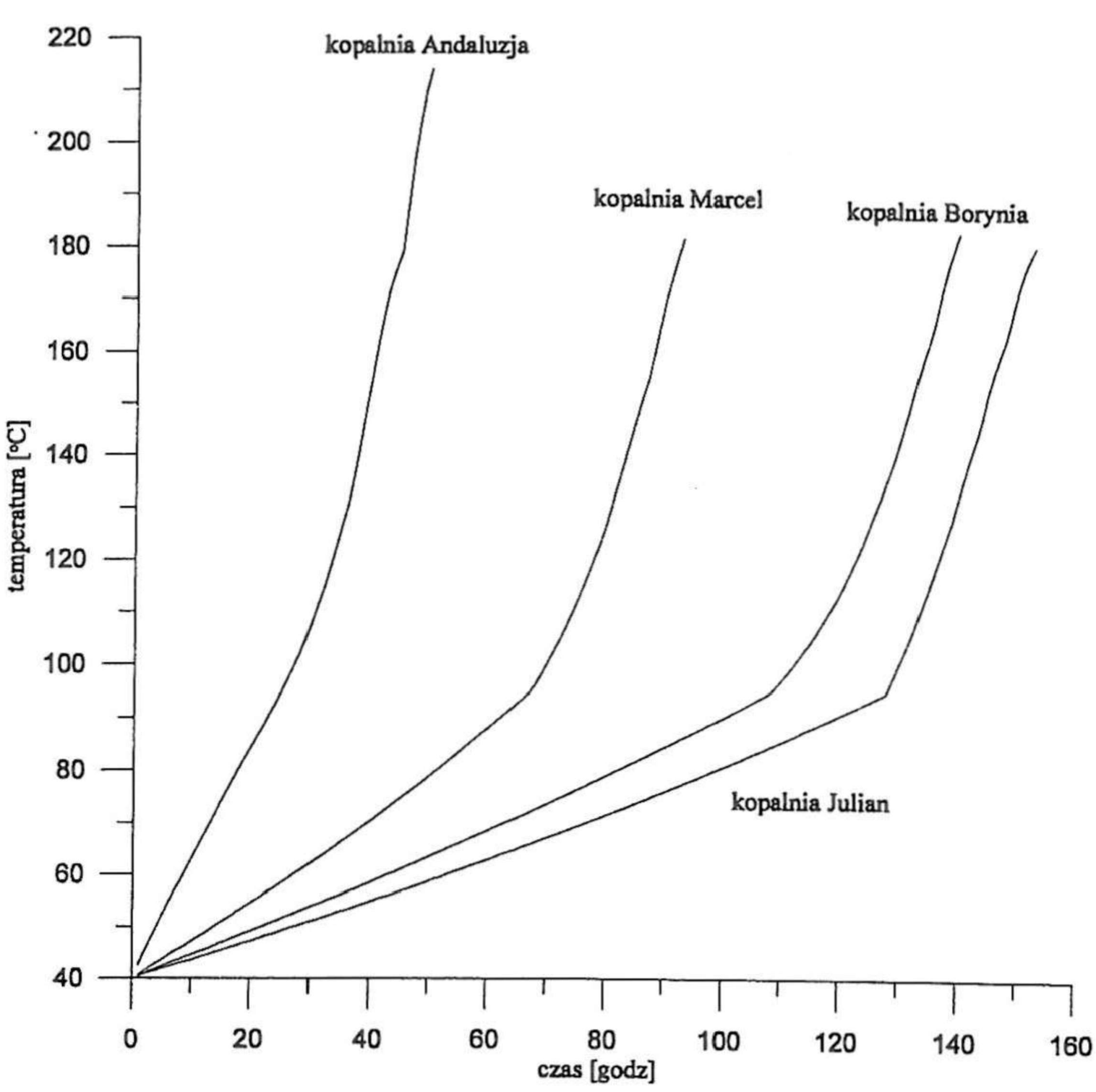
Rys. 1.13. Rozkład temperatury w warstwie o parametrach charakteryzujących węgiel z pokładu 707 KWK „Marcel"



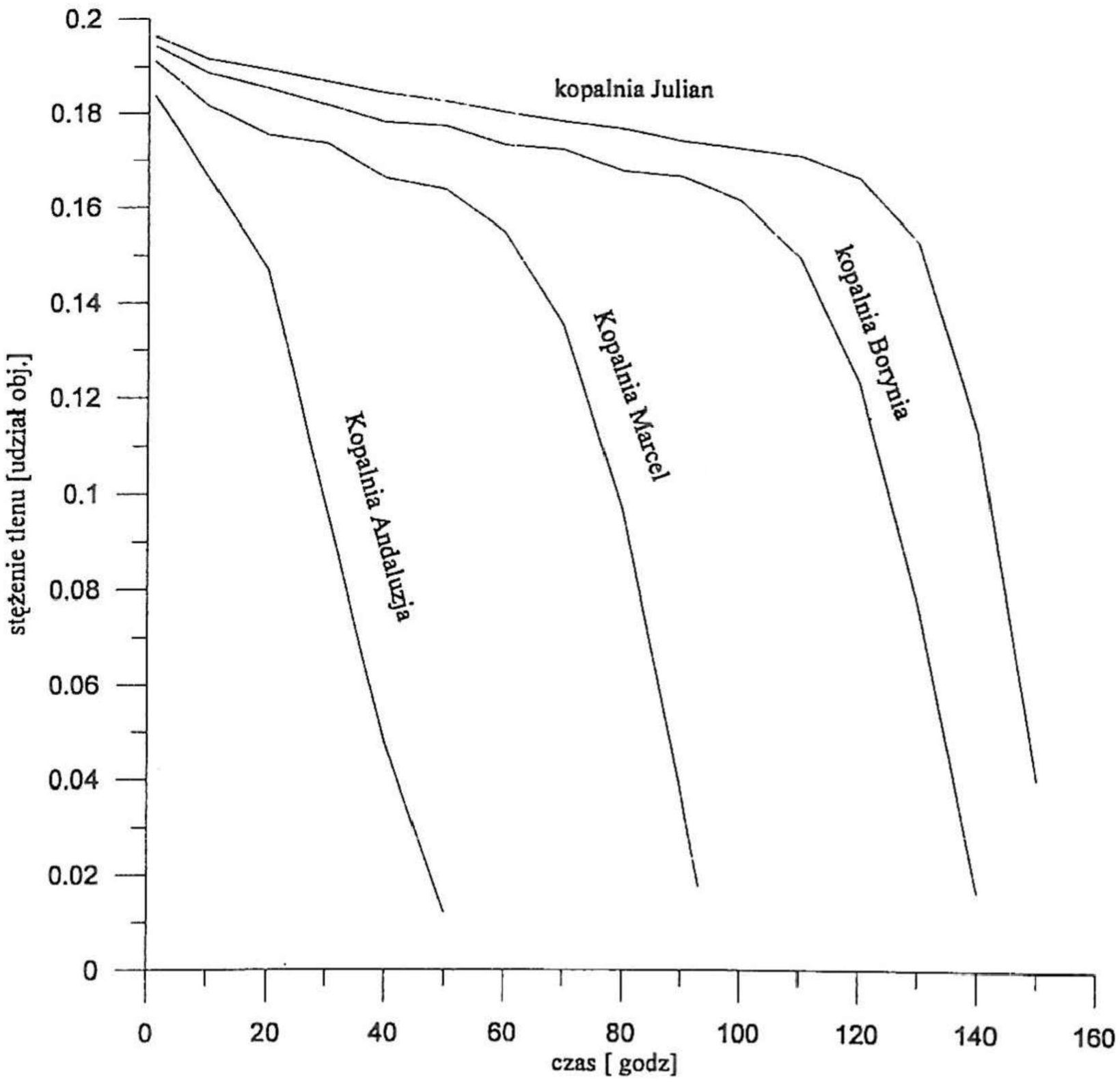
Rys. 1.14. Rozkład temperatury w warstwie o parametrach charakteryzujących węgiel z pokładu 419 KWK „Andaluzja"



Rys. 1.15. Rozkład temperatury w warstwie o parametrach charakteryzujących węgiel z pokładu 410 KWK „Julian"



Rys. 1.16. Szybkość zmiany maksymalnej temperatury w warstwie dla węgli z kopalń „Borynia", „Marcel", „Andaluzja" oraz „Julian"



Rys. 1.17. Szybkość zmian stężenia tlenu

Wnioski

Przy formułowaniu modelu fizycznego i matematycznego pożaru endogenicznego napotyka się na wiele trudności związanych z uwzględnieniem wpływu wielkości charakteryzujących własności fizyko-chemiczne niejednorodnego materiału palnego jakim jest węgiel, jak również z podaniem wielkości fizycznych charakteryzujących przepływ gazu przez ośrodek porowaty. Przyjęty model bazuje na wielu uproszczeniach. Z danych literaturowych wiadomo, że wielkości charakteryzujące szybkość reakcji utleniania – współczynnik częstotliwości i energia aktywacji – są funkcjami temperatury. W obliczeniach za [11] przyjęto, że między temperaturami od 40 do 185° C parametry te można oszacować w przedziałach (40° C, T_{kr}) i (T_{kr} ,185° C) i traktować je jako wielkości stałe. Pod względem jakościowym, uzyskane wyniki są zgodne z pracą [11], w szczególności wnioski wynikające z numerycznej symulacji dynamiki zjawiska samozagrzewania są zbieżne z uzyskaną oceną skłonności węgli do samozapalenia metodą testu adiabatycznego.

Z pomiarów dynamiki zmian temperatury próbki węgla z kopalni Andaluzja w kalorymetrze adiabatycznym wynika, że można w tym przypadku wyróżnić co najmniej trzy charakterystyczne przedziały. W pierwszym, po około 30 godz. temperatura próbki wzrasta o 40° C, po czym następuje wyraźne spowolnienie przebiegu zjawiska – w ciągu 60 godz. temperatura rośnie o 20° C. Po osiągnięciu temperatury około 100° C obserwowane jest gwałtowne przyspieszenie zjawiska samozagrzewania. W związku z tym, z uwagi na dokładność obliczeń przedziały, w których szacuje się energię aktywacji i współczynnik częstotliwości, powinny być zagęszczone do np. 10 – 15° C.

1.5. Fizyczny i matematyczny model procesu samozapalenia węgli

Zagadnienie samozapalenia dotyczy wielu substancji palnych spotykanych w przyrodzie. Samozapłon jest zakończeniem wzrostu temperatury, który jest wynikiem wydzielania ciepła w procesach zachodzących w ciele. Opis zjawisk prowadzących do samozapalenia w zasadzie mieści się w teorii wybuchu cieplnego. Wybuch cieplny wiąże się z zapłonem ciała. Niektórzy autorzy dodają jeszcze gaśnięcie. D.Smoleński wybuchem cieplnym nazywa gwałtowną reakcję chemiczną, której towarzyszy wydzielanie ciepła. N.N.Semenov wprowadził pojęcie warunków krytycznych wybuchu cieplnego, czyli zapłonu. Warunki krytyczne wybuchu cieplnego określają stan równowagi miedzy układem z zachodzącą w nim reakcją chemiczną a otoczeniem, którego nieznaczne zaburzenia mogą prowadzić do gwałtownego przyśpieszenia reakcji chemicznej. Z definicji tej wynika, że chodzi o stan równowagi, który jest niestabilny. Zbiór wartości parametrów układu odpowiadających warunkom wybuchu cieplnego nazywa się punktem krytycznym wybuchu cieplnego.

Inna definicja mówi o wybuchu cieplnym jako o spontanicznym przejściu od powolnej reakcji chemicznej, kontrolowanej w niskiej temperaturze przez kinetykę chemiczną do szybko zachodzącej reakcji w wysokiej temperaturze.

Klasyczny podręcznik D.A.Frank-Kamienieckiego stwierdza: „Teoria wybuchu cieplnego Semenova, o podstawowym znaczeniu dla późniejszych prac z tej dziedziny, powstała przy założeniu, że temperatura może być jednakowa we wszystkich punktach reaktora. To założenie o „homogenicznym zapaleniu" nie jest zgodne z eksperymentami. Dobrze bowiem wiadomo, że zapalenie zawsze zaczyna się w punkcie, a następnie rozprzestrzenia się w całym reaktorze" (strona 320 wydania rosyjskiego z 1987 roku).

Przy wystarczająco wysokim cieple reakcji i odpowiednio małym wypływie ciepła poza obszar reakcji następuje rozgrzewanie pojedynczych cząstek całego adsorbentu (węgiel), co z kolei doprowadzić może do samozapalenia.

Z analizy dotychczas opracowanych modeli wymiany ciepła w procesie niskotemperaturowego utleniania się węgla wynika, że należy rozpatrywać dwa skrajne przypadki:

— proces samozagrzewania rozwija się wewnątrz całego, dużego „nagromadzenia" węgla, które wymienia ciepło z otoczeniem;
— proces rozwija się lokalnie w pojedynczych ziarnach nagromadzenia, a węgiel znajdujący się na zewnątrz ziarna w czasie procesu zachowuje swoją początkową temperaturę.

Matematyczny opis zapalenia węgla

Piśmiennictwo dotyczące matematycznego opisu procesu zapalenia węgla jest obszerne. Jednak jedynie w niektórych pracach omawiane jest zapalenie wywołane źródłem ciepła powodującym samozagrzewanie i związany z nim wzrost temperatury. W powstaniu fizycznego i matematycznego opisu zapalenia ważna rolę odegrała monografia D.A.Frank-Kamienieckiego [15], która stała się punktem wyjścia wielu badań, między innymi prac C.A.Andersona i O.C.Zienkiewicza [1] a także W.Kordylewskiego i Z.Krajewskiego [24], [25]. Koncepcje te wiążą się z teorią wybuchu cieplnego, którą należy kojarzyć z zapłonem i gaśnięciem – klasycznymi problemami teorii spalania. W tym przypadku pojęcie wybuchu należy rozumieć jako spontaniczne przejście od powolnej reakcji chemicznej, kontrolowanej przez kinetykę chemiczną, zachodzącej w niskiej temperaturze do szybko zachodzącej reakcji chemicznej, która przebiega w wysokiej temperaturze. D.Smoleński wybuchem cieplnym nazwał reakcję chemiczną, której

towarzyszy wydzielanie ciepła. Zbiór wartości określonych parametrów układu, przy których następuje gwałtowne przyśpieszenie procesu nazywa się warunkami krytycznymi wybuchu cieplnego lub warunkami krytycznymi zapłonu, względnie punktem krytycznym wybuchu cieplnego. Warunki krytyczne określają parametry niestabilnego stanu równowagi między układem a otoczeniem, co oznacza, że nieznaczne zaburzenie może spowodować gwałtowne samoprzyśpieszenie reakcji chemicznej. Do parametrów fizycznych określających warunki krytyczne należy temperatura.

Pierwszą teorię wybuchu cieplnego sformułował N.N.Semenov, w postaci rozpatrywanej w podręcznikach omawiających spalanie. N.N.Semenov założył jednorodne pole temperatury w zbiorniku, w którym zachodzi utlenianie. Temperatura może zmieniać się w czasie, jednak w dowolnej chwili ma taką samą wartość w każdym punkcie zbiornika.

W teorii Franka-Kamienieckiego przyjęto następujące założenia:

— ciepło generowane jest w pojedynczej reakcji, która rozwija się w zależności od temperatury zgodnie ze wzorem Arrheniusa;

— energia aktywacji jest odpowiednio wysoka i w związku z tym zachodzi nierówność:

$$\frac{RT_o}{E} << 1$$

gdzie T_o oznacza energię otoczenia;

— ciepło przenoszone jest drogą przewodnictwa;

— ciepło między ciałem a otoczeniem wymieniane jest drogą konwekcji i promieniowania tak intensywnie, że temperatura powierzchni równa jest temperaturze otoczenia;

— materiał ciała jest jednorodny, a jego własności nie zależą od temperatury.

Z teorii Frank-Kamienieckiego wynika, że ważną rolę w określeniu zapłonu odgrywa bezwymiarowy parametr (zwany parametrem Frank-Kamienieckiego):

$$\delta = \frac{E}{RT^2}\frac{Q}{\lambda}L^2 c^n k_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (1.18.)$$

gdzie:

δ – parametr krytyczny Frank-Kamienieckiego;

Q – ciepło reakcji;

L – charakterystyczny wymiar;

dla którego istnieje jeszcze stacjonarne rozwiązanie eliptycznego równania bilansu cieplnego:

$$\nabla.(\lambda \nabla T) + q_r k_o \rho_w C e^{-E/RT} = 0 \qquad (1.19.)$$

Parametr δ określony jest dla odpowiednich fizycznych i chemicznych właściwości oraz dla kształtu i wymiarów obszaru zajmowanego przez materiał palny. Dla zadanego układu możliwe jest wyznaczenie krytycznej wartości parametru krytycznego Frank-Kamienieckiego δ_{kr}. Jego wartość może być wyznaczona znanymi metodami [1], [27] z równania różniczkowego przewodnictwa cieplnego dla stanu ustalonego. Rozwiązania dla niektórych regularnych brył geometrycznych są znane. Niektóre z nich podaje tablica 1.3. Jeśli wartość δ, jaką osiąga dany układ, jest większa od δ_{kr}, to układ ten powinien ulec samozapaleniu, gdyż wywiązujące się w reakcji ciepło w każdej chwili przekracza ciepło oddawane do otoczenia. W początkowym okresie reakcji następuje samozagrzewanie, któremu towarzyszy wzrost temperatury. Jeśli określony parametr δ jest mniejszy od wartości krytycznej zachodzi jedynie umiarkowane samozagrzewanie.

Przyjmując zmienne Franka-Kamienieckiego i zakładając, że $\beta = 0$ równanie można zapisać w postaci:

$$\nabla.(\nabla u) + \delta \exp(u) = 0 \qquad (1.20.)$$

W przypadku jednowymiarowym rozwiązanie uzyskał Frank-Kamieniecki:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + \delta \exp(u) = 0 \qquad (1.21.)$$

gdzie:

$\xi = \frac{x}{L}$ – bezwymiarowa długość;

L – połowa szerokości warstwy, m.

Graniczna wartość parametru δ, przy której jeszcze istnieje rozwiązanie równania (1.21.), jest równa $\delta_{kr} = 0{,}878$. Dla wartości $\delta > \delta_{kr}$ rozwiązanie stacjonarne równania nie istnieje, czyli w nieskończenie długiej warstwie zapłon (wybuch cieplny) następuje po przekroczeniu $\delta_{kr} = 0{,}878$.

W wymienionych tu pracach [1], [16] rozpatrywane jest na ogół prostsze zagadnienie. Równanie bilansu ciepła dotyczy obszaru ograniczonego. Przy założeniu symetrii pola temperatury rozpatruje się równanie różniczkowe zwyczajne:

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{du}{dr} + \delta\exp(u) = 0 \qquad (1.22.)$$

TAB. 1.3.

Wartości δ_{kr} dla niektórych regularnych brył geometrycznych

Figura geometryczna	Wymiary	Wartość krytyczna δ_{kr}	θ_o
Nieskończona płaska warstwa	Grubość 2Δ	0,878	1,12
Prostopadłościan	Krawędzie a, b, c; $a < c$	$0{,}873\left(1+\frac{a^2}{b^2}+\frac{a^2}{c^2}\right)$	
Sześcian	Krawędź a	2,52	1,89
Cylinder nieskończenie długi	Promień r	2,00	1,39
Cylinder krótki	Promień r, wysokość h	$2{,}00 + 3{,}364\frac{r^2}{h^2}$	
Kula	Promień r	3,32	1,61

Dotychczasowe doświadczenia w zakresie zastosowań wyników obliczeń wartości krytycznych δ_{kr} do predykcji obliczeń temperatury zapłonu prowadzą do wniosku, że w wielu przypadkach konieczne jest wprowadzenie poprawek. Uwaga ta dotyczy przede wszystkim sytuacji, gdy oczekuje się dokładnych wartości temperatur zapłonu, a w rzeczywistych warunkach przebiegającego procesu założenia przyjęte w teorii Frank-Kamienieckiego nie są spełnione dostatecznie dokładnie. Zwarte omówienie prac dotyczących omawianego zagadnienia podaje P.F.Beever [4].

Jednym z założeń teorii Frank-Kamienieckiego jest nieskończenie wielki współczynnik wy-

miany ciepła między ciałem a otoczeniem. Gdy współczynnik jest skończony temperatura powierzchni ciała może być niższa od temperatury otoczenia. W rozpatrywanym przypadku samozagrzewania, jako źródła ciepła powodującego wzrost temperatury aż do samozapalenia, omawiany warunek należy rozumieć jako dobrą izolację, zapobiegającą stratom ciepła.

Przy wyprowadzaniu zależności (1.20.) założono, że $\varepsilon\theta$ jest małe. Maksymalna wartość bezwymiarowej temperatury θ jest rzędu jedności. Wobec tego ε powinno być małe. W rozpatrywanych przypadkach E/R jest rzędu 10^4. W związku z tym uzasadnione jest stosowanie przybliżonego wzoru:

$$\delta_{kr}(\varepsilon) = \delta(0)\,(1+1{,}07\varepsilon) \tag{1.23.}$$

W teorii Frank-Kamienieckiego zakłada się, że reakcja generująca wywiązywanie się ciepła zależy tylko od temperatury. W praktyce konsumpcja reagentów jest nieunikniona i w czasie reakcji ich stężenia zmieniają się, co ma pewien wpływ na przebieg reakcji. Jednak należy przyjąć, że można pominąć zużycie reagentów w chwili zapalenia. Parametrem uwzględniającym zużycie substancji wchodzących w reakcje jest liczba bezwymiarowa:

$$B = \frac{E}{RT_r^2}\frac{Q}{C} \tag{1.24.}$$

gdzie:

T_r – temperatura reakcji, K;
Q – ciepło reakcji, J/kg;
C – ciepło właściwe, J/(kgK).

Reakcja zachodząca w ciele porowatym wymaga doprowadzenia z zewnątrz tlenu, co następuje drogą dyfuzji z otaczającego powietrza. Takeno i Sato [4] badali wpływ dyfuzji tlenu na samozagrzewanie i samozapalenie. W opisie tego procesu pewną rolę odgrywa liczba:

$$\Phi = \frac{n\lambda T_r}{c_o Q_o D} \tag{1.25.}$$

gdzie:

c_o – objętościowa koncentracja tlenu w porach ośrodka;
n – rząd reakcji ze względu na stężenie tlenu;
Q_o – ciepło reakcji, w której uczestniczy tlen, przeliczona na jednostkę objętości ośrodka, J/m^3;
D – współczynnik dyfuzji.

Wartości współczynników występujących w podanych wyżej wzorach

Przy formułowaniu fizycznego i matematycznego modelu pożaru endogenicznego napotyka się na trudności związane z wyznaczeniem wartości parametrów fizyko-chemicznych niejednorodnego materiału palnego jakim jest węgiel, a także z określeniem fizycznych parametrów przepływu gazów przez zroby. Przytaczane w piśmiennictwie zagranicznym wartości parametrów charakteryzujących transport masy, pędu i energii oraz kinetykę niskotemperaturowego utleniania węgli mieszczą się w bardzo szerokich przedziałach. Jednocześnie do niedawna brakowało odpowiednich wyników eksperymentalnych dotyczących węgli górnośląskich.

Osiągnięcie krytycznych wartości parametrów związanych z powyższym modelem fizycznym zależy również od założeń dotyczących geometrycznego kształtu węgla i symetrii procesu. Inne wartości otrzymuje się w przypadku procesu jednowymiarowego, inne dla procesu trójwymiarowego. Rozpatrywane zagadnienie z kulistym ziarnem węglowym odpowiada problemowi przestrzennemu.

Gruzowisko skalne, w którym zachodzi proces, jest izotropowym ośrodkiem porowatym o współczynniku porowatości m = 0,4 i o współczynniku przepuszczalności $K = 5 \times 10^{-7}$ m^2. Prędkość filtracji w obszarze między ziarnowym na ogół mieści się w granicach $v_f = 10^{-5} \div 10^{-3}$ m/s. Porowatość rozpatrywanej kulki węglowej jest znacznie mniejsza niż podano wyżej i wynosi od 0,05 ÷ 0,15. Stała gazowa R = 8,3145 J/molK. Współczynnik przewodnictwa cieplnego węgla $\lambda = 0{,}1 \div 0{,}4$ W/(mK), w stanie rozdrobnienia $\lambda = 0{,}1 \div 0{,}15$ W/(mK), a w przypadku monolitu $\lambda = 0.2 \div 0.4$ W/(mK). Współczynnik wyrównywania temperatury $a = (1{,}1 \div 3) \times 10^{-7}$ m^2/s, mniejsze wartości odpowiadają węglom rozdrobnionym, większe próbkom monolitycznym.

Gęstość węgla w stanie rozdrobnienia wynosi $\rho_w = 600 \div 950$ kg/m^3, a w przypadku skały litej $1200 \div 1300$ kg/m^3. Średnica ziaren jest równa od kilku mm do kilkunastu (kilkudziesięciu) cm. Ciepło właściwe węgli wynosi $c_w = 1{,}05 \div 1{,}47$ kJ/(kgK). Niższe wartości odpowiadają antracytom, średnie $c_w = 1{,}13 \div 1{,}38$ kJ/(kgK) węglom kamiennym, najwyższe $c_w = 1{,}38 \div 1{,}47$ kJ/(kgK) brunatnym. Należy przyjąć wartości odpowiadające węglom kamiennym. Temperatura początkowa skał węglowych jest równa: $T_p = 20 \div 45°$ C.

Wartość współczynnika przejmowania ciepła jest rzędu 10^{-3} W/(m^{2}K). Współczynnik przedeksponencjalny k_o wynosi od 10^{-5} do 10^{-4}.

Badania przedstawione w niniejszej pracy zostały wykonane w ramach projektu badawczego nr 9 T12A 005 15 „Modelowanie numeryczne procesu niskotemperaturowego samozagrzewania i samozapalenia węgli kamiennych", finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

* * *

[1] ANDERSON C.A., ZIENKIEWICZ O.C. – Spontaneous Ignition: Finite Element Solutions for Steady and Transient Conditions, J.Heat Transfer, Transactions ASME, August 1974, str. 398-404.

[2] BANERJEE S.C. – Spontaneous Combustion of Coal and Mine Fires, A.A.Balkema, Rotterdam, 1985.

[3] BANERJEE S.C., BANERJEE B.D., CHANKRAVORTY R.N. – Rate Studies of Aerial Oxidation of Coal at Low Temperature (30-170° C), Fuel 49, nr 3, 1970, str. 324-331.

[4] BEEVER P.F. – Self-Heating and Spontaneous Combustion, rozdział w książce: SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, Society of Fire Protection Engineers, Boston, Massachusetts 1988.

[5] BRANNY M., CYGANKIEWICZ J., WACŁAWIK J. – Jednowymiarowy model pożaru endogenicznego w zrobach lub szczelinach węglowych, Arch. Górn., t. 40, nr 1, str. 39-51, 1995.

[6] BRANNY M., CYGANKIEWICZ J., PIOTROWSKI A., WACŁAWIK J. – Numeryczna symulacja procesu niskotemperaturowego utleniania węgla (uproszczone zagadnienie dwuwymiarowe) Arch. Górn., t. 42, nr 4, str. 501-514, 1997.

[7] BRÖTZ W. – Podstawy inżynierii reakcji chemicznych, WNT, Warszawa 1964.

[8] BUDRYK W. – Pożary i wybuchy w kopalniach, cz.1, Pożary podziemne, WGH, Katowice 1956.

[9] BYSTROŃ H., JAROŃ S., KOŁODZIEJCZYK B., MARKEFKA P., STRUMIŃSKI A. – Pożary podziemne, Poradnik Górnika, t. 3, cz. III, Śląsk, Katowice 1974.

[10] CHOMIAK J. – Podstawowe problemy spalania, PWN, Warszawa 1977.

[11] CYGANKIEWICZ J. – About Determination of Susceptibility of Coals to Spontaneous Combustion Using an Adiabatic Test Method. Arch. Min. Sci. t. 45, 2000.

[12] CZAPLIŃSKI A. (red.) – Węgiel kamienny, Wyd. AGH, Kraków 1994.

[13] DENBY B., REN T.X. – A Knowledge-Based Decision Support System for Spontaneous Combustion Control, The Mining Engineer, Vol. 151, 1992, March, str. 253-258.

[14] DEŃCA A. – Niskotemperaturowe utlenianie węgli kamiennych, Wiadomości chemiczne, t. 45, 1991, str. 101-118.

[15] FENG K.K., CHAKRAVORTY R.R., COCHRANE T.S. – Spontaneous Combustion - A Coal Mining Hazard, C/M Bulletin, 1973, October, str. 75-82.

[16] FRANK-KAMIENIECKI D.A. – Diffuzja i ticpłopiercdacza w chimiczeskoj kinetikie, Nauka, Moskwa, 1987.

[17] GLASSTONE S., LEWIS D. – Elements of Physical Chemistry, D. van Nortrand Company, Inc. Princeton 1960.

[18] GLUZBERG E.J. – Teoreticzeskije osnowy prognoza i profilaktiki szachnych pożarow, Nedra, Moskwa 1986.

[19] GUNEY M., HODGES D.J. – Spontaneous Heating of Coal, part 1, Colliery Guardian, 1969, February, str.105-109.

[20] GUNEY M., HODGES D.J. – Spontaneous Heating of Coal, part 2, Colliery Guardian, 1969, March, str. 173-177.

[21] IGISZEW W.G. – Borba s samowozgaraniem ugla w szachtach, Nedra, Moskwa 1987.

[22] JASIEŃKA S. (red) – Chemia i fizyka węgla, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1995.

[23] KARAPETJANC M.CH. – Wstęp do teorii procesów chemicznych, PWN, Warszawa 1983.

[24] KIM A.G. – Laboratory Studies on Spontaneous Heating of Coal - A Summary of Information in the Literature". U.S. Bureau of Mines, I.C. 8756 , 1977.

[25] KORDYLEWSKI W., KRAJEWSKI Z. – Wyznaczanie warunków krytycznych wybuchu cieplnego, Gospodarka paliwami i energią, nr 2, 1980, str. 15-19.

[26] KORDYLEWSKI W., KRAJEWSKI Z. – Thermal Ignition of Self-Heating Porous Slab, Combustion and Flame, 41, 1981, str. 113-122.

[27] KORDYLEWSKI W. – Teoria wybuchu cieplnego i jej zastosowania, Wyd. P.Wr., Instytut Techniki Cieplnej i Mechaniki Płynów, t. 26, monografia 9, 1985.

[28] KREVELEN VAN D.W., SCHUYER J. – Węgiel, chemia węgla i jego struktura, PWN, Warszawa 1959.

[29] KUCHTA J.M., ROWE V.R., BURGESS D.S. – Spontaneous Combustion Susceptibility of U.S. Coals, U.S. Bureau of Mines, RI 8474, 1979.

[30] LASOŃ M. – Szybkość wydzielania dwutlenku węgla w reakcji węgla kamiennego z perhydrolem jako metoda badania samozapalności węgli kamiennych, Arch. Górn., 1959, t. 4, nr 1-2, str. 55-63.

[31] MACIEJASZ Z. – Wskaźniki skłonności węgli do samozapalenia, Arch. Górn., 1959, t. 4, nr 1-2, str. 125-134.

[32] MACIEJASZ Z., KRUK F. – Pożary podziemne w kopalniach, cz. 1, Śląsk, Katowice 1977.

[33] MOORE W.J. – Physical Chemistry, Prentice Hall, London 1962.

[34] MUZYCZUK J. – Samozagrzewanie węgla w procesie jego utleniania strumieniem powietrza w warunkach zbliżonych do adiabatycznych, Prace GIG, komunikat nr 665, Katowice 1974.

[35] OLPIŃSKI W. – Analiza wyników masowych oznaczeń samozapalności węgla, Prace GIG, kom. 130, Katowice 1952.

[36] OLPIŃSKI W. – Kalorymetryczne oznaczanie ciepła utleniania węgli w temperaturze około 50° C, Arch. Górn., 1959, t. IV, nr 1-2, str. 111-123.

[37] QIAN G.Y. – Research on the Use of Spectrum Technique for Determining the Liability of Coal to Spontaneous Combustion, Fushun Coal Research Institute of Technology, P. R. China (in Chinese), 1987.

[38] REN T.X., RICHARDS M.J. – A Computerised System for the Study of the Spontaneous Combustion of Coal, The Mining Engineer, 1994 November, str. 121-127.

[39] SHONHARDT J.A. -- Calorimeter Design and the Assessment of Self Heating in Coal, The Coal Journal, 1984 November, 79-85.

[40] SINGH R.N., DEMIRBILEK S. – Statistical Appraisal of Intrinsic Factors Affecting Spontaneous Combustion of Coal, Mining Science and Technology Vol. 4, 1987 April, str.155-165.

[41] SMITH A.C., LAZZARA C.P. – Spontaneous Combustion Studies of US Coals, U.S. Bureau of Mines, RI 9079, 1987.

[42] STOTT J.B., CHEN X.D. – Measuring the Tendency of Coal to Fire Spontaneously, Colliery Guardian, 1992 January, str. 9-16.

Janusz CYGANKIEWICZ

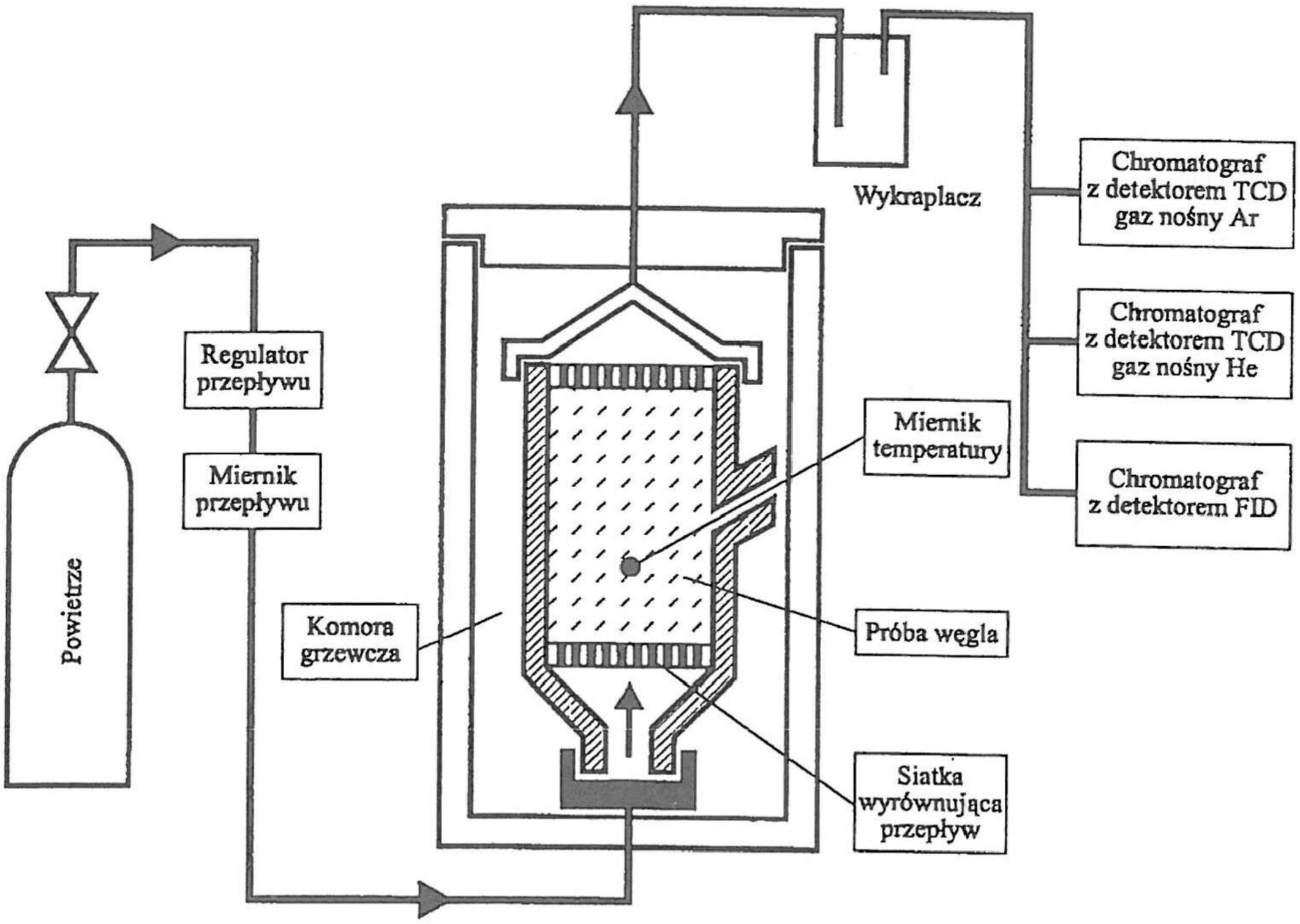
2. NIEKTÓRE WSKAŹNIKI POŻAROWE W KOPALNIACH WĘGLA

W pracy przedstawiono wyniki badań prowadzonych w laboratorium Samozapalności Węgli w Głównym Instytucie Górnictwa, dotyczących składu gazów wydzielanych podczas niskotemperaturowego utleniania węgli, w czasie pożarów w zrobach ścian kopalń węgla oraz podczas stygnięcia skał węglowych w otamowanym polu pożarowym, po wygaszeniu ogniska pożaru. Omówiono podstawowe wskaźniki, które mogą być podstawą do oceny stanu samozagrzewania i procesu spalania węgli. Podczas badań niskotemperaturowego samozagrzewania węgli, opisanych w innym rozdziale niniejszej pracy, wykonywana była analiza gazów wylotowych. Oznaczano ubytek tlenu oraz zawartości tlenków węgla, wodoru oraz węglowodorów. Specjalne przystawki „zagęszczające" gazy wylotowe umożliwiły wykrycie oraz oznaczenie śladowych stężeń niektórych węglowodorów i wodoru. W pracy podano przykładowe zestawy stężeń ilustrujące uzyskane wyniki. Przeprowadzono ich analizę pod kątem oznaczania stanu procesu utleniania węgla.

2.1. Wprowadzenie

Przedmiotem pracy są wyniki badań prowadzonych w laboratorium Samozapalności Węgli w Głównym Instytucie Górnictwa, dotyczące składu gazów wydzielanych podczas niskotemperaturowego utleniania węgli, w czasie pożarów w zrobach kopalń węgla oraz podczas stygnięcia skał węglowych w otamowanym polu pożarowym, po wygaszeniu ogniska pożaru. W szczególności omówione zostały niektóre wyniki analiz gazów wydzielanych podczas samozagrzewania próbek węgla kamiennego w adiabatycznym reaktorze, którego budowa została omówiona w rozdziale pierwszym. Schemat urządzeń wykorzystywanych do badania gazów zawartych w produktach reakcji niskotemperaturowego utleniania węgli przedstawia rys. 2.1.

Węgiel kamienny lub brunatny oprócz węgla pierwiastkowego zawiera związki węglowodorowe i mineralne oraz wodę. Spalanie paliwa węglowego o heterogenicznej budowie jest wieloetapowe. Przed zapalaniem następuje podgrzewanie, na które składa się odparowanie wody, wydzielenie części lotnych oraz przemiany związków organicznych. Części lotne spalają się w fazie gazowej, następnie zachodzą przemiany części mineralnych oraz spalenie części stałej, tzw. koksu, złożonego z węgla pierwiastkowego i części mineralnych. W zależności od typu węgla i warunków spalania procesy te mogą odbywać się kolejno lub nakładać na siebie. Wagowa zawartość części lotnych węgli brunatnych wynosi około 45 %, zaś antracytu w przybliżeniu 5 %. Liczby te określają granice występowania części lotnych w węglach kamiennych i brunatnych. Ich wydzielanie z paliwa suchego rozpoczyna się w temperaturze 380 K i kończy się przy 1470 K. Następuje wtedy uwalnianie wodoru, metanu, węglowodorów i w końcowej fazie frakcji smołowych. Wydzielanie części lotnych w znacznym stopniu przebiega w temperaturach wyższych od niskotemperaturowego utleniania, rozpoczynającego przemiany, które mogą prowadzić do powstania pożaru endogenicznego.



Rys. 2.1. Schemat idealowy aparatury do termicznego utleniania węgla w atmosferze powietrza

W uproszczeniu proces spalania węgla lub drewna można uważać za dwuetapowy. Zachodzą procesy:

— destylacji, podczas której następuje wydzielanie gazów;

— powierzchniowego spalania, któremu towarzyszy wydzielanie ciepła i zwykle płomień.

Spalanie płomieniowe świadczy o tym, że zachodzi i destylacja i powierzchniowe utlenianie.

Obecność gazów pożarowych i ich względne proporcje zależą od przebiegu spalania i procesów towarzyszących spalaniu. Podstawowymi produktami destylacji węgla są tlenek i dwutlenek węgla, wodór i para wodna. Ponadto przy wzroście temperatury zachodzi desorpcja metanu. Destylacja drewna przebiega podobnie, jednak w tym przypadku wodór się nie wydziela. W płomieniu następuje spalenie palnych składników destylacji, w stopniu odpowiadającym zawartości tlenu w powietrzu. Końcowy skład mieszaniny gazowej produktów spalania zależy od składu paliwa, warunków spalania a także od składników gazowych dopływających do miejsca reakcji. Spalanie może jednak przebiegać w różny sposób, co wiąże się z warunkami w jakich zachodzi. Na przykład produktami spalania węglowodorów są tlenki węgla oraz para wodna. Może powstać jeden z tlenków węgla lub mieszanina CO i CO_2, o różnych proporcjach poszczególnych składników.

W zjawiskach towarzyszących spalaniu i warunkujących jego przebieg udział biorą składniki pełniące rolę balastu, do których w przypadku spalania węgla należy zaliczyć popiół i azot z powietrza. Składniki te zmniejszają szybkość reakcji utleniania i przyrost temperatury produktów reakcji.

W próbkach gazów pobranych za miejscami spalania węgla zwykle znajdują się składniki powietrza, składniki palne oraz obojętne (azot i dwutlenek węgla).

Wraz z rozwojem techniki chromatograficznej zaistniały nowe możliwości badania składu gazów wydzielających się podczas różnych etapów procesu utleniania węgla. Powstała możliwość wykrycia oraz pomiaru stężeń wszystkich węglowodorów oraz innych podstawowych składników gazowych. Prowadzono badania procesów utleniania realizowanych w laboratoriach, a także wykonywano analizy gazów pobieranych na dole kopalni: ze zrobów, w których zachodził proces samozagrzewania węgla, oraz z dróg wentylacyjnych, odprowadzających gazowe produkty utleniania węgla. W kilku ośrodkach prowadzono systematyczne badania nad zależnością składu produktów utleniania od temperatury reakcji i od rodzaju węgla. Analiza objęła węglowodory oraz inne znalezione w pobieranych próbkach gazy, w których można wyróżnić składniki powietrza, produkty utleniania i spalania oraz gazy wydzielane ze skał. W pierwszej grupie występują tlen O_2, azot N_2, argon Ar. W produktach utleniania i spalania należy wyróżnić: tlenek węgla CO, wodór H_2 oraz węglowodory C_nH_m. Wśród węglowodorów spotyka się parafiny (alkany): metan CH_4, etan C_2H_6, propan C_3H_8, butan C_4H_{10} oraz pentan C_5H_{12}; olefiny (alkeny): etylen C_2H_4 i propylen C_3H_6 oraz alkiny, do których należy acetylen C_2H_2. Obecne w próbkach dwutlenek węgla CO_2 i para wodna H_2O mogą pochodzić z powietrza lub być produktami spalania.

Węgiel utlenia się w każdej temperaturze, jednak ze wzrostem temperatury powiększa się ilość wydzielanych gazów. Do temperatury 300° C produktami utleniania są głównie tlenki węgla CO_2, CO, para H_2O oraz małe ilości wodoru H_2, etylenu C_2H_4 i propylenu C_3H_6. Przy dalszym wzroście temperatury zwiększa się stężenie obu tlenków węgla. Metan, wodór i tlenek węgla wydzielające się w wyniku destylacji węgla w temperaturze 300 ÷ 400° C spalają się w ognisku pożaru w temperaturze 650 ÷ 750° C, tworząc parę wodną i dwutlenek węgla.

W razie zamknięcia dopływu powietrza do ogniska pożaru, w którym przez pewien czas przebiegało spalanie, a wokół powstał nagrzany obszar skalny, skład wydzielanych gazów odpowiada procesowi destylacji i zależy głównie od rodzaju substancji oraz od temperatury. Gazy najczęściej występujące oraz ich stężenia przy destylacji węgla i drewna podaje tablica 2.1. Objętość wydzielanych gazów, która zależy od własności węgla, może wynosić około 15 m^3/t.

TAB 2.1.

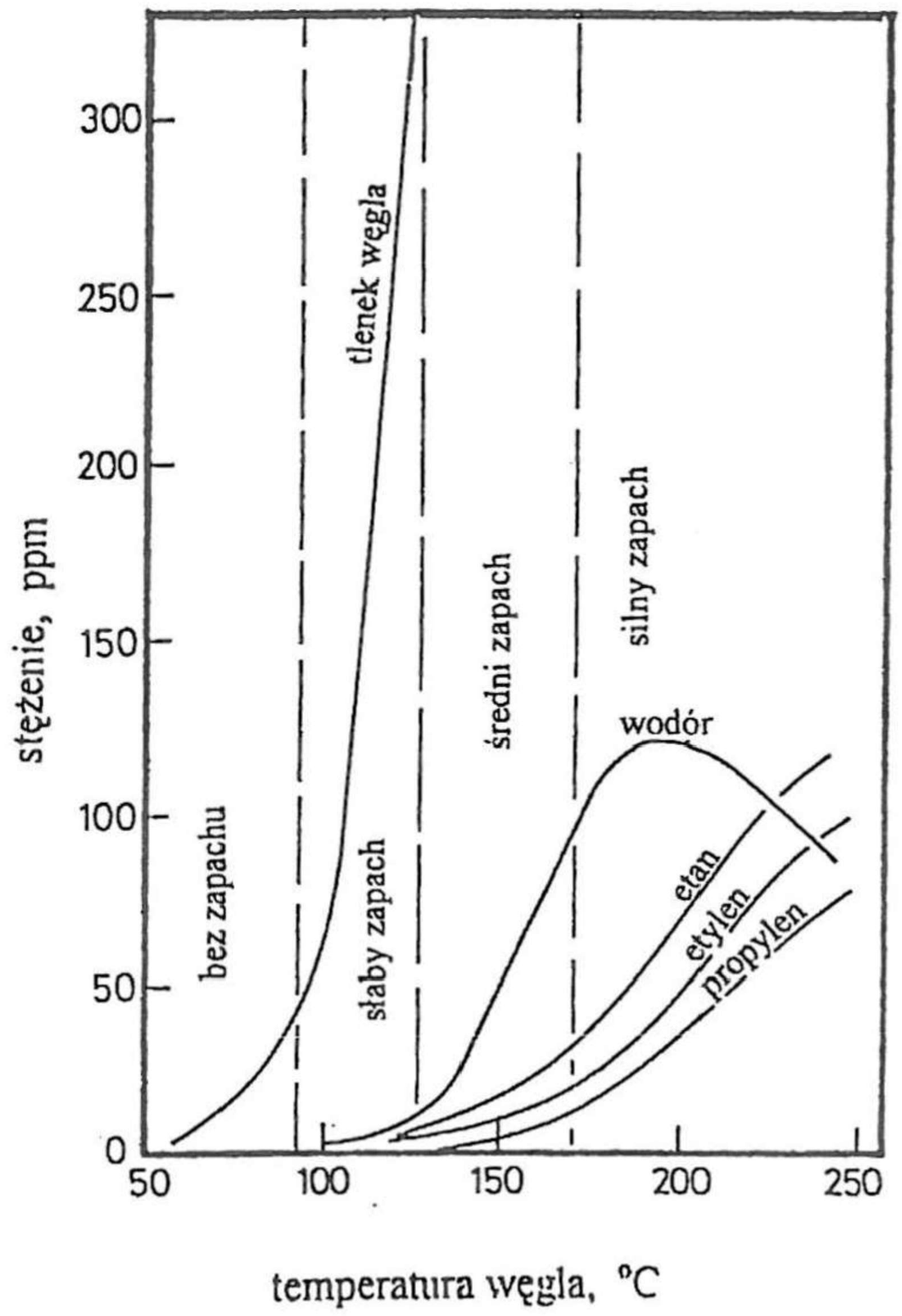
Najczęściej spotykane zawartości gazowych produktów spalania i destylacji węgla oraz drewna, wyrażone w % obj. [28]

Składnik gazowy	Spalanie węgla	Destylacja węgla	Spalanie drewna	Destylacja drewna
Dwutlenek węgla	5,0	1 - 3	3 - 5	60
Tlenek węgla	0,5	6 - 14	0,1 - 0,5	30
Para wodna	b. szeroki zakres			-
Wodór	0,5	30 - 60	-	
Metan		20 - 40		10
Tlen	b. szeroki zakres		16 - 18	

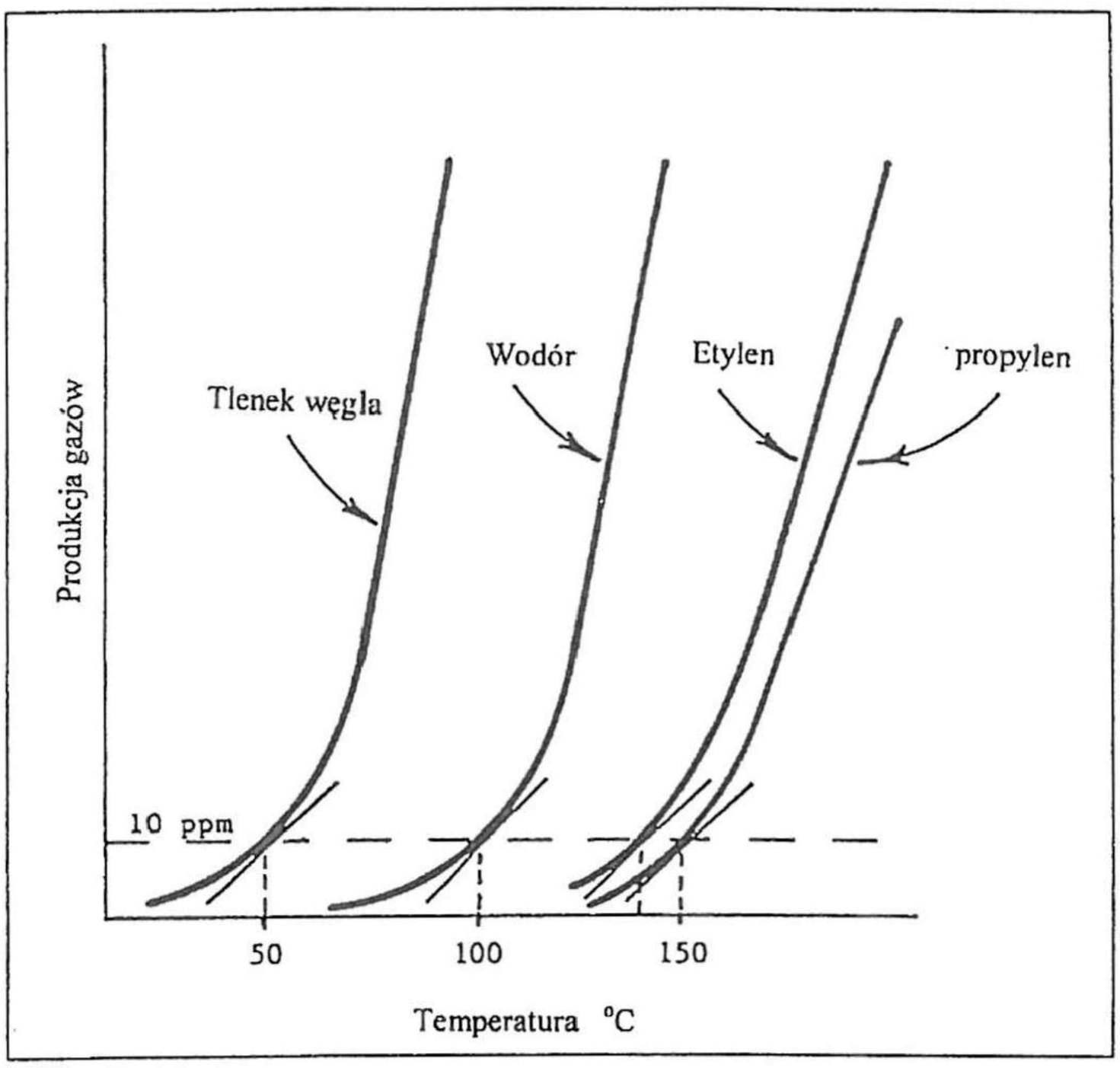
Skład gazowych produktów spalania i destylacji może ulec zmianie w wyniku reakcji wtórnych, zachodzących w wysokiej temperaturze palącego się węgla o białym kolorze:

$$C + CO_2 = 2\,CO,\quad C + H_2O = CO + H_2,\quad CO_2 + H_2 = CO + H_2O,\quad C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$$

Wyniki badań przeprowadzonych w Bureau of Mines w Pittsburghu w latach 70-tych



Rys. 2.2. Gazy wydzielane podczas procesu samozagrzewania węgla



Rys. 2.3. Produkcja gazów jako funkcja temperatury

omówiła A.G.Kim [16]. Analizie poddawano gazowe produkty reakcji zachodzącej podczas ogrzewania próbek węgla w stałej temperaturze. W omawianej publikacji przedstawione zostały wyniki badań próbek 7 różnych węgli charakteryzujących się wysoką zawartością części lotnych (od 35 do 52 %). Węgiel pobrano w kopalniach niegazowych, w których nie występuje emisja metanu. Wiązało się to z zamiarem wyeliminowania możliwości nałożenia tła gazowego, mającego swoje źródło w zjawiskach sorpcji, na efekty utleniania. Próbkę pokruszoną do kawałków nie przekraczających największym wymiarem 1/4 cala wkładano na noc do próżni, by usunąć zasorbowany gaz.

W temperaturze węgla 35° C wydziela się 4 ÷ 7 ppm węglowodorów, w których metan stanowi 99,5 %. Poza etanem, występującym w małych stężeniach (od zawartości śladowych do 0,1 ppm), pozostałe węglowodory nie były obecne w mierzalnych ilościach. W temperaturze 125° C całkowite stężenie węglowodorów w próbce niesortowanej wyniosło od 7,12 do 23,2 ppm, a także wystąpiły wszystkie składniki podane wyżej w stężeniach mierzalnych. Prowadząc opisane badania zauważono, że istnieją 4 typy wydzielania węglowodorów w procesach ogrzewania węgla:

Typ A: – w tym przypadku linie wydzielania wszystkich węglowodorów i metanu leżą obok siebie, właściwie nie zależą od temperatury, a wartość emisji jest niska. Omawiany typ wydzielania węglowodorów charakteryzuje niektóre amerykańskie złoża antracytów;

Typ B: – obie linie rosną z temperaturą, jednak linia metanu wolniej. Po ochłodzeniu obie linie nagle opadają i znacznie obniżają się;

Typ C: – linia wydzielania wszystkich węglowodorów rośnie z temperaturą bardzo intensywnie, znacznie wolniej zwiększa się koncentracja metanu, która w pewnej niewysokiej temperaturze stabilizuje się na niskiej wartości. Po ochłodzeniu emisja raptownie obniża się;

Typ D: – obie linie leżą obok siebie i początkowo rosną z temperaturą, przy 140 ÷ 160° C osiągają maksimum, następnie obniżają się mimo dalszego wzrostu temperatury.

Powyższy wynik świadczy dobitnie, że badane węgle, pochodzące z różnych zagłębi i z różnych pokładów, mają pewne indywidualne cechy. Powodują one, że nie wszystkie efekty obserwowane w procesach utleniania i destylacji węgli przebiegają podobnie.

Należy więc oczekiwać, że węgle górnośląskie posiadają własne specyficzne cechy charakteryzujące wydzielanie gazów w procesach utleniania, w szczególności podczas niskotemperaturowego samozagrzewania i spalania oraz pirolizy.

Badania gazów zrobowych podczas niskotemperaturowego samozagrzewania opisali E.A.C. Chamberlain i D.A.Hall [6]. Rys. 2.2. ilustruje zmiany stężeń tych gazów zachodzące ze wzrostem temperatury reakcji oraz podaje informacje o efektach zapachowych. Próbę powiązania zmian temperatury ze składem wydzielanych gazów oraz ich stężeniem przedstawia rys. 2.3. przedstawiony w pracy P.Mackenzie-Wooda i J.Stranga [22].

2.2. Wskaźniki pożarowe

Obecnie stosuje się wiele wskaźników charakteryzujących poszczególne etapy utleniania węgli, a w szczególności samozagrzewanie, poprzedzające powstanie pożaru na skutek samozapalenia, kolejne stadia rozwoju pożaru, procesy fizyko-chemiczne zachodzące w przestrzeni otamowanej i po ugaszeniu ognia, a także w razie wznowienia pożaru. Wskaźniki te mogą być ułamkami bezwymiarowymi, w których występują stężenia gazów, przede wszystkim tlenu, tlenku i dwutlenku węgla, metanu, wodoru, składników palnych łącznie, azotu. Nie zawsze jednak stężenia gazów wstawiane do odpowiednich wzorów wyraża się w tych samych jednostkach.

Zdarza się, że obok siebie występuje stężenie jednego składnika wyrażone w procentach i drugiego w ppm. Czasem stosunek zawartości gazów mnoży się przez 100. Za pomocą wskaźników zwanych pożarowymi podejmuje się próbę odpowiedzi na pytania:

a) czy zachodzi proces samozagrzewania węgla i czy rozwija się?;
b) czy pożar występuje?;
c) czy gazy otaczające pożar są wybuchowe?;
d) czy po otamowaniu części kopalni objętej pożarem i po upływie pewnego czasu spalanie trwa nadal?;
e) czy istnieje potencjalne zagrożenie wznowieniem pożaru, w razie otwarcia i przewietrzania pola pożarowego?

Próbki gazów ze zrobów oraz z pola pożarowego należy pobierać w razie niżu barycznego, gdy istnieje tendencja do wypływu gazów z obszaru otamowanego. Próbki pobrane w czasie wyżu barycznego lub wahań ciśnienia mogą być błędne, gdy odnoszą się do mieszanin gazu zrobowego oraz przenikającego z czynnych wyrobisk powietrza.

W analizach związanych z oceną stanu zagrożenia pożarowego wykorzystuje się zarówno chwilowe wartości stężeń poszczególnych gazów jak również ciągi wartości w określonych odstępach czasu. Podane niżej stosunki stężeń pozwalają określić poszczególne fazy samozagrzewania, spalania, gaszenia, wznowienia pożaru a także zapalenia i wybuchy gazów.

Jednym z wielu czynników uwzględnianych we wzorach przedstawiających wskaźniki jest ubytek tlenu ΔO_2, który jest miarą konsumpcji tego gazu w procesach utleniania. Zmniejszenie zawartości tlenu wyznacza się na podstawie stężenia tlenu O_2 i gazów obojętnych, do których zalicza się przede wszystkim azot N_2 i argon Ar. Ponieważ azot i argon nie biorą udziału w reakcjach utleniania węgla, sumę ich stężeń traktuje się łącznie i nazywa stężeniem gazów obojętnych, które oznacza się tak jak stężenie azotu N_2. W obliczeniach wskaźników przyjmuje się, że w czystym i suchym powietrzu stężenie tlenu wynosi 20,93 %, suma stężeń azotu i argonu 79,04 %, a dwutlenku węgla 0,03 %. Stosunek stężenia tlenu do stężenia azotu w czystym powietrzu jest równy:

$$\frac{O_2}{N_2} = \frac{20,93}{79,04} = 0,2648 \cong 0,265 \tag{2.1.}$$

Stężenie tlenu odpowiadające zawartości azotu w czystym powietrzu wynosi 0,2648 N_2. W związku z tym ubytek tlenu jaki następuje w zachodzących reakcjach chemicznych jest równy różnicy:

$$\Delta O_2 = 0,2648\ N_2 - O_2\ \% \tag{2.2.}$$

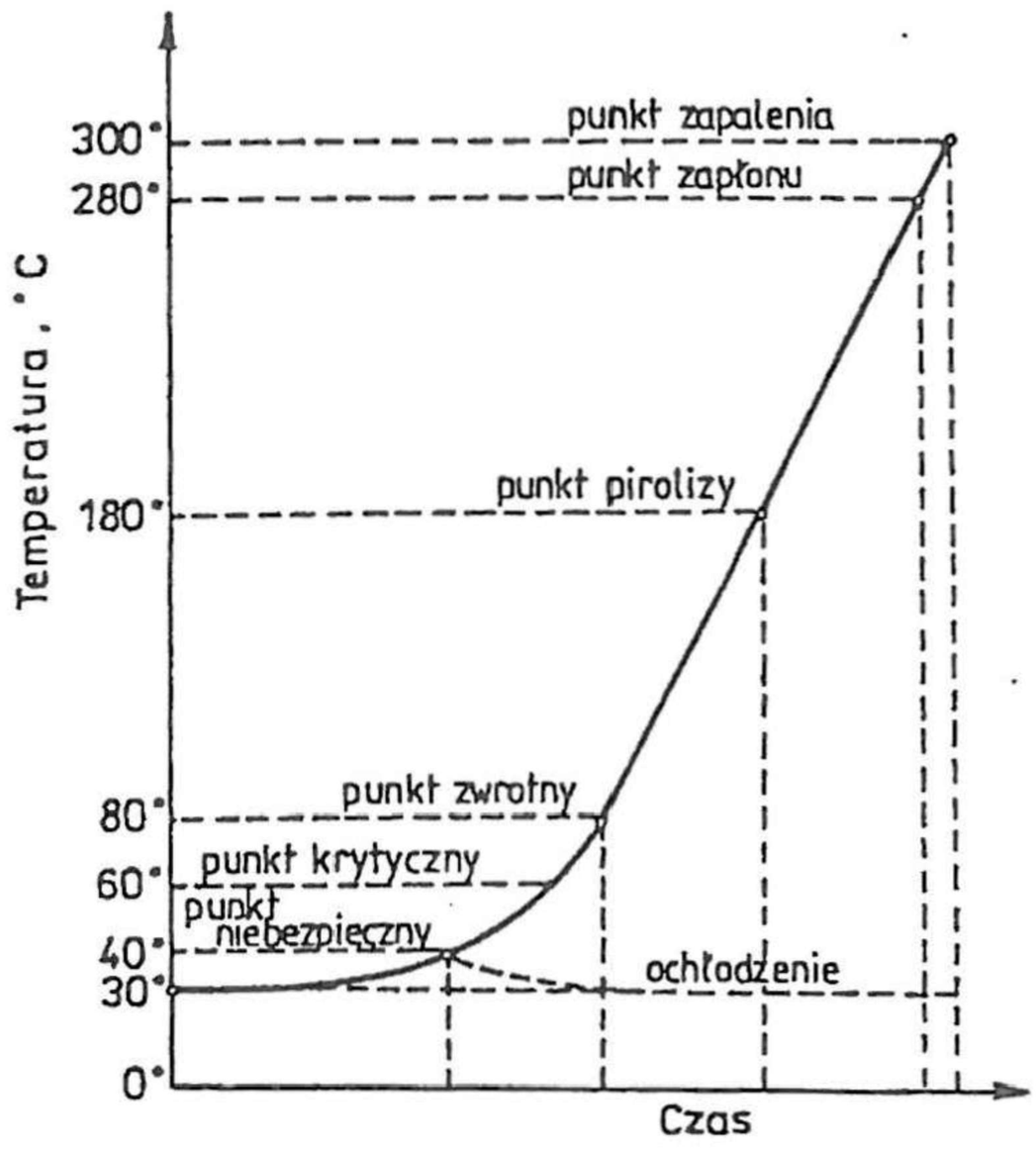
W przypadku gdy próbka pochodzi z obszaru, do którego wprowadzany został azot jako gazu obojętny, ubytek tlenu nie może być wyznaczony ze wzoru (2.2.). Wskaźnikiem szeroko stosowanym w górnictwie węglowym, charakteryzującym już wczesny okres procesu samozagrzewania węgla, jest stosunek stężenia tlenku węgla do spadku koncentracji tlenu, wprowadzony w 1920 roku przez J.I.Grahama:

$$GR = 100\frac{CO}{\Delta O_2} = 100\frac{CO}{0,265N_2 - O_2} \tag{2.3.}$$

Pojawienie się w powietrzu znikomych nawet ilości CO, który nie pochodzi z silników Diesla ani nie jest produktem robót strzelniczych, wskazuje na rozwój procesu samozagrzewania węgla,

niekiedy w okresie kilku tygodni przed wystąpieniem zapachu świadczącego o zaawansowanym stanie procesu samozagrzewania, poprzedzającego samozapalenie. F.Plasche podaje, że w czasie pożaru endogenicznego wskaźnik GR dochodzi do 25, a w czasie otwartego ognia może osiągnąć 60. Uważa się, że wielkość wskaźnika Grahama nie zależy od rozcieńczenia powietrza ucieczkami przenikającymi przez zroby lub szczeliny w pokładzie węgla. Jednak w pewnych okolicznościach wskaźnik ten może nie być dostatecznie miarodajnym wyróżnikiem rozwoju procesu samozagrzewania. Uważa się, że do wyznaczenia "pewnej wartości" wskaźnika GR spadek zawartości tlenu ΔO_2 nie powinien być mniejszy od 0,3 %, gdyż niewielkie zmiany stężenia tlenu mogą być spowodowane innymi czynnikami niż utlenianie węgla lub też wynikać z błędu pomiarowego.

Proces samozagrzewania i palenia się węgla kamiennego można podzielić na charakterystyczne fazy rozwijające się wraz z temperaturą procesu, rys. 2.4. [5]. Faza inkubacyjna liczona jest od temperatury pierwotnej zalegania węgla do temperatury około 60° C, w której zawartość tlenku węgla wynosi około 10 ppm. Na ogół w temperaturze około 40° C, gdy akumulacja ciepła nie następuje, otoczenie odbierając ciepło powoduje lokalne ochładzanie węgla i wtedy faza inkubacyjna ulega przerwaniu. Jeśli jednak w centrum samozagrzewania gromadzi się ciepło, to po fazie inkubacyjnej występuje pierwsza faza zaparowania, w temperaturach od 60 do 80° C, zaś stężenie tlenku węgla w końcu fazy jest równe 20 ppm. W przedziale temperatur od 80 do 180° C zachodzi druga faza zaparowania, podczas której stężenie CO rośnie do 50 ppm. W wyższych temperaturach występują fazy przejściowe: pierwsza, kończąca się w temperaturze około 280° C, gdy stężenie CO wynosi 200 ppm, a następnie druga faza przejściowa, która rozwija się do temperatury 300° C, gdy zawartość CO równa jest około 350 ppm. Faza ta kończy proces samozagrzewania węgla kamiennego i rozpoczyna pożar. Temperaturę punktu kończącego drugą fazę przejściową nazywa się także punktem zapłonu lub minimalną temperaturą pożaru. Wyróżnia się dwa etapy rozwoju pożaru podziemnego: fazę nie w pełni rozwiniętego pożaru, gdy temperatura w ognisku rośnie od wartości w punkcie zapłonu do 1200° C, oraz fazę rozwiniętego pożaru z wysoką temperaturą reakcji.



Rys. 2.4. Charakterystyczne procesy i stany samozagrzewania i samozapalenie węgli w funkcji temperatury

Stosunek zawartości dwutlenku węgla do ubytku tlenu nazywa się wskaźnikiem Younga:

$$YR = 100\frac{CO_2}{\Delta O_2} \tag{2.4.}$$

Wskaźnik ten w polskim górnictwie węglowym znany jest pod nazwą współczynnika respiracyjnego RQ_1, w którym w liczniku podaje się przyrost stężenia dwutlenku węgla. W stosunku do czystego powietrza atmosferycznego wynosi on $\Delta CO_2 = CO_2 - 0{,}04$ %. Zatem

$$RQ = 100\frac{CO_2 - 0{,}04}{0{,}265N_2 - O_2} \tag{2.5.}$$

Z chwilą rozpoczęcia procesu utleniania i samozagrzewania węgla następuje wzmożone wydzielanie dwutlenku węgla, a stałość stosunku wzrostu stężenia CO_2 do ubytku tlenu zostaje naruszona. Wartość tego wskaźnika w przybliżeniu jest niezależna od rozcieńczania gazu świeżym powietrzem. Stężenie może mieć także związek z wydzielaniem CO_2 ze skał, rozpuszczaniem tego gazu w wodzie, procesami sorpcyjnymi, a także reakcjami chemicznymi innymi niż spalanie. Podczas pożaru dwutlenek węgla jest produkowany w dużej ilości. W miarę rozwoju pożaru, wystąpienia otwartego ognia i płomienia wartość wskaźnika Younga zwiększa się. Jego wzrost przy jednoczesnym spadku wskaźnika Grahama również świadczy o rozwoju otwartego pożaru.

D.W.Mitchell i F.A.Burns wprowadzili wskaźnik dwutlenku węgla [22]:

$$ICO_2 = \frac{(CO_2 - 0{,}03) \times 100}{100 - 0_2} \tag{2.6.}$$

określający udział CO_2 w atmosferze, z której odliczono tlen, czyli w składnikach inercyjnych oraz w produktach spalania. Po zapaleniu wskaźnik ICO_2 rośnie i zwiększa się ze wzrostem temperatury spalania lub uczestniczącej w spalaniu ilości paliwa. Gdy proces palenia utrzymuje się lub uintensywnia, wskaźniki Grahama i ICO_2 zwiększają się. Wartość wskaźnika Grahama może zmierzać do zera w przypadku, gdy zmniejsza się stężenie CO, co wiąże się z ustaniem wpływu podwyższonej temperatury na proces utleniania. W otamowanym polu pożarowym, w którym proces spalania został przerwany, ICO_2 z czasem stabilizuje się na pewnym poziomie. Również w otamowanych zrobach, w których nie ma pożaru, wskaźnik dwutlenku węgla ICO_2 w pierwszym okresie rośnie, a następnie utrzymuje się na pewnej wysokości.

Wskaźnik Willetta:

$$W = \frac{CO}{\text{nadmiar } N_2 + CO_2 + \text{ składniki palne}} \tag{2.7.}$$

stosuje się przy wyższej niż zwykle produkcji tlenku węgla podczas niskotemperaturowego utleniania węgla. W tym przypadku stopniowe wygaszanie pożaru w obszarze otamowanym może nie być dostatecznie wiernie odwzorowane samym kierunkiem zmian tlenku węgla lecz odsetkiem zawartości powietrza w próbce.

Wskaźnik Tricketta (lub Jonesa-Tricketta):

$$Tr = \frac{CO_2 + 0{,}75 \times CO - 0{,}25 \times H_2}{\Delta O_2} \tag{2.8.}$$

jest detektorem rodzaju materiału spalającego się w ognisku pożaru, a także w eksplozji. Rozwa-

żania J.H.Jonesa i J.C.Tricketta, prowadzące do wzoru (2.8.) zostały oparte na stechiometrii procesów spalania różnych paliw. W tablicy 2.2. przedstawione są typowe wartości tego wskaźnika Tr.

TAB. 2.2.

Wartości wskaźnika Jonesa Tricketa, w zalcżności od rodzaju paliwa

Rodzaj paliwa	Wskaźnik Jonesa-Tricketta
Pożar	
metanu,	0,4 – 0,5
węgla, olcju, taśmociągu, izolacji,	0,5 – 1,0
drewna	0,9 – 1,6
Wybuch	
metanu,	0,5
pyły węglowego,	0,87
metanu i pyłu węglowego	0,5 – 0,87

Rozcieńczanie gazów pożarowych świeżym powietrzem nie zmienia wartości wskaźnika Jonesa-Tricketta, zmniejsza jednak spadek zawartości tlenu ΔO_2. Wskaźnik TR nie jest miarodajny, jeśli gazy dopływające do pożaru są ubogie w tlen na skutek zatłaczania gazów obojętnych: azotu N_2 lub dwutlenku węgla CO_2, a także przy wysokim wydzielaniu metanu ze skał.

Stosunek zawartości tlenków węgla:

$$\frac{CO}{CO_2} \tag{2.9.}$$

jest pożytecznym wskaźnikiem wzrastającym w początkowym okresie pożaru i wykazującym tendencję do stałej wartości w fazie otwartego ognia i płomienia. Stosunek ten nie zależy od ilości dopływającego powietrza, metanu czy ilości tłoczonego azotu. Jednak stężenie CO_2 może ulegać zmianie na skutek innych przyczyn niż pożar.

Wskaźnik Bystronia F jest stosunkiem ilości tlenu zużytego w reakcjach z węglem $O_2^p = (CO_2 + 0{,}5\ CO)$ do zawartości tlenu O_2 w gazach pożarowych:

$$F = \frac{O_2^p}{O_2} = \frac{CO_2 + 0{,}5\ CO}{O_2} \tag{2.10.}$$

Wskaźnik Bystronia F podobnie jak wskaźnik Grahama GR może być stosowany jako kryterium wznowienia samozagrzewania lub palenia. Wzrost w czasie wskaźnika F lub GR potwierdza zaistnienie samozagrzewania lub wznowienie palenia. Spadek w czasie wskaźników Bystronia F i Grahama GR wiąże się ze zmniejszeniem dynamiki reakcji utleniania (tzw. wznowienie gaszenia).

Wskaźnik Bystronia B jest równy stosunkowi zawartości tlenu w gazach pożarowych do sumy tlenu, który przereagował z węglem $O_2^p = (CO_2 + 0{,}5\ CO)$ i tlenu zdeponowanego w gazach pożarowych $O_2^s = 21 - (O_2 + O_2^p)$:

$$B = \frac{100\,O_2}{O_2^p + O_2^s} = \frac{100\,O_2}{21 - O_2} \tag{2.11.}$$

Zachodzi bowiem: $21 - O_2 = O_2^p - O_2^s$.

Wskaźnik Morrisa jest równy stosunkowi azotu powietrznego N_2 do sumy stężeń tlenków węgla ($CO_2 + CO$):

$$M = \frac{N_2}{CO_2 + CO} \tag{2.12.}$$

Wskaźniki Bystronia B i Morrisa M dotyczą zapalenia lub wybuchu gazów. Przed zapaleniem gazów wartości wskaźników B i M są duże, zaś po zapaleniu małe [5]. Porównanie wskaźników w chwilach t oraz $t + \Delta t$ i stwierdzenie, że zachodzi:

$$\frac{B(t)}{B(t+\Delta t)} >> 1 \quad \text{oraz} \quad \frac{M(t)}{M(t+\Delta t)} >> 1 \tag{2.13.}$$

dowodzi zapalenia gazów.

Natomiast przed zaistnieniem wybuchu gazów wskaźniki Bystronia B i Morrisa M są małe, a po zaistnieniu wybuchu duże:

$$\frac{B(t)}{B(t+\Delta t)} << 1 \quad \text{oraz} \quad \frac{M(t)}{M(t+\Delta t)} << 1 \tag{2.14.}$$

K.Noak i H.Eicker prowadzili laboratoryjne badania procesów niskotemperaturowego utleniania węgla w warunkach zbliżonych do adiabatycznych. Jednym z zasadniczych celów tych badań było ustalenie związku między składem gazów wydzielanych a temperaturą rekcji, w zakresie do 300° C. Do analiz tych wykorzystano zawartości wodoru H_2, tlenku węgla CO, etanu C_2H_6 oraz etylenu C_2H_4. Stosunki stężeń:

$$\frac{H_2}{CO}, \frac{C_2H_2}{H_2} \tag{2.15.}$$

mogą być wykorzystane do wyliczenia wartości temperatur.

Po utworzeniu pola pożarowego dynamika pożaru ulega zmniejszeniu i następuje zmiana składu gazów w obszarze otamowanym. Z punktu widzenia bezpieczeństwa istotne jest stwierdzenie czy mieszanina gazów jest wybuchowa lub czy istnieje możliwość osiągnięcia takiego stanu, w którym będzie wybuchowa. Zagadnienie to wiąże się z możliwością ożywienia pożaru, który może inicjować wybuch. W razie wejścia do obszaru otamowanego w celu zawężenia (zmniejszenia) lub likwidacji pola pożarowego istotnym elementem bezpieczeństwa, który musi być dostatecznie uwzględniony w planie akcji ratowniczej, jest wybuchowość mieszaniny gazów lub zagrożenie powstaniem stanu wybuchowego podczas przewietrzania pola pożarowego lub na drodze odpływu gazów w kierunku szybu wybuchowego.

Wskaźnik alarmujący o niebezpieczeństwie wybuchu gazów pożarowych:

$$L = \frac{CO}{13} + \frac{CH_4}{5} + \frac{H_2 + C_m H_n}{4} \tag{2.16.}$$

Wskaźnik określający bezpieczną zawartość tlenu w gazach pożarowych:

$$BO_2 = \frac{6{,}5CO + 10CH_4 + 2(H_2 + C_m H_n)}{CO + CH_4 + H_2 + C_m H_n} \tag{2.17.}$$

Na wykresie Zabetakisa wyróżnia się trzy części: obszar stanów inercyjnych, obszar stanów palnych oraz obszar stanów mieszaniny, które będą wybuchowe w razie doprowadzenia odpowiednich ilości powietrza. Na podstawie stężeń gazów w pobranej próbce wyznacza się wskaźniki inercyjności EI, palności EC oraz całkowitej wybuchowości R. Pierwszy z nich jest równy:

$$EI = \text{nadmiar}\,(N_2 + Ar) + 1{,}5 \times CO_2 \tag{2.18.}$$

Nadmiar N_2 + Ar stanowi stężenie tych gazów pomniejszone o zawartość tlenu, powiększoną 3,8 razy:

$$\text{nadmiar}\,(N_2 + Ar) = (N_2 + Ar) - 3{,}8 \times O_2 \tag{2.19.}$$

Wskaźnik palności wynosi:

$$EC = CH_4 + 1{,}25 \times H_2 + 0{,}4 \times CO \tag{1.20.}$$

Wartości 1,25 i 0,4 są równe odpowiednio ilorazom dolnych granic wybuchowości metanu i wodoru oraz tlenku węgla. Wskaźnik całkowitej wybuchowość R jest równy:

$$R = \frac{CH_4}{CO + CH_4 + H_2 + C_m H_n} \tag{1.21.}$$

Wartość wskaźnika całkowitej wybuchowości zmienia się między 0 i 1,0.

Zagrożenie wybuchem określa się z wykresu na podstawie podanych wskaźników. Wskaźniki inercyjności EI i palności nanosi się odpowiednio na osie odciętych i rzędnych.

Do określenia czy mieszanina może stać się wybuchowa bada się wykres wskaźnika E jako funkcji czasu.

$$E = EC\frac{Q_2}{NDO_2} \tag{1.22.}$$

gdzie:

NDO_2 – największa dopuszczalna zawartość tlenu, równa $5 + 7 \times R$, przy której wystąpi propagacja płomienia.

Jeśli $O_2 < NDO_2$ to ilość tlenu jest niewystarczająca do wybuchu mieszaniny gazów. Po dodaniu powietrza mogą mieć miejsce dwa przypadki: mieszanina może być wybuchowa lub nie wybuchowa. Gdy stężenie tlenu przekracza NDO_2, to konieczne jest określenie wybuchowości mieszaniny na podstawie wykresu.

Przykład: W próbce pobranej w prądzie gazów płynących z ogniska pożarowego występują następujące składniki: O_2 – 12,6 %, N_2 – 60,82 %, CO_2 – 2,6 %, CO – 0,58 %, H_2 – 0,4 %, CH_4 – 23 %. Wyznacz liczby Grahama oraz Tricketta.

Rozwiązanie: Liczby Grahama i (Jonesa)-Tricketta definiują wzory podane wyżej. Ubytek tlenu określa się jako różnicę stężenia wyznaczonego w oparciu o ilość azotu oraz stężenia tlenu występującego w próbce: $\Delta Q_2 = \frac{20{,}93}{79{,}04} \times 60{,}82 - 12{,}6 = 16{,}105 - 12{,}06 = 3{,}505$ %. Przyjmuje się, że w gazach dopływających do pożaru tlenek węgla nie występuje. Wobec tego $\Delta CO = 0{,}58$ %. Liczba Grahama jest równa:

$$GR = \frac{\Delta CO}{\Delta O_2} 100 = \frac{0{,}58}{3{,}505} 100 = 16{,}546$$

co świadczy o aktywności pożaru.

Liczba (Jonesa)-Tricketta wynosi:

$$TR = \frac{CO_2 + 0{,}75\,CO - 0{,}25\,H_2}{0{,}2648\,(N_2 + Ar) - O_2} = \frac{2{,}6 + 0{,}75 \times 0{,}58 - 0{,}25 \times 0{,}4}{0{,}2648 \times 60{,}82 - 12{,}6}$$

Z uzyskanej wartości liczby Tricketta substancjami palącymi się mogą być: węgiel, olej, taśma przenośnika lub drewno.

W dalszej części przedstawiono wyniki badań składu gazów wydzielających się podczas niskotemperaturowego utleniania węgla prowadzonych w Głównym Instytucie Górnictwa.

W tablicy 2.3. przedstawiono wyniki pomiarów niektórych składników gazów wydzielanych podczas badania samozagrzewania próbki węgla pobranej w kopalni Borynia w pokładzie 415, w wyrobiskach przy ścianie 22.

TAB. 2.3.

Temperatura próbki, ° C	Etylen, C_2H_4, ppm	Propylen, C_4H_4, ppm	Acetylen, C_2H_2, ppm	Tlenek węgla, CO, ppm	Tlen, O_2, %	Wodór, H_2, ppm
50	0,06	0,03	0,003	29	19,68	4
75	0,22	0,10	0,007	81	18,65	10
100	0,58	0,24	0,011	368	16,20	27
125	271	1,38	0,022	1200	10,50	36
150	8,35	4,85	0,039	4750	2,51	49
175	21,58	17,71	0,076	9699	1,25	61
200	56,72	48,5	0,174	18900	1,00	95
225	95	68,8	0,273	32700	0,86	145
250	163,7	97,0	0,460	31000	0,80	360
275	229,3	125	0,651	36000	0,72	980
300	302,3	155	0,942	46000	0,60	4400

Stosunki pewnych stężeń gazów zestawionych w tablicy 2.3. przedstawiono w tablicy 2.4.

TAB. 2.4.

Temperatura próbki węgla, ° C	$\frac{C_2H_4}{C_2H_2}$	$\frac{CO}{H_2}$	$\frac{100\,C_2H_4}{H_2}$	$\frac{C_3H_6}{C_2H_2}$
50	20,00	7,25	1,50	10,0
75	31,43	8,1	2,20	14,29
100	52,73	13,63	2,15	21,82
125	123	33,33	7,52	62,73
150	214	96,94	17,03	124,36
175	284	159	35,38	233
200	326	199	59,71	279
225	348	163,5	65,52	252
250	356	86,1	45,48	211
275	352	36,7	23,40	192
300	321	10,45	6,87	165

W tablicy 2.5. przedstawiono ilość gazów wydzielonych podczas testu laboratoryjnego, przeliczonych na 1000 kilogramową jednostkę.

TAB. 2.5.

Temperatura ° C	Strumień wydzielanego gazu, l/min				
	Etylen	Propylen	Acetylen	Tlenek węgla	Wodór
50	0,000	0,000	0,00000	0,003	0,000
75	0,000	0,000	0,00000	0,008	0,001
100	0,000	0,000	0,00000	0,037	0,003
125	0,000	0,000	0,00000	0,120	0,004
150	0,001	0,000	0,00000	0,475	0,005
175	0,002	0,002	0,00001	0,970	0,006
200	0,006	0,005	0,00002	1,89	0,010
225	0,01	0,007	0,00003	2,37	0,015
250	0,016	0,010	0,00005	3,1	0,036
275	0,023	0,013	0,00007	3,6	0,098
300	0,030	0,016	0,00009	4,6	0,44

W tablicy 2.6. zostały zestawione wyniki analizy gazów wydzielających się podczas samozagrzewania próbek węgla z kopalni Jankowice.

TAB. 2.6.

L.p.	Temperatura, ° C	Stężenie gazów, %					
		O_2	CO_2	CO	CH_4	N_2	H_2
1	50	20,20	0,06	0,0003	0,00	79,74	0,00020
2	75	20,10	0,09	0,0027	0,00	79,81	0,00025
3	100	19,80	0,16	0,0158	0,00	80,02	0,00035
4	125	19,20	0,28	0,0447	0,00	80,47	0,00045
5	150	18,50	0,30	0,1050	0,00	81,09	0,0009
6	175	15,55	0,70	0,3240	0,00	83,42	0,0024
7	200	11,40	1,39	0,9960	0,00	86,2	0,005
8	225	8,30	3,20	1,8450	0,01	86,62	0,0068
9	250	4,80	6,34	3,9500	0,01	84,85	0,0078

W tablicy 2.7. podano ciąg dalszy wyników pomiarów gazów wydzielanych z próbki z kopalni Jankowice.

TAB. 2.7.

L.p.	Temperatura, ° C	Stężenie gazów, ppm							
		C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	i-C_4H_{10}	n-C_4H_{10}	C_2H_2	C_mH_n
1	50	0,05	0,04	0,02	0,04	0,02	0,04	0,004	0,18
2	75	0,12		0,03	0,05	0,02	0,04	0,006	0,29
3	100	0,61	0,15	0,1	0,16	0,02	0,05	0,009	1,1
4	125	2,41	0,46	0,5	0,68	0,02	0,09	0,014	4,16
5	150	8,49	1,69	2,4	1,93	0,06	0,27	0,023	14,86
6	175	25,4	8,48	11,7	7,71	0,32	1,9	0,080	55,59
7	200	33,42	40,9	20,87	28,74	1,96	7,09	0,23	133,21
8	225	43,82	121	30,16	53,77	3,88	13,77	0,42	266,82
9	250	128,96	251	63,95	98,2	5,31	20,09	0,73	568,24

W tablicy 2.8. podane są wskaźniki pożarowe określone na podstawie stężeń podanych w tablicach 2.6. i 2.7.

TAB. 2.8.

L.p.	Temperatura, °C	Wartości wskaźników					
		100 G	$\frac{C_2H_4}{C_2H_2}$	$\frac{CO}{H_2}$	$\frac{100 \times C_2H_6}{H_2}$	$\frac{C_3H_6}{C_2H_2}$	$\frac{100 \times C_mH_n}{H_2}$
1	50	0,03	1	1,5	0,2	10	9
2	75	0,25	4	10,8	0,96	8,33	11,6
3	100	1,12	16,67	45,1	4,29	17,78	31,43
4	125	2,1	32,86	99,33	10,22	48,57	92,44
5	150	3,51	73,48	116,67	18,78	83,91	165,11
6	175	4,94	106	135	35,33	96,38	231,68
7	200	8,7	177,8	199,2	81,8	124,95	266,4
8	225	12,59	288,1	271,3	177,9	128	392,38
9	250	22,33	343,8	506,4	321,8	134,52	728,5

W tablicy 2.9. znajdują się wyniki analizy gazów wydzielanych z próbki węgla pobranej w kopalni Staszic podczas samozagrzewania.

TAB. 2.9.

Temperatura, °C	Stężenie gazów, ppm											
	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	iC_4H_{10}	nC_4H_{10}	C_2H_2	C_mH_n	CO	O_2	H_2	N_2
50	3,59	0,06	0,07	0,03	0,02	0	0,002	0,092	0,0009	18,65	0,0004	81,35
75	13,28	0,12	0,24	0,04	0,01	0,04	0,003	0,163	0,0041	20,18	0,0005	79,82
100	24,37	0,48	0,7	0,21	0,03	0,11	0,003	0,693	0,0184	19,58	0,0007	80,40
125	33,47	2,53	1,86	0,98	0,08	0,31	0,005	3,515	0,07	17,3	0,0011	82,63
150	54,4	11,08	6,77	4,97	0,31	1,5	0,019	16,069	0,275	12,97	0,0029	86,75
175	70,49	42,21	20,76	23,67	1,72	7,56	0,096	65,98	0,815	7,76	0,0041	91,41
200	374,9	122	138,6	80	10,27	42,93	0,4	202,4	2,05	1,09	0,0085	96,83
225	754,4	225	235,4	163	19,65	61,79	0,87	388,87	3,67	0,75	0,0345	95,51
250	1007	361	362,7	362	25,47	87,6	1,361	625,36	5.3	0,43	0,083	94,12

W tablicy 2.10. znajdują się wskaźniki pożarowe odpowiadające stężeniom gazów zamieszczonych w tablicy 2.9.

TAB. 2.10.

L.p.	Temperatura, °C	Wartości wskaźników					
		100 G	$\frac{C_2H_4}{C_2H_2}$	$\frac{CO}{H_2}$	$\frac{100 \times C_2H_4}{H_2}$	$\frac{C_3H_6}{C_2H_2}$	$\frac{100 \times C_mH_n}{H_2}$
1	50	0,03	30	2,25	1,5	15	2,3
2	75	0,42	40	8,2	2,4	13,33	3,26
3	100	1,07	160	26,29	6,86	70	9,9
4	125	1,52	506	63,64	23	196	31,95
5	150	2,74	583,16	94,83	38,21	261,6	55,41
6	175	4,95	439,69	198,8	102,95	246,6	160,9
7	200	8,34	305	241,2	143,53	200	238,1
8	225	14,94	258,62	106,38	65,22	187,36	112,72
9	250	21,62	265,25	63,86	43,49	193,2	75,34

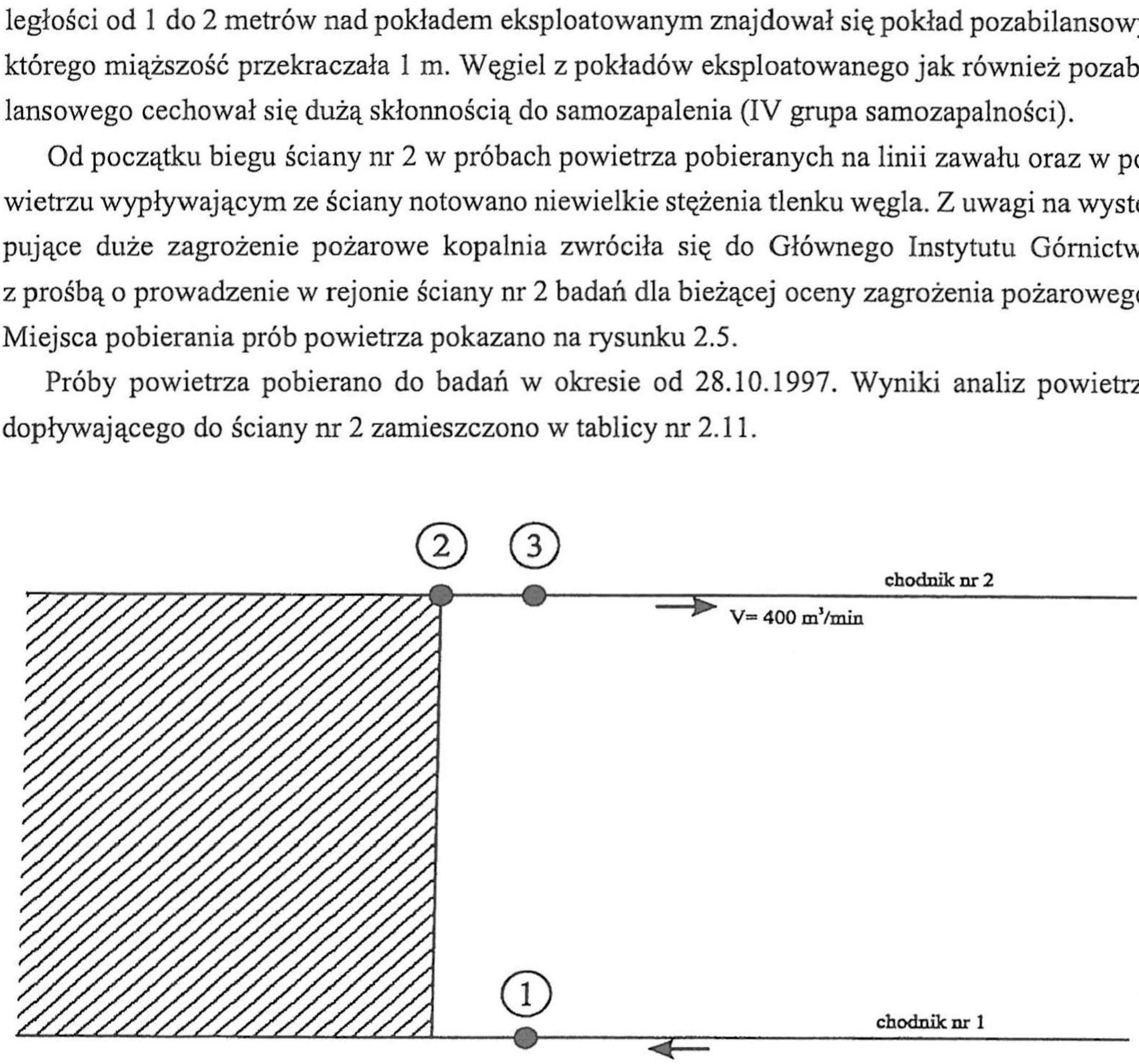
Zamieszczone w tablicach 2.3. do 2.10. wartości stanowią przykłady charakterystyk wzorcowych węgla. Są one pomocne przy określaniu zagrożenia pożarowego. Porównując wartości wskaźników pożarowych wyznaczonych dla prób powietrza pobranych w kopalni (na ze zrobów) z wartościami wzorcowymi określa się przybliżoną temperaturę zagrzanego węgla. Natomiast porównanie ilości gazów wypływających z rejonu (głównie tlenek węgla, wodór i etylen) z wyznaczonymi wartościami wzorcowymi umożliwia określenie jego masy.

Przykład

Schemat przewietrzania ściany nr 2 w pokładzie 403/1 przedstawiono na rysunku 2.5. W odległości od 1 do 2 metrów nad pokładem eksploatowanym znajdował się pokład pozabilansowy, którego miąższość przekraczała 1 m. Węgiel z pokładów eksploatowanego jak również pozabilansowego cechował się dużą skłonnością do samozapalenia (IV grupa samozapalności).

Od początku biegu ściany nr 2 w próbach powietrza pobieranych na linii zawału oraz w powietrzu wypływającym ze ściany notowano niewielkie stężenia tlenku węgla. Z uwagi na występujące duże zagrożenie pożarowe kopalnia zwróciła się do Głównego Instytutu Górnictwa z prośbą o prowadzenie w rejonie ściany nr 2 badań dla bieżącej oceny zagrożenia pożarowego. Miejsca pobierania prób powietrza pokazano na rysunku 2.5.

Próby powietrza pobierano do badań w okresie od 28.10.1997. Wyniki analiz powietrza dopływającego do ściany nr 2 zamieszczono w tablicy nr 2.11.



Rys. 2.5. Miejsca pobierania prób powietrza w ścianie nr 2

TAB. 2.11.

Wyniki analiz powietrza dopływającego do ściany nr 2

Nr próby	Data pobrania próbki gazów	Skład gazów											
		C_2H_6 Etan ppm	C_2H_4 Etylen ppm	C_3H_8 Propan ppm	C_3H_6 Propylen ppm	i-C_4H_{10} izo-Butan ppm	n-C_4H_{10} n-Butan ppm	C_2H_2 Acetylen ppm	CO tlenek węgla ppm	O_2 Tlen %	CO_2 Dwutlenek węgla %	H_2 Wodór ppm	N_2 Azot %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	28.10.97	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,003	2	20,79	0,06	0,8	79,15
2	4.11.97	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,003	3	20,74	0,08	1,1	79,18
3	14.11.97	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,003	2	20,76	0,06	1,0	79,18
4	25.11.97	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,003	3	20,64	0,08	1,0	79,28

Jak widać z tablicy 2.11. skład chemiczny powietrza doprowadzanego do ściany podlegał w badanym okresie niewielkim tylko zmianom.

Wyniki analiz chromatograficznych powietrza pobieranego z linii zawału chodnika nr 2 zamieszczono w tablicy 2.12.

W tablicy 2.12. oprócz wartości stężeń poszczególnych gazów podano również ich przyrosty w odniesieniu do stężeń występujących w powietrzu dopływającym do rejonu. Obliczono również wartości wskaźników pożarowych:

$$100\ G;\ \frac{C_2H_4}{C_2H_2};\ \frac{CO}{H_2};\ \frac{C_3H_6}{C_2H_2};\ 100\cdot\frac{C_2H_4}{H_2}$$

Jak widać z tablicy 2.12. w rozpatrywanym przedziale czasu tj. od 28.10.97. do 25.11.97. w powietrzu pobieranym na linii zawału rosną wartości stężeń następujących gazów: tlenku węgla, dwutlenku węgla, wodoru, etylenu, propylenu i acetylenu. Gazy te charakteryzują rozwój procesu samozagrzewania. Równocześnie mają wartości wskaźników pożarowych.

Wyniki analiz chromatograficznych powietrza wypływającego ze ściany nr 2 zamieszczono w tablicy nr 2.13.

W tablicy nr 2.13. oprócz wartości stężeń poszczególnych gazów i ich przyrostów odniesionych do stężeń zmierzonych w powietrzu dopływającym do ściany i wartości wskaźników pożarowych zamieszczono też ilości gazów wypływających z rejonu ściany 2. Wartości te obliczono przy uwzględnieniu, że do ściany doprowadzane było powietrze w ilości V = 400 m^3/min. Jak widać z tablicy 2.13. w rozpatrywanym okresie następował systematyczny wzrost ilości gazów wydzielających się w rejonie badanej ściany. Dla precyzyjnej oceny stanu zagrożenia uzyskane wyniki porównano z charakterystykami wzorcowymi węgla. Charakterystyki te uzyskano poddając próbę węgla jaki dostawał się do zrobów ściany 2 termicznemu utlenianiu w warunkach laboratoryjnych w zakresie temperatur od 50 do 300° C. Wyniki badań zamieszczono w tablicach 2.14., 2.15. i 2.16.

TAB. 2.12.

Wyniki analiz powietrza z zawału chodnika nr 2

Nr próby	Data pobrania próbki gazów	Skład gazów											
		C_2H_6 Etan ppm	C_2H_4 Etylen ppm	C_3H_8 Propan ppm	C_3H_6 Propylen ppm	i-C_4H_{10} izo-Butan ppm	n-C_4H_{10} n-Butan ppm	C_2H_2 Acetylen ppm	CO tlenek węgla ppm	O_2 Tlen %	CO_2 Dwutlenek węgla %	H_2 Wodór ppm	N_2 Azot %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	28.10.97	0,22	0,14	0,07	0,08	0,04	0,03	0,005	25	20,07	0,12	1,3	79,81
2	4.11.97	0,26	0,16	0,08	0,09	0,04	0,04	0,006	38	20,05	0,14	2,2	79,81
3	14.11.97	0,62	0,29	0,18	0,13	0,08	0,08	0,009	111	17,78	0,50	5,9	81,72
4	25.11.97	0,75	0,37	0,42	0,21	0,24	0,22	0,016	136	15,73	0,53	8,5	83,74
	Przyrost stężeń gazów												
1	28.10.97	-	0,13	-	0,07	-	-	0,002	23	-	0,06	0,5	-
2	4.11.97	-	0,15	-	0,08	-	-	0,003	35	-	0,06	1,1	-
3	14.11.97	-	0,28	-	0,12	-	-	0,006	109	-	0,44	4,9	-
4	25.11.97	-	0,36	-	0,2	-	-	0,013	132	-	0,45	7,5	-

Wskaźniki pożarowe dla pobranych prób gazów

Nr próby	Miejsce pobrania próbki gazów	$\frac{100G}{}$	$\frac{C2H4}{C2H2}$	$\frac{CO}{H_2}$	$\frac{C_3H_6}{C_2H_2}$	$\frac{100*C_2H_4}{H_2}$
1	2	3	4	5	6	7
1	28.10.97	0,14	80,00	20,00	40,00	40,00
2	4.11.97	0,16	55,00	15,00	30,00	27,50
3	14.11.97	0,23	47,50	8,67	20,00	12,67
4	25.11.97	0,24	40,00	6,82	18,33	10,91

TAB. 2.13.

Wyniki analiz powietrza wypływającego ze ściany nr 2

Nr próby	Data pobrania próbki gazów	Skład gazów											
		C_2H_6 Etan ppm	C_2H_4 Etylen ppm	C_3H_8 Propan ppm	C_3H_6 Propylen ppm	i-C_4H_{10} izo-Butan ppm	n-C_4H_{10} n-Butan ppm	C_2H_2 Acetylen ppm	CO tlenek węgla ppm	O_2 Tlen %	CO_2 Dwutlenek węgla %	H_2 Wodór ppm	N_2 Azot %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	28.10.97	0,08	0,09	0,07	0,05	0,06	0,05	0,004	6	20,70	0,09	1,0	79,21
2	4.11.97	0,12	0,12	0,11	0,07	0,06	0,06	0,005	9	20,63	0,12	1,5	79,25
3	14.11.97	0,23	0,20	0,22	0,09	0,09	0,06	0,007	15	20,47	0,11	2,5	79,42
4	25.11.97	0,43	0,25	0,32	0,11	0,13	0,1	0,009	18	20,42	0,13	3,3	79,45
		Przyrost stężeń gazów											
1	28.10.97	-	0,08	-	0,04	-	-	0,001	4	-	0,03	0,2	-
2	4.11.97	-	0,11	-	0,06	-	-	0,002	6	-	0,04	0,4	-
3	14.11.97	-	0,19	-	0,08	-	-	0,004	13	-	0,05	1,5	-
4	25.11.97	-	0,24	-	0,11	-	-	0,006	15	-	0,05	2,2	-
		Ilości gazów wypływających ze zrobów, l/min											
1	28.10.97	-	0,03	-	0,02	-	-	0,000	1,6	-	12,00	0,1	-
2	4.11.97	-	0,04	-	0,02	-	-	0,001	2,4	-	16,00	0,2	-
3	14.11.97	-	0,08	-	0,03	-	-	0,002	5,2	-	20,00	0,6	-
4	25.11.97	-	0,10	-	0,04	-	-	0,002	6,0	-	20,00	0,9	-

Wskaźniki pożarowe dla pobranych prób gazów

Nr próby	Miejsce pobrania próbki gazów	$\frac{C2H4}{C2H2}$	$\frac{CO}{H_2}$	$\frac{C_3H_6}{C_2H_2}$	$\frac{100*C_2H_4}{H_2}$
1	2	3	4	5	6
1	28.10.97	80,00	20,00	40,00	40,00
2	4.11.97	55,00	15,00	30,00	27,50
3	14.11.97	47,50	8,67	20,00	12,67
4	25.11.97	40,00	6,82	18,33	10,91

TAB. 2.14.

Wyniki analiz gazów wypływających z próby węgla podczas termicznego utleniania

Nr próby	Temperatura [^{0}C]	Skład gazów					
		C_2H_4 Etylen ppm	C_3H_6 Propylen ppm	C_2H_2 Acetylen ppm	CO tlenek węgla ppm	O_2 Tlen %	H_2 Wodór ppm
1	2	4	6	9	10	11	13
1	50	0,06	0,03	0,003	29	19,68	4
2	75	0,22	0,10	0,007	81	18,65	10
3	100	0,58	0,24	0,011	368	16,20	27
4	125	2,71	1,38	0,022	1200	10,50	36
5	150	8,35	4,85	0,039	4750	2,51	49
6	175	21,58	17,71	0,076	9699	1,25	61
7	200	56,72	48,5	0,174	18900	1,00	95
8	225	95,0	68,8	0,273	23700	0,86	145
9	250	163,7	97,0	0,460	31000	0,80	360
10	275	229,3	125	0,651	36000	0,72	980
11	300	302,3	155	0,942	46000	0,60	4400

TAB. 2.15.

Wartości wskaźników pożarowych

Nr próby	Temperatura [^{0}C]	$\frac{C_2H_4}{C_2H_2}$	$\frac{CO}{H_2}$	$\frac{100*C_2H_4}{H_2}$	$\frac{C_3H_6}{C_2H_2}$
1	2	3	4	5	6
1	50	20,00	7,25	1,50	10,00
2	75	31,43	8,10	2,20	14,29
3	100	52,73	13,63	2,15	21,82
4	125	123,00	33,33	7,52	62,73
5	150	214,00	96,94	17,03	124,36
6	175	284,00	159,00	35,38	233,00
7	200	326,00	198,95	59,71	278,74
8	225	348,00	163,45	65,52	252,00
9	250	356,00	86,11	45,48	211,00
10	275	352,00	36,73	23,40	191,89
11	300	321,00	10,45	6,87	164,60

TAB. 2.16.

Ilości gazów wydzielających się z 1000 kg zagrzewającego się węgla, l/min

Nr próby	Temperatura [°C]	C_2H_4 Etylen l/min	C_3H_6 Propylen l/min	C_2H_2 Acetylen l/min	CO tlenek węgla l/min	H_2 Wodór l/min
1	2	3	4	5	6	7
1	50	0,000	0,000	0,00000	0,003	0,000
2	75	0,000	0,000	0,00000	0,008	0,001
3	100	0,000	0,000	0,00000	0,037	0,003
4	125	0,000	0,000	0,00000	0,120	0,004
5	150	0,001	0,000	0,00000	0,475	0,005
6	175	0,002	0,002	0,00001	0,970	0,006
7	200	0,006	0,005	0,00002	1,890	0,010
8	225	0,010	0,007	0,00003	2,370	0,015
9	250	0,016	0,010	0,00005	3,100	0,036
10	275	0,023	0,013	0,00007	3,600	0,098
11	300	0,030	0,016	0,00009	4,600	0,440

Z porównania wyników analiz gazów pobieranych na linii zawału chodnika nr 2 i w chodniku odprowadzającym zużyte powietrze ze ściany z charakterystykami wzorcowymi węgla wynikają następujące wnioski:

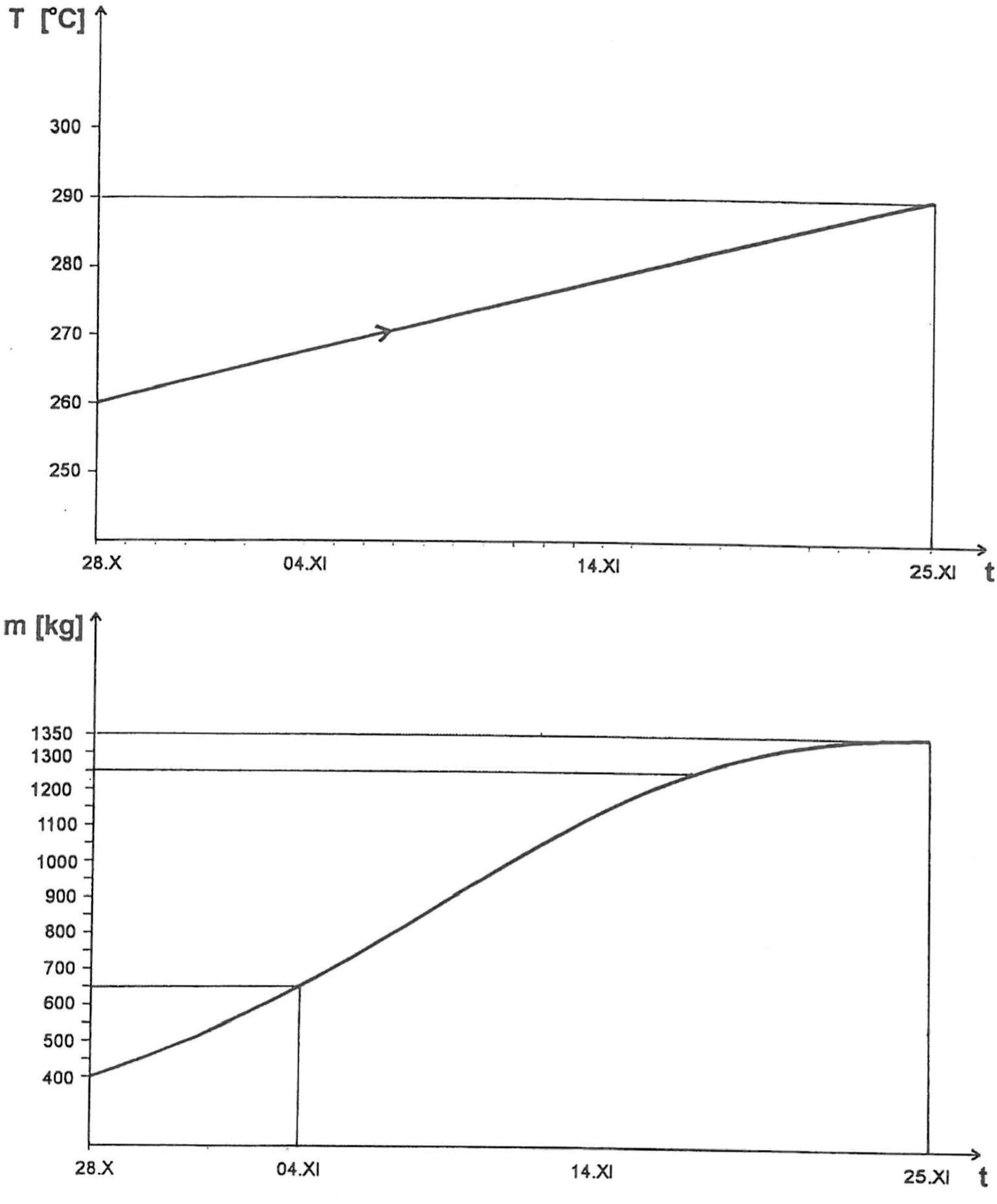
— w zrobach ściany nr 2 istniało ognisko samozagrzewającego się węgla;

— średnia temperatura zagrzanego węgla w badanym okresie wzrosła od 260 do 290° C, a masa zagrzewającego się węgla wzrosła od około 400 do 1350 kg;

— dzięki podejmowanym przez kopalnię działaniom profilaktycznym polegającym, między innymi na uszczelnianiu zrobów ściany przy pomocy pian, systematycznym przemulaniu zrobów, zwiększeniu postępu ściany udało się zahamować rozwój ogniska samozagrzewania;

Przebieg zmian temperatury oraz masy zagrzanego węgla w zrobach ściany nr 2 przedstawiono na rysunku nr 2.6.

Należy podkreślić, że przy ocenie masy zagrzanego węgla podstawę stanowiły ilości gazów wydzielających się w rejonie badanej ściany (głównie tlenku węgla, wodoru i etylenu). Natomiast przy ocenie temperatury zagrzanego węgla podstawę stanowiły wartości wskaźników pożarowych uzyskanych dla prób powietrza pobieranych na linii zawału.



Rys. 2.6. Zmiany temperatury oraz masy zagrzewanego węgla w zrobach ściany nr 2

Podsumowanie

Zastosowanie precyzyjnej analizy chromatograficznej z wykorzystaniem zagęszczaczy – desorberów umożliwia wykrycie ognisk samozagrzania węgla we wczesnym jego stadium. Na podstawie obliczonych wartości wskaźników pożarowych oraz wyznaczonych ilości gazów

wydzielających się w rejonie ściany istnieje możliwość oszacowania temperatury i masy zagrzanego węgla.

Bieżąca kontrola składu gazów podczas prowadzenia prac profilaktycznych umożliwia ocenę skuteczności tych prac, a tym samym dobór najwłaściwszych metod prewencji. W przypadku wzrostu zawartości w powietrzu tlenku węgla przeprowadzenie precyzyjnych analiz chromatograficznych pozwala jednocześnie ustalić, czy przyczyną tego wzrostu są procesy technologiczne czy też proces samozagrzewania. Przed przystąpieniem do pomiarów w danym rejonie niezbędne jest przeprowadzenie badań laboratoryjnych węgla. Celem tych badań jest określenie ilości i składu gazów wydzielających się podczas termicznego utleniania węgla.

Badania przedstawione w niniejszej pracy zostały wykonane w ramach projektu badawczego nr 9 T12A 005 15 „Modelowanie numeryczne procesu niskotemperaturowego samozagrzewania i samozapalenia węgli kamiennych", finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

* * *

[1] BANERJEE S.C. – Spontaneous Combustion of Coal and Mine Fires, A.A.Balkema, Rotterdam, 1985.

[2] BANERJEE S.C., BANERJEE B.D., CHANKRAVORTY R.N. – Rate Studies of Aerial Oxidation of Coal at Low Temperatures (30-170° C), Fuel 49, nr 3, 1970, str. 324-331.

[3] BANERJEE S.C., CHAKRAVORTY R.N. – Use of D.T.A. in the Study of Spontaneous Combustion of Coal, J. Min. Met. & Fuel, January 1967, Str. 1-5.

[4] BUDRYK W. – Pożary i wybuchy w kopalniach, cz. 1, Pożary podziemne, WGH, Katowice 1956.

[5] BYSTROŃ H. – Stan pożaru, zapalenie i wybuch gazów podczas aktywnego i pasywnego gaszenia, Arch. Górn., t. 42, z. 1, 1997, str. 3-44.

[6] CHAMBERLAIN E.A.C., HALL D.A. – The Ambient Temperature Oxidation of Coal in Relation to the Early Detection of Spontaneous Heating: Part 2: The Mining Engineer, 132, nr 152, May 1973, str. 387-397.

[7] CLIFF D.J., BELL S.L., BOFINGER C.M., KITCHEN B.P. – The Use of Gas Analysis to Aid in the Early Detection and Monitoring of Fires and Heating in Underground Coal Mines, 25-th International Conference of Safety in Mines Research Institutes, 13-17 September 1993.

[8] DERICK R.L., TIMKO R.J. – Long Term Analysis of a Sealed Mine Post-Fire Atmosphere, Proceedings of the 23-rd Conference of Safety in Mines Research Institutes, Washington, September 1989, str. 11-15.

[9] FAUCONNIER C.J. – The Determination of Optimal Gas Sampling Times and/or Locations for Sampling from Sealed-Off Areas in Collieries, J. Min.Vent. Soc. S. Afr., t. 33, nr 10, 1980, str. 169-179.

[10] GHOSH A.K., BANERJEE B.D. – Use of the Carbon-Hydrogen Ratio as an Index in the Investigation of Explosions and Underground Fires, J. Min. Met. & Fuel, November 1967, str. 334-340.

[11] GUNEY M., HODGES D.J. – Adiabatic Studies of the Spontaneous Heating of Coal, Part 1, Colliery Guardian, February 1969, str. 105-109, part 2, Colliery Guardian, March 1969, str. 173-177.

[12] HOFER L.J.E., GIARDINI D.A. – A Method for the Unambiguous Determination of the Fuel Composition from Combustion Gases, Fuel, t. 69, June 1990, str. 716-719.

[13] IGISZEW W.G. – Borba s samowozgaraniem ugla w szachtach, Nedra, Moskwa 1987.

[14] KIM A.G. – Laboratory Studies on Spontaneous Heating of Coal, a Summary of Information in the Literature, Bureau of Mines, IC 8756, 1977.

[15] KIM A.G. – Laboratory Determination of Signature Criteria for Locating and Monitoring Abandoned Mine Fires, Bureau of Mines, R.I. 9348.

[16] KIM A.G. – Low-Temperature Evolution of Hydrocarbon Gases from Coal, Bureau of Mines, R.I. 7965, 1974.

[17] KIM A.G. – Gas Chromatographic Method for Analysing Gases Associated with Coal, Bureau of Mines, R.I. 7903, 1974.

[18] KOENNING T.H. – Wczesne ostrzeganie przed pożarami endogenicznymi zrobów ścianowych, Wiadomości Górnicze, nr 4, 1993, str. 62-65.

[19] LITTON C.D. – Gas Equilibrium in Sealed Coal Mines, Bureau of Mines, R.I. 9031, 1986.

[20] MACIEJASZ Z., KRUK F. – Pożary podziemne w kopalniach, cz. 1, Śląsk, Katowice 1977.

[21] MACKENZIE-WOOD P., STRANG J. – Fire Gases and their Interpretation, The Mining Engineer, 147 (317), 1990, str. 470-478.

[22] MCPHERSON M.J. – Subsurface Ventilation and Environmental Engineering, Chapman & Hall, Londyn 1992.

[23] MITCHELL D.W. – Mine Fires: Prevention, Detection, Fighting, Maclean Hunter Publishing Comp., Chicago, 1990.

[24] MORRIS R. – A New Fire Ratio for Determining Conditions in Sealed Areas, The Mining Engineer, February 1988, str. 369-375.

[25] MUZYCZUK J. – Samozagrzewanie węgla w procesie utleniania strumieniem powietrza w warunkach zbliżonych do warunków adiatermicznych, GIG, Katowice 1973.

[26] NOACK K., EICKER H. – Früherkennung von Grubenbränden durch Beurteilung der Zusammensetzung von Grandgasen, Glückauf-Forschungshefte, 53, nr 1, 1992, str. 5-8.

[27] RAMLU M.A. – Mine Disasters and Mine Rescue, A.A. Balkema, Rotterdam 1991.

[28] REN T.X, DENBY B., SINGH R.N. – Applying Knowledge-Based Expert Systems to Provide Guidance for the Safe Storage of Coal, Min. Scien.Techn. 12, 1991, str. 253-263.

[29] STRANG J., MACKENZIE-WOOD P. – A Manual on Mines Rescue, Safety and Gas Detection, Austeue, Woonona 1985.

[30] STRUMIŃSKI A. – Zwalczanie pożarów w kopalniach głębinowych, Śląsk, Katowice 1996.

[31] TRIPATHI D.D., SEN S.K. – Prediction of Fire Status – a New Approach to an Old Problem, Coal International, May 1996, str. 118-121.

[32] VAN KREVELEN D.W., SCHUYER J. – Węgiel, chemia węgla i jego struktura, PWN, Warszawa 1959.

Marian BRANNY, Janusz CYGANKIEWICZ, Józef KNECHTEL, Józef WACŁAWIK

3. PRZYCZYNKI DO OCENY STANU POŻARU W PRZESTRZENI OTAMOWANEJ[1]

W pracy rozpatrywany jest proces stygnięcia rozgrzanych skał po ugaszeniu pożaru podziemnego w kopalniach węgla. Otwarcie pola pożarowego uwarunkowane jest obniżeniem temperatury skał poniżej wartości uznanej za bezpieczną, niestwarzającą zagrożenia wznowieniem ognia. W rozważaniach założono, że obszar nagrzany jest ograniczony i można go wpisać w kulę lub w prostopadłościan. Wykazano, że w takim przypadku obliczony czas stygnięcia jest znacznie krótszy od otrzymanego ze stosowanego obecnie wzoru (3.5.). Wskazano na możliwość wykorzystania analiz gazów pobieranych z pola pożarowego do oceny zagrożenia wznowieniem ognia w razie otwarcia i przewietrzenia wyrobisk pola pożarowego.

3.1. Wprowadzenie

Tamowanie (izolowanie) pożaru stosuje się w przypadku, gdy ognisko pożaru jest niedostępne, aktywne gaszenie ognia staje się niebezpieczne dla prowadzących akcję przeciwpożarową lub gdy pożar rozwinął się do znacznych rozmiarów i metody aktywnego gaszenia związane są z dużymi kosztami.

Tamowanie pożaru ma powstrzymać rozszerzanie się ognia, a następnie spowodować ugaszenie na skutek braku tlenu w ilości dostatecznej do podtrzymania procesu spalania. Po otamowaniu gaszenie pożaru może być prowadzone gazami obojętnymi, wodą, podsadzką hydrauliczną (lub inną). Skuteczność tych działań zależy od zmniejszenia przenikania powietrza oraz od odbioru ciepła i obniżenia temperatury w ognisku pożaru. Szybkie ugaszenie otamowanego pożaru może nastąpić tylko wtedy, gdy obszar za tamami jest mały, otamowanie nastąpiło w niedługim czasie od powstania pożaru, a wybudowano możliwie małą liczbę szczelnych tam. Jednak w nie sprzyjających okolicznościach obszar otamowany może obejmować znaczną część kopalni. W takim przypadku ugaszenie pożaru wymaga na ogół dłuższego czasu. Jednym z warunków zwalczenia pożaru w przestrzeni otamowanej jest trafna ocena jego stanu. Opracowano wiele metod oceny stanu pożaru w izolowanym obszarze. Jednakże są one zawodne, gdyż niektóre ważne parametry określa się jedynie pośrednio i w sposób przybliżony. W przypadku pożaru w zrobach lub w innych niedostępnych miejscach należy starać się określić przypuszczalne miejsce zaognienia a także wyznaczyć kierunki przenikania gazów przez pole pożarowe. W celu określenia stanu pożaru prowadzi się analizy gazów płynących z miejsc, gdzie występuje ogień. W badanych gazach wyróżnia się składniki powietrza oraz produkty zachodzących reakcji. Wyniki tych badań pozwalają określić wskaźniki pomocne przy poszukiwaniu odpowiedzi na pytania:

---

[1] Zagadnienia wymiany ciepła opracowali wszyscy autorzy, stężenia gazów opracował Janusz Cygankiewicz

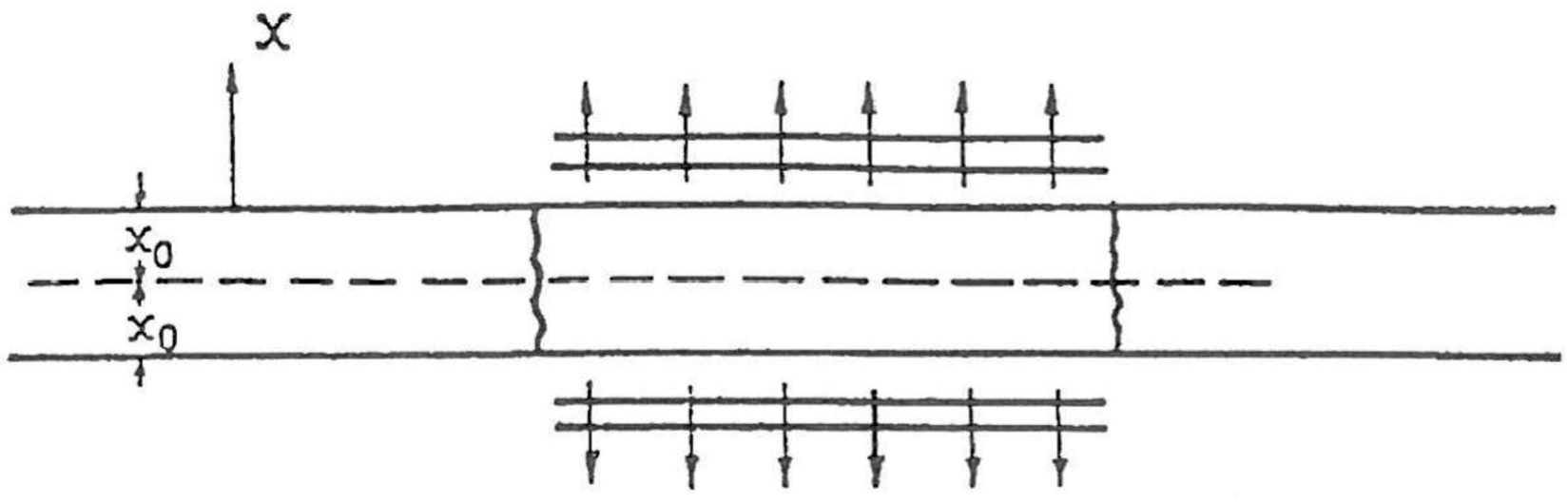
— czy pożar istnieje?;
— czy gazy w sąsiedztwie pożaru są wybuchowe lub w jakich warunkach mogą stać się wybuchowe?;
— czy po otamowaniu pożar trwa nadal?;
— czy istnieje niebezpieczeństwo wznowienia pożaru w razie otwarcia pola pożarowego?

Metody rozwiązywania powyższych problemów najpełniej omówione zostały w pracy H.Bystronia [3] oraz w publikacjach specjalistów z byłego U.S. Bureau of Mines w Pittsburghu: R.L.Derick'a, R.J.Timko [6], D.W.Mitchela [10], A.G.Kim [7] i C.D.Littona [9]. Ocenę stanu pożaru w przestrzeni otamowanej amerykańscy specjaliści opierają na badaniach wskaźnika Littona, określonego na podstawie analizy gazów pobranych z pola pożarowego. H.Bystroń [2], [3] proponuje między innymi sporządzenie oszacowania temperatury skał nagrzanych w czasie pożaru, poddanych następnie procesowi „naturalnego stygnięcia".

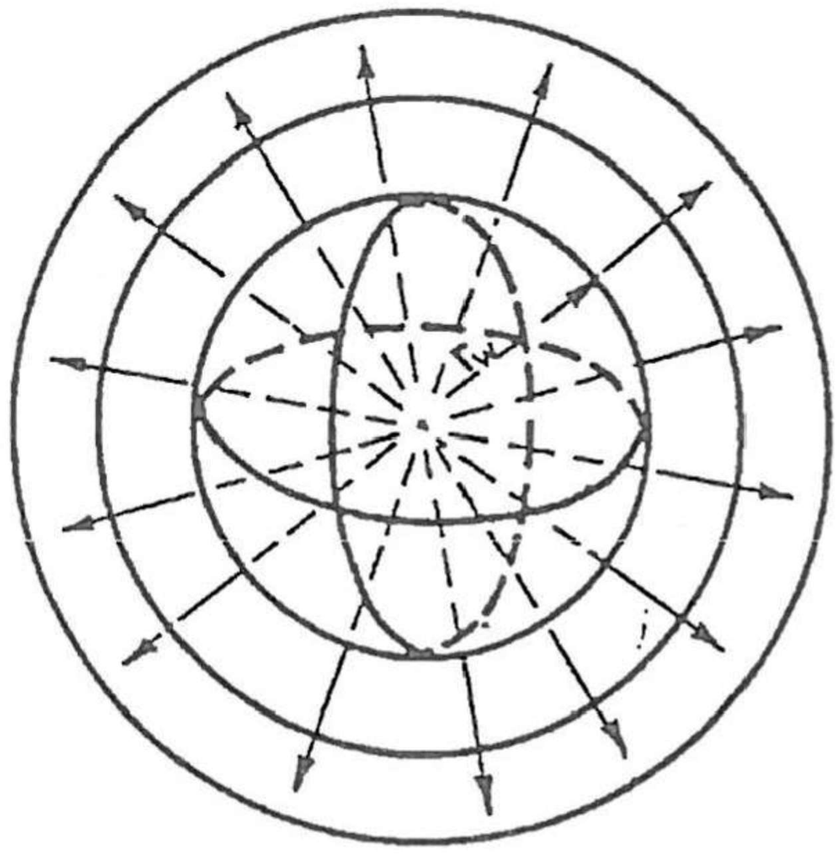
Zagadnienie omawiane w niniejszej pracy stanowi pewien przyczynek do określenia zmian temperatury skał po ugaszeniu pożaru. W celu uproszczenia analizy zagadnienia i wykorzystania znanych rozwiązań zagadnień brzegowo-początkowych przewodnictwa cieplnego [4] przyjęto pewne regularne kształty obszaru nagrzanego (rys. 3.1.). Istnieje oczywiście możliwość rozpatrywania nieregularnego kształtu obszaru zaognionego, jednak wtedy konieczne jest posługiwanie się metodami numerycznymi. Rozwiązania dla ogniska pożarowego w kształcie warstwy płaskiej (rys. 3.1a.), kuli (rys. 3.1b.) oraz prostopadłościanu (rys. 3.1c.) umożliwiają badania tempa obniżania temperatury skał. Rozwiązanie zagadnienia temperatury ochładzających się skał wymaga określenia miejsca pożaru, jego „wielkości" mierzonej ilością substancji spalanej w jednostce czasu, okresu trwania procesu nagrzewania skał, chwili wygaśnięcia, warunków wymiany ciepła między produktami reakcji spalania a skałami. Ważną informacją jest sposób odbioru ciepła z nagrzanego miejsca. W szczególności można przypuszczać, że obniżanie temperatury skał do zadanej wartości uznanej za bezpieczną przez odbiór ciepła drogą samego tylko przewodnictwa cieplnego, czyli tak zwane „naturalne stygnięcie" skał, trwa znacznie dłużej niż prowadząca do dostatecznego obniżenia temperatury skał wymiana ciepła, w której uczestniczy przepływająca woda (a nawet gaz), a energia przenoszona jest zarówno drogą przewodzenia ciepła jak też konwekcji.

W razie pożaru w zrobach lub w innym niedostępnym miejscu niewiele wiadomo na temat składu gazów dopływających do ogniska, a w szczególności zawartości tlenu w tych gazach. Także nie jest znane pole prędkości przepływu gazów przez gruzowisko skalne zrobów. W związku z tym zachodzi konieczność przyjęcia w rozważaniach niezaniżonej wartości temperatury spalin T_{sp}, równej maksymalnej temperaturze spalania surowego węgla w powietrzu. W obliczeniach korzysta się z wartości opałowej wilgotnego węgla, zawierającego składniki mineralne. Zagadnienie temperatury ogniska pożarowego w kopalni węgla ma stosunkowo skromną bibliografię. Należy wymienić publikacje rosyjskie W.J.Bałtajtisa, P.P.Kleszczunowa i G.W.Grinia [1], a także pracę Osipowa i W.M.Żadana [11] oraz wyniki badań prowadzonych w Głównym Instytucie Górnictwa przez St.Holka i J.Knechtela. W pracach tych uwaga skupiona jest przede wszystkim na jednowymiarowym przewodnictwie ciepła w przypadku uproszczonego modelu stygnięcia od temperatury panującej w wyniku nagrzania skał wokół ogniska pożaru. W wymienionych pracach proces nagrzania i stygnięcia rozpatrywany jest przy założeniu, że przepływ ciepła w skałach odbywa się wyłącznie drogą przewodnictwa cieplnego.

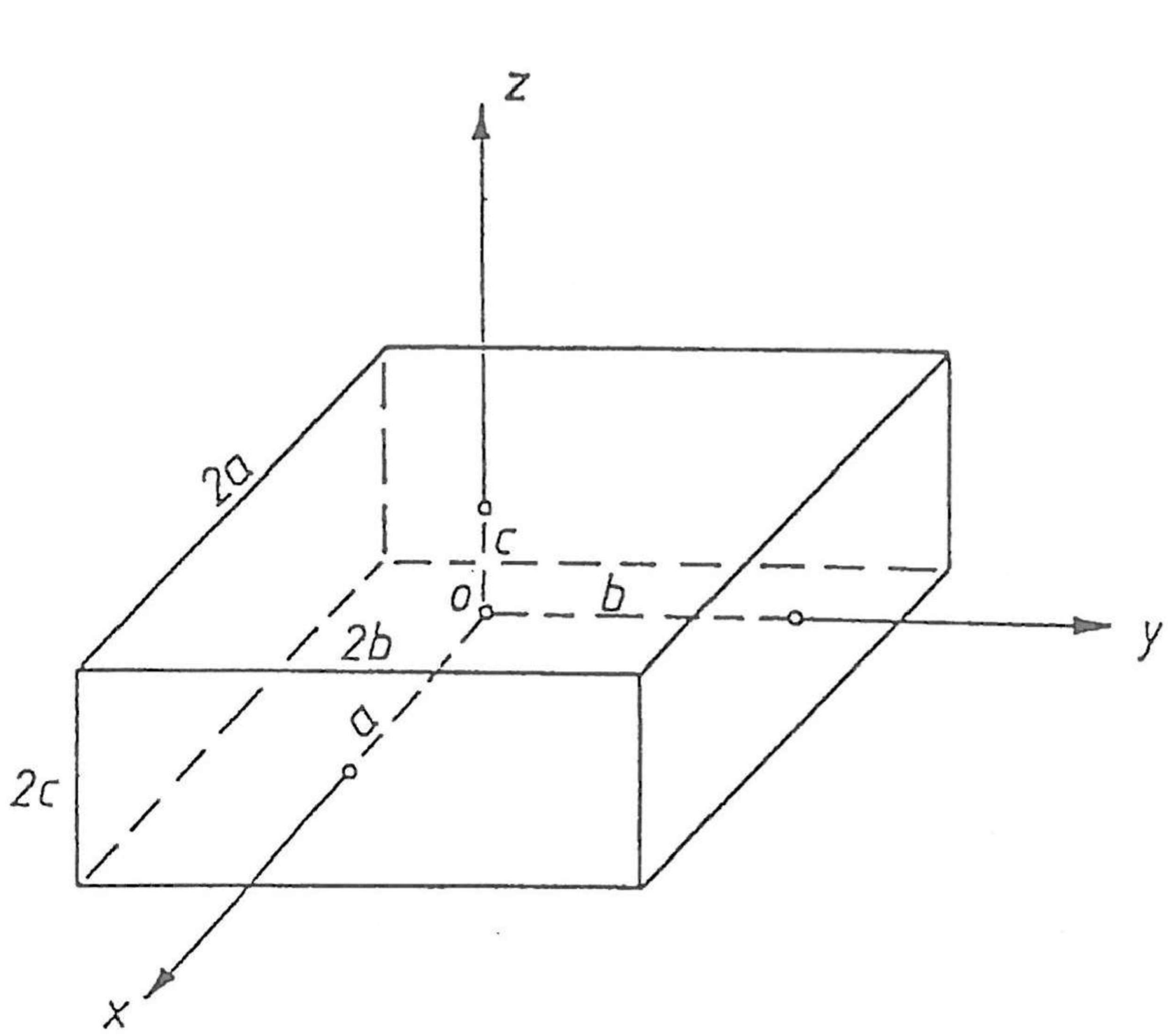
a)



b)



c)



Rys. 3.1. Regularne kształty ogniska pożaru;
a) ognisko pożarowe w kształcie warstwy płaskiej, b) ognisko pożarowe w kształcie kuli,
c) ognisko pożarowe w kształcie prostopadłościanu

3.2. Przepływ ciepła

Temperatura ogniska pożaru

Ochładzanie skał rozpoczyna się od chwili zakończenia procesu spalania. Rozkład temperatury nagrzanych skał na początku procesu ochładzania, dla $t = t_o$, można przybliżać za pomocą stałej wartości T_{sp}. Wielkość obszaru nagrzanego zależy od okresu trwania i od warunków przebiegu procesu spalania.

Określenie temperatury spalin powstałych w wyniku reakcji spalania węgla należy do klasycznych zagadnień termodynamicznej teorii spalania. Z bilansu energii substratów i produktów w ognisku pożaru wynika, że należy oczekiwać temperatury nie wyższej od obliczonej z następującego, podawanego w podręcznikach termodynamiki wzoru:

$$T_{sp} = \frac{W_u + c_{pp} T_p + \lambda L_{st} c_{pow} T_{pow}}{(1 + \lambda L_{st}) c_{sp}} \tag{3.1.}$$

gdzie:

T_{sp} – temperatura produktów reakcji, ° C;

W_u – wartość opałowa paliwa, J/kg;

T_{pow} – temperatura powietrza (lub gazów zrobowych zawierających tlen) dopływającego do ognia, ° C;

T_p – temperatura paliwa, ° C;

L_{st} – stechiometryczna ilość powietrza (lub gazów zrobowych zawierających tlen), kg gazu/kg paliwa;

λ – współczynnik nadmiaru powietrza;

c_{pp} – ciepło właściwe paliwa, J/(kgK);

c_{pow} – ciepło właściwe powietrza (lub gazów zrobowych) przy stałym ciśnieniu, J/(kgK);

c_{sp} – ciepło właściwe spalania, J/(kgK).

Wzór (3.1.) obowiązuje gdy współczynnik nadmiaru powietrza $\lambda \geq 1$, spalanie zachodzi przy stałym ciśnieniu, w obszarze izolowanym, bez strat ciepła. Ponieważ w rzeczywistych warunkach wymienione założenia nie mogą być spełnione, należy oczekiwać temperatury niższej od wartości wynikającej ze wzoru (3.1.). Wartości temperatury otrzymane ze wzoru (3.1.) zwykle przekraczają 1000° C. W szczególności niższych wartości należy oczekiwać przy małej zawartości tlenu w mieszaninie gazów w polu pożarowym. W takim przypadku konieczna jest definicja współczynnika nadmiaru powietrza λ bardziej ogólna niż stosowana w termodynamice i klasycznej teorii spalania (3.1.).

Przewodzenie ciepła przy nagrzewaniu i naturalnym ochładzaniu skał

W wielu pracach (na przykład [1], [2]) nagrzewanie skał w razie istnienia pożaru i stygnięcie po ugaszeniu rozpatrywane jest przy założeniu, że przepływ ciepła w skałach następuje drogą przewodnictwa cieplnego, i proces ten jest jednowymiarowy:

$$\frac{\partial \vartheta(x, t)}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 \vartheta(x, t)}{\partial x^2} \tag{3.2.}$$

gdzie:

ϑ – temperatura skał, ° C;

x – współrzędna biegnąca prostopadle do powierzchni ograniczającej ognisko pożaru, m;

t – czas, s;

κ – współczynnik wyrównywania temperatury skał, m^2/s.

W chwili rozpoczęcia procesu nagrzewania skał temperatura jest równa:

$$\vartheta(x, 0) = \vartheta_p = \text{const.} \tag{3.3.}$$

Na powierzchni zewnętrznej ogniska pożaru temperatura wynosi:

$$\vartheta(x_o, t) = T_{sp} = \text{const.} \tag{3.4.}$$

Temperaturę skał nagrzanych w ognisku pożaru, ochładzających się następnie na skutek odbioru ciepła przez posiadające niższą temperaturę otaczające skały autorzy pracy [1] określają ze wzoru:

$$\vartheta(0, t) = T_{sp} - (T_{sp} - \vartheta_p)\frac{2}{\pi}\operatorname{arctg}\sqrt{\frac{t - t_o}{t_o}};\ ^\circ C \tag{3.5.}$$

gdzie:

t – czas jaki upłynął od chwili zaistnienia pożaru, sek.;

t_o – czas jaki upłynął od zaistnienia pożaru do chwili ugaszenia ognia, sek.

Wzór (3.5.) podaje przebieg temperatury skał na powierzchni przechodzącej przez środek geometryczny ugaszonego pożaru. W tym modelu fizycznym rozpatruje się przybliżony rozkład temperatury w przypadku, gdy proces nagrzewania skał a później ich stygnięcia zachodzi na całej płaszczyźnie pokładu. W związku ze skończonymi wymiarami ogniska pożaru i nagrzanego obszaru wzór (3.5.) daje zawyżone wartości temperatur.

Wartość temperatury obliczona ze wzoru (3.5.) przypisywana jest powierzchni o współrzędnej x = 0. Nie wiadomo jaki jest związek między równaniem przewodnictwa cieplnego (3.2.) a funkcją (3.5.), w której nie występuje zmienna określająca położenie względem ogniska pożaru i nie można formalnie sprawdzić czy zależność ta spełnia równanie przewodnictwa i jest jego rozwiązaniem. Ponadto temperatura (3.5.) nie zależy od współczynnika przewodnictwa temperaturowego κ, mimo że jest funkcją czasu. Własność taka nie świadczy o poprawności wyrażenia (3.5.), jako rozwiązania równania przewodnictwa cieplnego.

Skutkiem przyjęcia przybliżonego warunku początkowego w postaci stałej temperatury obszaru nagrzanego i pierwotnej temperatury skał na zewnątrz tego obszaru jest pewne zwiększenie wartości określanej temperatury w stosunku do wartości rzeczywistej.

Jeśli przyjąć, że temperatura początkowa skał przed powstaniem pożaru wynosiła ϑ_p, zaś temperatura powierzchni ogniska pożaru jest równa temperaturze spalania T_{sp}, to nagrzanie określa funkcja:

$$\vartheta(x, t) = \vartheta_p + (T_{sp} - \vartheta_p)\Phi^*\left(\frac{x - x_o}{2\sqrt{\kappa t}}\right) \tag{3.6.}$$

gdzie:

$$\Phi^*(z) = 1 - \Phi(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-\xi^2} d\xi \qquad (3.7.)$$

z – zmienna;
ξ – zmienna całkowania.

W zależności tej przez $\Phi(z)$ oznaczono funkcję błędów Gaussa [4]. Następnie wprowadzono bezwymiarowe zmienne niezależne i poszukiwane funkcje:

$$\zeta = \frac{x - x_o}{x_o}; \qquad \tau = \frac{\kappa t}{x_o^2}; \qquad \Theta = \frac{\vartheta(\zeta, \tau) - \vartheta_o}{T_{sp} - \vartheta_o} \qquad (3.8.)$$

Na brzegu obszaru pożaru zmienna $\zeta = 0$. W chwili rozpoczęcia procesu nagrzewania skał $\tau = 0$, temperaturze ogniska pożaru odpowiada wartość funkcji $\Theta = 1$, a dla rosnących ζ funkcja Θ dąży do zera. Dla wartości współczynnika wyrównywania temperatury skał $\kappa = 10^{-6} - 10^{-7}$ m^2/s i bezwymiarowych czasów $\tau = 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1, 10, 10^2$, którym odpowiadają w przybliżeniu czasy 1 godz., 10 godz., 100 godz., itd. otrzymuje się wartości temperatury Θ zestawione w tablicy 3.1.

TAB. 3.1.

Temperatura Θ w procesie nagrzewania półprzestrzeni przez płaskie źródło ciepła

τ, $\xi + 1$	1,1	1,2	1,5	2	3	5	10
10^{-3}	0,0254	0	0	0	0	0	0
10^{-2}	0,4795	0,1573	0,00041	0	0	0	0
10^{-1}	0,82305	0,65488	0,2635	0,0254	0	0	0
1	0,94363	0,88754	0,72367	0,4795	0,1573	0,00468	0
10	0,98218	0,96434	0,91094	0,82305	0,65488	0,37114	0,04409
100	0,99436	0,98872	0,9718	0,94363	0,88754	0,7773	0,5245

Obszar nagrzany, w którym nastąpił wzrost temperatury oznacza się kreską z $\bar{x}_o$. Jeżeli w chwili początkowej $t = t_o$ temperatura skał w obszarze $-\bar{x}_o < x < \bar{x}_o$ jest równa T_{sp}, zaś na zewnątrz tego przedziału, czyli dla $x > \bar{x}_o$ oraz $x < -\bar{x}_o$ wynosi ϑ_p, to temperaturę skał w czasie $t > t_o$ podaje funkcja:

$$\vartheta(x, t) = \vartheta_p + (T_{sp} - \vartheta_p) \frac{1}{2} \left\{ \Phi\left(\frac{\bar{x}_o - x}{2\sqrt{\kappa(t - t_o)}} \right) + \Phi\left(\frac{\bar{x}_o + x}{2\sqrt{\kappa(t - t_o)}} \right) \right\} \qquad (3.9.)$$

Wartości liczbowe funkcji (3.9.) ilustruje rys. 3.2a.

W razie pożaru w długim chodniku węglowym wymiar ogniska w kierunku osi może być znacznie większy niż w pozostałych dwóch kierunkach. Wtedy można przyjąć, że nagrzany obszar ma kształt cylindra o promieniu r. Równanie przewodnictwa cieplnego ma postać:

$$\frac{\partial \vartheta(r,t)}{\partial t} = \kappa\left(\frac{\partial^2 \vartheta(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial \vartheta(r,t)}{\partial r}\right) \tag{3.10.}$$

Przyjmując warunki brzegowo-początkowe analogiczne jak w przypadku warstwy płaskiej, otrzymuje się rozwiązanie w postaci:

$$\vartheta(r,t) = \vartheta_p + (T_{sp} - \vartheta_p)\left\{1 + \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} e^{-u^2 t}\,\frac{J_o(ur)Y_o(ur_o) - J_o(ur_o)Y_o(ur)}{J_o^2(ur_o) + Y_o^2(ur_o)}\frac{du}{u}\right\} \tag{3.11.}$$

gdzie:

$J_o(u), Y_o(u)$ – funkcje Bessela;

u – zmienna całkowania, przyjmująca wartości od zera do nieskończoności: $u \in [0, \infty)$.

Obliczenia dotyczące nagrzania ilustruje tablica 3.2. Ochładzanie skał w przypadku cylindrycznego źródła ciepła przedstawia rys. 3.2b.

TAB. 3.2.

Temperatura Θ w procesie nagrzewania przestrzeni przez cylindryczne źródło ciepła

τ, r/r_o	1,1	1,2	1,5	2	3	5	10
10^{-3}	0,024	0	0	0	0	0	0
10^{-2}	0,458	0,144	0	0	0	0	0
10^{-1}	0,787	0,601	0,217	0,018	0	0	0
1	0,906	0,821	0,606	0,351	0,095	0,002	0
10	0,949	0,903	0,784	0,631	0,422	0,188	0,016
100	0,967	0,937	0,860	0,760	0,621	0,446	0,222

Gdy ognisko pożaru ma w trzech prostopadłych kierunkach wymiary tego samego rzędu, do oszacowania czasu naturalnego stygnięcia można przyjąć rozkład temperatury wokół ciała kulistego. Promień sfery będącej brzegiem nagrzanego obszaru oznacza się przez r_o. Temperatura zależy tylko od promienia wodzącego r oraz od czasu. Powierzchnie izotermiczne mają kształt sferyczny. Równanie bilansu ciepła przewodzonego w skałach ma postać:

$$\frac{\partial \vartheta(r,t)}{\partial t} = \kappa\left(\frac{\partial^2 \vartheta(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial \vartheta(r,t)}{\partial r}\right) \tag{3.12.}$$

Zagadnienie wymiany ciepła w przypadku analogicznych warunków granicznych opisuje funkcja:

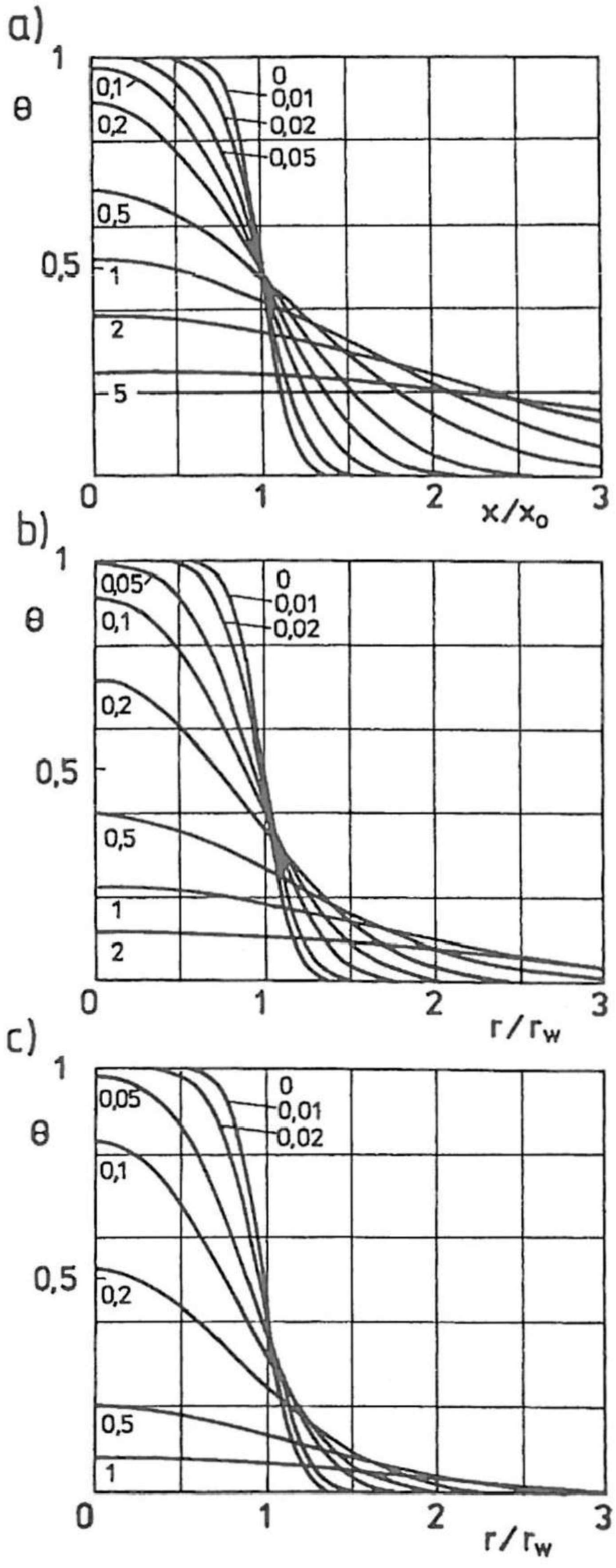
$$\vartheta(r,\ t) = \vartheta_p + (T_{sp} - \vartheta_p)\frac{r_o}{r}\Phi\left(\frac{r - r_o}{2\sqrt{\kappa(t - t_o)}}\right) \tag{3.13.}$$

Rozwiązania uzyskane dla półprzestrzeni i dla obszaru kulistego różnią się jedynie czynnikiem ze stosunkiem promieni r_o/r. Obliczenia dotyczące nagrzania zestawia tablica 3.3. Ochładzanie skał w przypadku źródła ciepła w kształcie kuli ilustruje rys. 3.2c.

TAB. 3.3.

Temperatura Θ w procesie nagrzewania przestrzeni przez kuliste źródło ciepła

τ, $\zeta + 1$	1,1	1,2	1,5	2	3	5	10
10^{-3}	0,0231	0	0	0	0	0	0
10^{-2}	0,436	0,131	0,00027	0	0	0	0
10^{-1}	0,748	0,546	0,176	0,0127	0	0	0
1	0,858	0,740	0,482	0,240	0,0524	0,00094	0
10	0,893	0,804	0,607	0,412	0,218	0,074	0,0044
100	0,904	0,824	0,648	0,472	0,296	0,1555	0,0525



Rys. 3.2. Ilustracja ochładzania skał; a - płaskie, b - cylindryczne, c - kuliste ognisko pożaru

W przypadku gdy obszar skał nagrzanych przez pożar ma kształt prostopadłościanu z krawędziami o długościach a, b i c, naturalne wychładzanie skał od temperatury pierwotnej ogniska pożaru T_{sp} do temperatury otoczenia w dowolnym punkcie nagrzanego obszaru opisuje zależność (3.14.):

$$\vartheta(0,\,t) = \vartheta_p + (T_{sp} - \vartheta_p)\,\frac{1}{8}\left\{\Phi\left(\frac{a-x}{2\sqrt{\kappa(t-t_o)}}\right)+\Phi\left(\frac{a+x}{2\sqrt{\kappa(t-t_o)}}\right)\right\} \tag{3.14.}$$

$$\left\{\Phi\left(\frac{b-y}{2\sqrt{\kappa(t-t_o)}}\right)+\Phi\left(\frac{b+y}{2\sqrt{\kappa(t-t_o)}}\right)\right\}\left\{\Phi\left(\frac{c-z}{2\sqrt{\kappa(t-t_o)}}\right)+\Phi\left(\frac{c+z}{2\sqrt{\kappa(t-t_o)}}\right)\right\}$$

Przebieg temperatury w środkowym punkcie prostopadłościanu $x = y = z = 0$ przedstawia wyrażenie:

$$\vartheta(0,\,t) = \vartheta_p + (T_{sp} - \vartheta_p)\left\{\Phi\left(\frac{a}{2\sqrt{\kappa(t-t_o)}}\right)\right\} \tag{3.15.}$$

$$\left\{\Phi\left(\frac{b}{2\sqrt{\kappa(t-t_o)}}\right)\right\}\left\{\Phi\left(\frac{c}{2\sqrt{\kappa(t-t_o)}}\right)\right\}$$

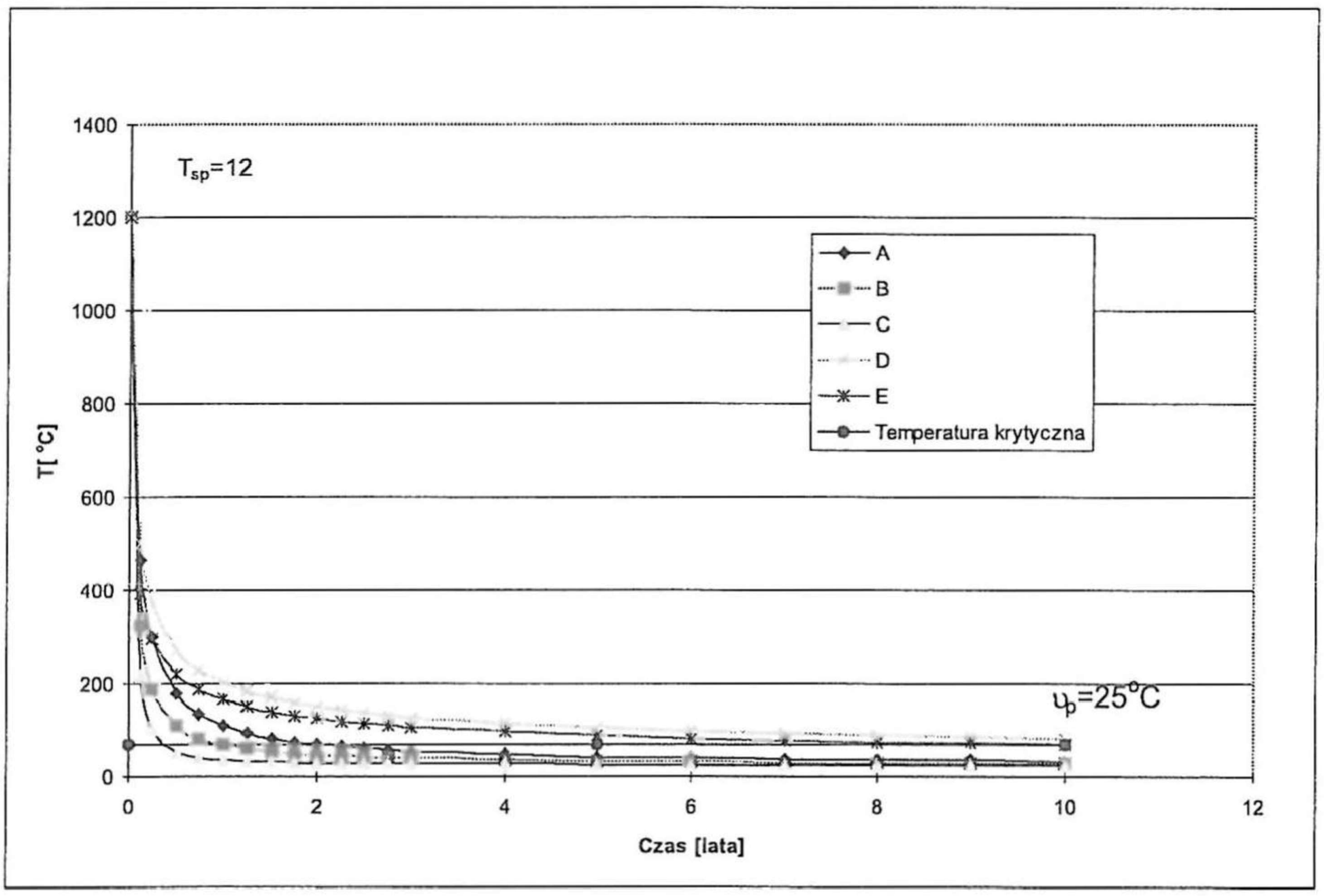
Wartości tej funkcji łatwo wyliczyć przy użyciu tabel funkcji błędów Gaussa. Na podstawie obliczeń wykonanych dla różnych proporcji a, b, c można wyznaczyć wartości temperatur skał, odpowiadające różnym kształtom ogniska pożaru. W przypadku dużego płaskiego ogniska należy przyjąć duże wartości a i b oraz małe c. Gdy ognisko jest wydłużone, to wartość a powinna być duża, zaś b i c małe i równe sobie. Gdy ognisko skupione jest w jednym miejscu, wszystkie trzy wartości a, b i c należy założyć małe i w przybliżeniu sobie równe.

Dynamika wychładzania skał zależy od kształtu obszaru o podwyższonej temperaturze. Przebiega wolniej wokół rozległego płaskiego ogniska i szybciej wokół kulistego.

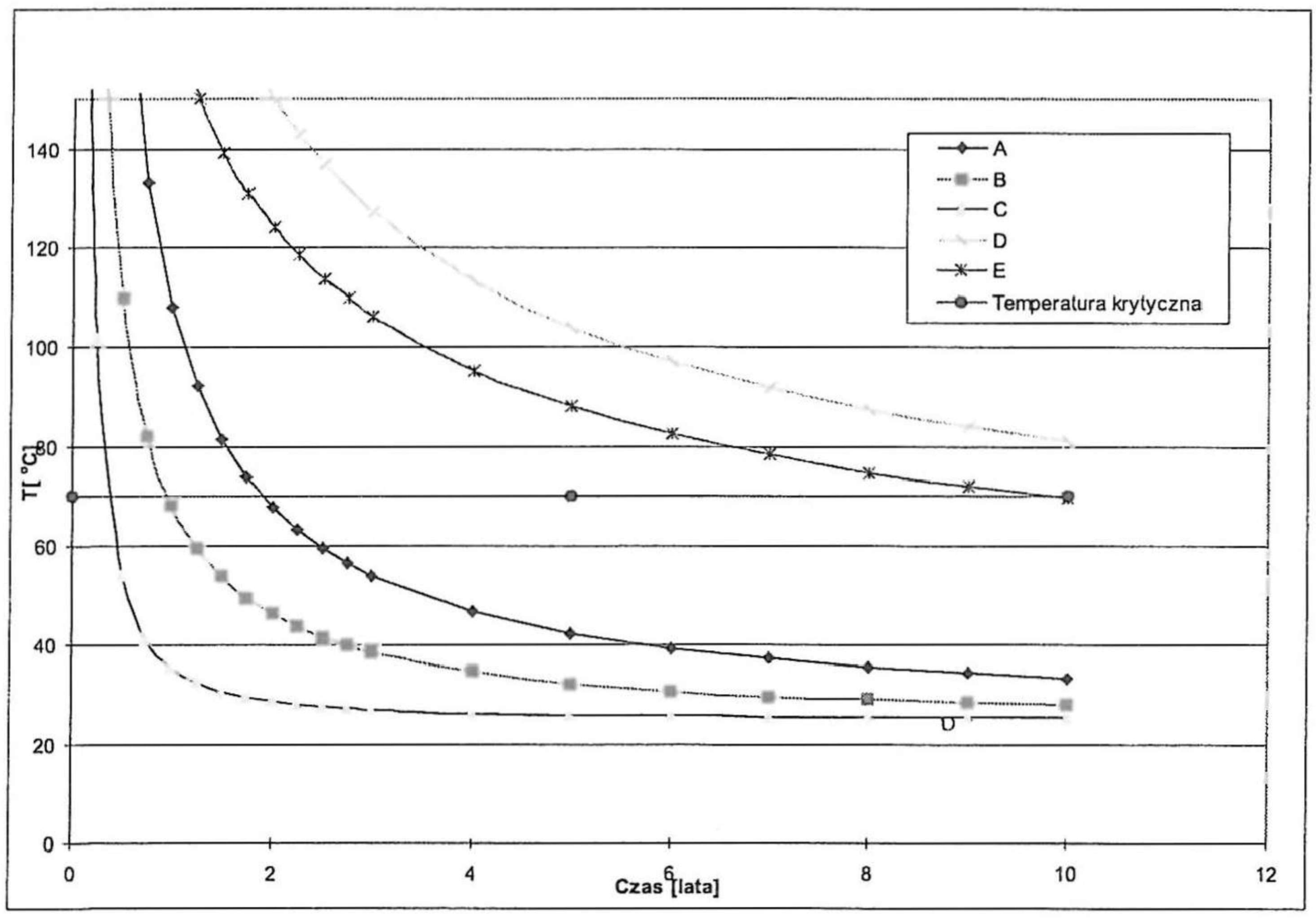
Przykład liczbowy

Dynamika wychładzania skał w polu pożarowym zależy istotnie od kształtu i wielkości nagrzanego obszaru. Wolniej przebiega wychładzanie wokół rozległego płaskiego ogniska, szybciej wokół ogniska kulistego. Wykorzystując wyrażenie (3.15.) przeprowadzono obliczenia dotyczące wychładzania skał wokół obszarów prostopadłościennych. Przyjęto trzy różne przypadki wymiarów nagrzanego obszaru: 100 m × 10 m × 3 m, 50 m × 5 m × 3 m oraz 5 m × × 5 m × 3 m. Pierwszy przypadek odpowiada bardzo rozległemu pożarowi, drugi umiarkowanie dużemu. Przyjęto, że temperatura ogniska wynosi T_{sp} = 1200° C (czyli jest zbliżona do maksymalnej wartości pochodzącej z pomiarów [11]). Założono, że wartość współczynnika wyrównywania temperatury wynosi $\kappa = 10^{-6}$ m^2/s. Wyniki obliczeń przedstawiono w tablicy 3.4., ilustrują je także rys. 3.3. i 3.4. Zamieszczone wartości są równe maksymalnym temperaturom, panującym w geometrycznym środku ogniska, po ustaniu reakcji spalania. Za pomocą wzoru (3.14.) można wyliczyć wartości temperatury $\vartheta(x, y, z)$ w innych punktach obszaru skalnego. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że czas naturalnego stygnięcia wokół źródła ciepła o skończonych wymiarach jest znacznie krótszy niżby to wynikało ze wzoru (3.5.). Jeśli przyjąć, że bezpieczną z punktu widzenia zagrożenia wznowieniem pożaru temperaturą jest 60° C, to w przypadku najmniejszego obszaru czas ochładzania określony dla procesu opisanego wzorem (3.15.) jest więcej niż o rząd

wielkości krótszy od czasu obliczonego na podstawie zależności (3.5.). Podobne własności ma rozwiązanie określone dla mniejszej wartości współczynnika przewodnictwa temperaturowego (na przykład dla $\kappa = 0{,}3 \times 10^{-6}\,m^2/s$). Czas ochładzania obszaru skończonego jest znacznie krótszy od wyznaczonego wzorem (3.5.). Fragment rys. 3.3. z linią temperatury 60° C przedstawia rys. 3.4.



Rys. 3.3. Ochłodzenie skał w centrum obszaru nagrzanego, określone na podstawie zestawionych wzorów



Rys. 3.4. Powiększony fragment rysunku 3.3.

Przewodzenie i konwekcja

Prócz przewodzenia ciepła na temperaturę skał mają wpływ procesy konwekcji związane z filtracyjnym przepływem gazów. W celu ilustracji rozważa się poziomą warstwę gruzowiska zawałowego, przez które przepływają gazowe produkty pożaru o wysokiej temperaturze. Następuje nagrzanie warstwy zawałowej oraz skał stropowych i spągowych. Oś s układu współrzędnych skierowana jest zgodnie z przepływem gazów, oś x prostopadle do lokalnego położenia warstw skalnych. W uproszczonym przypadku przewodnictwo cieplne w warstwach stropu i spągu przedstawia równanie (3.2.). Natomiast bilans cieplny gazowych produktów spalania, przepływających przez fragment zrobów o polu przekroju poprzecznego F podaje równanie:

$$x_o \lambda_s \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)_{x=0} = F \rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial x} \right) \qquad (3.16.)$$

gdzie:

T – temperatura gazów, ° C;

x_o – obwód kontaktu płynu z warstwą stropu i spągu, m;

v – prędkość przepływu gazów w kierunku s, m/s;

λ_s – współczynnik przewodnictwa cieplnego skał, W/(mK);

c_p – ciepło właściwe gazu, J/(kgK);

ρ – gęstość gazu, kg/m^3.

Zakłada się, że w chwili początkowej t = 0 dla s > 0 temperatura skał ϑ i gazów znajdujących się w zawalisku T są sobie równe. Wartość tej funkcji oznaczona przez ϑ_p = const. stanowi warunek początkowy w rozpatrywanym zagadnieniu brzegowo-początkowym. Zakłada się, że na powierzchni styku zawału z warstwą stropową lub spągową dla t > 0 temperatury powierzchni skał i gazów zrównują się. W chwili t = 0 temperatura gazów w ognisku jest równa T_p. Rozwiązaniem omawianego zagadnienia w przypadku procesu nagrzewania są funkcje dla t < s/v równe ϑ_p, zaś dla t > s/v:

$$T(s,t) = \vartheta_p + (T_p - \vartheta_p)\Phi^* \left(\frac{ks}{2v\sqrt{\kappa(t - s/v)}} \right) \qquad (3.17.)$$

$$\vartheta(x,s,t) = \vartheta_p + (T_p - \vartheta_p)\Phi^* \left(\frac{ks + vx}{2v\sqrt{\kappa(t - s/v)}} \right) \qquad (3.18.)$$

gdzie:

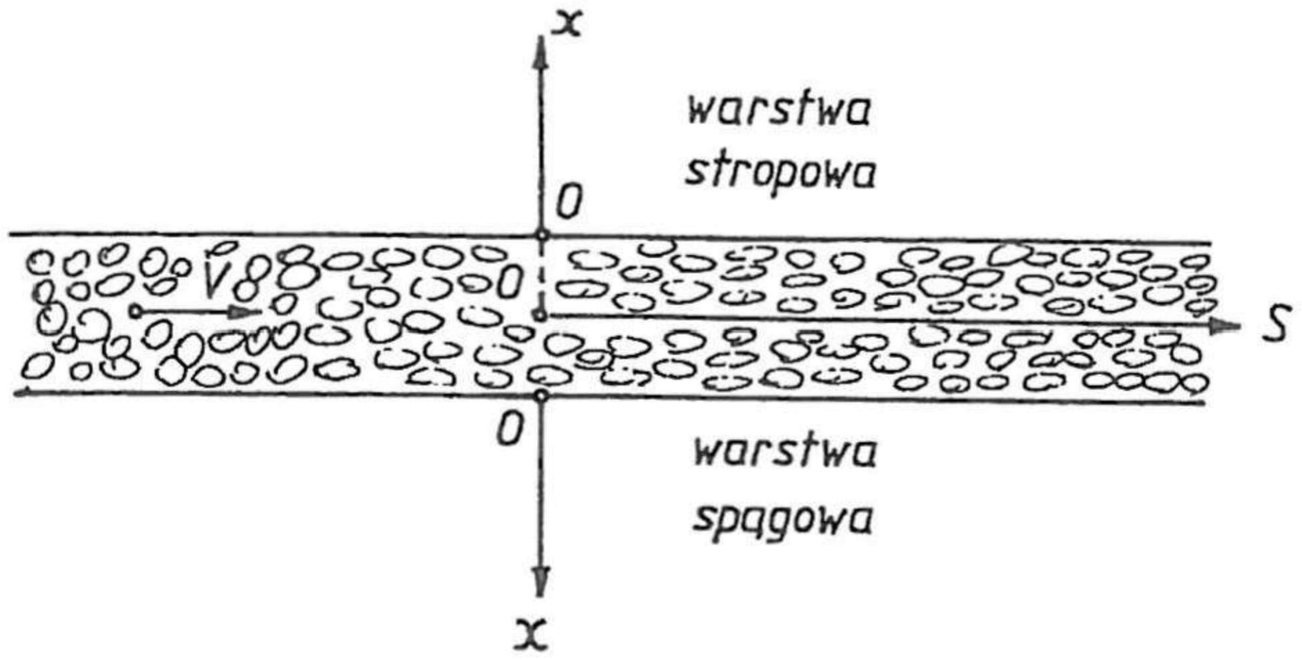
$$k = \frac{x_o \lambda_s}{F \rho c_p}$$

W przypadku przepływu wody przez nagrzane skały dla zagadnienia płaskiego otrzymuje się:

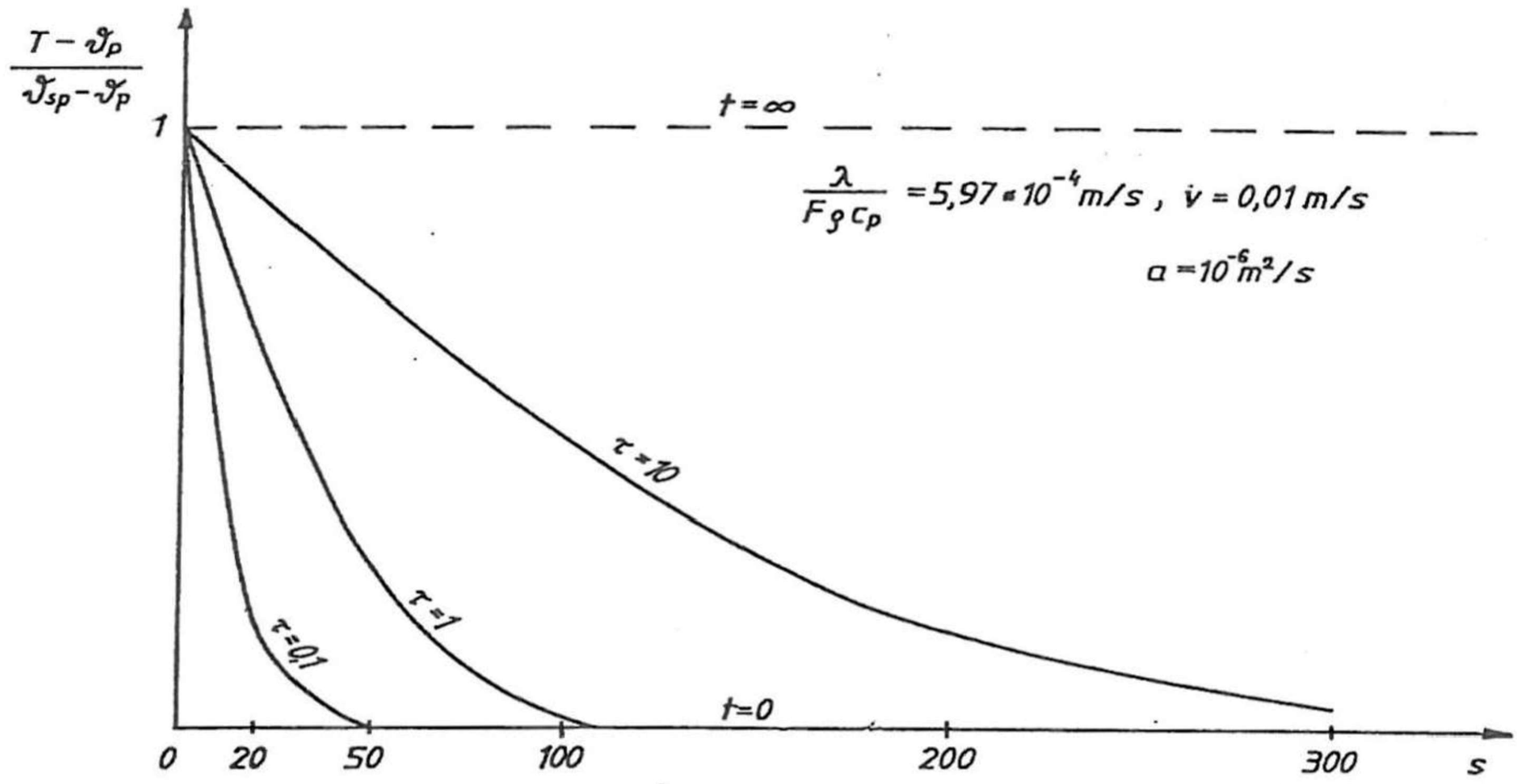
$$T_w(s,t) = T_{wo} + (\vartheta_p - T_{wo})\Phi \left(\frac{ks}{2v\sqrt{\kappa(t - s/v)}} \right) \qquad (3.19.)$$

$$\vartheta(x,s,t) = T_{wo} + (\vartheta_p - T_{wo})\Phi \left(\frac{ks + vx}{2v\sqrt{\kappa(t - s/v)}} \right) \qquad (3.20.)$$

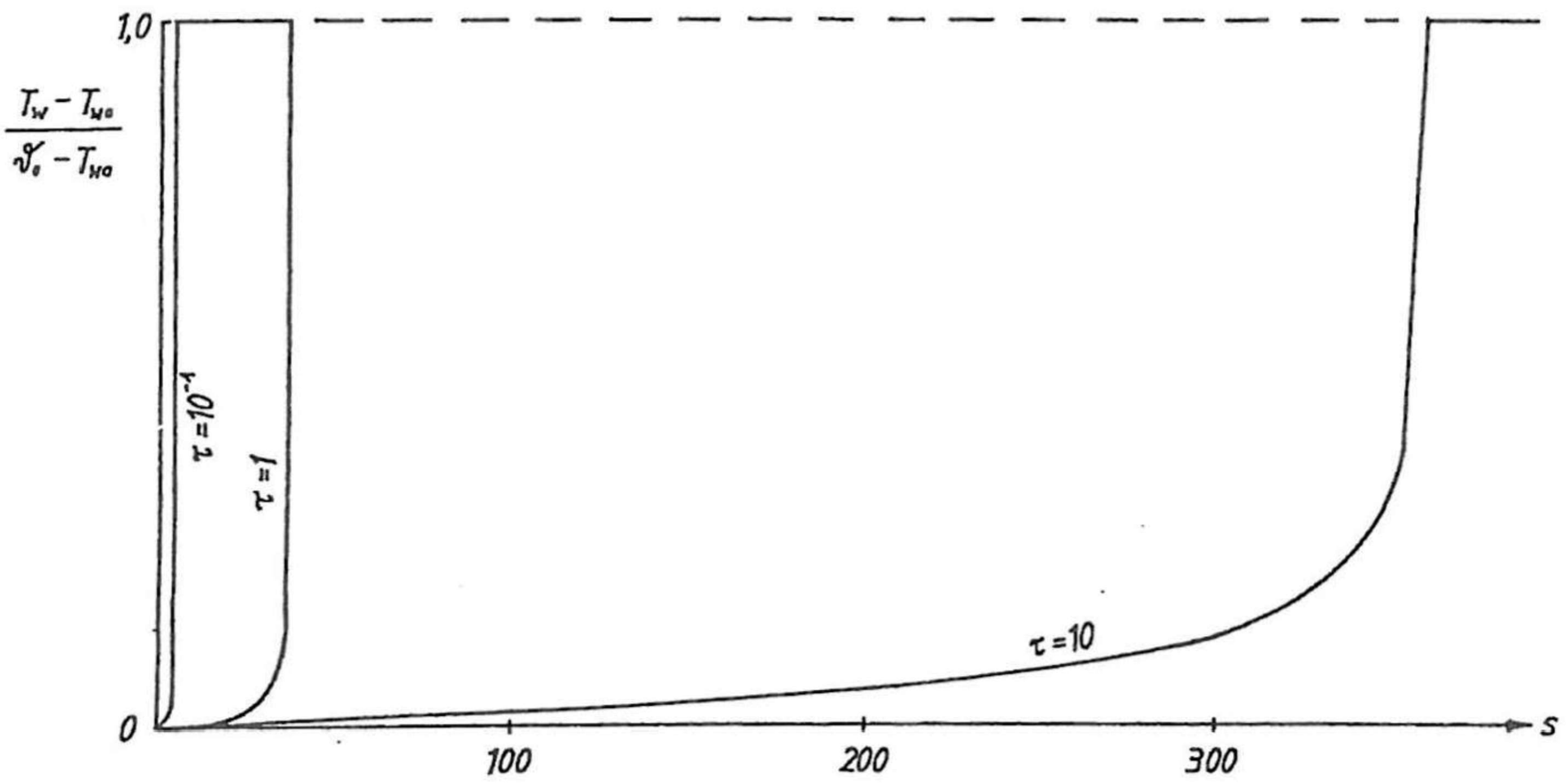
Szkic warstwy zawału i skał otaczających ilustruje rys. 3.5. Rys. 3.6. i 3.7. przedstawiają zmiany temperatury skał w przypadku, gdy przepływ konwekcyjny jest jednowymiarowy a przewodnictwo ciepła płaskie.



Rys. 3.5. Szkic warstwy zawału oraz warstw stropowych i spągowych



Rys. 3.6. Temperatura skał nagrzanych w zawale przez gazy pożarowe



Rys. 3.7. Temperatura skał chłodzonych filtrująca wodą

3.3. Zmiany składu gazów w polu pożarowym a zagrożenie wznowieniem pożaru

Pracownicy U.S. Bureau of Mines przeprowadzili w kopalni doświadczalnej Bruceton kilka eksperymentów, których celem było określenie zmian w składzie gazów w przestrzeni otamowanej po parodniowym symulowanym pożarze. Na tej podstawie oraz w oparciu o badania przeprowadzone w kilkudziesięciu kopalniach węgla opracowano nową metodę określenia stanu pożaru w przestrzeni otamowanej, analizowanego pod kątem otwarcia pola. Metoda ta opiera się na analizie składu gazów, przy czym bada się stężenia tlenu O_2, tlenku węgla CO, metanu CH_4 oraz ewentualnie etanu C_2H_6. W gazach zawartych w polu pożarowym wyróżnia się: powietrze, metan oraz gaz residualny (pozostałość). Ilość powietrza wyznacza się na podstawie zawartości tlenu:

$$\%\ \text{powietrza} = \frac{100,0}{20,946} \times \%\,O_2 = 4,774 \times \%\,O_2 \tag{3.21.}$$

gdzie:

20,946 – objętościowe stężenie tlenu w suchym powietrzu, wyrażone w procentach.

Stężenie gazu residualnego % Rg, czyli gazu pozostałego po odliczeniu z próbki zawartości powietrza oraz metanu, wynosi:

$$\%\ Rg = 100 - 4,774 \times \%\ O_2 - \%\ CH_4 - \%\ C_2H_6 \tag{3.22.}$$

Zwykle w gazie residualnym przeważa nadmiarowa ilość azotu, która pozostaje po odjęciu azotu zaliczonego do powietrza. Nadmiar N_2 jest wynikiem spalania i konsumpcji w tym procesie tlenu z powietrza. Ponadto występują produkty spalania CO, CO_2, H_2 oraz węglowodory.

Tlenek węgla występujący w gazie residualnym może być wynikiem spalania lub też może powstawać drogą utleniania w temperaturze otoczenia. Zawartość tlenku węgla w gazie residualnym określa się ze wzoru:

$$(CO)_{Rg} = \frac{100}{\%\,Rg} \times (CO)_s \tag{3.23.}$$

gdzie:

$(CO)_s$ – stężenie tlenku węgla w próbce, zwykle podana w ppm. Na podstawie podanych wielkości można wyznaczyć wskaźnik:

$$R_I = \frac{(CO)_{Rg}}{\%\,Rg} \tag{3.24.}$$

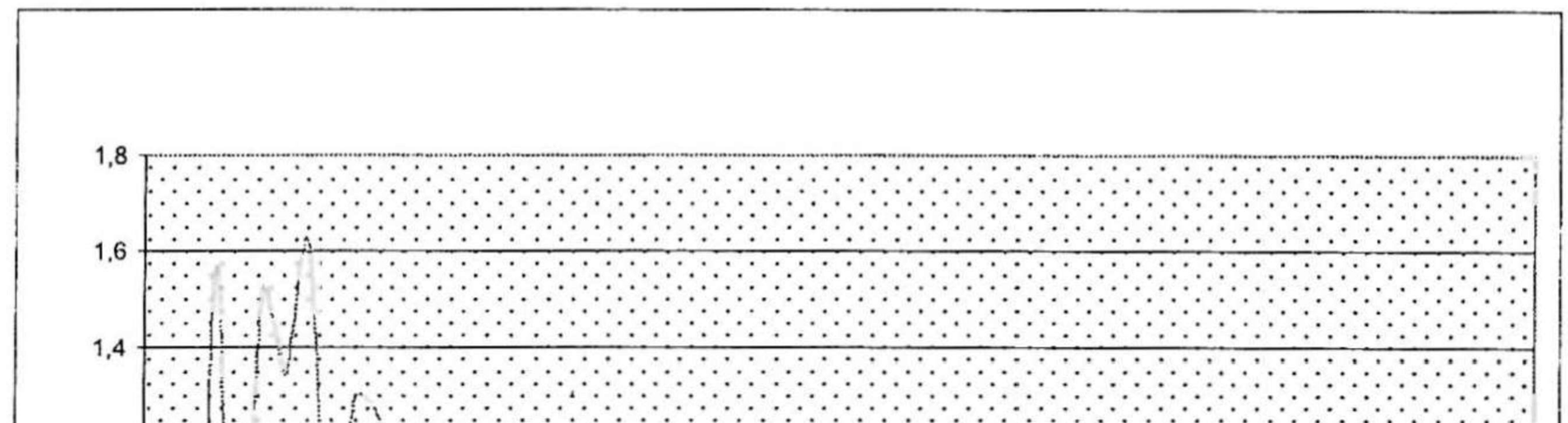
który podaje bezwzględną wartość zmiany $(CO)_s$ przypadająca na zmianę % Rg. Wartość wskaźnika R_I jest znacznie wyższa w przypadku spalania w porównaniu ze stanem odpowiadającym utlenianiu węgla w temperaturze otoczenia. W celu zbadania możliwości odróżnienia tych stanów L.R.Litton przeprowadził badania laboratoryjne, a także opracował wyniki pomiarów kopalnianych eksploatujących różne typy węgli kamiennych i brunatnych. Okazało się, że zagrożenie wznowieniem pożaru w razie otwarcia i przewietrzania pola pożarowego może być ocenione na podstawie zmian składu gazów w przestrzeni otamowanej. Badania te [9], [6] wskazują na związek pomiędzy składem gazów i temperaturą, w której może zachodzić reakcja utleniania. Wskaźnik Littona jest równy:

$$LiR = \frac{\frac{1}{3}CO}{(100 - 4{,}774\,O_2 - (CH_4 + C_2H_6))^{3/2}\,O_2^{1/2}} \qquad (3.25.)$$

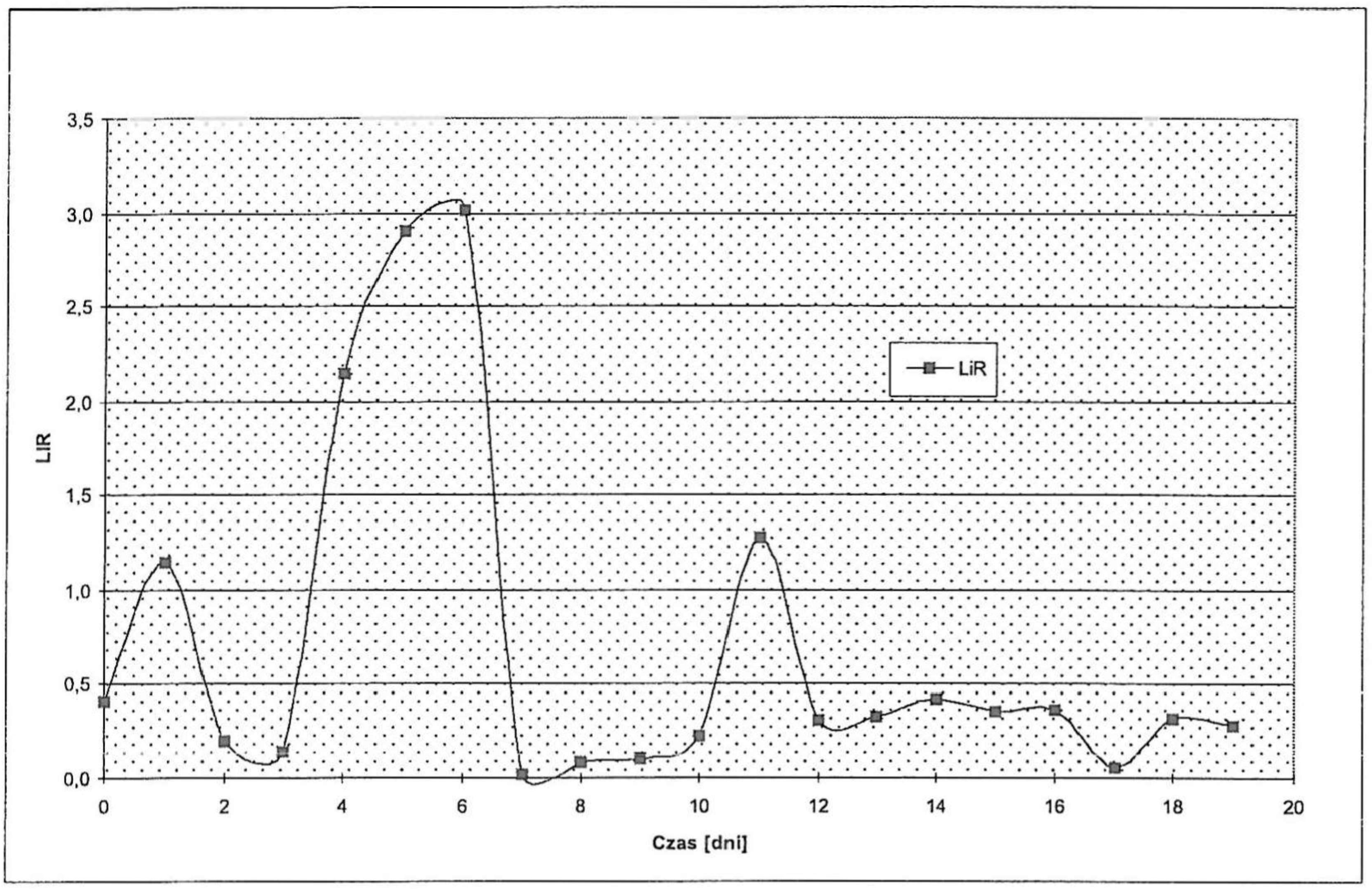
gdzie:

CO – stężenie tlenku węgla w próbce podane w ppm, pozostałe stężenia wyrażone w %.

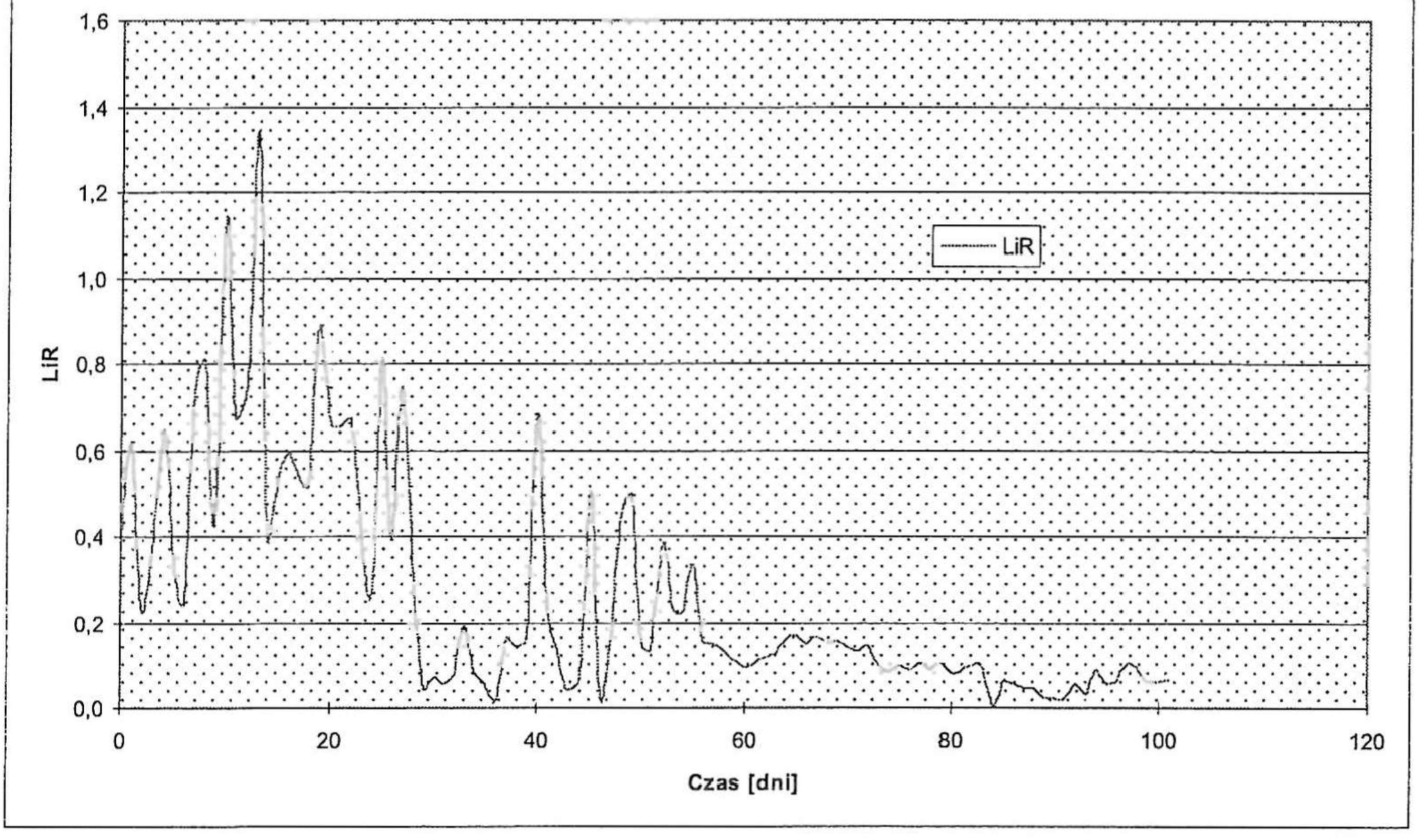
Rys. 3.8. Ewolucja wskaźnika Littona dla pola pożarowego na kopalni Makoszowy



Rys. 3.9. Ewolucja wskaźnika Littona dla pola pożarowego na kopalni Pniówek



Rys. 3.10. Ewolucja wskaźnika Littona dla pola pożarowego na kopalni Śląsk



Rys. 3.11. Ewolucja wskaźnika Littona dla pola pożarowego na kopalni Zabrze-Bielszowice

Jeśli LiR > 1 to nie nastąpiło wychłodzenie obszaru nagrzanego podczas pożaru podziemnego do temperatury otoczenia. Należy liczyć się z istnieniem tlącego się ognia lub utlenianiem w temperaturze wyższej od temperatury otoczenia.

Jeśli LiR < 1 to należy uznać, że możliwy jest stan ochłodzenia skał nagrzanych podczas spalania do temperatury otoczenia. Jednakowoż stan taki można uważać za dostatecznie potwierdzony po ustabilizowaniu się wartości mniejszej od jedności przez dłuższy okres. R.L.Derick i R.J.Timko [6] uważają, że okres ten powinien wynosić co najmniej miesiąc.

Wartości wskaźnika Littona określone na podstawie analiz prób gazów pobranych z pól pożarowych ilustrują rysunki 3.8., 3.9., 3.10. i 3.11.

3.4. Uwagi końcowe

Skuteczne zwalczanie pożarów endogenicznych wymaga działań ograniczających dopływ powietrza do obszaru zaognionego jak też możliwie dokładnego rozpoznania procesów zachodzących w przestrzeni otamowanej. Ze względu na niebezpieczeństwo wznowienia pożaru w razie otwarcia pola pożarowego i przewietrzenia wyrobisk wcześniej otamowanych konieczna jest ocena stopnia wychłodzenia skał.

Dotychczas w tym celu w naszym górnictwie szacowano temperaturę skał na podstawie wzoru (3.5.). Z rozważań podanych wyżej wynika, że zależność ta daje znacznie zawyżone wartości temperatury skał ochładzających się po ustaniu reakcji spalania w otamowanym polu pożarowym. Wykonywane coraz dokładniej pomiary składu gazów prób pobranych na tamach zamykających przestrzeń otamowaną stwarzają możliwość oceny zagrożenia wznowieniem pożaru w oparciu o wskaźnik Littona.

TAB. 3.4.

Wyniki obliczeń stygnięcia skał przy temperaturze nagrzania T_{sp} = 1200° C oraz temperaturze początkowej skał ϑ_p = 25° C

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
0	1,0	1200	1,0	1200	1,0	1200	1,0	1 200	0,0	1200
45 dni	0,3762	467,0	0,2548	324,4	0,15963	212,6	0,4067	502,9	0,68795	391,7
90 dni	0,2330	298,8	0,1386	187,8	0,06526	101,7	0,2943	370,8	0,77032	294,9
.5 roku	0,1319	180,0	0,07235	110,0	0,02487	54,2	0,2105	272,3	0,83402	220,9
.75	0,09193	133,0	0,04897	82,3	0,01389	41,3	0,1726	227,8	0,86345	185,4
1 rok	0,07054	107,9	0,03694	68,4	0,00914	35,74	0,1498	201,0	0,8813	164,9
1,25	0,05719	92,2	0,02958	59,8	0,00659	32,74	0,1341	182,6	0,8936	150,0
1,5	0,04809	81,5	0,02458	53,9	0,00504	30,92	0,1225	168,9	0,9027	139,3
1,75	0,04151	73,8	0,02097	49,6	0,00401	29,72	0,1135	158,4	0,9098	131,0
2 lata	0,03650	67,9	0,01821	46,4	0,00329	28,87	0,1062	149,8	0,9156	124,2
2,25	0,03259	63,3	0,01605	43,9	0,00277	28,25	0,1002	142,7	0,9204	118,6
2,5	0,02941	59,6	0,01430	41,8	0,00237	27,78	0,09507	136,7	0,9244	113,8
2,75	0,02681	56,5	0,01284	40,1	0,00205	27,41	0,09067	131,5	0,9279	109,7
3 lata	0,2463	53,9	0,01161	38,6	0,00179	27,11	0,08683	127,0	0,9309	106,2
4 lata	0,01855	46,8	0,00830	34,8	0,00117	26,37	0,07523	113,4	0,9401	95,4
5 lat	0,01484	42,4	0,00633	32,4	0,00084	25,99	0,06727	104,0	0,9464	88,0
6 lat	0,01233	39,5	0,00503	30,9	0,00064	25,75	0,06145	97,2	0,9511	82,5
7 lat	0,01051	37,4	0,00408	29,8	0,00050	25,59	0,05689	91,8	0,95468	78,25
8 lat	0,00913	35,7	0,00346	29,1	0,00042	25,49	0,05322	87,5	0,95760	74,8
9 lat	0,00804	34,45	0,00296	28,5	0,00035	25,41	0,05018	84,0	0,96002	72,0
10 lat	0,00716	33,4	0,00257	28,02	0,00030	25,35	0,04761	80,9	0,96207	69,6

Wartości zamieszczone w kolumnach tablicy 3.4. mają następujące znaczenie:
(1) – czas jaki upłynął od ustania procesu spalania;
(2) i (3) – iloczyn trzech funkcji występujących we wzorze (3.15.) i odpowiadająca mu temperatura w miejscu, gdzie położone było ognisko pożaru, gdy a = 100 m, b = 10 m, c = 3 m (rys. 3.3A.);
(4) i (5) – iloczyn i temperatura jak wyżej gdy a = 50 m, b = 5 m, c = 3 m (rys. 3.3B.);
(6) i (7) – iloczyn i temperatura dla a = 5 m, b = 5 m, c = 3 m (rys. 3.3C.);
(8) i (9) – dokładne rozwiązanie jednowymiarowe dla $\overline{x}_o = 3\,m$ (rys. 3.3D.);
(10) i (11) – arcus tangens (wg wzoru (3.5.)) pomnożony przez $2/\pi$ oraz temperatura skał (rys. 3.3E.).

Praca niniejsza została wykonana w ramach grantu 9 T12A 005 15 wspieranego przez Komitet Badań Naukowych.

* * *

[1] BAŁTAJTIS W.J., KLESZCZUNOW P.P., GRIŃ G.W. – Opriedielenie wriemieni ostywania gornogo masiwa posle nagriewanija jego podziemnym pożarom, Izw. Wyss. Uczeb. Zawied., Gornyj Żurnal, 1970, str. 56-58.

[2] BYSTROŃ H. – Gaszenie pożaru sposobem aktywnym a likwidacja pola pożarowego, Przegląd Górniczy, nr 12, 1984, str. 421-426.

[3] BYSTROŃ H. – Stan pożaru, zapalenie i wybuch gazów podczas aktywnego i pasywnego gaszenia, Arch. Górn., t. 42, z. 1, 1997, str. 3-44.

[4] CARSLAW H.S., JAEGER J.C. – Conduction of Heat in Solids, Oxford Clarendon Press 1959.

[5] CYGANKIEWICZ J., KNECHTEL J., WACŁAWIK J. – O dynamice zmian temperaturze skał w polu pożarowym, Arch. Górn., t. 42, nr 3, 1997, str. 337-352.

[6] DERICK R.L., TIMKO R.J. – Long-Term Analysis of a Sealed Mine Post-Fire Atmosphere, 23-rd International Conference of Safety in Mines Research Institutes, Washington, September 11-15, 1989, str. 438-450.

[7] KIM A.G. – Signature Criteria for Monitoring Abandoned Mine Fires, Proc. 8-th Annual National Abandoned Mine Lands Conference, 1986.

[8] KUCHTA J.M., FURNO A.L., DALVERNY L.E., SAPKO M.J., LITTON C.D. – Diagnostics of Sealed Coal Mine Fires, Bureau of Mines, R.I. 8625, 1981.

[9] LITTON C.D. – Gas Equilibrium in Sealed Coal Mines, Bureau of Mines, R.I. 9031, 1986.

[10] MITCHELL D.W. – Mine Fires, Prevention, Detection, Fighting. Maclean Hunter Pub. Comp., Chicago, 1990.

[11] OSIPOW S.N., ŻADAN W.M. – Wientiliacja szacht pri podziemnych pożarach, Nedra, Moskwa 1973.

[12] STRUMIŃSKI A. – Likwidacja podziemnych pól pożarowych, Prace Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej 64, Monografie 30, Wyd. PWr. 1992.

[13] STRUMIŃSKI A. – Zwalczanie pożarów w kopalniach głębinowych, Wyd. Śląsk, Katowice 1996.

Józef WACŁAWIK, Marian BRANNY

4. NIEKTÓRE ZAGROŻENIA STWARZANE PRZEZ DYMY POŻARÓW

W kompilacyjnej pracy omówiono pojęcie dymu i zagrożenia stwarzane przez gazowe produkty spalania oraz przez ciekłe i stałe cząstki unoszone z ogniska pożaru przez powietrze. Do głównych zagrożeń należą toksyczne składniki dymu, ograniczenie widoczności oraz wysoka temperatura w bliskiej odległości od miejsca pożaru. W pracy skupiono następnie uwagę na toksycznych składnikach dymów pochodzących ze spalania materiałów produkowanych przez przemysł chemiczny. Omówiono między innymi: tlenki węgla i azotu, aceton, alkohol metylowy, amoniak, benzen i toluen, chlorowodór, cyjanowodór, formaldehyd i aldehydy, ksyleny, węglowodory wielopierścieniowe aromatyczne.

4.1. Wprowadzenie, pojęcia podstawowe

Istnieje wiele bardziej lub mniej różniących się między sobą definicji dymu. W języku potocznym dymem nazywa się widzialne lotne produkty spalania. Spotyka się definicje, w których dym określa się jako występującą w postaci aerozolu fazę stałą lub skondensowaną powstającą z produktów spalania. D. Gross dymem nazywa produkty spalania substancji organicznej, w których występują rozproszone (rozsiane) małe cząstki stałe lub ciekłe. Według NFPA (National Fire Protection Association) dym stanowią unoszone przez dopływające powietrze cząstki stałe i ciekłe oraz gazy wydzielane z materiału podlegającego pirolizie lub spalaniu. Zaliczane do dymów aerozole różnią się budową i wyglądem. Również skład gazowych produktów spalania (i ewentualnie pirolizy) może być różnorodny. Na ilość i rodzaj dymów ma wpływ skład i budowa materiału palnego oraz warunki pożaru, rozumiane jako sposób przebiegu reakcji spalania: tlenie lub spalanie płomienne względnie piroliza.

W celu uściślenia używanych pojęć konieczne jest przypomnienie niektórych definicji i encyklopedyczne omówienie pewnych procesów związanych z pożarem i dymem.

Spalaniem nazywa się przebiegający z dużą szybkością proces fizyko-chemiczny, w którym zachodzi egzotermiczna reakcja utleniania, polegająca na gwałtownym łączeniu się substancji spalanej z utleniaczem. Utleniaczami w procesach spalania mogą być tlen, ozon, substancje chemiczne bogate w tlen (na przykład kwas azotowy, nadchlorany, azotan amonu), a także niektóre niemetale (na przykład siarka, chlorowce). Duża szybkość reakcji spalania wiąże się z tym, że strumień ciepła wywiązujący się w wyniku reakcji chemicznej przewyższa strumień przekazywany do otoczenia i w związku z tym następuje wzrost temperatury reagujących substancji. W zależności od stanu skupienia oraz struktury paliwa proces spalania może zachodzić w układzie homogenicznym (jednorodnym) lub heterogenicznym (niejednorodnym). Szczególnym przykładem paliw stałych generujących układy niejednorodne są węgle kamienne i brunatne, koks, torf, drewno. Procesy spalania mogą być płomieniowe lub bezpłomieniowe. Płomień

jest obszarem świecącym, który zaistniał dzięki przebiegającej w nim reakcji chemicznej. Płomień spalających się gazów zwykle jest słabo świecący, natomiast jasno świecący płomień towarzyszy spalaniu żarzących cząstek stałych węgli. Dymy powstające podczas spalania płomieniowego zwykle mają wysoką zawartość węgla elementarnego (pierwiastkowego) w postaci sadzy. Temperatura płomienia w fazie gazowej wynosi od 900 do 1500° C.

Niektóre procesy spalania bezpłomieniowego nazywają się tleniem. Procesowi tlenia mogą podlegać tylko niektóre materiały: drewno, papier, miękka pianka poliuretanowa. Temperatura reakcji tlenia mieści się w przedziale od 300 do 800° C, a powstający dym jest podobny do wydzielanego z ogrzewanego do podanej wyżej temperatury materiału węglowego, podlegającego rozkładowi chemicznemu i wydzieleniu części lotnych. Frakcje o wysokiej masie cząsteczkowej skraplają się przy mieszaniu z zimnym powietrzem tworząc aerozole zawierające drobne krople smoły oraz wysoko wrzących cieczy. Spalanie bezpłomieniowe może zachodzić na powierzchni ciała porowatego, gdy filtrujący gaz palny kontaktuje się z powietrzem. W takim przypadku spalanie może osiągać wysoką temperaturę, bliska teoretycznej temperaturze spalania.

Pirolizą nazywa się termiczny rozkład związków chemicznych polegający na rozpadzie cząsteczek o większej masie na cząsteczki o masie mniejszej. W razie pożaru proces pirolizy może wystąpić na powierzchni paliwa w wyniku podwyższenia jego temperatury spowodowanego dopływem ciepła, a w szczególności strumieniem promieniowania cieplnego, padającego na paliwo. Temperatura paliwa podlegającego pirolizie wynosi zwykle od 300 do 600° C i jest znacznie niższa od temperatury płomienia w fazie gazowej. Z powierzchni, na której zachodzi proces pirolizy, mogą wydzielać się opary zawierające monomer paliwa, częściowo utlenione produkty oraz łańcuchy polimeru. Skraplające się składniki pary mogą tworzyć dym o jasnym kolorze.

Podstawowe czynniki stwarzające zagrożenie, które wynika z pożarów to:

— toksyczność produktów spalania;
— niedostatek tlenu;
— wysoka temperatura gazów pożarowych i oddziaływanie płomieni;
— ograniczenie widoczności stwarzane przez dym.

Wielu urządzeń zbudowanych z materiałów zawierających omawiane dalej substancje nie dopuszcza się do pracy w górnictwie.

4.2. Niektóre własności dymu

Zasadniczy wpływ na własności dymu ma jego ilość oraz wielkość cząstek. Przy opisie geometrycznych cech ziaren cząstek stałych i skondensowanych dymu korzysta się z metod stosowanych od dawna w analizie pyłów i aerozoli. Zakłada się, że cząstki stałe i skondensowane dymu mają kształt kulisty. Przy pomiarach zapylenia gazów oraz analizie frakcyjnej cząstek dymu zwykle przyjmuje się rozkład logarytmiczno-normalny.

Z badań prowadzonych metodyką stosowaną w zagadnieniach pyłów wynika, że średnice stałych (lub ciekłych) cząstek dymu są wielkościami bardzo małymi, rzędu dziesiątych i setnych mikrometra. Występują także ziarenka dymu o wymiarach rzędu mikrometra. Cząstki stałe i ciekłe dymu przepływają wraz z powietrzem oraz podlegają ruchom Browna.

Ilość dymu wytwarzanego podczas pożaru charakteryzuje współczynnik przetwarzania ε_d, określony jako stosunek masy wytworzonego dymu do masy spalonego paliwa. Wielkość ta zależy nie tylko od spalanego materiału, lecz także od warunków w jakich przebiega pożar: od stężenia tlenu, strumienia promieniowania cieplnego, temperatury otoczenia i innych. Wartości tego

współczynnika przy spalaniu płomieniowym w zasadzie mieszczą się w granicach od 0,001 do 0,17, zaś podczas pirolizy i tlenia od 0,01 do 0,17.

W czasie chaotycznego ruchu dymu zachodzi proces łączenia się cząstek, zwany koagulacją.

Niezależnie od miejsca pożaru samoratowanie zagrożonych ludzi oraz prowadzenie akcji ratowniczych utrudnia zmniejszenie widoczności. Cechy charakteryzujące własności dymu w tym zakresie to ekstynkcja świetlna, przejrzystość i wykrywalność. Lakonicznie rzecz ujmując współczynnik ekstynkcji dymu określa zależność między natężeniem monochromatycznego światła padającego na warstwę dymu o określonej grubości a natężeniem światła wychodzącego z tej warstwy. Współczynnik zanikania (czyli ekstynkcji) natężenia światła podaje prawo Bouguera, z którego wynika eksponencjalna zależność między podanymi natężeniami światła.

Przejrzystość, zwana czasem widzialnością, dotyczy kontrastu między obiektem a jego tłem. Istnienie kontrastu warunkuje widoczność obiektu oraz dróg ewakuacji, znaków, itp. Kontrast definiuje się jako stosunek luminancji obiektu do luminancji tła minus 1. Przy świetle dziennym wartość progowego kontrastu wynosi: $C = -0{,}02$. Widzialnością obiektu nazywa się największą odległość, przy której obiekt jest jeszcze widzialny. Kontrast C, zdefiniowany w sposób podany wyżej, przy odległości odpowiadającej widzialności obiektu jest równy $-0{,}02$. Przejrzystość (widzialność) zależy od wielu czynników, do których należą: rozproszenie i współczynnik absorpcji dymu, oświetlenie, długość fali. Widzialność napisów i oznaczeń dróg ewakuacyjnych oraz podręcznych środków przeciwpożarowych zależy od tego, czy ich powierzchnie emitują czy odbijają światło. Wykrywalność wiąże się z szacowaniem przejrzystości w przypadku stosowania czujników dymu, które powinny dostatecznie wcześnie ostrzegać osoby przebywające w zagrożonym pomieszczeniu przed rozwijającym się pożarem. Testy minimalnej czułości oceniające wykrywacze dobiera się w zależności do rodzaju dymu, który może być szary lub czarny.

4.3. Toksyczne składniki dymu

Skład substancji toksycznych wydzielających się podczas termicznego rozkładu materiałów stanowiących wyposażenie danego wyrobiska czy pomieszczenia może być bardzo zróżnicowany w zależności od rodzaju materiałów i temperatury oraz innych warunków spalania. Wiadomo także, że przy pożarach tego samego rodzaju w sensie składu chemicznego materiału, w zależności od stopnia utwardzenia, spienienia czy też innej cechy fizycznej spotyka się różne ilości wydzielanych gazów. Ponadto wiele materiałów produkowanych drogą syntezy chemicznej stwarza większe zagrożenie w przypadku wolniejszego rozwoju pożaru, gdyż przy rozkładzie termicznym w niższych temperaturach następuje wyższa zawartość toksycznych produktów spalania. Pożary o bardziej dynamicznym rozwoju, obok zagrożenia gazami, w czym mogą czasem ustępować pożarom wolniejszym, stwarzają niebezpieczeństwo wynikające z zaskoczenia oraz z wysokiej temperatury.

Do składników toksycznych wydzielanych w czasie pożarów różnego rodzaju materiałów należą: aceton, alkohol metylowy, amoniak, benzen, chlorowodór, cyjanowodór, formaldehyd, izocyjany, ksylen, toluen, węglowodory alifatyczne i inne. Podane toksyny wydzielają się podczas spalania wielu materiałów dość często używanych i uznawanych za bezpieczne. Do materiałów tych należą: poliuretan spieniony miękki lub twardy, masy spienione wykonane na bazie poliuretanów, wełny mineralne, włókniny podkładowe impregnowane i inne. Zagrożenie stwarzane przez te materiały podaje się w różny sposób. Najczęściej charakteryzuje się je na podstawie stężeń składników toksycznych wyrażonych w mg/m^3 powietrza, wyznaczonych przy spalaniu w warunkach określonego testu, w zadanej temperaturze, zwykle 700 lub 1000° C. Podaje się ta-

TAB. 4.1.

Zagrożenie wybuchowe

gaz/para	dolna granica wybuchowości, % obj.	górna granica wybuchowości, % obj.	minimalna energia zapłonu	temperatura zapłonu
aceton	2,6	13,0	1,15	465
acetylen	2,5	100,0	0,02	305
amoniak	15,0	28,0		
benzen	1,3	7,9	0,2	560
n-butan	1,8	8,4	0,25	405
tlenek węgla	12,5	74,0		
etan	3,0	12,4	0,24	515
alkohol etylowy	3,3	19,0	–	365
etylen	2,7	36,0	0,07	490
benzyna	13	7,1		440
n-heptan	1,05	6,7	0,24	215
n-heksan	1,2	7,4	0,24	225
wodór	4,0	76,0	0,02	400
metan	5,0	15,0	0,26	540
alkohol metylowy	6,7	36,0	0,14	385
n-pentan	1,4	7,8	0,22	260
propan	2,1	9,5	0,25	450
propylen	2,4	11,0	0,28	460
toluen	1,2	7,1		480

kże masę lotnej substancji toksycznej, wyrażoną w mg w odniesieniu do grama spalonego w określonej temperaturze tworzywa. Wskaźnik toksymetryczny W_{LC50} określony jest jako stosunek śmiertelnego stężenia LC_{50x}^{30} produktu spalania x przy półgodzinnej ekspozycji do emisji właściwej E tego produktu w danych warunkach:

$$W_{LC50} = \frac{LC_{50x}^{30}}{E}$$

Wskaźnik LC_{50} nazywa się stężeniem śmiertelnym medialnym. Toksykolodzy definiują tę wielkość jako stężenie substancji uzyskane w wyniku doświadczeń na zwierzętach które może spowodować, w czasie narażenia lub w ustalonym czasie po narażeniu, śmierć 50 % narażonych zwierząt. Wielkość podaje się w mg/l lub jako części na milion (ppm). Indeks 30 określa czas ekspozycji, który ma trwać przez 30 minut.

Przy emisji kilku składników toksycznych oblicza się wypadkowy (sumaryczny) wskaźnik toksyczności. Stosuje się pewną klasyfikacje podaną w tablicy 4.2.:

TAB. 4.2.

Klasyfikacja materiałów pod względem własności toksycznych produktów spalania

Wskaźnik toksymetryczny sumaryczny W_{LC50SM} , g/m^3	Własności toksyczne produktów spalania i rozkładu chemicznego
$W_{LC50SM} \leq 15$	bardzo toksyczne
$15 < W_{LC50SM} \leq 40$	toksyczne
$W_{LC50SM} > 40$	umiarkowanie toksyczne

Składniki toksyczne w różny sposób oddziałują na organizm człowieka. Podstawowe cechy wymienionych toksyn zwykle nie są znane, nawet w środowisku osób zajmujących się bezpieczeństwem pracy.

Tlenek węgla

Jednak największe zagrożenie wiąże się z występującym podczas większości pożarów tlenkiem węgla CO. W ogólności emisja tlenku węgla pochodzi z niezupełnego spalania paliw kopalnych, w szczególności węgla lub paliw w silnikach spalinowych, przede wszystkim z zapłonem iskrowym. Tlenek węgla tworzy się w procesach wysokotemperaturowej redukcji CO_2 przez związki zawierające węgiel oraz wysokotemperaturowej dysocjacji CO_2. Tlenek węgla może być produktem rozpadu substancji organicznych.

Własności

Tlenek węgla jest gazem bezbarwnym, bez zapachu. Jego gęstość względem powietrza wynosi 0,986. Łatwo utlenia się do dwutlenku węgla i w związku z tym jest silnym środkiem redukującym. Spala się w powietrzu niebieskawym płomieniem. Z powietrzem tworzy mieszaniny wybuchowe przy stężeniach od 12,5 do 74,2 % (obj.).

Silna toksyczność tlenku węgla jest rezultatem jego zdolności zastępowania związanego przez hemoglobinę Hb krwi tlenu, co wynika ze znacznie większego powinowactwa CO z hemoglobiną, w porównaniu z powinowactwem tlenu O_2. W związku z tym krew staje się niezdolna do przenoszenia dostatecznej ilości tlenu z płuc do tkanek organizmu. Reakcje tlenku węgla CO, tlenu O_2 z hemoglobiną są odwracalne i mogą być przedstawione zależnością:

$$HbO_2 + CO \leftrightarrow HbCO + O_2$$

gdzie:

Hb – symboliczne oznaczenie hemoglobiny;

HbO_2 – oksyhemoglobina;

HbCO – karboksyhemoglobina.

Ilościowy związek między ciśnieniami parcjalnymi tlenu p_{o_2}, tlenku węgla p_{CO} w warunkach normalnych oraz oksyhemoglobiną HbO_2 i karboksyhemoglobiną HbCO podany jest zależnością Haldana:

$$\frac{HbCO}{HbO_2} = K\frac{p_{CO}}{p_{o_2}}$$

gdzie: K – stała, dla krwi ludzkiej równa 245 przy pH = 7,4 i w normalnej temperaturze ciała.

U osób nie palących tytoniu zawartość karboksyhemoglobiny wynosi 0,5 ÷ 1 % w stosunku do ogólnej zawartości hemoglobiny, podczas gdy u palaczy może być dziesięciokrotnie większa. Przy stężeniach karboksyhemoglobiny niższych od 2 % pogorszenie stanu zdrowia jest niezauważalne. Dojście do stanu równowagi między zawartością tlenku węgla w powietrzu a stężeniem karboksyhemoglobiny we krwi jest procesem dość powolnym i trwa kilka godzin. W tablicy 4.3. podany jest związek stężenia karboksyhemoglobiny we krwi ze stężeniem tlenku węgla w powietrzu, w stanie równowagi. Wartości stężenia karboksyhemoglobiny zostały podane w stosunku do wyjściowej ilości hemoglobiny.

TAB. 4.3.

Zależność stężenia karboksyhemoglobiny we krwi od stężenia tlenku węgla w powietrzu, w stanie równowagi

L.p.	Stężenie tlenku węgla w powietrzu, ppm	Stężenie karboksyhemoglobiny w stosunku do ogólnej ilości hemoglobiny, %
1	100	15
2	250	25
3	500	45
4	1 000	60
5	2 000	75
6	5 000	85
7	10 000	95

Stopień zatrucia i związane z nim objawy zależą od stężenia tlenku węgla, czasu ekspozycji oraz od ilości powietrza wdychanego w jednostce czasu. W tablicy 4.4. przedstawione zostały objawy obserwowane przy różnej procentowej zawartości karboksyhemoglobiny we krwi.

TAB 4.4.

Objawy zatrucia przy różnych zawartościach karboksyhemoglobiny we krwi

Stężenie karboksy-hemoglobiny we krwi, %	Objawy
0 - 10	wyraźne objawy nie występują;
10 - 20	lekki ból głowy, krótszy oddech, rozszerzenie naczyń krwionośnych;
20 - 30	ból głowy o lekkim lub średnim natężeniu, pulsowanie w skroniach, krótki oddech zwłaszcza przy pracy wymagającej wysiłku;
30 - 40	silny ból głowy, osłabienie, oszołomienie, zamglenie obrazów, mdłości, wymioty, zapaść;
40 - 50	objawy jak podane wyżej z większym prawdopodobieństwem zapaści, przyśpieszeniem oddechu i tętna;
50 - 60	utrata przytomności, śpiączka przerywana konwulsjami, nieregularny oddech;
60 - 70	objawy jak wyżej, osłabienie czynności oddychania i akcji serca, możliwa śmierć;
70 - 80	słabe tętno, zwolniony oddech, zatrzymanie oddechu, śmierć;
80	szybka śmierć;
powyżej 80	natychmiastowa śmierć

Pogorszenie stanu zdrowia następuje poprzez wpływ na centralny układ nerwowy oraz na pracę serca. Ekspozycja na tlenek węgla jest szczególnie szkodliwa dla osób chorych na serce.

Ostre zatrucie tlenkiem węgla objawia się bólem głowy, zawrotami głowy i wymiotami.

Spotyka się przypadki przewlekłego zatrucia tlenkiem węgla związane z powtarzającymi się procesami pochłaniania przez organizm, które powodują, że małe dawki tlenku węgla nie są całkowicie wydalane z organizmu.

Metody oznaczania

Wyróżnia się metody jakościowe i półilościowe, ilościowe oraz ilościowe ciągłe. Do grupy metod jakościowych i półilościowych zalicza się testy orientacyjne i rurki wskaźnikowe. Testy orientacyjne wykonuje się obserwując wywołane działaniem CO ciemnienie bibuły nasyconej 0,2 % roztworem chlorku palladu. Przy zawartości 0,05 % czernienie jest natychmiastowe, przy

0,01 % następuje w okresie od 12 do 24 godzin. W rurce wskaźnikowej przeznaczonej do wykrycia i oznaczenia CO masą reakcyjną jest żel krzemionkowy nasycony pięciotlenkiem jodu i dymiącym kwasem siarkowym. Po redukcji pięciotlenku jodu wydziela się wolny jod:

$$5\ CO + I_2O_5 = 2\ I + 5\ CO_2$$

Z kwasem siarkowym jod daje zielonkawe zabarwienie reakcyjnej masy. Przepuszczając przez rurki wskaźnikowe CO takie same ilości powietrza o różnych zawartościach tlenku węgla uzyskuje się różne intensywności zieleni.

Drägerowskim przenośnym przyrządem do pomiaru ciśnienia cząstkowego CO jest comowarn, z którego można korzystać w różnych zakresach stężeń: $0 \div 200$, $0 \div 400$, $0 \div 1000$, $0 \div 2000$ ppm i jest dostosowany do pracy w prądzie powietrza świeżego. Pompka dostarcza powietrze do ogniwa elektrochemicznego przez filtr chroniący przed pyłem oraz przez węgiel aktywny pochłaniający H_2S, SO_2 i tlenki azotu. Proporcjonalny do stężenia potencjał między anodą a katodą zapewnia utlenianie CO na anodzie. Instrument jest zasilany z odnawialnej baterii Ni–Cd. Na wskazania ma wpływ obecność wodoru: 0.1 % H_2 jest przyczyną odchyłki o 100 ppm CO. Także węglowodory nienasycone, w szczególności etylen i propylen, powiększają odczyt. Przy pomiarze wysokiego stężenia CO następuje nasycenie ogniwa, ujawniające się czasem martwym, który po 15 sekundach ekspozycji na stężenie 2000 ppm trwa 8 minut.

Mimo wydzielania do atmosfery znacznych ilości CO i powolnego przebiegu reakcji utleniania w powietrzu $2CO + O_2 = 2\ CO_2$, średnia wartość stężenia tlenku węgla utrzymuje się na bardzo niskim poziomie i wynosi zwykle od 0,01 do 0,9 mg/m^3. Tlenek węgla zawarty w powietrzu jest dość trwały i może przenosić się na znaczne odległości. Okazuje się, że niektóre mikroorganizmy zawarte w glebie pochłaniają CO. Ich potencjał pochłaniania wielokrotnie przewyższa strumień emisji z silników spalinowych i innych procesów tworzenia tlenku węgla. Podwyższonych stężeń tlenku węgla można spodziewać się w aglomeracjach miejskich, dysponujących mniejszą powierzchnią ziemi zdolnej do pochłaniania CO.

Dwutlenek węgla

Dwutlenek węgla CO_2 jest gazem bezbarwnym, bez zapachu i o słabym kwaskowatym smaku, półtora raza cięższy od powietrza, łatwo rozpuszczalny w wodzie: w 100 objętościach wody rozpuszcza się 100 objętości CO_2, tworząc słaby kwas. CO_2 jest gazem niepalnym i nie podtrzymuje palenia. Źródłami dwutlenku węgla w kopalniach są: proces oddychania ludzi (około 50 litrów/godz), spalanie, niskotemperaturowe utlenianie węgla, wydzielanie ze skał w postaci czystej lub mieszaniny z metanem, nagłe wyrzuty w kopalniach węgla i soli potasowych, roboty strzelnicze, gnicie drewna, silniki wysokoprężne, pożary i wybuchy kopalniane.

Tlenki azotu

W płomieniach występują tlenki azotu NO oraz NO_2, które zwykle oznacza się NO_x. Podtlenek azotu N_2O w płomieniach nie występuje. Na proces tworzenia NO_x w mieszaninach gazowych ma wpływ ich skład i temperatura.

Tlenek azotu NO może tworzyć się poprzez trzy mechanizmy:

— termiczny (Zeldowicza);
— szybkiego NO (Fenimore'a);
— z azotu zawartego w paliwie.

W mechaniźmie termicznym tlenek azotu tworzy się a azotu i tlenu atmosferycznego. Wydajność tej reakcji jest największa przy stechiometrycznej zawartości tlenu w roztworze. Tlen potrzebny do reakcji z N_2 pochodzi głównie z dysocjacji tlenu zawartego w powietrzu oraz z reakcji utleniania paliwa węglowodorowego. Szybkość reakcji zwiększa się ze wzrostem temperatury i stężenia tlenu.

Mechanizm szybkiego NO wiąże się z reakcją łańcuchową zainicjowaną przez szybką reakcję rodników węglowodorowych CH, utworzonych w reakcjach z azotem, wskutek czego tworzy się cyjanowodór HNC, a następnie tlenek azotu:

$$CH + N_2 \rightarrow HCN + N \rightarrow ... \rightarrow NO$$

Azot może występować w paliwie, zwykle w nieznacznej ilości. Występuje w nieznacznej ilości w węglu kamiennym i w paliwach roślinnych. W pewnych szczególnych sytuacjach spalania może powstać NO, przy czym w serii reakcji mają wpływ HCN, CN i NH_i ($i = 1; 2; 3$).

Dwutlenek azotu NO_2 z reguły towarzyszy tlenkowi azotu NO. Osiąga jednak bardzo niskie stężenia w porównaniu z tlenkiem azotu. Podtlenek azotu N_2O powstaje w temperaturze mniejszej od około 900° C z dekompozycji NO.

Aceton

Aceton CH_3COCH_3 jest najprostszym ketonem acyklicznym. W warunkach pokojowych jest bezbarwną, ruchliwą i bardzo lotną cieczą o temperaturze wrzenia 56° C. Jest palny i tworzy z powietrzem mieszaninę wybuchową. Miesza się z wodą, alkoholem etylowym, rozpuszcza tłuszcze, żywice. Wydziela się w czasie pożaru poliuretanu, mas tłumiących na bazie poliuretanu, wełny mineralnej, włókniny podkładowej. W postaci par aceton dobrze wchłaniany jest przez organizm z dróg oddechowych. Mechanizm toksyczny polega na działaniu narkotycznym poprzez hamowanie przemian biochemicznych. Aceton jest substancją drażniącą na komórki błon śluzowych.

Alkohol metylowy

Alkohol metylowy CH_3OH zwana także metanolem, karbinolem, spirytusem drzewnym w normalnych warunkach jest bezbarwną łatwo palną cieczą o charakterystycznym zapachu, o temperaturze wrzenia 65° C. Jej pary tworzą z powietrzem mieszaninę wybuchową przy stężeniach $6 \div 35{,}6$ % obj. Alkohol metylowy może być wchłaniany do organizmu drogą spożycia, poprzez wdychanie par a także przez skórę. Wdychane pary wywołują uczucie pieczenia na drogach oddechowych, zawroty i bóle głowy, nudności a nawet utratę przytomności. Szczególnie uciążliwa i stwarzająca zagrożenie dla życia jest niewydolność oddechowa. Działanie metanolu może powodować ślepotę. Niektóre efekty działania alkoholu metylowego mogą być opóźnione (przychodzą po pewnym czasie). Wydziela się podczas pożarów poliuretanu, masy tłumiącej na bazie poliuretanów, włókniny podkładowej, wełny mineralnej i wielu innych materiałów. Podczas ogrzewania alkohol metylowy rozkłada się wydzielając m.in. tlenek węgla i formaldehyd.

Amoniak

Amoniak NH_3 charakteryzuje się przenikliwym zapachem, wrze w temperaturze –33,4° C, jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, aktywny chemicznie, w temperaturze powyżej 700° C ulega

rozkładowi spalając się na azot i parę wodną. Przy stężeniach objętościowych w powietrzu od 15 do 26 % tworzy mieszaninę wybuchową. NDS wynosi 20, NDSCh 27 mg/m^3. Skutki toksyczne zależą od stężenia amoniaku, czasu ekspozycji i od drogi narażenia. Przy zatruciu doustnym amoniak działa żrąco na błonę śluzową przełyku i żołądka. Może mieć miejsce perforacja przełyku i żołądka. Później mogą wystąpić podrażnienia i obrzęk płuc. Przy zatruciu inhalacyjnym działanie żrące wywołuje obrzęk oskrzeli, a w stanach ostrych obrzęk płuc. W ciężkich przypadkach następuje zapalenie płuc, porażenie ośrodka oddechowego, zakłócenia krążenia, co może być przyczyną zgonu. Przy dużych stężeniach w powietrzu oraz przy pracy z ciekłym amoniakiem może dojść do szkodliwych oddziaływań na skórę i oczy. Amoniak wydziela się podczas pożaru lub termicznego rozkładu poliuretanu i mas tłumiących na bazie poliuretanu, włókniny podkładowej i innych.

Benzen i toluen

Benzen C_6H_6 jest najprostszym węglowodorem aromatycznym. Występuje w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym zapachu. Charakteryzuje się wysoką szybkością parowania w pokojowej temperaturze. Wrze w temperaturze 80,1° C. Pali się kopcącym płomieniem. Pary benzenu o stężeniu od 1,3 ÷ 7,9 % (obj.) tworzą z powietrzem mieszaniny wybuchowe. W stanie ciekłym jest lżejszy od wody. Rozpuszcza między innymi tłuszcze oraz żywice. Jest ważnym surowcem w produkcji barwników. Jest substancją toksyczną: NDS wynosi 10, NDSCh 40 g/m^3. Benzen oddziałuje narkotycznie. Ze względu na powinowactwo do szpiku kostnego benzen uszkadza młode komórki krwinek białych i czerwonych. Przy zatruciu ostrym inhalacyjnym lub doustnym występują bóle i zawroty głowy, ogólne osłabienie, nudności i wymioty. Gdy ekspozycja na benzen jest znaczna, zachodzą zaburzenia widzenia, zakłócenia oddechu, porażenia i śpiączka. W razie zatrucia przewlekłego mogą wystąpić poważne zniszczenie szpiku kostnego, mięśnia sercowego, wątroby i nadnerczy. W działaniach odległych należy liczyć się z możliwością wystąpienia białaczki. Wydziela się podczas pożarów i wysokotemperaturowego rozkładu poliuretanu, a w szczególności spienionego miękkiego, mas tłumiących na bazie poliuretanu, włókniny podkładowej, winidermu i innych.

Toluen $C_6H_5CH_3$, zwany też metylobenzenem, fenylometanem jest węglowodorem aromatycznym, palnym, lżejszym od wody, o aromatycznym zapachu, nierozpuszczalnym w wodzie. Temperatura wrzenia wynosi 111° C. Ze względu na występowanie w jego cząsteczce grupy metylowej ulega utlenieniu na aldehyd lub kwas benzoesowy. Stosowany jako rozpuszczalnik żywic i lakierów. Wdychanie par toluenu może powodować ostre zatrucie. Mechanizm toksyczny toluenu jest podobny do benzenu. Jednak jego działanie na układ nerwowy jest silniejsze i może mieć skutki odległe w postaci chorób psychicznych. Działa na drogi oddechowe, wywołując ostry obrzęk płuc. Wywołuje światłowstręt i uczucie palenia. NDS dla toluenu w środowisku pracy wynosi 100 mg/m^3.

Chlorowodór

Chlorowodór HCl, bezbarwny gaz o charakterystycznej duszącej woni, dobrze rozpuszcza się w wodzie, tworząc kwas chlorowodorowy lub solny. W postaci gazu zachowuje się chemicznie biernie, aktywny przede wszystkim w wodzie. Jest substancją toksyczną: NDS jest równe 5. Wydziela się podczas pożaru lub rozkładu chemicznego wielu substancji, a szczególnie winidermu.

Cyjanowodór

Cyjanowodór HCN, zwany też kwasem cyjanowodorowym lub kwasem pruskim jest bezbarwną cieczą o zapachu gorzkich migdałów. Wrze w temperaturze +25° C, para jest bezbarwną, lotną substancją. Z wodą, etanolem i eterem miesza się w każdym stosunku. W stanie ciekłym łatwo się zapala. Łączy się z wieloma metalami. W postaci gazu szybko przenika przez błony śluzowe, pęcherzyki płucne i skórę. Cyjanowodór zaliczany jest do bojowych środków trujących. Jego działanie toksyczne polega na wyłączaniu oddychania komórkowego na skutek unieczynnienia enzymów oddechowych. Przy stężeniu 0,2 ÷ 0,3 mg na dm^3 powoduje szybką śmierć. NDS wynosi 0,3 mg na m^3. Wydziela się z poliuretanu oraz z masy tłumiącej na bazie poliuretanów.

Formaldehyd i aldehydy

Aldehydy powstają przy niepełnym spalaniu węglowodorów, a następnie w zachodzących w powietrzu reakcjach fotochemicznych. W gazach spalinowych samochodów występują trzy aldehydy alifatyczne: aldehyd mrówkowy (formaldehyd) HCHO, aldehyd octowy CH_3CHO, aldehyd akrylowy (akroleina) CH_2CH-CHO oraz aldehydy aromatyczne i benzaldehyd. Stężenie aldehydów w produktach spalania materiałów pędnych zwykle wynosi od 10 do 300 ppm.

Formaldehyd HCHO zwany też metanalem, aldehydem mrówkowym jest najprostszym aldehydem acyklicznym. Jego temperatura wrzenia wynosi –21° C. Jest gazem bezbarwnym, o silnie drażniącym i przenikliwym zapachu. Jest bardzo aktywny chemicznie. Ulega łatwo polimeryzacji na para-formaldehyd. Rozpuszcza się w wodzie i alkoholu, a wodny roztwór aldehydu mrówkowego nosi nazwę formaliny. Jest substancją silnie toksyczną: NDS wynosi 0,5 a NDSCh 1 mg/m^3. Przy niewielkim stężeniu wywołuje łzawienie i podrażnienie spojówek oczu, kaszel i kichanie. Przy ostrym zatruciu powoduje silne podrażnienie błon śluzowych oczu i dróg oddechowych. Przy dłuższym przebywaniu w pomieszczeniu o dużym stężeniu aldehydu mrówkowego następuje głęboki stan zapalny błon śluzowych i tkanki płucnej, może powstać nieżyt oskrzeli lub rozwinąć się zapalenie płuc. Dobrze rozpuszcza się w wodzie tworząc formalinę, używaną jako środek odkażający. Formalina może wywołać choroby skóry takie jak stwardnienia, wysypkę i liszaje.

Wydziela się podczas pożarów poliuretanu, mas tłumiących na bazie poliuretanu, włókniny podkładowej, winidermu.

Aldehyd octowy jest bezbarwną cieczą, bardzo lotną, o silnym zapachu. Rozpuszcza się w alkoholu i eterze w każdym stosunku. W powietrzu tworzy mieszaniny wybuchowe. Wykazuje własności polimeryzacyjne tworząc paraldehyd i metaldehyd. Łatwo utlenia się na kwas octowy. Działa drażniąco na spojówki i błony śluzowe. Przy wyższych stężeniach ma własności narkotyczne, wywołuje ataki duszności, kaszlu, bóle głowy, zapalenie oskrzeli i płuc.

Akroleina jest jasnożółtawą cieczą o duszącym zapachu przypalonego tłuszczu. Pod działaniem silnych środków utleniających przechodzi w kwas mrówkowy i octowy. Przy niskich stężeniach działa drażniąco na spojówki oczu i błony śluzowe dróg oddechowych.

Izocyjany

Izocyjany, izonitryle są związkami organicznymi, pochodnymi od kwasu izocyjanowodorowego HNC. Ciecze te charakteryzują się niezwykle silnym, przykrym zapachem. Wydzielają się podczas spalania lub rozkładu wysokotemperaturowego poliuretanu lub mas tłumiących na bazie poliuretanów.

Ksyleny

Ksyleny $C_6H_4(CH_3)_2$ są mieszaniną 3 izomerów dwumetylobenzeny. Temperatura wrzenia wynosi 135 ÷ 145° C. Ksylen jest łatwo palną cieczą, nierozpuszczalną w wodzie, o zapachu zbliżonym do benzenu. Mechanizm toksycznego działania ksylenu wiąże się z powinowactwem chemicznym ksylenu do tkanki tłuszczowej, do tkanki nerwowej oraz do szpiku. Dopuszczalne stężenie ksylenu w środowisku pracy NDS wynosi 100 mg/m^3.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Węglowodory aromatyczne charakteryzują się występowaniem chmury zdelokalizowanych elektronów poniżej i powyżej poziomu pierścienia. W najprostszym przypadku węglowodory aromatyczne posiadają jeden pierścień, zwany benzynowym. Węglowodory aromatyczne zawierające dwa lub więcej pierścieni nazywają się wielopierścieniowymi a ich najprostszym przykładem jest naftalen $C_{10}H_8$.

Dawno stwierdzono, że wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne wykazują aktywność mutagenną i kancerogenną. Najsilniejsze działanie rakotwórcze wywierają benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(f)fluoranten oraz benzo(a)antracen. Związki te występują między innymi w smole węgla kamiennego, w sadzach, w dymie papierosów a także w spalinach samochodowych. Na skutek odblokowania funkcji genów strukturalnych w komórkach różnych tkanek pojawiają się receptory mikrosomalne, co ułatwia biotransformację wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Powstają połączenia wykazujące właściwości elektrofilowe. W związku z tym mogą się łączyć w miejscach nukleofilowych z białkami, DNA, RNA, które zmieniają swoje naturalne funkcje. Replikacja, transkrypcja i biosynteza białka odbywa się w inny sposób, co wywołuje działanie mutagenne i kancerogenne.

W tablicy 4.5. podano graniczne stężenia prowadzące do utraty przytomności lub śmierci w zależności od czasu rozpoczęcia pożaru przy określonych toksycznych produktach spalania.

TAB. 4.5.

Graniczne wartości stężeń obezwładniających lub śmiertelnych przy pięciominutowym i półgodzinnym czasie ekspozycji w strumieniu produktów spalania

	Czas ekspozycji 5 minut		Czas ekspozycji 30 minut	
Gaz	obezwładnienie	śmierć	obezwładnienie	śmierć
CO	6000 ÷ 8000 ppm	12000 ÷ 16000 ppm	1400 ÷1700 ppm	2 500 ÷ 4 000 ppm
HCN	150 ÷ 200 ppm	250 ÷ 400 ppm	90 ÷ 120 ppm	170 ÷ 230 ppm
Ubytek tlenu	10 ÷ 13 %	< 5 %	< 12 %	6 ÷ 7 %
CO_2	7 ÷ 8 %	> 10 %	6 ÷ 7 %	> 9 %

Pomiary przepływu dymu

W przypadku, gdy stężenie cząstek dymu jest duże korzysta się z aparatury zbudowanej w oparciu o absorpcję światła, zjawiska piezoelektryczne, wymianę ciepła. Stosuje się także metody znacznika lub sondy światłowodowe.

Metoda absorpcji światła opiera się na pomiarze zmiany natężenia światła padającego i przepuszczonego przez warstwę dymu na podstawie prawa Bouguere-Lamberta-Beera:

$$I = I_o \exp(-kl)$$

gdzie:

I_o – natężenie światła padającego;

I – natężenie światła przepuszczonego;

k – współczynnik ekstynkcji (wygaszania) światła;

l – grubość warstwy, m.

Współczynnik ekstynkcji, który zależy przede wszystkim od liczby cząstek i ich rzutu na powierzchni, jest wyznaczany doświadczalnie. Pomiar należy do trudnych i, z uwagi na duże zmiany charakterystyk cząstek dymu, daje wyniki o ograniczonej przydatności. Przyrząd służący do tego celu należy do pyłomierzy fotometrycznych rejestrujących natężenie światła ulegającego absorpcji. Stosuje się różne źródła fal elektromagnetycznych (także promieni X lub γ). W takich przypadkach detektorem może być licznik Geigera-Millera lub fotopowielacz. Pochłanianie światła może służyć do pomiaru średnic cząstek oraz ich stężenia. W tym samym miejscu mierzy się osłabienie światła o dwóch różnych długościach fal λ_1 i λ_2 i na podstawie pomierzonych stosunków natężeń światła wyznacza się k_{l1}/k_{l2}. Gdy znane są wartości λ_1 i λ_2 na podstawie wykresów i wzorów można wyznaczyć rozmiary cząstek i ich liczbę.

Badania przedstawione w niniejszej pracy zostały wykonane w ramach projektu badawczego nr 9 T12A 005 15 „Modelowanie numeryczne procesu niskotemperaturowego samozagrzewania i samozapalenia węgli kamiennych" finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

* * *

[1] DRYSDALE D. – An Introduction to Fire Dynamics, J.Wiley & Sons, Chichester 1998.

[2] KIM A.G. – Gas Chromatographic Method for Analyzing Gases Associated with Coal, Bureau of Mines, RI 7903, 1974.

[3] MITCHELL D.W., BURNS F.A. – Interpreting of State of a Mine Fire, IR 1103, US Dep. Labour, MSHA, 1979.

[4] MITCHELL D.W. – Mine Fires: Prevention, Detection, Fighting, Maclean Hunter Publishing Comp., Chicago, 1990.

[5] MIZIELIŃSKI B. – Systemy oddymiania budynków, WNT, Warszawa 1999.

[6] SEŃCZUK W. (red.) – Toksykologia, PZWL, Warszawa 1999.

[7] The SFPE Handbook of Fire Protection Engineers, Society of Fire Protection Quincy, MA 1988.