

JAN WACHOWICZ

**ZAGROŻENIA POŻAROWE
W KOPALNIACH
POWODOWANE
STOSOWANIEM
MATERIAŁÓW
ORGANICZNYCH**



**GŁÓWNY INSTYTUT GÓRNICTWA
KATOWICE 2010**

Jan WACHOWICZ

Zagrożenia pożarowe w kopalniach powodowane stosowaniem materiałów organicznych



G I G

GLÓWNY INSTYTUT GÓRNICTWA

Katowice 2010

Rada Programowa ds. Wydawnictw: *prof. dr hab. inż. Jakub Siemek (przewodniczący), prof. dr hab. inż. Tadeusz Chmielniak, prof. dr hab. inż. Józef Dubiński, prof. dr hab. inż. Andrzej Maranda, prof. dr hab. inż. Korneliusz Miksch, prof. dr hab. inż. Joanna Pinińska, prof. dr hab. inż. Krystian Probiez, prof. dr hab. inż. Czesława Rosik-Dulewska, prof. dr hab. inż. Janusz Roszkowski, prof. dr hab. inż. Antoni Tajduś*

Komitet Kwalifikacyjno-Opiniodawczy: *prof. dr hab. inż. Antoni Kidybiński (przewodniczący), prof. dr hab. inż. Krystyna Czaplicka, doc. dr hab. inż. Józef Kabiesz, prof. dr hab. inż. Władysław Konopko, prof. dr hab. inż. Jerzy Kwiatek, prof. dr hab. Kazimierz Lebecki, prof. dr hab. inż. Adam Lipowczan, doc. dr hab. inż. Krzysztof Stańczyk, doc. dr hab. inż. Marian Turek, doc. dr hab. inż. Jan Wachowicz, mgr Małgorzata Zielińska*

Recenzenci

prof. dr hab. Kazimierz Lebecki

prof. dr hab. inż. Aleksander Lutyński

Redakcja wydawnicza

Ewa Gliwa

Małgorzata Kuśmirek-Zegadło

Redakcja techniczna, korekta

Barbara Dusik

Skład, łamanie

Krzysztof Gralikowski

ISBN 978-83-61126-23-2

Printed in Poland

All rights reserved

Copyright by Główny Instytut Górnictwa

Sprzedaż wydawnictw Głównego Instytutu Górnictwa prowadzi

Zespół Wydawnictw i Usług Poligraficznych

wydawnictwa.gig.eu

tel. 32-259-24-03, 32-259-24-04, e-mail: m.kusmirek@gig.eu

Katowice, GIG 2010. Ark. wyd. 7,5. Format B5.

Przygotowanie do druku: Zespół Wydawnictw i Usług Poligraficznych GIG

Druk i oprawa: Zakład Poligraficzny „Węgloryt”, Katowice

Przedmowa	7
1. Wprowadzenie	9
1.1. Istota i przebieg pożaru	9
1.2. Wybrane przykłady wielkich pożarów	10
1.3. Pożary podziemne z udziałem wyrobów z materiałów organicznych w kopalniach węgla kamiennego	11
2. Materiały organiczne i ich podstawowe właściwości	16
2.1. Tworzywa sztuczne	16
2.1.1. Klasyfikacja tworzyw sztucznych	16
2.1.2. Charakterystyka podstawowych materiałów polimerowych stosowanych w górnictwie	18
2.2. Zachowanie się polimerów w podwyższonej temperaturze	24
3. Podstawy teorii spalania	27
3.1. Termochemia	27
3.2. Ciepło właściwe	29
3.3. Ciepło spalania	30
3.3.1. Reakcje chemiczne i stechiometria	30
3.3.2. Pomiary ciepła spalania	31
3.4. Ciepło tworzenia	34
3.5. Szybkość wydzielania się ciepła podczas pożaru	35
3.6. Obliczanie adiabatycznej temperatury płomienia	36
4. Rozkład termiczny i stabilność materiałów	38
4.1. Rozkład termiczny polimerów organicznych	39
4.2. Charakterystyka procesu spalania polimerów	41
4.3. Bezpłomieniowe spalanie materiałów organicznych	43
5. Metody badania palności wyrobów z materiałów organicznych stosowanych w górnictwie	45
5.1. Metody płomieniowe	45
5.2. Metoda oznaczania wskaźnika tlenowego	48
5.3. Analiza termiczna za pomocą metody derywatograficznej	51
5.4. Metoda kalorymetru stożkowego	53
5.4.1. Teoretyczne podstawy kalorymetrii zużycia tlenu	53
5.4.2. Zasada działania kalorymetru stożkowego	56
5.5. Analiza produktów rozkładu termicznego	58
5.6. Metoda sztolni modelowej	59
5.7. Metoda cierna	59
5.8. Metoda rusztu propanowego	61
5.9. Metoda sztolni pożarowej	62
5.10. Metody badania palności drewna	63
6. Wyroby z materiałów organicznych stosowane w górnictwie węglowym	65
6.1. Taśmy przenośnikowe	66
6.1.1. Budowa taśm przenośnikowych	67
6.1.2. Pożary taśm przenośnikowych w kopalniach węgla kamiennego	68
6.1.3. Mechanizm pożaru taśm przenośnikowych	71
6.1.4. Zagrożenia związane ze stosowaniem taśm przenośnikowych	73
6.1.5. Wymagania dotyczące bezpieczeństwa stosowania taśm przenośnikowych w kopalniach węgla kamiennego	74

6.1.6.	Badanie palności taśm przenośnikowych metodą kalorymetru stożkowego	76
6.1.7.	Zagrożenie pożarowe wynikające z samonagrzewania produktów ścierania okładek taśm przenośnikowych	82
6.2.	Spoiwa i pianki organiczne stosowane do wzmacniania i uszczelniania górotworu	93
6.2.1.	Rozkład termooksydacyjny spoiw i pianek organicznych stosowanych w górnictwie	95
6.2.2.	Zagrożenie pożarowe związane ze stosowaniem tworzyw poliuretanowych	96
6.2.3.	Toksyczne produkty rozkładu termooksydacyjnego materiałów stosowanych do wzmacniania i uszczelniania górotworu	99
6.2.4.	Trudnopalność materiałów do wzmacniania i uszczelniania górotworu	100
6.3.	Kable elektryczne	101
6.3.1.	Zagrożenia pożarowe związane ze stosowaniem kabli elektrycznych	101
6.3.2.	Badania palności przewodów i kabli przy użyciu kalorymetru stożkowego	102
6.4.	Ciecze hydrauliczne, oleje i smary	105
6.4.1.	Klasyfikacja trudno palnych cieczy hydraulicznych	105
6.4.2.	Charakterystyka trudno palnych cieczy hydraulicznych HFA	107
6.4.3.	Metody badania cieczy hydraulicznych do obudów zmechanizowanych	108
6.4.4.	Ciecze hydrauliczne trudno palne typu HFC	110
6.5.	Inne materiały organiczne stosowane w górnictwie	112
7.	Sposoby zmniejszania palności materiałów organicznych	113
7.1.	Podstawowe zasady działania antypirenów	113
7.2.	Podstawowe grupy antypirenów	114
8.	Produkty spalania materiałów organicznych	118
8.1.	Tworzenie się dymu	118
8.2.	Metody badania gęstości optycznej dymu	120
8.3.	Toksyczne produkty rozkładu termooksydacyjnego materiałów stosowanych w kopalniach	121
8.4.	Charakterystyka podstawowych składników gazowych produktów spalania materiałów organicznych	123
9.	Modelowanie pożarów materiałów organicznych w wyrobiskach chodnikowych kopalń	127
9.1.	Parametry charakteryzujące dynamikę procesu spalania materiału organicznego na przykładzie taśmy przenośnikowej	128
9.2.	Zmiany prędkości przepływu mieszaniny powietrza i gazów pożarowych	133
9.3.	Zmiany strumienia objętościowego gazów pożarowych	134
9.4.	Zmiany stężenia tlenu oraz emisji toksycznych składników gazów pożarowych	135
9.4.1.	Model zmiany stężenia tlenu w wyrobisku chodnikowym	135
9.4.2.	Emisja tlenu węgla w wyrobisku chodnikowym w warunkach pożaru taśmy przenośnikowej	136
9.4.3.	Emisja dwutlenku węgla w wyrobisku chodnikowym w czasie pożaru taśmy przenośnikowej	137

9.4. Wykorzystanie metod CFD w procesie prognozowania przepływu gazów pożarowych w kopalni głębinowej.....	139
9.4.4. Model przestrzenny układu eksperymentalnego sztolni pożarowej.....	140
Literatura	145

Przedmowa

Dynamiczny rozwój górnictwa w drugiej połowie ubiegłego stulecia był możliwy dzięki postępowi w dziedzinie inżynierii materiałowej. Umożliwił on produkcję wysoko wydajnych maszyn górniczych, co pozwoliło na wdrożenie nowych, efektywnych technologii eksploatacji, dzięki którym znacznie wzrosła wydajność wydobywania węgla. Koncentracja wydobywania, duży dobowy postęp ścian wydobywczych i trudne warunki górniczo-geologiczne powodują liczne zagrożenia dla pracujących pod ziemią górników. Oprócz zagrożeń naturalnych i osobowych występują też zagrożenia techniczne. Te ostatnie były przyczyną 29,2% wszystkich wypadków, jakie w ostatnim dziesięcioleciu zdarzyły się w polskich kopalniach. Wypadków śmiertelnych było jeszcze więcej (48,3%). Do zagrożeń technicznych należy zaliczyć pożary egzogeniczne związane ze stosowaniem materiałów organicznych oraz wykonanych z nich wyrobów. Należą do nich przede wszystkim taśmy przenośnikowe, a także wyroby stanowiące elementy maszyn górniczych lub wyposażenie, bądź też stosowane w różnorodnych rozwiązaniach technicznych towarzyszących eksploatacji węgla (przewody i kable elektryczne, przewody hydrauliczne, lutnie elastyczne, tkanina podsadzkowa, oleje mineralne, rury z tworzyw sztucznych, spoiwa organiczne itp.).

Wdrożenie do praktyki naukowych podstaw zwalczania pożarów, a szczególnie wprowadzenie obowiązku stosowania w podziemnych wyrobiskach górniczych wyrobów z materiałów trudno palnych, przyczyniły się w znacznym stopniu do zmniejszenia zagrożenia pożarem egzogenicznym. Wzrastająca liczba stosowanych wyrobów z materiałów organicznych doprowadziła jednak do pojawienia się, w przypadku pożaru egzogenicznego, nowych zagrożeń dla życia i zdrowia górników, związanych z powstawaniem toksycznych produktów spalania, zaburzeniami w procesie przewietrzania kopalni głębinowej i innymi zakłóceniami procesu wydobywania węgla. Radykalne zmniejszenie zagrożenia pożarowego związanego ze stosowaniem w kopalniach materiałów organicznych, jakie miało miejsce w ostatnich latach, jest wynikiem wieloletnich prac naukowców z różnych ośrodków badawczych w kraju i za granicą. Dzięki ich wysiłkom można bezpiecznie stosować w kopalniach wiele wyrobów z materiałów organicznych, bez których nie można sobie wyobrazić funkcjonowania współczesnej kopalni. Znaczącą rolę w tych pracach odegrał Główny Instytut Górnictwa, w którym na początku lat 70. XX wieku zainicjowano program badań służący poznaniu zjawisk towarzyszących pożarom egzogenicznym oraz wprowadzeniu wyrobów i materiałów trudno palnych do podziemnych wyrobisk górniczych. Prekursorem tych działań był nieżyjący już prof. dr hab. inż. Bronisław Zyska, z którym od początku współpracowałem.

W pierwszych rozdziałach krótko scharakteryzowano podstawowe materiały organiczne, z których są produkowane wyroby stosowane w kopalniach oraz przedstawiono podstawy teorii spalania i stabilności termicznej materiałów organicznych, które pozwolą wprowadzić Czytelnika do zagadnień poruszanych w dalszych rozdziałach. Znacznie więcej miejsca zostało poświęcone zagadnieniom związanym z badaniem palności materiałów oraz charakterystyce materiałów organicznych stosowanych w górnictwie. Omówiono również zagadnienia związane z uniepalnianiem mate-

rialów i produktami spalania. W ostatnim rozdziale została przedstawiona, rozwijająca się dynamicznie w ostatnich latach, problematyka modelowania pożarów wyrobów i materiałów organicznych w kopalniach.

W książce, którą przekazuję w ręce Czytelników, przedstawiłem własny dorobek i kierowanego przeze mnie zespołu, obejmujący tematykę związaną z palnością materiałów organicznych stosowanych w kopalniach węgla kamiennego.

Mam nadzieję, że książka przyczyni się do upowszechnienia i poszerzenia wiedzy z zakresu bezpieczeństwa pożarowego związanego ze stosowaniem wyrobów z materiałów organicznych, wśród inżynierów pracujących w górnictwie i w przemyśle wyrobów dla górnictwa. Powinna być również przydatna studentom wydziałów górniczych oraz innym osobom kształcącym się na kierunku bezpieczeństwo i higiena pracy w przemyśle.

Dziękuję Recenzentom – prof. dr. hab. inż. Aleksandrowi Lutyńskiemu i prof. dr. hab. Kazimierzowi Lebeckiemu, za wnikliwe recenzje i zawarte w nich cenne uwagi, które przyczyniły się do podniesienia poziomu opracowania. Szczególne podziękowania składam pracownikom Zespołu Wydawnictw i Usług Poligraficznych GIG, Paniom Ewie Gliwie, Małgorzacie Kuśmirek-Zegadło i Barbarze Dusik, których praca nadała ostateczny kształt książce. Dziękuję moim współpracownikom, kolegom, przyjaciołom i bliskim za wsparcie podczas opracowywania książki.

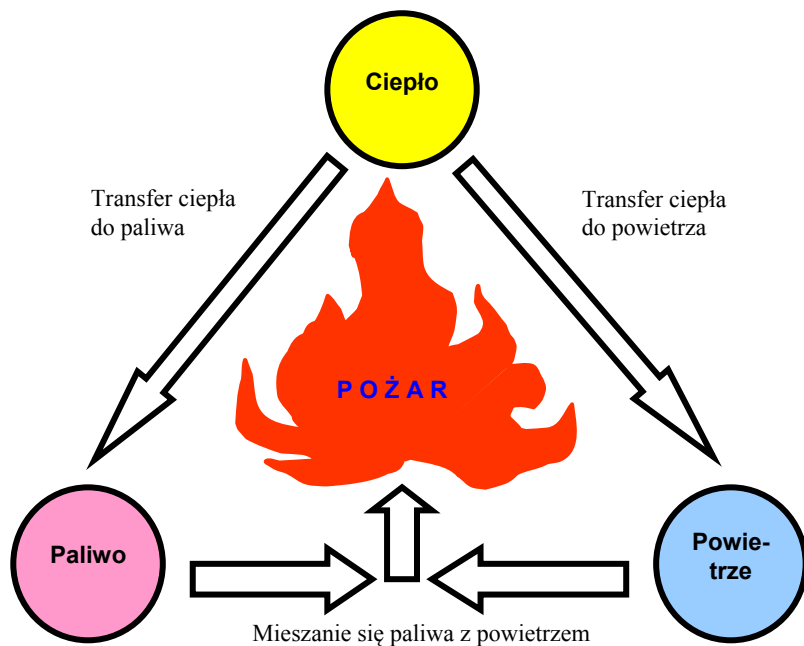
Autor

Katowice, styczeń 2010 r.

1. Wprowadzenie

1.1. Istota i przebieg pożaru

Opanowanie przez człowieka umiejętności wzniecania ognia jest uznawane za jedno z najważniejszych odkryć w dziejach ludzkości. Z ogniem też wiąże się jedna z największych plag zagrażających człowiekowi – pożar. Pożarem określa się niekontrolowany proces spalania, który stwarza zagrożenie życia ludzkiego i powoduje znaczne straty materialne. Niezbędnym warunkiem zaistnienia pożaru jest obecność trzech czynników: substancji palnej (paliwo), tlenu (powietrze) i energii (ciepło). Schematycznie pożar przedstawia tzw. trójkąt pożaru (rys. 1.1).



Rys. 1.1. Trójkąt pożaru

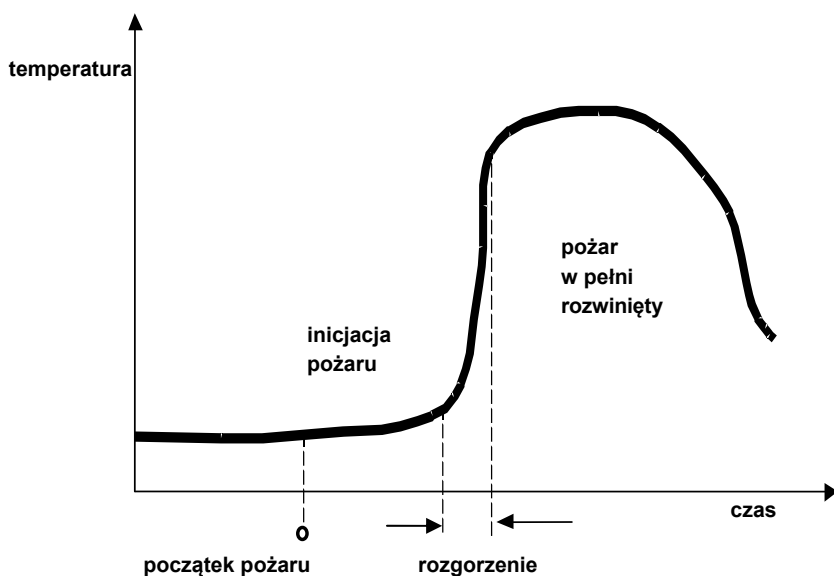
Paliwo ma bardzo zróżnicowany wpływ na proces palenia. Parametry charakteryzujące zachowanie się paliwa w pożarze, to: jego usytuowanie, kształt (grubość, charakterystyka powierzchni, gęstość itp.), właściwości fizyczne i chemiczne (temperatura zapłonu, ciepło właściwe, ciepło spalania itp.).

Podczas palenia zachodzą reakcje chemiczne utleniania; tlen jest niezbędny, aby proces palenia mógł zaistnieć.

Energia może być przekazywana do paliwa przez promieniowanie, za pośrednictwem iskry lub płomienia. Ważnymi czynnikami mającymi wpływ na zapalenie się paliwa są intensywność i czas oddziaływania źródła zapłonu.

Za początek pożaru przyjmuje się moment, w którym materiał zaczyna palić się otwartym płomieniem (rys. 1.2). Płomień powoli rozprzestrzenia się na powierzchni

materiału. Powierzchnia materiału w sąsiedztwie ogniska pożaru oraz warstwa w głąb pod ogniskiem ulegają podgrzaniu. Zwiększa się intensywność wydzielania produktów pirolizy – strefa spalania powiększa swoją objętość. Na tym etapie, będącym przejściem od zapalenia do pożaru (inicjacja pożaru), temperatura zmienia się w bardzo niewielkim stopniu. W kolejnej fazie, nazywanej fazą rozwoju pożaru (rozgorzenie), następuje wzrost temperatury. Rozgorzenie ma podstawowe znaczenie w procesie palenia. W jego wyniku dochodzi do kolejnej fazy pożaru, zwanej fazą porozgorzeniową lub quasi-stacjonarną (pożar w pełni rozwinięty). Przejście do ostatniej fazy pożaru charakteryzuje się zmniejszeniem wartości takich jego parametrów, jak temperatura i moc pożaru, i gwałtownym wzrostem gęstości optycznej dymów. Warstwa zwęglonego paliwa hamuje wyjście produktów rozkładu z głębi paliwa i równocześnie utrudnia dopływ tlenu. W rezultacie maleje strefa palenia.



Rys. 1.2. Przebieg pożaru

1.2. Wybrane przykłady wielkich pożarów

W wyniku katastrofalnych pożarów wielkie miasta, szczególnie w średniowieczu, zamieniały się w popiół i ruiny. Wielkimi pożarami, które zdarzyły się na przestrzeni dziejów, były:

- pożar Rzymu w 64 roku – wzniecony z rozkazu Nerona – spowodował całkowite zniszczenie dziesięciu spośród czternastu dzielnic miasta, trwał osiem dni,
- wielki pożar Londynu w 1666 roku – rozpoczął się od pożaru piekarni na Pudding Lane w City, trwał trzy dni, zostało zniszczonych 13 200 domów, 94 kościoły (w tym St. Paul's Cathedral),
- pożar San Francisco w 1906 roku – powstały w następstwie trzęsienia ziemi; pożary wybuchły w wielu miejscach w wyniku zapalenia się uszkodzonych instalacji

gazowych i pięć elektrycznych, ogień objął obszar 10 km², zginęło 3000 osób, pożar trwał trzy dni.

Dzisiaj prawdopodobieństwo katastrofalnych pożarów w miastach jest niewielkie. Ogromny postęp w dziedzinie techniki wykrywania i zwalczania pożarów, materiały trudno palne, systemy alarmowe itp., odegrały znaczącą rolę w zmniejszaniu ryzyka pożaru. Można sądzić, że człowiek opanował zagrożenia związane z niekontrolowanym pożarem. Jednakże i obecnie wielkie pożary zdarzają się, chociaż nie na taką skalę co wcześniejsze katastrofy, na przykład:

- pożar stacji metra King's Cross w Londynie (Wielka Brytania) w 1987 roku – zginęło 31 osób,
- pożary przenośników taśmowych w polskich kopalniach węgla kamiennego w latach 1947–1988 – zginęły 242 osoby,
- pożar w Channel Tunnel w 1996 roku, najnowocześniejszym przedsięwzięciu w dziedzinie budownictwa tunelowego, którego koszty realizacji wyniosły 15 mld USD; w obszarze bezpośredniego zagrożenia znajdowały się 34 osoby,
- pożar kolejki górskiej na Kitzsteinhorn w Kaprun (Austria) w 2000 roku – zginęło 155 osób.

Każdy, kto kiedykolwiek zetknął się z pożarem, na długi czas pozostaje pod wrażeniem potęgi wyzwolonego ognia i bezradności ludzi dążących do jego opanowania. W ciągu wieków wiedza na temat pożarów była gromadzona powoli i miała charakter typowo empiryczny, bowiem przebieg pożaru zależy od wielu specyficznych czynników, takich jak: konstrukcja obiektów, charakter chemiczny materiałów składowych obiektów, ruch atmosfery oraz przenoszenie ciepła w złożonych układach. Ostatnio problematyką pożarów zajmuje się coraz więcej ośrodków naukowo-badawczych, a liczba prac poświęconych tej dziedzinie szybko wzrasta.

1.3. Pożary podziemne z udziałem wyrobów z materiałów organicznych w kopalniach węgla kamiennego

Eksploracja węgla kamiennego w Polsce jest prowadzona w trudnych warunkach geologiczno-górnictwowych i technicznych, co stwarza zagrożenie dla zdrowia i życia górników. Do największych zagrożeń górniczych należą pożary podziemne, które wielokrotnie były powodem katastrof górniczych. Wdrożenie do praktyki naukowych zasad zwalczania pożarów przyczyniło się do znacznego zmniejszenia zagrożenia pożarowego w kopalniach węgla (tabl. 1.1). Jednakże, pomimo wielu osiągnięć nauki w dziedzinie zwalczania pożarów podziemnych, zdarzają się one nadal, stwarzając potencjalne zagrożenie dla górników i przyczyniając się do generowania znacznych kosztów prowadzenia akcji przeciwpożarowych, czasowego wstrzymania wydobywania, czy też utraty ścian wydobywczych. Dotyczy to zarówno pożarów endogenicznych, jak i egzogenicznych.

Z danych przedstawionych w tabelicy 1.1 wynika, że w pierwszym analizowanym okresie, obejmującym lata 1947–1966, liczba pożarów podziemnych była szczególnie duża, w tym pożary endogeniczne stanowiły około 80% zaistniałych zdarzeń. W na-

stępnym dwudziestoleciu (1967–1986) liczba pożarów podziemnych zmniejszyła się znacząco. Było ich około dziesięciokrotnie mniej w porównaniu z poprzednim okresem. Wynikało to z opracowania i wdrożenia w kopalniach metod prewencji pożarowej. Wzrósł też do 30% udział pożarów egzogenicznych. Fakt ten należy tłumaczyć zmianami technologii wydobywania, mechanizacją i wzrostem stosowania chemicznych materiałów organicznych jako środków pomocniczych stosowanych w kopalniach. Kolejny okres, lata 1987–1996, to okres przejściowy, charakteryzujący się znacznym spadkiem wydobywania węgla i rozpoczęciem procesów restrukturyzacji przemysłu wydobywczego, w którym liczba pożarów zmniejszyła się około dwukrotnie. Jednocześnie w tym okresie obserwuje się wzrost udziału pożarów egzogenicznych (39%) w pożarach podziemnych. W ostatnich dziesięciu latach jest widoczne kolejne znaczące zmniejszenie liczby pożarów w kopalniach węgla (tabl. 1.2): od jednego do siedmiu rocznie. Tak radykalna poprawa miała związek z podjętymi w tym okresie badaniami nad lepszym poznaniem zjawiska samozapalenia węgla i opracowaniem nowych metod zwalczania pożarów endogenicznych oraz wprowadzenia obowiązku powszechnego stosowania w kopalniach materiałów i wyrobów trudno palnych.

Tablica 1.1. Pożary podziemne w polskich kopalniach węgla kamiennego w latach 1947–2006 (Wachowicz 2008)

Pożary podziemne w latach	Pożary egzogeniczne		Pożary endogeniczne		Razem
	liczba pożarów	udział procentowy	liczba pożarów	udział procentowy	
1947–1956	877	20	3550	80	4427
1957–1966	564	21	2063	79	2627
1967–1076	85	30	198	70	283
1977–1986	66	29	164	71	230
1987–1996	38	39	98	61	136
1997–2006	17	31	37	69	54

Tablica 1.2. Pożary podziemne w polskich kopalniach węgla kamiennego w latach 1999–2008 (Praca zbiorowa 2009)

	Rok										Razem
	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	
Pożary egzogeniczne											
Liczba pożarów	3	1	0	3	1	2	2	1	0	4	17
Udział procentowy	50	33	0	42	20	29	22	33	0	44	31
Pożary endogeniczne											
Liczba pożarów	3	2	1	4	4	5	7	2	4	5	37
Udział procentowy	50	67	100	57	80	71	78	67	100	56	69

Pomimo, że liczba pożarów endogenicznych w polskich kopalniach systematycznie malała, to jednak stanowią one w dalszym ciągu poważne zagrożenie dla funkcjonowania kopalni. Szczególnie jest to ważne w przypadku wysokiej koncentracji wydobywania, kiedy wynikająca z pożaru endogenicznego konieczność zamknięcia ściany wydobywczej wiąże się z drastycznym ograniczeniem produkcji węgla i związanymi z tym poważnymi problemami ekonomicznymi.

Liczba pożarów egzogenicznych jest w ostatnich kilku latach relatywnie mała (tabl. 1.1 i 1.2). Wynika to z prowadzonych systematycznie w kopalniach działań profilaktycznych w celu zmniejszenia zagrożenia pożarowego związanego ze stosowaniem taśm przenośnikowych i innych materiałów organicznych. Jednak nadal ich udział w ogólnej liczbie pożarów jest duży i wynosi około 30% (Wachowicz 2008).

W czasie wykonywania robót górniczych i wydobywania węgla wykorzystuje się materiały, które są zazwyczaj palnymi substancjami organicznymi. Stosowanie ich pod ziemią w specyficznych warunkach wyrobisk górniczych niesie z sobą zagrożenie pożarowe, jak również zagrożenie związane z powstawaniem znacznych ilości toksycznych produktów rozkładu termicznego. W czasie pożaru z udziałem materiałów organicznych największe niebezpieczeństwo stwarzają produkty spalania i brak tlenu. Jest to podstawowa przyczyna wypadków śmiertelnych (Kinross 1986; Maciejasz, Kruk 1977; de Rosa, Litton 1991; Stachulak 1994; Zyska, Pampuch-Karska 1989). Z danych statystycznych wynika, że 55–75% z nich jest spowodowanych zatruciem lotnymi toksycznymi produktami rozkładu i spalania materiałów. W zamkniętej przestrzeni wyrobiska górniczego mogą one osiągnąć stężenie niebezpieczne dla życia ludzkiego zdecydowanie szybciej niż w otwartej. Toksyczne gazy i lotne produkty rozkładu termicznego mogą rozprzestrzeniać się wzdłuż chodników czy też innych wyrobisk na znaczną odległość, co stanowi dodatkowo poważne zagrożenie bezpieczeństwa.

Dynamiczny rozwój inżynierii materiałowej, zwłaszcza w dziedzinie wykorzystywania tworzyw sztucznych, sprawił, że znaczna liczba wyrobów, jak już wspomniano, znajduje zastosowanie również w podziemnych wyrobiskach kopalń. W zależności od miejsca stosowania tych wyrobów i ich ilości, różny jest stopień występowania zagrożeń. Największe zagrożenie w kopalniach wiąże się niewątpliwie ze stosowaniem do transportu urobku przenośników taśmowych. Przyczyną powstania pożaru może być tarcie taśmy przenośnikowej o unieruchomione elementy przenośnika lub bębnow napędowych o unieruchomioną taśmę. Drugim zagrożeniem jest możliwość przenoszenia ognia przez palącą się taśmę w inne rejony kopalni. Wiele przypadków takich pożarów opisano w literaturze krajowej i zagranicznej (Anderson 1986; Creswell colliery... 1952; Pawełczyk, Gajdzik 1981). Zagrożenie pożarowe związane ze stosowaniem taśm przenośnikowych jest kojarzone zazwyczaj z górnictwem węgla kamiennego. Wynika to z faktu, że pożary przenośników taśmowych w kopalniach węgla zdarzają się znacznie częściej niż w kopalniach rud metali czy innych surowców mineralnych. Spowodowane jest to występowaniem w kopalniach węgla takich zagrożeń, jak wybuchy metanu i pyłu węglowego, które stanowią główne przyczyny powstawania pożarów egzogenicznych. Z danych (Pawełczyk, Gajdzik 1981; Pawłowicz, Bryłowski 1977; Zyska 1992) wynika, że w latach 1960–1980 w polskich kopalniach węgla kamiennego 60% tych pożarów stanowiły pożary taśmociągów. Systematyczne wprowadzanie do kopalń taśm trudno palnych przyczyniło się do znacznego zmniejszenia liczby pożarów taśmociągów oraz złagodzenia ich skutków (Zyska 1981b). W licznych publikacjach dotyczących tej problematyki można znaleźć również informacje o pożarach przenośników taśmowych, jakie zdarzyły się w kopalniach niewęglowych (de Rosa, Litton 1989; Stachulak 1994).

O rozmiarach zagrożenia pożarowego związanego z pracą przenośników taśmowych szczególnie wymownie świadczą statystyki pożarów w kopalniach, z których wynika, że tylko w polskim górnictwie węglowym w pożarach spowodowanych zapaleniem się taśmy w latach 1947–1989 zginęło 242 górników (Zyska 1981b). Podobne katastrofy zdarzyły się w innych krajach. W Wielkiej Brytanii w 1950 roku w kopalni Creswell wydarzył się tragiczny pożar, w wyniku którego śmierć poniosło 80 górników (Creswell colliery... 1952), w Stanach Zjednoczonych w 1984 roku w kopalni Wilbert śmierć poniosło 27 górników (Zyska 1992), w Japonii w 1988 roku zginęło 74 górników (Zyska 1992). Powyżej przytoczono jedynie wybrane przypadki pożarów taśm przenośnikowych w kopalniach w celu pokazania wagi problemu. Szczegółowe dane można znaleźć w obszernej literaturze fachowej cytowanej w niniejszym rozdziale. W tablicy 1.3 przedstawiono wybrane pożary taśm przenośnikowych, które pociągnęły za sobą wiele ofiar śmiertelnych.

Tablica 1.3. Przykłady pożarów taśm przenośnikowych z ofiarami śmiertelnymi (Zyska 1992)

Rok	Kopalnia	Kraj	Liczba ofiar śmiertelnych
1947	Wieczorek	Polska	12
1950	Creswell	Wielka Brytania	80
1954	Barbara-Wyzwolenie	Polska	81*)
1955	Sośnica	Polska	42
1961	Dukla	Czechosłowacja	108
1977	Schlägel und Eisen	RFN	7
1984	Wilbert	Stany Zjednoczone	27
1987	Gaspé	Kanada	1
1988	–	Japonia	74
1988	Zabrze-Bielszowice	Polska	2

*) Liczba ofiar śmiertelnych według R. Kurka mogła wynosić nawet 106 (Chorzowianin nr 11/180, 7 III 2004 r. (<http://www.chorzow.pl/Chorzowianin/chr180/index.html>))

Nowym zagrożeniem dla bezpieczeństwa pracy w kopalniach, które pojawiło się w ostatnich latach, jest zagrożenie pożarowe, wynikające ze stosowania materiałów chemicznych do uszczelniania i konsolidacji górotworu. O istnieniu takiego zagrożenia świadczy tragiczny w skutkach pożar pianki poliuretanowej, którą pokryto ściany chodnika w kopalni złota Kinross (RPA). W jego wyniku śmierć poniosło 177 górników (Kinross... 1986). Szczegółowe analizy pożarów, do których doszło w latach 1982–1999 w niemieckich i francuskich kopalniach węglach, wykazały również, że przyczyną wielu z nich były uboczne niekontrolowane zjawiska związane ze stosowaniem w wyrobiskach, głównie do wzmacniania górotworu, materiałów bazujących na poliuretanach (Wachowicz 2004). Stwierdzono, że zastosowane pod ziemią kopalń poliuretany mogą spowodować pożar nie tylko w obszarze iniekcji, lecz także w przodku (w wyniku wypływu tworzywa) i w przestrzeni zrobów. Pożar wybucha w czasie od trzech do sześciu godzin po ukończeniu prac iniekcyjnych i jest wskutek tego trudny do wykrycia i kontrolowania (Wachowicz 2004).

Dużą grupę materiałów niemetalowych stosowanych w górnictwie stanowią ciecz hydrauliczne, oleje i smary. Pożary egzogeniczne spowodowane stosowaniem mineralnych olejów hydraulicznych były również przyczyną tragicznych w skutkach

pożarów. Należy wymienić pożar spowodowany zapaleniem się oleju w kopalni Marcinelle (Belgia) w 1956 roku (177 ofiar śmiertelnych) oraz pożar powstały wskutek zapalenia się oleju hydraulicznego podczas prowadzenia prac spawalniczych w kopalni „Lenin” (Polska) w 1971 roku (11 ofiar śmiertelnych). W Polsce od 1972 roku obowiązują ograniczenia dotyczące stosowania w podziemiach kopalń palnych olejów mineralnych i są stosowane trudno palne ciecze hydrauliczne.

Odrębną grupę wyrobów, których stosowanie wiąże się z potencjalnym zagrożeniem pożarowym, stanowią elastyczne lutnie górnicze, wykonane z tkanin powlekanych tworzywami sztucznymi, wysokociśnieniowe węże hydrauliczne i rury z tworzyw sztucznych. Stosowanie tych wyrobów nie stwarza dużego zagrożenia pożarowego, jak w przypadku taśm, jednak ze względu na sposób ich użytkowania, istnieje zagrożenie szybkiego przenoszenia się ognia przez palące się wyroby w inne rejony kopalni. Podobne zagrożenie występuje w przypadku stosowania kabli elektrycznych. Do produkcji wyrobów tej grupy są stosowane: tkaniny powlekane trudno palnymi plastizolami PCW, trudno palne mieszanki gumowe oraz żywice poliestrowe z odpowiednim zestawem środków uniepalniających (antypirenów).

Kolejną grupę wyrobów z tworzyw sztucznych stanowią: różnego typu osłony, obudowy urządzeń mechanicznych, uszczelnienia, skrzynki, uchwyty itp. Również i one mogą stanowić zagrożenie i w pewnych sprzyjających okolicznościach przyczynić się do powstania pożaru.

Tradycyjnym materiałem stosowanym w górnictwie od początków jego istnienia jest drewno. Mimo zastępowania go w wielu przypadkach wyrobami ze stali lub betonu, jego zużycie w kopalniach pozostaje nadal znaczne. Niestety, mimo istnienia krajowych metod impregnacji przeciwogniowej drewna kopalnianego, ze względów ekonomicznych nie są one stosowane (Wachowicz, Irek 1998).

2. Materiały organiczne i ich podstawowe właściwości

Materiały są to substancje naturalne i sztuczne, z których wytwarza się różnorodne produkty, przedmioty użytkowe, narzędzia, konstrukcje itp. Mogą one być wytwarzane w różnorodny sposób i mieć zróżnicowane właściwości, wynikające z nieograniczonej liczby kombinacji składu chemicznego i struktury. Z punktu widzenia użytkownika można wyróżnić trzy główne grupy materiałów: metale, materiały ceramiczne i polimery. Kombinacje tych grup materiałów pozwalają na otrzymywanie tworzyw o nowych właściwościach, które nazywa się kompozytami (Krzemień 1999).

Polimery oraz kompozyty polimerowe stanowią jedną z podstawowych grup materiałów mających zastosowanie w górnictwie. Są one podstawową grupą tworzyw konstrukcyjnych służących do produkcji takich wyrobów, jak: taśmy przenośnikowe, elastyczne lutnie wentylacyjne, tkaniny podsadzkowe czy kleje do konsolidacji górotworu. Inną grupą wyrobów, w skład których wchodzi organiczne związki chemiczne, są oleje mineralne i syntetyczne oraz smary plastyczne stosowane w maszynach i urządzeniach górniczych. Ze względu na to, że ich podstawowymi składnikami są związki organiczne, wyroby te są palne i w przypadku zaistnienia specyficznych warunków, mogą stwarzać zagrożenie pożarowe.

2.1. Tworzywa sztuczne

Tworzywa sztuczne, według normy ISO 472, są to materiały, których głównym składnikiem są polimery wysokocząsteczkowe i które, podczas przetwarzania na produkty końcowe, można formować przez odkształcanie plastyczne. Polimery są to związki o budowie łańcuchowej, których cząsteczki są zbudowane z połączonych ze sobą powtarzających się elementów zwanych merami, przy czym mogą to być elementy identyczne (monomery) lub różne (najczęściej dwa, trzy). Polimery wytworzone z niejednakowych monomerów to kopolimery. Polimery powstają w wyniku reakcji łączenia się monomerów w makrocząsteczki (polireakcja). Najważniejszymi polireakcjami o praktycznym znaczeniu są: polimeryzacja, poliaddycja i polikondensacja (Janowska, Przygocki, Włochowicz 2007; Pał, Macskasy 1991).

2.1.1. Klasyfikacja tworzyw sztucznych

Tworzywa sztuczne ze względu na sposób otrzymywania dzieli się na dwa podstawowe rodzaje:

- tworzywa syntetyczne,
- tworzywa pochodzenia naturalnego.

Tworzywa sztuczne syntetyczne zawierające jeden lub więcej polimerów wielkocząsteczkowych, będących ich składnikami podstawowymi, otrzymuje się przez polimeryzację łańcuchową, polikondensację lub polimeryzację stopniową. Tworzywa pochodzenia naturalnego zawierają jako naturalny składnik polimer wielkocząsteczkowy otrzymany przez modyfikację substancji naturalnej (biopolimerów) występującej w organizmach roślinnych i zwierzęcych (Janowska, Przygocki, Włochowicz

2007; Nicholson 1966). W tablicy 2.1 podano symbole ważniejszych polimerów syntetycznych i naturalnych, a w tablicy 2.2 symbole ważniejszych kopolimerów. Podstawą innej klasyfikacji polimerów są ich właściwości fizyczne (moduł Younga, stopień wydłużenia). Podział polimerów według tego kryterium przedstawiono w tablicy 2.3.

Tablica 2.1. Symbole ważniejszych polimerów syntetycznych i naturalnych

Symbol	Nazwa polimeru
CA	octan celulozy
CN	azotan celulozy
CS	kazeina
PA	poliamid
PAN	poliakrylonitryl
PB	polibuten-1
PC	poliwęglan
PE	polietylen
PET	politereftalan etylu
PIB	poliizobutylen
PMMA	polimetakrylan metylu
PP	polipropylen
PS	polistyren
PTFE	politetrafluoroetylen
PU	poliuretan
PVC	polichlorek winylu

Tablica 2.2. Symbole ważniejszych kopolimerów

Symbol	Nazwa kopolimeru
ABS	akrylonitryl/butadien/styren
E/P	etylen/propylen
S/B	styren/butadien
MBS	metakrylan metylu/butadien/styren
NBR	kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy
PTA	glikol etylenowy/kwas tereftalowy
SAN	styren/akrylonitryl

Tablica 2.3. Klasyfikacja polimerów według kryterium fizycznego (Janowska, Przygocki, Włochowicz 2007)

Klasa polimerów	Moduł Younga, N·m ⁻²	Wydłużenie, %
Elastomery (kauczuki)	10 ⁵ –10 ⁶	500–1000
Tworzywa sztuczne	10 ⁷ –10 ⁸	100–200
Włókna	10 ⁹ –10 ¹⁰	10–30

Elastomery (kauczuki) charakteryzuje zdolność do dużych odwracalnych odkształceń pod wpływem działania sił mechanicznych, które zanikają po usunięciu działania siły zewnętrznej. W przemyśle w celu uproszczenia wszystkie rodzaje stałych elastomerów określa się terminem guma. Gumę produkuje się przez zmieszanie elastomerów z różnego rodzaju wypełniaczami i innymi dodatkami, w wyniku czego uzyskuje się materiały o żądanych właściwościach. W zależności od użytych surowców rozróżnia się gumę naturalną produkowaną z kauczuku otrzymywanego z żywicy

drzewa *Hevea brasiliensis*, zawierającą cis-poliizopren oraz gumę syntetyczną produkowaną, np. z polibutadienu, polichloroprenu i innych syntetycznych poliolefin. Głównym składnikiem gumy naturalnej jest poliizopren, wysokocząsteczkowy polimer łańcuchowy. Pod wpływem siarki i innych dodatków chemicznych zachodzi proces sieciowania podczas ogrzewania (wulkanizacji). Guma wulkanizowana zachowuje elastyczność, lecz staje się nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych i traci swą termoplastyczność. Do gum syntetycznych należą: guma styrenowo-butadienowa, guma chloroprenowa, guma nitylowa itp. Są one podstawowymi składnikami różnorodnych mieszanek gumowych stosowanych do wielu wyrobów wykorzystywanych w górnictwie (taśmy przenośnikowe, zgarniacze, węże hydrauliczne itp.).

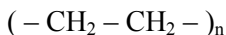
Tworzywa sztuczne (polimery zawierające różne dodatki modyfikujące ich właściwości) w podwyższonej temperaturze mogą ulegać deformacjom; mogą być sztywne, kruche itp. Właściwość ta jest związana ze strukturą molekularną polimerów wchodzących w skład tworzywa sztucznego. Według tej klasyfikacji tworzywa sztuczne dzieli się na:

- Termoplasty, które podczas ogrzewania miękną, a podczas schładzania twardnieją. W stanie miękkim, plastycznym mogą być formowane i przetwarzane na artykuły użytkowe za pomocą metody wtrysku, wytłaczania, kalandrowania i tym podobnymi sposobami. Podstawowymi składnikami termoplastów są wielkocząsteczkowe polimery łańcuchowe, np. polietylen, polichlorek winylu, polistyren.
- Termoutwardzalne, które pod wpływem ogrzewania przechodzą w produkty nie topliwe i nierozpuszczalne wskutek reakcji z dodatkami chemicznymi, zainicjowanej przez utwardzacze, promieniowanie lub w inny sposób. Molekuły podstawowych składników termoplastów są łączone wiązaniami chemicznymi powodującymi sieciowanie podczas procesu utwardzania. Sieciowanie wyrobu z materiału nieutwardzonego zachodzi w procesie prasowania ciśnieniowego, tłoczenia (wytłaczania), laminowania itp. Przykładami termoplastów są: tworzywa fenolowe, aminowe, nienasycone poliestry, epoksydy i większość poliuretanów.

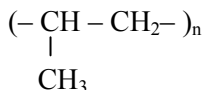
Włókna są wyrobami z polimerów, które charakteryzuje znaczna wartość liczbową stosunku długości do średnicy. Nie jest ona ściśle określona, lecz przyjmuje się, że jej dolna granica zawiera się w przedziale od kilkuset do kilku tysięcy. Górnej granicy nie określa się. Podstawowymi polimerami włóknotwórczymi są politereftalan etylu, poliamid, polietylen, polipropylen, poliakrylonitryl.

2.1.2. Charakterystyka podstawowych materiałów polimerowych stosowanych w górnictwie

Poliolefiny. Podstawowymi polimerami stosowanymi do wytwarzania wyrobów powszechnego użytku, w tym również wielu wyrobów dla górnictwa, są poliolefiny. Najczęściej wykorzystuje się polietylen (wysokociśnieniowy LDPE i niskociśnieniowy HDPE) oraz polipropylen.



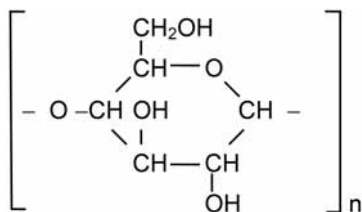
polietylen



polipropylen

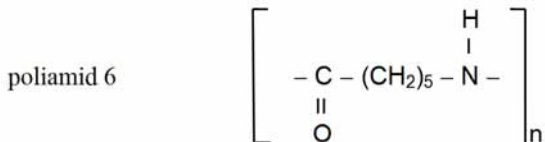
Znajdują one zastosowanie w produkcji izolacji przewodów i kabli elektrycznych, tkaniny podszkawkowej, opakowań, skrzynek itp. W czasie ogrzewania ulegają rozkładowi termooksydacyjnemu z wytworzeniem dużej ilości produktów małowcząsteczkowych i niewielkiej ilości monomeru. Degradacja termiczna polietylenu w obecności tlenu rozpoczyna się już w temperaturze 150°C. Degradacja termiczna polipropylenu przebiega znacznie łatwiej niż polipropylenu. Podczas spalania poliolefin powstają głównie CO₂ i H₂O.

Celuloza. Celuloza jest związkiem chemicznym z grupy polisacharydów. Należy do najbardziej rozpowszechnionych polisacharydów o charakterze szkieletowym. Jest głównym składnikiem bawełny, lnu i innych surowców włókienniczych pochodzenia roślinnego. Do wytwarzania tkanin do produkcji taśm przenośnikowych są używane zazwyczaj półsyntetyczne włókna otrzymywane z celulozy. Budowę chemiczną celulozy można przedstawić za pomocą wzoru

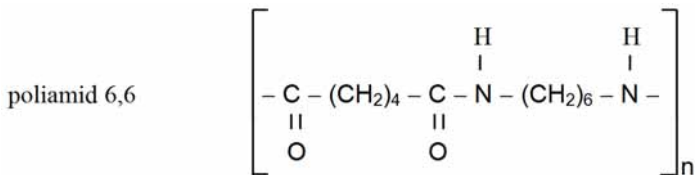


Rozkład celulozy przebiega w kilku stadiach, w temperaturze 250–310°C. W pierwszym stadium następuje odwodnienie w wyniku międzycząsteczkowej reakcji sieciowania. Drugie stadium to, konkurencyjna dla dyhydratacji, skomplikowana reakcja depolimeryzacji, związana z rozszczepianiem wiązań C–O, w wyniku której następuje rozszerzenie depolimeryzacji cząsteczek celulozy z odszczepieniem jednostek glukozanowych. W kolejnym stadium odwodniona celuloza ulega rozkładowi z wytworzeniem zwęglonej pozostałości i lotnych związków organicznych.

Poliamid. Liniowy poliamid alifatyczny jest znany pod nazwą nylon. Otrzymuje się go na drodze polikondensacji heksametylenodwuaminy z kwasem adypinowym (nylon 6,6) lub kaprolaktamu (nylon 6). Budowę chemiczną poliamidów przedstawiają wzory:

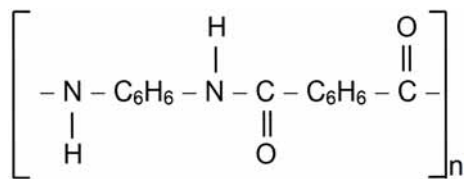


poliamid 6,6

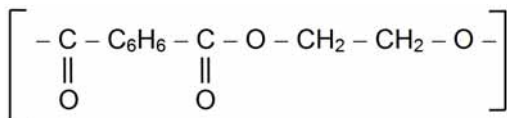


Produkty rozkładu poliamidów zawierają: proste węglowodory, cyklopentanon, tlenek węgla, wodę i amoniak. Początek rozkładu obserwuje się już w temperaturze 310°C. W zakresie temperatury 350–375°C przeważa nieuporządkowany rozkład, w wyniku którego powstają oligomery o małej lotności. Jako pierwsze pękają wiązania C–N i CO–CH₂. W temperaturze około 390°C następuje szybki rozkład wtórny, podczas którego depolimeryzacja zachodzi z udziałem rozkładu wiązań C–C, w wyniku czego powstaje monomer i niewielkie ilości dimeru i trimeru.

Poliamid aromatyczny (*Nomex*, *Aramid*). Poliamid aromatyczny należy do polimerów charakteryzujących się dużą termiczną stabilnością. Rozkład termooksydacyjny rozpoczyna się w temperaturze 450°C. Największą szybkość rozkład osiąga w temperaturze 550°C. Jego produktami są głównie woda, tlenek węgla i dwutlenek węgla



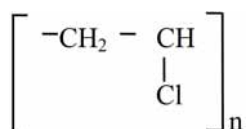
Poliester. Do produkcji włókien na tkaniny przekładkowe do wzmacniania taśm przenośnikowych stosuje się głównie politereftalan etylu



Rozkład polimeru inicjuje rozszczepienie pierwszorzędowego wiązania grupy alkilowej z tlenem. Powstające podstawowe produkty rozkładu (aldehyd, woda, dwutlenek węgla, kwas tereftalowy i bezwodnik) oraz kinetyka reakcji wskazują na rozkład nieuporządkowany. Od tego momentu obecność tlenu przyspiesza rozkład polimeru, co wskazuje na rodnikowy mechanizm reakcji. Rozkład politereftalanu etylu zachodzi w temperaturze 283–306°C. Szczegółowy mechanizm rozkładu tego typu poliestrów nie jest znany.

Polichlorek winylu. Polichlorek winylu otrzymuje się w procesie polimeryzacji chlorku winylu. Znane są trzy metody otrzymywania polichlorku winylu: emulsyjna, suspensyjna i blokowa. W metodzie emulsyjnej polimeryzacja przebiega w środowisku wodnym w obecności emulgatora i rozpuszczalnego w wodzie inicjatora, w temperaturze 40–45°C. W przypadku metody suspensyjnej polimeryzacja zachodzi bezpośrednio w cząsteczce chlorku winylu, który jest zdyspergowany w środowisku wodnym, w obecności rozpuszczalnego w chlorku winylu inicjatora polimeryzacji.

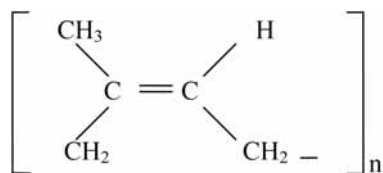
Metoda blokowa polega na polimeryzacji bezpośrednio w masie chlorku winylu. Budowę cząsteczki polichlorku winylu przedstawia wzór



Masa cząsteczkowa polichlorku winylu w zależności od temperatury polimeryzacji wynosi 60 000–130 000. Ze wzrostem temperatury polimeryzacji następuje zmniejszenie masy cząsteczkowej polimeru. Teoretyczna zawartość chloru w cząsteczce polichlorku winylu wynosi 56,8%. Temperatura zeszklenia polichlorku winylu wynosi około 80°C, temperatura płynięcia: 145–170°C.

Polichlorek winylu stanowi jedno z pierwszych tworzyw termoplastycznych, którego produkcję podjęto na skalę wielkoprzemysłową. W stanie czystym za pomocą metody wtrysku nadaje się do wyrobu różnych przedmiotów (rur, prętów, płyt, naczyń i zbiorników na chemikalia). Plastyfikowany jest wykorzystywany do produkcji węży, odzieży, sztucznej skóry, folii opakunkowej, kabli, uszczeltek, taśm przenośnikowych. W produkcji taśm przenośnikowych stosuje się pastotwórczy polichlorek emulsyjny oraz polichlorek suspensyjny, który nie daje z plastyfikatorami płynnych past, ale suche mieszanki. W drugim przypadku wykorzystuje się go do produkcji kalandrowanych płyt na okładki taśm.

Kauczuk naturalny (NR), kauczuk izoprenowy (IR). Kauczuk naturalny jest produktem pochodzenia roślinnego. Na skalę przemysłową rośliny zawierające kauczuk (kauczukowiec brazylijski, *Hevea brasiliensis*) uprawia się w krajach o klimacie tropikalnym. Są to drzewa osiągające 30 m wysokości i 2,5 m w obwodzie, z których po nacięciu wycieka mleczko (lateks), zawierające 2–45% kauczuku. Wydajność kauczuku otrzymywanego ze specjalnie wyselekcjonowanych roślin wynosi 1200–1500 kg·ha⁻¹. Podczas produkcji kauczuków pozyskiwanych z plantacji lateks poddaje się koagulacji kwasami organicznymi (octowym, mrówkowym), następnie koagulat formuje się w płyty, podsusza i poddaje procesowi wędzenia, w czasie którego następuje wysuszenie kauczuku i jego utwardzenie. W przypadku, gdy suszenie koagulatu przeprowadza się z pominięciem procesu wędzenia w specjalnych dobrze wentylowanych komorach suszarniczych, uzyskuje się produkt zwany krepą. Głównym składnikiem kauczuku naturalnego jest cis-1,4-poliizopren (98–99%)

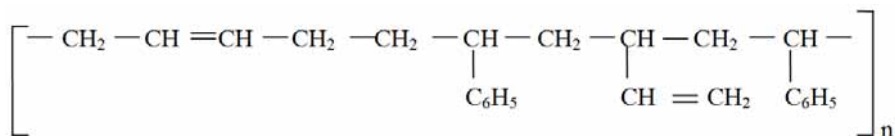


Średnia masa cząsteczkowa kauczuku naturalnego wynosi 1 850 000. Wulkanizaty z kauczuku naturalnego mają bardzo dobre właściwości mechaniczne, dobrą elastyczność, odporność na ścieranie i niskie temperatury oraz korzystne właściwości dynamiczne i zmęczeniowe. Kauczuk naturalny jest stosowany do produkcji opon,

taśm przenośnikowych, pasów pędnych, węży i innych wyrobów technicznych, szczególnie artykułów masowych dla przemysłu spożywczego i służby zdrowia.

Identyczną jak kauczuk naturalny budowę chemiczną i właściwości ma syntetyczny kauczuk izoprenowy (IR). Przewyższa on natomiast kauczuk naturalny pod względem czystości i jednorodności. Ze względu na trudności w opracowaniu taniego sposobu otrzymywania nie zastąpił on jednak całkowicie kauczuku naturalnego.

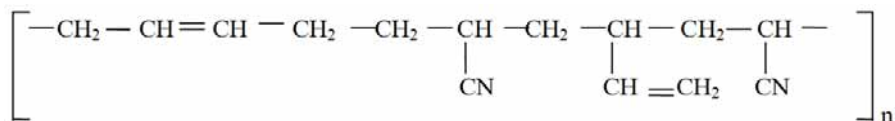
Kauczuki butadienowo-styrenowe (SBR). Kauczuki butadienowo-styrenowe należą do najbardziej rozpowszechnionych elastomerów syntetycznych. Otrzymuje się je przeważnie w wyniku polimeryzacji wolnorodnikowej butadienu ze styrenem lub α -metylostyrenem w emulsji wodnej. Budowę kauczuku butadienowo-styrenowego przedstawia wzór



Mery butadienu występują głównie w odmianie trans-1,4 (60–70%). Zawartość chemicznie związanego styrenu wynosi 22–25%. Średnia masa cząsteczkowa emulsyjnych kauczków butadienowo-styrenowych charakteryzuje się dużym rozrzutem i wynosi od 320 000 do 400 000.

Kauczuki butadienowo-styrenowe stanowią podstawowy rodzaj kauczuku o przeznaczeniu ogólnym, stosowanym na dużą skalę w produkcji opon samochodowych, taśm przenośnikowych, węży, obuwia itp. Ich zalety to także duża odporność na ścieranie, odporność na powstawanie pęknięć, dobre własności mechaniczne.

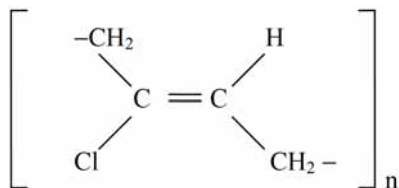
Kauczuki nitrylowe (NBR). Kauczuki nitrylowe (butadienowo-akrylonitrylowe) są produktami kopolimeryzacji butadienu z nitylem kwasu akrylowego. Proces otrzymywania jest podobny do procesu otrzymywania kauczków butadienowo-styrenowych. Polimeryzację prowadzi się w emulsji wodnej (polimeryzacja wolnorodnikowa). Budowę cząsteczki kauczuku nitrylowego przedstawia wzór



Mery butadienu są związane głównie w pozycji 1,4 (ok. 90%). Średnia masa cząsteczkowa kauczuku oznaczana metodą osmometryczną wynosi 180 000–200 000. Zawartość akrylonitrylu w produkowanych kauczkach wynosi 17–53%. Wraz ze wzrostem zawartości akrylonitrylu wzrasta odporność kauczuku na działanie olejów, rozpuszczalników alifatycznych i na starzenie cieplne.

Kauczuki nitrylowe stosuje się do produkcji artykułów odpornych na działanie olejów mineralnych i paliw płynnych (uszczelki, węże, podkładki), taśm przenośnikowych, artykułów technicznych odpornych na działanie wyższej temperatury. Z kauczków tych produkuje się również gumy przewodzące prąd oraz obuwie olejoodporne.

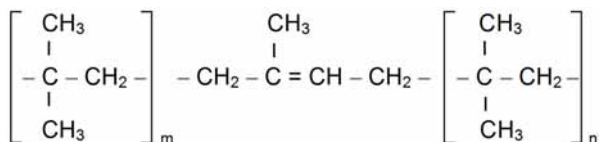
Kauczuki chloroprenowe (CR). Kauczuki chloroprenowe otrzymuje się w wyniku polimeryzacji wolnorodnikowej chloroprenu (2-chlorobutadienu-1,3) w emulsji wodnej. Częsteczka polichloroprenu zawiera około 87% merów połączonych w pozycji trans-1,4 oraz około 10% merów o strukturze cis-1,4. Budowę cząsteczki polichloroprenu przedstawia wzór



Średnia masa cząsteczkowa kauczuku chloroprenowego wynosi 100 000–200 000. Kauczuki chloroprenowe mają dobre właściwości technologiczne. Właściwości mechaniczne wulkanizatów chloroprenowych są bardzo dobre. Odznaczają się one odpornością na węglowodory alifatyczne, oleje smarowe, roztwory zasad, rozcieńczonych kwasów i soli. W porównaniu z innymi kauczukami mają one stosunkowo dużą gęstość (1,23–1,25 kg/dm³).

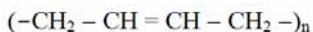
Zastosowanie kauczuków chloroprenowych jest różnorodne. Stosuje się je do produkcji taśm przenośnikowych dla górnictwa, gumy izolacyjnej, węży gumowych, obuwia roboczego, wykładzin antykorozyjnych i innych wyrobów dla budownictwa i przemysłu spożywczego.

Kauczuki butylowe (IIR). Kauczuki butylowe są to kopolimery izobutyleny z niewielką ilością izoprenu (do 3%), otrzymywane metodą polimeryzacji jonowej w niskowrzących rozpuszczalnikach, w obecności halogenków metali jako katalizatorów

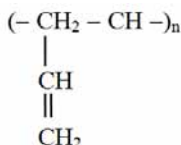


Średnia masa cząsteczkowa kauczuków butylowych wynosi 250 000–330 000. Są one odporne na działanie chemikaliów i utlenianie tlenem atmosferycznym. Stosuje się je przede wszystkim do produkcji dętek samochodowych, izolacji elektrycznej, wykładzin antykorozyjnych, gumowania tkanin i taśm przenośnikowych do transportu gorących materiałów.

Kauczuki butadienowe (BR). Kauczuki butadienowe otrzymuje się w procesie polimeryzacji butadienu z zastosowaniem różnorodnych katalizatorów, w zależności od tego, czy polimeryzacja jest prowadzona w roztworze, emulsji lub masie. Największe zastosowanie mają polibutadieny otrzymywane w roztworze w obecności katalizatorów kobaltowych, niklowych, tytanowych i litowych. Średnia masa cząsteczkowa polibutadienów wynosi 45 000–80 000. Udział struktury 1,2 i 1,4 zależy od warunków polimeryzacji.



struktura 1,4



struktura 1,2

Wulkanizaty z polibutadienów wykazują dobrą odporność na starzenie cieplne i na ścieranie. Kauczuki polibutadienowe stosuje się przede wszystkim do produkcji opon samochodowych, taśm przenośnikowych, izolacji kabli.

2.2. Zachowanie się polimerów w podwyższonej temperaturze

W zachowaniu się cząsteczek polimerów wraz ze wzrostem temperatury można wyodrębnić pięć podstawowych faz (Hilado 1990). Są to:

Faza I – Ogrzewanie. Ciepło z zewnętrznego źródła oddziałuje na materiał, wskutek czego następuje stopniowy wzrost temperatury materiału. Źródłem ciepła może być płomień (promieniowanie i konwekcja), gorące gazy spalinowe (przewodzenie i konwekcja) lub gorące ciało stałe (przewodzenie). Szybkość wzrostu temperatury zależy od następujących właściwości materiału:

- ciepła właściwego – temperatura materiałów charakteryzujących się dużym ciepłem właściwym wzrasta wolniej niż materiałów, których ciepło właściwe jest małe (tabl. 2.4),
- przewodnictwa cieplnego – duże przewodnictwo cieplne oznacza, że ciepło jest przenoszone szybciej niż w przypadku materiału charakteryzującego się małym przewodnictwem cieplnym (tabl. 2.4),
- ciepła utajonego topnienia, parowania.

Faza II – Rozkład. Materiał osiąga temperaturę, w której rozpoczyna się proces rozkładu, w wyniku którego powstaje jeden lub kilka typów produktów:

- gazy palne, które palą się w obecności powietrza, takie jak: metan, etan, etylen, formaldehyd, aceton, tlenek węgla,
- gazy niepalne, które w normalnych warunkach w obecności powietrza nie palą się, takie jak: dwutlenek węgla, chlorowódz, bromowódz, para wodna,
- produkty ciekłe, będące związkami organicznymi o dużej masie cząsteczkowej powstałe w wyniku częściowego rozkładu polimeru,
- ciała stałe – zwykle zwęglona pozostałość lub popiół,
- uniesione w postaci dymu stałe cząstki lub fragmenty polimeru.

Na przebieg fazy rozkładu materiału mają wpływ:

- temperatura początku rozkładu lub najniższa temperatura, w której następuje rozkład; jeżeli temperatura materiału nie osiągnie takiej wartości, rozkład materiału nie nastąpi i proces palenia zostanie przerwany,
- ukryte ciepło rozkładu lub ciepło zaadsorbowane, lub wydzielone podczas procesu rozkładu; jeżeli rozkład jest procesem egzotermicznym, wydzielające się ciepło

powoduje wzrost temperatury; jeżeli ma charakter endotermiczny – absorpcja dostarczanego ciepła powoduje spowolnienie procesu ogrzewania,

- zachowanie się materiału podczas rozkładu, a w szczególności towarzyszące temu procesowi powstawanie palnych lub niepalnych gazów, substancji ciekłych, pozostałości w postaci stałych cząstek, jak również następujące zmiany fazowe.

Faza III – Zapłon. Palne gazy w obecności tlenu ulegają zapłonowi i rozpoczyna się proces palenia. Wystąpienie zapłonu zależy od obecności zewnętrznego źródła, takiego jak płomień lub iskra, od temperatury i składu fazy gazowej. Na przebieg fazy zapłonu mają wpływ:

- temperatura zapłonu lub temperatura, w której gazy uwolnione z materiału mogą zapalić się od płomienia lub iskry; temperatura zapłonu jest zwykle wyższa od temperatury początku rozkładu (tabl. 2.5),
- temperatura samozapłonu, w której reakcje zachodzące w materiale samoczynnie stwarzają i podtrzymują warunki niezbędne do wystąpienia zapłonu; na ogół jest ona wyższa od temperatury zapłonu, ponieważ większa ilość energii jest potrzebna, aby wystąpiły warunki samopodtrzymującego rozkładu (tabl. 2.5),
- graniczne stężenie tlenu (wskaźnik tlenowy) – minimalna ilość tlenu niezbędna do wystąpienia zapłonu i podtrzymania palenia; przyjęto, że w warunkach otoczenia materiał może być uznany za samogasnący, jeżeli jego zapłon i palenie się nie mogą być kontynuowane przy zawartości tlenu poniżej 21% (tabl. 2.6); warunki, w których materiał wykazuje odporność na zapłon i właściwości samogasnące zależą jednakże od intensywności ekspozycji na źródło ciepła.

Faza IV – Spalanie. Spalenie jednostkowej masy substancji generuje pewną ilość ciepła, zwanego ciepłem spalania (tabl. 2.7). Powstające podczas spalania ciepło powoduje wzrost temperatury gazowych produktów spalania i gazów niepalnych i tym samym zwiększenie przenoszenia ciepła przez przewodzenie; ekspansja gorących gazów powoduje zwiększenie przenoszenia ciepła na drodze konwekcji. Cząstki stałe ogrzewające się do stanu żarzenia powodują większe przenoszenie ciepła przez promieniowanie, a ogrzewanie stałej pozostałości – zwiększenie przenoszenia ciepła przez przewodnictwo. W tej fazie pożaru materiał jest najlepiej charakteryzowany przez ciepło spalania – ilość ciepła wydzielona podczas spalania jednostkowej masy materiału. Ciepło spalania netto jest to ilość ciepła wydzielającego się podczas całkowitego spalania jednostki masy paliwa, przy założeniu, że woda powstająca podczas spalania materiału występuje w postaci pary. Jeżeli ciepło spalania ma wartość ujemną, wówczas, aby zaistniał proces ciągłego spalania, jest niezbędne dostarczenie ciepła z zewnątrz układu. Jeżeli ciepło spalania jest dodatnie, wówczas z jednostkowej masy materiału powstaje ilość ciepła wystarczająca do ogrzania sąsiednich części materiału (Hilado 1990).

Faza V – Propagacja. Aby nastąpiła faza propagacji, ciepło spalania netto pomniejszone o ciepło przekazane do otaczającego środowiska i powiększone o ciepło dostarczone ze źródeł zewnętrznych musi być wystarczające, aby doprowadzić przylegające warstwy materiału do fazy palenia się.

Tablica. 2.4. Przewodnictwo cieplne i ciepło właściwe wybranych polimerów (Babrauskas, Greyson 1992)

Nazwa materiału	Przewodnictwo cieplne, °C·cm ⁻¹	Ciepło właściwe, kJ·kg ⁻¹ ·°C ⁻¹
Polietylen	8,0–10,0	1,83–2,30
Polipropylen	2,8	2,10
Polichlorek winylu	3,0–7,0	0,90–1,20
Polistyren	1,9–3,3	1,40
Poliamid 6	5,9	1,52
Poliwęglan	4,6	1,26
Poliuretan	1,5–7,4	1,75–1,84
Poliester	4,0	1,20–2,30
Żywica fenolowo-formaldehydowa	3,0–6,0	1,70
Żywica mocznikowo-formaldehydowa	7,0–10,0	1,60–2,10
Żywica epoksydowa	4,0–5,0	1,07

Tablica 2.5. Temperatura zapłonu wybranych materiałów (Hilado 1990)

Nazwa materiału	Temperatura zapłonu, °C	Temperatura samozapłonu, °C
Polietylen	341–357	349
Polipropylen	–	570
Polichlorek winylu	391	457
Polistyren	345–360	488–496
Poliamid 6	421	424
Poliwęglan	357–467	477–580
Poliuretan	310	416
Poliester	346–399	483–488
Drewno	220–264	260–416
Bawełna	230–266	254

Tablica 2.6. Wskaźnik tlenowy wybranych materiałów (Hilado 1990)

Polimer	Wskaźnik tlenowy, %
Polietylen	17–19
Polipropylen	17–20
Polichlorek winylu (sztywny)	40–46
Polistyren	17–18
Poliamid	23–29
Poliwęglan	22–28
Poliuretan	22–25
Poliester	17–20
Drewno	22–24
Włna	25

Tablica 2.7. Ciepło spalania wybranych polimerów (Babrauskas, Greyson 1992)

Nazwa materiału	Ciepło spalania, MJ·kg ⁻¹
Polietylen	43,1–43,4
Polipropylen	43,23
Polichlorek winylu	16,90
Polistyren	39,7–39,8
Poliamid 6	28,0–29,6
Poliwęglan	29,78
Poliuretan	22,70
Poliester	20,3–28,5
Żywica fenolowo-formaldehydowa	26,7–30,4
Żywica mocznikowo-formaldehydowa	14,61
Żywica epoksydowa	31,32

3. Podstawy teorii spalania

Spalanie jest pojęciem bardzo obszernym. Obejmuje wiele złożonych procesów chemicznych i fizycznych, powiązanych skomplikowanymi zależnościami i z tego powodu trudno podać jego precyzyjną definicję. Definicje spalania, w zależności od autorów, którzy je sformułowali, różnią się w szczegółach, np. według Pala i Macskasy'ego (1991) spalanie jest kompleksowym procesem fizykochemicznym zachodzącym między paliwem a czynnikiem utleniającym, któremu towarzyszy wydzielanie ciepła i światło. Jarosiński (1996) podał definicję, według której spalanie jest reakcją chemiczną paliwa i utleniacza, podczas której następuje wydzielanie ciepła. Nawiązując do tych definicji, można stwierdzić, że w spalaniu biorą udział dwa składniki – paliwo i utleniacz. Paliwem są zazwyczaj substancje pochodzenia organicznego, w tym drewno, torf, węgiel kamienny i brunatny, a utleniaczem – tlen zawarty w powietrzu.

Palność związków organicznych zależy nie tylko od rodzaju atomów, z których są one zbudowane, ale również od ich wzajemnego stosunku ilościowego w danym związku chemicznym. Dodatkowo, poza składem atomowym, na palność wielocząsteczkowych związków organicznych ma wpływ ich budowa chemiczna. Wielocząsteczkowe związki organiczne wskutek oddziaływania termicznego wydzielają dużą ilość palnych, gazowych produktów rozkładu, co stanowi o ich podatności na palenie. Jednocześnie wydzielający się podczas ich palenia stały materiał węglowy, np. w postaci skondensowanych pierścieni aromatycznych, decyduje o zmniejszonych właściwościach palnych. Tak więc, chociaż palność materiałów organicznych określa ich budowa chemiczna, brak jest jednoznacznych zależności między składem pierwiastkowym substancji organicznej a jej palnością.

3.1. Termochemia

Efekty cieplne reakcji chemicznych oraz wymiana energii między układem a otoczeniem stanowią zakres działu chemii fizycznej zwanej termochemią. Zważywszy, że podczas pożaru występuje szczególny rodzaj reakcji, mianowicie spalanie, termochemia, na podstawie danych dostępnych w literaturze naukowej i technicznej, umożliwia obliczanie wydzielonej podczas pożaru energii. Podstawą termochemii jest przede wszystkim pierwsza zasada termodynamiki, odnosząca się do zachowania energii. Jednakże w przypadku przemian chemicznych, zachodzących podczas spalania, termodynamika nie wyjaśnia ich zakresu ani mechanizmu (Drysdales 1995; Kowalewicz 2000).

Podczas spalania zachodzi wiele różnorodnych reakcji chemicznych, w wyniku których wydzielona jest energia. Określenie ilości wydzielonej energii i stanu równowagi w procesie spalania jest zadaniem termodynamiki.

Pierwsza zasada termodynamiki

Zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki ciepło Q , doprowadzone z zewnątrz do układu zamkniętego, jest zużywane na zwiększenie energii wewnętrznej układu U oraz na wykonanie przez układ pracy zewnętrznej W

$$Q = U + W \quad (3.1)$$

Gdy praca ogranicza się tylko do zmian objętości, wówczas opisuje ją równanie

$$W = pV \quad (3.2)$$

gdzie p oznacza ciśnienie, a V objętość gazu, wówczas

$$Q = U + pV \quad (3.3)$$

oraz

$$Q = H - pV \quad (3.4)$$

gdzie H jest entalpią molową (Kowalewicz 2000).

Pożary zdarzają się zazwyczaj w warunkach stałego ciśnienia i w związku z tym praca wykonana w wyniku rozprzestrzenienia się gazów pożarowych może być obliczona. W warunkach stałego ciśnienia równanie (3.2) można przedstawić jako

$$W = p(V_2 - V_1) \quad (3.5)$$

gdzie V_1 i V_2 określają początkową i końcową objętość gazów.

Po odpowiednich przekształceniach równanie (3.1) przyjmuje postać

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 \quad (3.6)$$

gdzie Q_p jest ciepłem przekazany przy stałym ciśnieniu, a H oznacza entalpię. Zmiana entalpii jest więc ciepłem pochłoniętym (lub straconym) pod stałym ciśnieniem, a zatem zmiany entalpii należy brać pod uwagę przy rozwiązywaniu problematyki związanej z pożarami (Drysdale 1995).

Tablica 3.1. Entalpia tworzenia podstawowych związków chemicznych występujących w czasie spalania (Kuo 2005)

Związek chemiczny	Wzór chemiczny	ΔH_{298}^o , kJ·mol ⁻¹
Woda (ciecz)	H ₂ O	-285,83
Woda (para)	H ₂ O	-241,81
Tlenek węgla	CO	-110,52
Dwutlenek węgla	CO ₂	-393,51
Metan	CH ₄	-74,87
Acetylen	C ₂ H ₂	222,70
Etylen	C ₂ H ₄	52,47
Etan	C ₂ H ₆	-84,67
Propan	C ₃ H ₈	103,85
Benzen	C ₆ H ₆	82,93
Metanol (para)	CH ₃ OH	- 201,20
Amoniak	NH ₃	- 45,94
Tlenek azotu	NO	90,29
Dwutlenek azotu	NO ₂	33,89
Dwutlenek siarki	SO ₂	- 296,81

Entalpia tworzenia (ciepło tworzenia) ΔH_f^o związku chemicznego jest to standardowy efekt cieplny reakcji izobaryczno-izotermicznej syntezy tego związku podczas reakcji, której jedynym produktem jest dany związek, a substratami są tylko tworzące

dany związek pierwiastki w najtrwalszych postaciach fazowych, przy danym ciśnieniu i danej temperaturze. Entalpię tworzenia podaje się dla 1 mola związku przy normalnym ciśnieniu atmosferycznym $p_n = 0,101325$ MPa i normalnej temperaturze termodynamicznej $T_n = 298,15$ K. Entalpię tworzenia podstawowych związków chemicznych podczas spalania, podano w tablicy 3.1 (Kuo 2005; Wiśniewski 1993).

Na podstawie prawa Hessa (będącego specjalnym przypadkiem pierwszej zasady termodynamiki), zgodnie z którym suma efektów cieplnych pewnego następstwa reakcji chemicznych izobaryczno-izotermicznych (lub izochoryczno-izotermicznych) jest równa sumie efektów cieplnych dowolnych kolejnych reakcji o tych samych substancjach wyjściowych i końcowych oraz tej samej temperaturze i ciśnieniu (lub objętości) początkowym i końcowym, można obliczyć efekty cieplne reakcji, bazując na danych dotyczących innych reakcji przedstawionych w tablicach termodynamicznych (Wiśniewski 1993). Na przykład dla reakcji chemicznej



w której jeden z produktów (H_2O) występuje w postaci pary, entalpię tworzenia produktów można obliczyć w następujący sposób

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^o &= \Delta H_f^o(\text{CO}) + 2 \Delta H_f^o(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta H_f^o(\text{CH}_4) = \\ &= (-110,52) + (-241,81) - (-74,80) = -519,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Znak $(-)$ przed wartością ΔH świadczy o tym, że reakcja ma charakter egzotermiczny. Reakcje, w przypadku których ΔH ma wartość dodatnią, i podczas których energia jest pobierana przez układ z otoczenia, są nazywane endotermicznymi.

Druga zasada termodynamiki

Według drugiej zasady termodynamiki, procesy nieodwracalne, zachodzące w układzie termodynamicznym, powodują zwiększenie entropii S tego układu. Równanie drugiej zasady termodynamiki formułuje, tzw. nierówność Clausiusa (równość zachodzi przy przemianie odwracalnej)

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (3.9)$$

Zatem entropia układu adiabatycznego zwiększa się w dowolnej przemianie nieodwracalnej.

Z pierwszej i drugiej zasady termodynamiki wynika, tzw. podstawowe równanie termodynamiki, które mówi, że dla przemiany odwracalnej i pracy, będącej pracą zmiany objętości, zmiana energii wewnętrznej jest wyrażana za pomocą równania

$$dU = TdS - PdV \quad (3.10)$$

3.2. Ciepło właściwe

Ciepło właściwe lub pojemność cieplna ciała jest zdefiniowana jako ilość ciepła wymagana do podwyższenia temperatury jednostkowej masy ciała o jeden stopień

Celsjusza. Jednostką ciepła właściwego jest $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Często w przypadku rozwiązywania problemów termochemicznych wygodniej jest posługiwać się jednostką $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Mol oznacza bowiem ilość substancji (stałej, ciekłej lub gazowej), która zawiera taką ilość cząsteczek elementarnych (atomów lub cząsteczek), jaka znajduje się w 0,0012 kg węgla-12 (C^{12}). Liczba ta, zwana liczbą Avogadro, wynosi $6,023\cdot 10^{23}$.

Wartości ciepła właściwego niektórych gazów w różnej temperaturze i pod stałym ciśnieniem przedstawiono w tablicy 3.2. Znajomość ciepła właściwego jest niezbędna m.in. do obliczania temperatury płomienia.

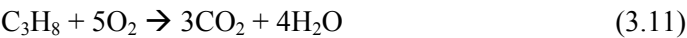
Tablica 3.2. Ciepło właściwe wybranych gazów pod stałym ciśnieniem ($p_n = 0,101325 \text{ MPa}$)

Ciepło właściwe $C_p, \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$						
Związek chemiczny	Wzór chemiczny	Temperatura, K				
		298	500	1000	1500	2000
Woda (para)	H_2O	33,58	35,21	41,22	47,00	51,10
Tlenek węgla	CO	29,14	29,79	33,18	35,22	36,25
Dwutlenek węgla	CO_2	37,13	44,63	54,31	58,38	60,35
Metan	CH_4	35,6	46,34	71,80	86,56	94,40
Tlen	O_2	29,37	31,09	34,88	36,56	37,78
Hel	He	20,79	20,79	20,79	20,79	20,79
Azot	N	29,12	29,58	32,70	34,85	35,99

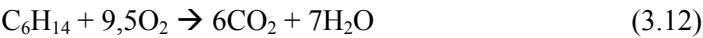
3.3. Ciepło spalania

3.3.1. Reakcje chemiczne i stechiometria

Reakcjom chemicznym towarzyszy wydzielanie się albo absorpcja ciepła (Drysdale 1995). Badania tych zjawisk, jak wspomniano w rozdziale 3.1, są przedmiotem termochemii. Aby było możliwe przeprowadzenie analizy zjawisk zachodzących podczas spalania należy zdefiniować stan początkowy i końcowy układu, wyrażony zazwyczaj odpowiednim równaniem chemicznym, na przykład

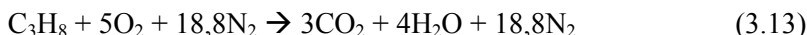


w którym zdefiniowano substraty (propan i tlen) i produkty (dwutlenek węgla i woda) reakcji. To równanie chemiczne opisuje stechiometrię reakcji, to jest dokładne proporcje całkowitej przemiany substratów reakcji (propanu i tlenu) w produkty (bez pozostawienia substratów reakcji). Należy zaznaczyć, że powinien być określony stan fizyczny substratów i produktów reakcji. W większości przypadków warunki początkowe odpowiadają warunkom otoczenia (temperaturze 25°C i ciśnieniu atmosferycznemu), w których nie powinno być wątpliwości dotyczących stanu skupienia substratów reakcji. W przedstawionym powyżej przykładzie zarówno substraty, jak i produkty reakcji, są substancjami gazowymi, ale w przypadku pożarów (procesy palenia, utlenianie) „paliwo” występuje zazwyczaj w formie bardziej skondensowanej, ciekłej lub stałej. Na przykład, utlenianie n-heksanu przedstawia równanie



ale może on również występować w stanie ciekłym albo gazowym. Konsekwencje zostaną omówione poniżej.

Na podstawie reakcji (3.11) można obliczyć masę tlenu lub powietrza wymaganego do całkowitego utlenienia danej ilości propanu. Wynika z niej, że jeden mol propanu (44 g) reaguje całkowicie z pięcioma molami tlenu ($5 \cdot 32 = 160$ g), tzn. że do utlenienia 1 g propanu potrzeba 3,64 g tlenu. Jeżeli propan spala się w powietrzu, wtedy należy wziąć pod uwagę obecność azotu, jakkolwiek jego udział w reakcjach chemicznych nie jest znaczący. Stosunek tlenu do azotu w powietrzu wynosi w przybliżeniu 21:79 (albo 1:3,76), reakcję (3.11) można więc zapisać



Z równania (3.13) wynika, że do całkowitego spalania (utlenienia) 44 g propanu jest niezbędne 686,4 g „powietrza”, tj. 15,6 g powietrza/1 g propanu. Obliczenia tego typu są istotne dla określania ilości powietrza potrzebnego do spalania. W ten sposób na podstawie założenia, że drewno ma wzór empiryczny $\text{CH}_{1,5}\text{O}_{0,75}$ można wykazać, że stechiometryczna ilość powietrza potrzebnego do spalania 1 g drewna wynosi 5,38 g powietrza, zakładając zupełne spalanie się drewna i otrzymanie CO_2 i H_2O . W przedstawionych obliczeniach nie wzięto pod uwagę, że spalanie drewna z występowaniem płomienia obejmuje utlenianie lotnych gazów i par wytwarzanych w czasie pirolizy drewna, podczas gdy substancja zwęglona pali się znacznie wolniej na skutek utleniania powierzchniowego.

3.3.2. Pomiary ciepła spalania

Ciepło spalania jest definiowane jako ilość ciepła wydzielanego podczas całkowitego utlenienia jednostki masy paliwa w celu uzyskania trwałych produktów końcowych. Biorąc pod uwagę warunki, w których przebiega pożar, można stwierdzić, że procesy spalania zachodzą przy stałym ciśnieniu. Tak więc w procesach spalania następuje zmiana entalpii ΔH_c . Należy pamiętać, że gdy reakcje utleniania są egzotermiczne, to ΔH_c ma umownie znak ujemny (Drysdales 1995; Pal, Macskasy 1991).

Ciepło spalania jest mierzone za pomocą bomby kalorymetrycznej, w której ściśle określona ilość paliwa jest spalana w czystym tlenie, pod ciśnieniem w naczyniu, w którym temperatura jest dokładnie monitorowana. Bomba kalorymetryczna pozwala na precyzyjne oznaczenie ilości wydzielonego ciepła na podstawie pomiaru wzrostu temperatury i znajomości całkowitej pojemności cieplnej systemu. Pomiar taki pozwala na określenie ilości ciepła wydzielonego przy stałej objętości, tzn. zmianę energii wewnętrznej ΔE . Zmianę entalpii przedstawia równanie

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \quad (3.14)$$

gdzie $\Delta(PV)$ jest obliczana z wykorzystaniem prawa gazu idealnego

$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) \quad (3.15)$$

Zmierzone za pomocą bomby kalorymetrycznej ciepło spalania jest nazywane ciepłem spalania brutto (substraty reakcji i produkty występują w ich standardowych stanach). Ciepło spalania netto odnosi się do sytuacji, w której woda jako produkt reakcji występuje w stanie parowym. Ciepło spalania netto jest mniejsze od ciepła spalania brutto o ilość równą utajonemu ciepłu parowania ($2,26 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ wody) i stanowi

wartość, która powinna być stosowana w obliczeniach dotyczących pożarów (procesów palenia). Należy pamiętać, że jeżeli jest wymagane ciepło spalania paliwa w postaci gazowej, to należy wprowadzić korektę wynikającą z konieczności przeprowadzenia paliwa w stan gazowy ze stanu ciekłego lub stałego.

W tablicy 3.3 przedstawiono ciepło spalania ΔH_c niektórych palnych substancji gazowych, cieczy i ciał stałych, wyrażone w: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ _{paliwa}, $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ _{paliwa}, $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ _{tlenu} i $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ _{powietrza}. Pierwsza z tych jednostek jest powszechnie spotykana w tekstach chemicznych i podręcznikach, druga w inżynierii chemicznej, jest ona także użyteczna dla inżyniera ochrony przeciwpożarowej; natomiast trzecia i czwarta są stosowane przede wszystkim w przypadku rozwiązywania problemów związanych z pożarami. Na podstawie danych przedstawionych w tablicy 3.3 można stwierdzić, że $\Delta H_{c(\text{O}_2)}$ i $\Delta H_{c(\text{powietrze})}$ są w przybliżeniu stałe dla większości wymienionych w tablicy materiałów i ich wartości średnie wynoszą odpowiednio 13,1 i 3 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ (rozdz. 3.5).

Tablica 3.3. Ciepło spalania wybranych materiałów w temperaturze 25°C (298 K) (Drysdales 1995)

Materiał	ΔH_c $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔH_c $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	ΔH_c $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}(\text{O}_2)^*$	ΔH_c $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}(\text{powietrze})$
Tlenek węgla (CO)	283	10,10	17,69	4,10
Metan (CH ₄)	800	50,00	12,54	2,91
Etan (C ₂ H ₆)	1423	47,45	11,21	2,96
Eten (C ₂ H ₄)	1411	50,53	14,74	3,42
Etyn (C ₂ H ₂)	1253	48,20	15,73	3,65
Propan (C ₃ H ₈)	2044	46,45	12,80	2,97
n-Butan (n-C ₄ H ₁₀)	2650	45,69	12,80	2,97
n-Pentan (n-C ₅ H ₁₂)	3259	45,27	12,80	2,97
n-Octan (n-C ₈ H ₁₈)	5104	44,77	12,80	2,97
c-Heksan (c-C ₆ H ₁₂)	3680	43,81	12,80	2,97
Benzen (C ₆ H ₆)	3120	40,00	13,06	3,03
Metanol (CH ₃ OH)	635	19,83	13,22	3,07
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	1232	26,78	12,88	2,99
Aceton (CH ₃ COCH ₃)	1786	30,79	14,00	3,25
d-Glukozę (C ₆ H ₁₂ O ₆)	2772	15,40	13,27	3,08
Celuloza	–	16,09	13,59	3,15
Polietylen	–	43,28	12,65	2,93
Polipropylen	–	43,31	12,66	2,94
Polistyren	–	39,85	12,97	3,01
Polichlorek winylu	–	16,43	12,84	2,98
Polimetakrylan metylu	–	24,89	12,98	3,01
Poliakrylonitryl	–	30,80	13,61	3,16
Polioksymetylen	–	15,46	14,50	3,36
Politereftalan etylenu	–	22,00	13,21	3,06
Poliwęglan	–	29,72	13,12	3,04
Nylon 6,6	–	29,58	12,67	2,94
Poliester	–	23,8	–	–
Wełna	–	20,5	–	–
Drewno (buk europejski)	–	19,5	–	–
Części lotne drewna (buk europejski)	–	16,6	–	–
Węgiel drzewny (buk europejski)	–	34,3	–	–
Drewno (sosna żółta)	–	19,4	–	–

* $\Delta H_c(\text{O}_2) = 13,1 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ jest używany w kalorymetrii zużycia tlenu do obliczania szybkości wydzielania się ciepła.

Dane podane w tablicy 3.3 odnoszą się do ciepła spalania mierzonego w temperaturze otoczenia (25°C). Są one wystarczające do rozwiązywania wszystkich problemów związanych z pożarami, ale w niektórych przypadkach, gdy spalanie odbywa się w wyższej temperaturze, może być konieczna znajomość ich wartości dla innej temperatury. Wówczas można skorzystać z pierwszego prawa termodynamiki.

Jeżeli substraty reakcji mają temperaturę T_0 , a produkty temperaturę końcową T_F , to proces można rozpatrywać przy założeniu, że:

- produkty powstają w temperaturze T_0 , absorbują ciepło wydzielające się podczas spalania i są ogrzewane do temperatury T_F ,
- ciepło powstające podczas spalania najpierw ogrzewa substraty reakcji do temperatury T_F , następnie reakcja do zakończenia spalania postępuje bez dalszego wzrostu temperatury.

Wykorzystując pierwsze prawo termodynamiki, można napisać

$$(\Delta H_c)^{T_0} + C_p^{P_r}(T_F - T_0) = (\Delta H_c)^{T_F} + C_p^R(T_F - T_0) \quad (3.16)$$

gdzie $C_p^{P_r}$ i C_p^R są całkowitymi pojemnościami cieplnymi odpowiednio produktów i substratów reakcji. To równanie może być przekształcone do postaci

$$\frac{(\Delta H_c)^{T_F} - (\Delta H_c)^{T_0}}{T_F - T_0} = \Delta C_p \quad (3.17)$$

albo przedstawione w innej formie, znanej jako równanie Kirchhoffa

$$d(\Delta H_c)/dT = \Delta C_p \quad (3.18)$$

gdzie $\Delta C_p = C_p^{P_r} - C_p^R$.

Może ono być wykorzystane do obliczania ciepła spalania w temperaturze T_2 , jeżeli jest znane ΔH_c w temperaturze T_1 i są dostępne informacje dotyczące pojemności cieplnych substratów i produktów reakcji. W tym celu równanie przyjmuje postać

$$(\Delta H_c)^{T_2} = (\Delta H_c)^{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (3.19)$$

gdzie:

$$\Delta C_p = \Sigma C_p (\text{produkty}) - \Sigma C_p (\text{substraty}) \quad (3.20)$$

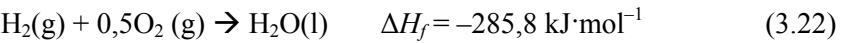
a C_p jest funkcją temperatury, która może być wyrażona w postaci szeregu potęgowego, np.

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad (3.21)$$

3.4. Ciepło tworzenia

Zgodnie z pierwszym prawem termodynamiki, zmiana energii wewnętrznej (albo entalpii) systemu zależy tylko od pierwotnego i końcowego stanu układu i jest niezależna od etapów pośrednich (Drysdale 1995; Wiśniewski 1993). W termochemii jest ono znane jako prawo Hessa, które odnosi się bezpośrednio do reakcji chemicznych. Związane z nim pojęcie ciepła tworzenia daje możliwość porównania względnych trwałości różnych związków chemicznych i może być użyte do obliczania ciepła reakcji chemicznych, których nie można mierzyć bezpośrednio.

Ciepło tworzenia związku jest definiowane jako zmiana entalpii podczas reakcji chemicznej tworzenia 1 mola związku z pierwiastków będących jego składnikami w warunkach normalnych. Tak więc ciepło tworzenia wody w postaci ciekłej można przedstawić jako zmianę entalpii reakcji (przy 298 K)



a więc $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O})(\text{l}) = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ w temperaturze 25°C. Różni się ono od ciepła tworzenia pary wodnej $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O})(\text{g}) = -241,84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ciepło parowania wody w temperaturze 25°C wynosi 43,96 kJ·mol⁻¹).

Ciepło reakcji można obliczyć z wykorzystaniem ciepła tworzenia substratów i produktów reakcji, według wzoru

$$\Delta H = \Delta H_f(\text{produkty}) - \Delta H_f(\text{reaktory}) \quad (3.23)$$

gdzie ΔH jest ciepłem (entalpią) odpowiedniej reakcji.

Tablica 3.4. Ciepło tworzenia związków chemicznych w temperaturze 25°C (298 K)
(Drysdale 1995)

Związek chemiczny	(ΔH_f^{298} (kJ·mol ⁻¹))
Wodór (atomowy)	+ 218,00
Tlen (atomowy)	+ 249,17
Hydrosyl (OH)	+ 38,99
Chlor	+ 121,29
Tlenek węgla	- 110,53
Dwutlenek węgla	- 393,52
Woda (ciekła)	- 285,8
Woda (para)	- 241,83
Chlorowodór	- 92,31
Cyjanowodór (gaz)	+ 135,14
Tlenek azotu	+ 90,29
Dwutlenek azotu	+ 33,85
Amoniak	- 45,90
Metan	- 74,87
Etan	- 84,5
Eten	+ 52,6
Etyn (acetylen)	+ 226,9
Propan	- 103,6
n-Butan	- 124,3
izo-Butan	- 131,2
Metanol	- 242,1

W większości przypadków, ciepła tworzenia nie można obliczyć tak łatwo, jak ciepła spalania. Powyższy przykład jest przypadkiem wyjątkowym, gdyż ciepło tworzenia wody jest równocześnie ciepłem spalania wodoru. Podobnie ciepło spalania węgla, w jego najbardziej stabilnej formie w warunkach otoczenia (grafit), jest ciepłem tworzenia dwutlenku węgla. Ciepło tworzenia wybranych związków chemicznych podano w tablicy 3.4. Najbardziej trwałe związki (CO_2 i H_2O) mają największe wartości ujemne.

3.5. Szybkość wydzielania się ciepła podczas pożaru

Termochemia może dostarczać informacji dotyczących całkowitej ilości energii, która może wydzielć się podczas zupełnego spalania paliwa, rzadziej natomiast ciepło spalania może być wykorzystane bezpośrednio do obliczania ciepła wydzielonego podczas „rzeczywistych” pożarów (Drysdale 1995). Można jednakże założyć, że szybkość wydzielania się ciepła jest parametrem ważniejszym niż całkowite ciepło wydzielone podczas spalania. Jeżeli pali się pojedynczy element odizolowany od otoczenia, to szybkość palenia i szybkość wydzielania się ciepła w płomieniu są równoważne. Pomimo to, jest dogodnie wyrażanie szybkości wydzielania się ciepła $\dot{Q}_c$ w postaci ilorazu szybkości ubytku masy $\dot{m}$ ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$) i ciepła spalania ΔH_c ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)

$$\dot{Q}_c = \dot{m}\Delta H_c \quad (3.24)$$

Zakłada się, że spalanie jest całkowite, jakkolwiek wiadomo, że zdarza się to rzadko. Nawet w warunkach nieograniczonej wentylacji produkty spalania zawierają pewne związki chemiczne, które są produktami częściowego utlenienia, takie jak: tlenek węgla, aldehydy, ketony i sadza lub dym. Ich obecność wskazuje, że nie cała dostępna energia wydzielila się. Sprawność spalania waha się od 0,3 do 0,4 dla materiałów zawierających grupy silnie zmniejszające palność, do 0,9 i więcej w przypadku produktów zawierających tlen (na przykład polioksymetylen) (Tewarson 1982).

Podczas pożaru w pomieszczeniach procesy spalania przebiegają inaczej. Zazwyczaj ma się do czynienia z równoczesnym występowaniem wielu różnych materiałów (paliw), różniących się wymaganiami dotyczącymi ilości powietrza potrzebnego do ich spalania. Palą się z różną szybkością, zależną nie tylko od charakteru paliwa lecz także poziomu promieniowania ciepła występującego w pomieszczeniu podczas pożaru. Znajomość szybkości wydzielania się ciepła podczas rozwiniętego stadium pożaru w pomieszczeniu jest potrzebna do obliczenia temperatury pożaru, w celu oszacowania narażenia na ogień elementów budynku, jak np. w metodzie opracowanej przez Pettersona, Magnussona i Thora (1976).

Zakładając, że wentylacja umożliwi kontrolowanie pożaru i całe powietrze dostające się do pomieszczenia bierze udział w procesie palenia, szybkość wydzielania się ciepła wewnątrz pomieszczenia może być obliczona za pomocą wzoru

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_{\text{powietrza}} \Delta H_{c(\text{powietrza})} \quad (3.25)$$

gdzie:

- $\dot{m}_{\text{powietrza}}$ – szybkość przepływu masy powietrza do pomieszczenia,
 $\Delta H_{c(\text{powietrza})}$ – ciepło spalania przypadające na jednostkę masy powietrza zużytego ($3000 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ – tabl. 3.3).

Szybkość przepływu masy powietrza może być obliczona za pomocą wzoru

$$\dot{m}_{\text{powietrze}} = 0,52 A_w h^{1/2}, \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.26)$$

gdzie:

- A_w – efektywny obszar wentylacji, m^2 ;
 h – wysokość otworu wentylacyjnego, m.

W tym postępowaniu założono, że proces spalania jest stechiometryczny, chociaż szybkość dostarczania powietrza może być niewystarczająca do spalania całego paliwa znajdującego się w pomieszczeniu.

Wiele danych przydatnych w takich obliczeniach, dotyczących zachowania się materiałów (paliw) w pożarze można uzyskać, wykorzystując „kalorymetrię zużycia tlenu”. Na jej podstawie opracowano kalorymetr stożkowy, w którym szybkość wydzielania się ciepła z małej próbki palącego się materiału w warunkach ustalonego strumienia ciepła promieniowania jest określona przez pomiar szybkości zużycia tlenu. Ta technika jest stosowana na dużą skalę do pomiarów wydzielania się ciepła w przemyśle meblowym, w budownictwie, w górnictwie (taśmy przenośnikowe) itp. (Babrauskas, Greyson 1992).

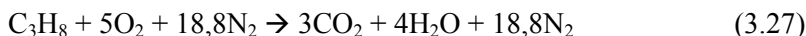
3.6. Obliczenie adiabatycznej temperatury płomienia

W poprzednich rozdziałach poświęconych problematyce palenia się materiałów nie zwrócono uwagi na to, jakie są „losy” energii, która wydzielila się w wyniku reakcji spalania. Jest ona absorbowana przez substancje znajdujące się w środowisku reakcji, a mianowicie:

- nieprzereagowane substraty reakcji,
- produkty spalania,
- rozcieńczalniki.

Jeżeli założy się wstępnie, że reakcje towarzyszące spalaniu będą przebiegały w procesie adiabatycznym, tzn. że nie wystąpi zjawisko przenikania ciepła do, albo z systemu, to wtedy będzie możliwe obliczenie adiabatycznej temperatury płomienia (Drysdale 1995).

W przypadku płomienia powstającego na przykład podczas spalania stechiometrycznej mieszaniny propan-powietrze w temperaturze 25°C , reakcję opisuje równanie



Podczas tej reakcji wydzielila się 2044 kJ energii na każdy mol zużytego propanu. Ta ilość energii zostaje zużyta na ogrzanie produktów reakcji, tj. 3 moli dwutlenku węgla, 4 moli wody (pary) i $18,8$ moli azotu na każdy mol spalanego propanu. Pojem-

ność cieplna tej mieszaniny może być obliczona na podstawie pojemności cieplnej poszczególnych gazów, którą można znaleźć w literaturze (Drysdale 1995). Procedura ta jest prosta pod warunkiem, że zostanie uwzględniona średnia wartość pojemności cieplnej C_p dla każdego gazu w odpowiednim zakresie temperatury (tabl. 3.5). W związku z tym, że energia ta (2004 kJ) wydziela się w tym samym czasie, w którym powstają wymienione w równaniu (3.27) związki chemiczne, maksymalny wzrost temperatury wyniesie: $\Delta T = 2\,044\,000/942,5 = 2169\text{ K}$, a temperatura końcowa (adiabatyczna) $2169 + 298 = 2467\text{ K}$. W rzeczywistości wartość ta jest wartością przybliżoną z następujących powodów:

- pojemność cieplna zmienia się wraz z temperaturą i do obliczeń użyto wartości średnich,
- system nie może być adiabatyczny, ponieważ wystąpi strata ciepła w wyniku promieniowania przez gorące gazy (CO_2 i H_2O),
- w wysokiej temperaturze wystąpi dysocjacja produktów; są to procesy endotermiczne, następuje więc obniżenie temperatury końcowej.

Tablica 3.5. Pojemność cieplna produktów spalania stechiometrycznej mieszaniny propan-powietrze (Drysdale 1995)

Produkty spalania	Liczba moli	Pojemność cieplna przy 1000 K	
		$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
CO_2	3	54,3	162,9
H_2O	4	41,2	164,8
N_2	18,8	32,7	614,8
Całkowita pojemność cieplna (na mol propanu)			942,5

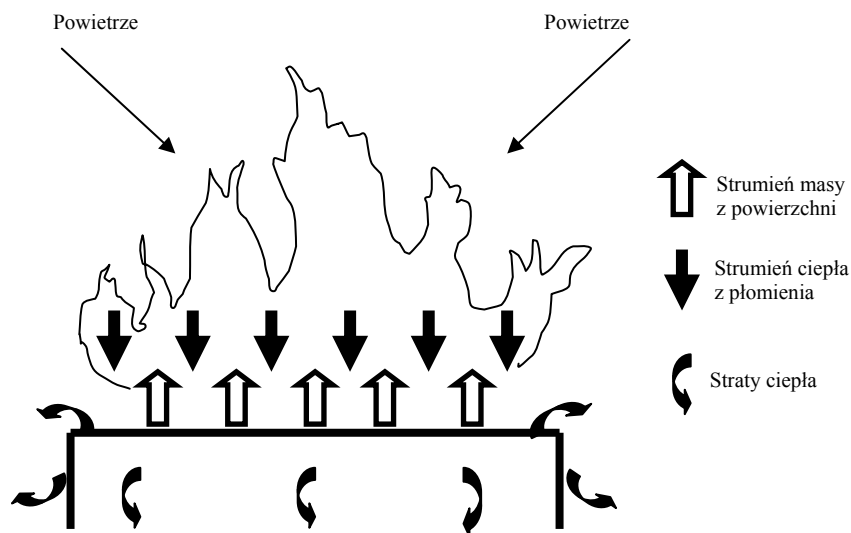
W rzeczywistości faktyczna temperatura płomienia będzie znacznie niższa niż prognozowana, i tak w przypadku propanu palącego się w powietrzu, temperatura końcowa może nie przekroczyć 2000 K (tabl. 3.6).

Tablica 3.6. Adiabatyczna temperatura płomienia mieszanin węglowodorów i powietrza (Drysdale 1995)

Gaz	Adiabatyczna temperatura płomienia przy dolnej granicy zapalności, K
Metan	1446
Etan	1502
Propan	1554
n-Butan	1612
n-Pentan	1564
n-Heptan	1692
n-Octan	1632

4. Rozkład termiczny i stabilność materiałów

Niektóre materiały (tworzywa) polimerowe pod wpływem ciepła ulegają rozkładowi, któremu towarzyszą przemiany fizyczne i chemiczne. Zazwyczaj wiążą się z nimi niepożądane zmiany właściwości materiałów. Między rozkładem termicznym (pirolizą) a degradacją termiczną należy dokonać wyraźnego rozróżnienia. Rozkład termiczny to proces, w którym działanie ciepła albo podwyższonej temperatury na materiał (produkt) powoduje znaczną zmianę jego właściwości (chemicznych, fizycznych, mechanicznych albo elektrycznych). Biorąc pod uwagę pożar (zjawisko spalania) istotnym elementem rozkładu termicznego jest rozkład materiału stałego z wytworzeniem lotnych produktów gazowych, które mogą palić się nad materiałem stałym. Aby proces ten miał charakter procesu samopodtrzymującego, jest konieczne przekazanie przez palące się gazy wystarczającej ilości ciepła powierzchni materiału w celu kontynuowania procesu wytwarzania palnych produktów gazowych, które w reakcji z tlenem z powietrza nad powierzchnią polimeru wytwarzają ciepło w reakcjach utleniania. Proces ten jest kontynuowany aż do wyczerpania materiału (rys. 4.1). W wyniku procesów chemicznych, zachodzących pod wpływem ciepła, tworzą się palne substancje lotne, natomiast przemiany fizyczne, takie jak topnienie i zwęglanie mogą mieć znaczny wpływ na charakterystykę palenia się materiału.



Rys. 4.1. Schemat palącej się powierzchni, obrazujący przepływ ciepła i masy

Uzyskanie składników gazowych z polimerów jest znacznie bardziej skomplikowane niż zgazowanie łatwo palnych cieczy. W przypadku większości łatwo palnych cieczy parowanie może być traktowane jak proces zgazowania. W przypadku natomiast materiałów polimerowych oryginalny materiał nie jest lotny i bardzo duże cząsteczki muszą być rozłożone na mniejsze, które dopiero mogą parować. W większości przypadków polimer stały rozkłada się na dużą liczbę mniejszych fragmentów o róż-

nej budowie chemicznej. Produkty rozkładu o mniejszej masie cząsteczek parują bezpośrednio po utworzeniu, podczas gdy produkty o większej masie cząsteczkowej pozostają przez pewien czas w fazie skondensowanej (stałej albo ciekłej). W tym czasie mogą one ulegać dalszemu rozkładowi, w wyniku którego powstają produkty łatwiej parujące, o mniejszej masie cząsteczkowej. Niektóre polimery rozkładają się całkowicie, bez pozostałości stałej. Jednakże znacznie częściej podczas rozkładu polimerów, oprócz składników lotnych, powstają pozostałości stałe substancji zwęglonej. Substancje zwęglone mogą tworzyć warstwy ochronne, które w przypadku odpowiedniego uformowania mogą znacznie spowalniać dalszy rozkład termiczny materiału.

Z powyższego opisu rozkładu termicznego wynika, że zachodzące podczas niego procesy chemiczne są zróżnicowane i skomplikowane. Szybkość, mechanizm i skład powstających produktów rozkładu zależą zarówno od właściwości fizycznych pierwotnego materiału, jak i od jego składu chemicznego.

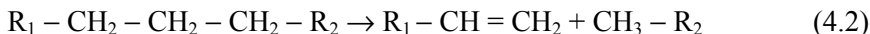
4.1. Rozkład termiczny polimerów organicznych

Rozkład termiczny polimerów rozpoczyna się w miejscu najsłabszych wiązań chemicznych łańcucha. W tabelicy 4.1 podano energię różnego typu wiązań chemicznych związków niskocząsteczkowych.

Tabela 4.1. Przeciętne wartości energii wiązań chemicznych (Opstad 1991)

Rodzaj wiązania	Energia wiązania, kJ·mol ⁻¹
C≡N (nitylowe)	875
C=O	728
C=C	607
C=S	540
C–C (aromatyczne)	519
O–H	460
C–H (etylenowe)	443
C–H (w metanie)	410
C–O	364
S–H	364
N–H	351
C–C (alifatyczne)	335
C–O (eterowe)	330
C–Cl	326
S=S	318
C–S	276
C–Br	260

W związkach wielkocząsteczkowych siły międzycząsteczkowe mogą również wpływać na energię poszczególnych wiązań. Istnieją dwa podstawowe rodzaje rozszczepiania łańcucha polimeru: przez wolne rodniki lub przez migrację atomu wodoru (Cullis, Hilschler 1981; Pal, Macskasy 1991; Troitzsch 1990). Wolne rodniki, gdy powstają, mogą wchodzić w reakcję z innymi wolnymi rodnikami lub inicjować reakcję łańcuchową. Migracja atomu wodoru prowadzi do powstania dwóch stabilnych cząsteczek, z których jedna zawiera wiązania nienasycone



Jeżeli w głównym łańcuchu polimeru siła wiązań jest identyczna, istnieje jednakowe prawdopodobieństwo rozszczepienia dla wszystkich wiązań, tak więc rozkład termiczny zachodzi przypadkowo. W niektórych typach polimerów słabsze wiązania są usytuowane nie w łańcuchu głównym, lecz łańcuchy poboczne są połączone z łańcuchem głównym wiązaniami o mniejszej energii. W takich przypadkach termiczna degradacja polimeru rozpoczyna się od rozszczepienia łańcuchów pobocznych.

Rozkład polimeru może być również powodowany czynnikami chemicznymi. W przypadku zjawiska palenia najważniejszy jest proces utleniania. Polimery mają zdolność do absorpcji tlenu atmosferycznego, który może wywołać reakcję autoutleniania łańcucha w polimerze, dając w rezultacie różne niskocząsteczkowe alkohole, ketony, aldehydy i kwasy karboksylowe.

Zjawisko łącznego efektu oddziaływania na polimer ciepła i tlenu jest nazywane rozkładem termooksydacyjnym (Pal, Macskasy 1991). Mechanizm rozkładu termooksydacyjnego przedstawiają reakcje:

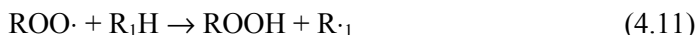
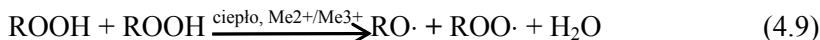
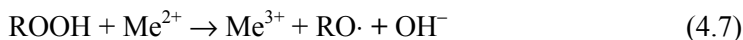
- reakcja inicjacji procesu rozkładu termooksydacyjnego



- reakcje rozszerzenia procesu rozkładu termooksydacyjnego



Na skutek działania energii termicznej i świetlnej lub jonów metali (stanowiących zanieczyszczenie polimerów), w wyniku rozkładu wodoronadtlenków powstają:



Przerwanie reakcji rozkładu termooksydacyjnego następuje wskutek reakcji między wolnymi rodnikami:



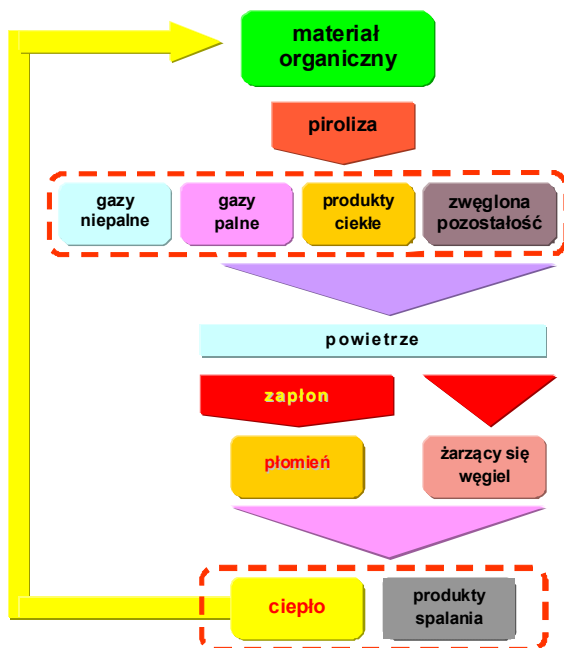
Niektórzy autorzy (Pal, Macaskasy 1991) zajmujący się badaniami palności, twierdzą, że podstawowym sposobem degradacji polimerów jest rozkład termiczny, który zachodzi w temperaturze powyżej 300°C. W tych warunkach duża szybkość rozkładu termicznego dominuje nad ograniczoną szybkością dyfuzji i absorpcji tlenu przez fazę stałą. Z tego powodu procesy termooksydacyjne w fazie stałej są mało znaczące. Procesy utleniania zachodzą w fazie gazowej w wyniku obecności w niej związków niskocząsteczkowych wytworzonych podczas rozkładu termicznego.

4.2. Charakterystyka procesu spalania polimerów

Charakterystyka surowców stosowanych w produkcji wyrobów dla górnictwa wykazuje, że są to w większości materiały polimerowe, które ulegają rozkładowi termicznemu z wydzielaniem niskocząsteczkowych substancji lotnych, będących zazwyczaj substancjami palnymi. Spalanie jest reakcją chemiczną, podczas której wydzielą się duża ilość energii. Większość substancji organicznych ulega spalaniu w powietrzu lub tlenie. Cecha ta należy do podstawowych wymagań stawianych materiałom tylko wtedy, gdy proces spalania jest wykorzystywany jako źródło energii. Jednak w przypadku znacznej liczby materiałów właściwość ta, z uwagi na zagrożenie pożarowe, jest zasadniczą wadą, ograniczającą zakres ich stosowania, np. w budownictwie, górnictwie, transporcie. Wtedy istotną właściwością decydującą o ich przydatności jest trudnopalność.

Spalanie materiałów organicznych jest procesem skomplikowanym, przebiegającym w wielu etapach, z których część nie została dotychczas zbadana. W publikacji (Troitzsch 1990) został przedstawiony uproszczony schemat zjawisk zachodzących podczas spalania tworzyw sztucznych (rys. 4.2). Aby zapoczątkować spalanie materiałów polimerowych jest niezbędne ogrzanie materiału przez zewnętrzne źródło ciepła do temperatury, w której zachodzi ich rozkład termiczny. Powstające podczas rozkładu termicznego polimerów palne substancje gazowe mieszają się z tlenem atmosferycznym i ulegają zapaleniu od płomienia zewnętrznego lub, jeżeli temperatura osiąga odpowiednio wysoką wartość, zachodzi samozapłon. Wartości temperatury rozkładu, zapłonu i samozapłonu są w przypadku poszczególnych polimerów zróżnicowane. Podczas egzotermicznej reakcji spalania mieszaniny gazowych produktów rozkładu termicznego polimerów (pirolizy), część ciepła wydzielonego na drodze konwekcji i promieniowania powraca do materiału, w następstwie czego jest kontynuowany proces dalszego rozkładu materiału i wydzielania się palnych produktów gazowych.

Większość powszechnie spotykanych polimerów organicznych jest zbudowana z substancji o charakterze węglowodorów, a zatem płomień występujący podczas ich spalania jest podobny do płomienia występującego podczas spalania węglowodorów. Zjawisko zwane płomieniem zachodzi w przestrzeni wypełnionej substancją będącą na ogół w bardzo złożonym ruchu. Substancja ta jest niejednorodna pod względem składu, parametrów termicznych oraz stanu skupienia, zmienia też swoją jakość w wyniku reakcji chemicznych.



Rys. 4.2. Schemat procesu spalania polimerów

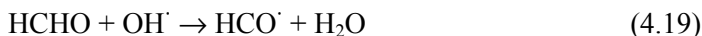
Dokładny opis obszaru płomienia jest więc bardzo złożony. Prosty model reakcji zachodzących w węglowodorowym płomieniu dyfuzyjnym przedstawili Cullins i Hilschler (1981) oraz Troitzsch (1990)



Reakcje te są egzotermiczne i charakteryzują się niską energią aktywacji. Jedyne stabilnymi produktami przejściowymi podczas spalania metanu są tlenek węgla, wodór i formaldehyd, lecz dwa ostatnie związki występują tylko w bardzo małym stężeniu. Zatem źródłem tlenu węgla są rodniki metylowe tworzone w reakcjach (4.1) i (4.2). Rodniki te prawdopodobnie najpierw reagują z tlenem



Mała ilość formaldehydu w produktach przejściowych wynika z faktu, że jest on szybko usuwany ze środowiska reakcji



a następnie



W wyniku tych reakcji z każdej cząsteczki metanu powstaje cząsteczka tlenu węgla. Szybkość tworzenia się tlenu węgla powinna więc być równa szybkości ubytku metanu. Występuje to rzeczywiście wtedy, gdy zachodzi proces utleniania tlenu

węgla. Najbardziej prawdopodobna reakcja, przebiegająca z bardzo dużą szybkością, ma następującą postać



Odgałęzieniem łańcucha reakcji zachodzących podczas spalania metanu są:

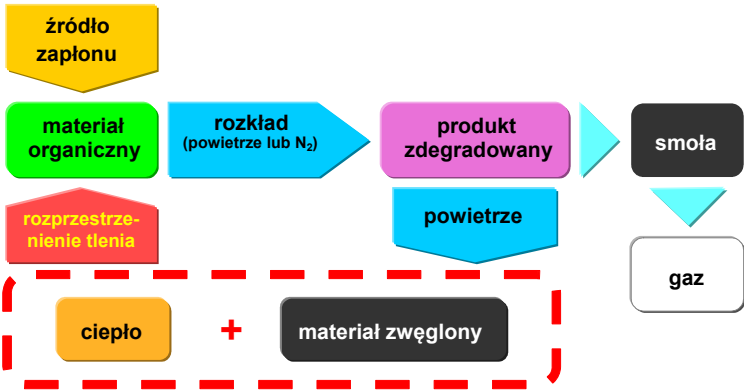


Charakter reakcji chemicznych zachodzących w płomieniu węglowodorowym zależy od stosunku paliwo/utleniacz. W płomieniu ubogim w paliwo rodniki $\text{OH}^\cdot$ są głównym czynnikiem reagującym ze składnikami paliwa. Gdy w mieszaninie wzrasta ilość paliwa, rodniki $\text{H}^\cdot$ stopniowo zastępują rodniki $\text{OH}^\cdot$. Jeżeli paliwo występuje w znacznym nadmiarze, podstawowymi końcowymi produktami spalania są tlenek węgla, wodór, woda i węgiel w postaci sadzy. W końcowych produktach spalania substancji organicznych mogą również być obecne inne substancje, szczególnie w przypadku płomienia bogatego w paliwo. Do najważniejszych z nich należą niektóre lotne produkty powstające podczas spalania heteroatomów wchodzących w skład substancji organicznych. Zazwyczaj są to tlenki azotu, halogenowodory, dwutlenek siarki.

4.3. Bezpłomieniowe spalanie materiałów organicznych

Do bezpłomieniowego spalania materiałów organicznych zalicza się procesy tlenia i żarzenia się materiałów. Różnica między żarzeniem a tleniem polega na tym, że poza obserwowanym podczas żarzenia efektem wydzielania się światła i ciepła, w procesie tlenia wydzielają się znaczne ilości dymów. Wydzielanie się dymów jest wynikiem pirolizy zachodzącej na lub w pobliżu powierzchni tłącego się materiału. Tlenie materiału może przebiegać w stosunkowo długim czasie, w którym może dojść do zapalenia tłącego się materiału. Tlenie może być uznane za proces wolnego rozprzestrzeniania się palenia, charakteryzujący się stosunkowo niską temperaturą i niepełnym utlenianiem, które zależy od szybkości dyfuzji tlenu przez pory paliwa. Tlenie to zjawisko, którego mechanizm jest dotychczas bardzo mało zbadany. Propozycja kinetycznego modelu procesu tlenia została przedstawiona w publikacji (Rogers i in. 1978) (rys. 4.3). Pierwszym stadium tlenia po zapaleniu się materiału jest jego piroliza, której towarzyszy 10–15% ubytek masy próbki. Rozłożony w ten sposób materiał, przy niedomiarze tlenu lub jego braku, nie będzie ulegał dalszemu procesowi tlenia lecz będą powstawać substancje smoliste, które w rezultacie prowadzą do gazowych produktów pirolizy. W obecności wystarczającej ilości utleniacza (powietrze), we wstępnie rozłożonym produkcie, zachodzi proces jego zwęglania i jeżeli wyzwala ilość ciepła jest wystarczająco duża, następuje rozszerzenie zjawiska tlenia na sąsiednie obszary. Dalszy wzrost dostępu powietrza do części polimeru objętego tleniem

powoduje przyspieszenie reakcji utleniania, wzrost ilości wydzielanego podczas reakcji ciepła, a w rezultacie podwyższenie temperatury i powstanie lotnych produktów pirolizy, które zapalają się w wyniku inicjacji płomieniem zewnętrznym lub samozapłonu.



Rys. 4.3. Model tlenu materiału

Bezpośredni proces palenia się polimerów (tlenie) występuje wtedy, gdy podczas spalania płomieniem tworzy się pozostałość znacznie bogatsza w węgiel w porównaniu z materiałem pierwotnym. W ten sposób zachowują się polimery, z których są wykonywane taśmy przenośnikowe. Bezpośredni proces palenia się taśm, szczególnie startych okładek taśm przenośnikowych, może stanowić duże zagrożenie pożarowe w kopalniach.

5. Metody badania palności wyrobów z materiałów organicznych stosowanych w górnictwie

Wraz z wprowadzaniem do podziemnych wyrobisk górniczych wyrobów z materiałów organicznych, będących elementami maszyn górniczych bądź też stosowanych w różnorodnych rozwiązaniach technicznych towarzyszących eksploatacji węgla, pojawia się zwiększone ryzyko pożarowe. Zagrożenie zapaleniem się materiału organicznego lub wykonanego z niego wyrobu, zależy od warunków i miejsca, w jakich jest on stosowany. W górnictwie, ze względu na jego specyfikę, nawet niewielki pożar może mieć daleko idące skutki – nie tylko straty materialne, ale także zagrożenie życia górników. W związku z tym materiały, które są przeznaczone do wykorzystania w podziemnych wyrobiskach górniczych muszą spełniać szczególnie wysokie wymagania. W większości metod badawczych i kryteriów oceny palności materiałów powinny być uwzględniane specyficzne warunki panujące w wyrobiskach kopalnianych. W metodach stosowanych do oceny zagrożeń pożarowych w innych dziedzinach przemysłu zazwyczaj nie są one uwzględniane. Stąd też w wielu krajach prowadzi się prace badawcze służące pogłębianiu wiedzy i rozwojowi aparatury pomiarowej, wykorzystywanej do oceny palności materiałów. W Głównym Instytucie Górnictwa takie prace są prowadzone od 40 lat. Wyniki ich były prezentowane w licznych publikacjach, jak również na wielu konferencjach naukowo-technicznych (Maciejasz, Kruk 1977; Makower, Sanders 1979; Stachulak, Scoble 1992; Wachowicz 1994, 2001, 2003, 2004; Wachowicz, Wypior 2006; Zyska 1981b).

W badaniach palności produktów przeznaczonych dla górnictwa, wykonanych z materiałów organicznych, są stosowane różnorodne metody laboratoryjne, stanowiskowe oraz w skali 1:1. W celu dokonania oceny trudnopalności materiałów stosuje się zazwyczaj kilka równocześnie wykonywanych testów. Liczba i rodzaj testów dla poszczególnych grup wyrobów są dobierane na podstawie doświadczenia badaczy, w zależności od zagrożenia, jakie stwarza stosowanie materiałów w kopalni (Wachowicz, Irek 1998).

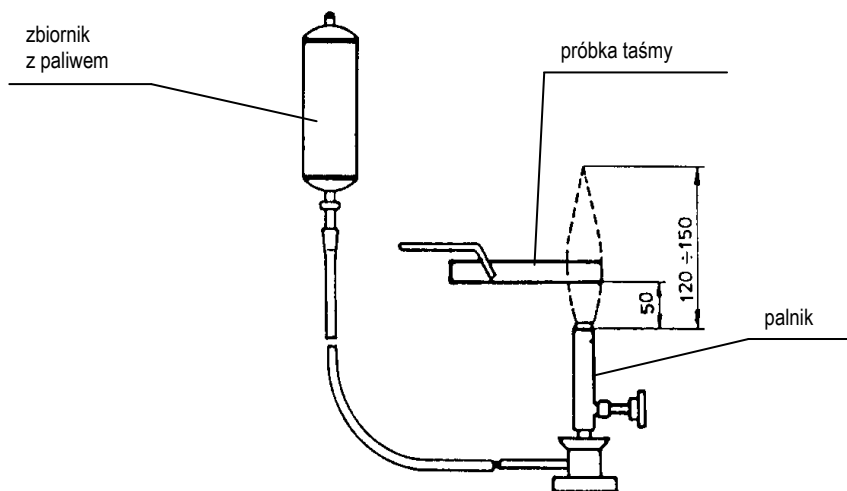
5.1. Metody płomieniowe

Metody płomieniowe badania produktów i materiałów organicznych należą do metod prostych, niewymagających specjalnie skomplikowanych urządzeń. Uzyskane za ich pomocą wyniki nie stanowią podstawy do uznania zagrożenia pożarowego związanego z badanym materiałem, są jednak przydatne do wstępnej, szybkiej oceny właściwości palnych materiału. Na uzyskiwane wyniki mają wpływ parametry badanych próbek materiału, takie jak: kształt, rozmiar, grubość, masa, położenie, czas zapłonu itp., dlatego istnieje duża różnorodność tych metod w zależności od stosowanych materiałów i wyrobów.

W przypadku badania palności taśm przenośnikowych metodą płomieniową próbki taśmy poddaje się działaniu płomienia palnika spirytusowego Barthela i mierzy czas palenia i żarzenia się próbki od momentu usunięcia płomienia palnika (rys. 5.1). Badanie przeprowadza się przy użyciu dwunastu próbek taśmy, z których sześć jest

wyciętych wzdłuż, a sześć prostopadle do osi taśmy. Z trzech próbek wyciętych wzdłuż i trzech prostopadle do osi taśmy usuwa się po stronie bieżnej i nośnej okładki tak, aby zostały odsłonięte pojedyncze węzły tkaniny przekładkowej. Próbkę powinna pozostawać w płomieniu przez okres 30 ± 1 s. Procedura badawcza i kryteria oceny zostały zawarte w normie PN-93/C-05013.

Taśma spełnia wymagania trudnopalności, jeżeli średni czas palenia i żarzenia się próbek z okładkami i bez okładek nie przekracza 5 s dla taśm PCW i PWG. W przypadku taśm gumowych średni czas palenia i żarzenia się próbek z okładkami nie powinien przekraczać 5 i 10 s w przypadku próbek taśmy z usuniętymi okładkami.



Rys. 5.1. Schemat stanowiska do badania palności taśm przenośnikowych metodą płomieniową

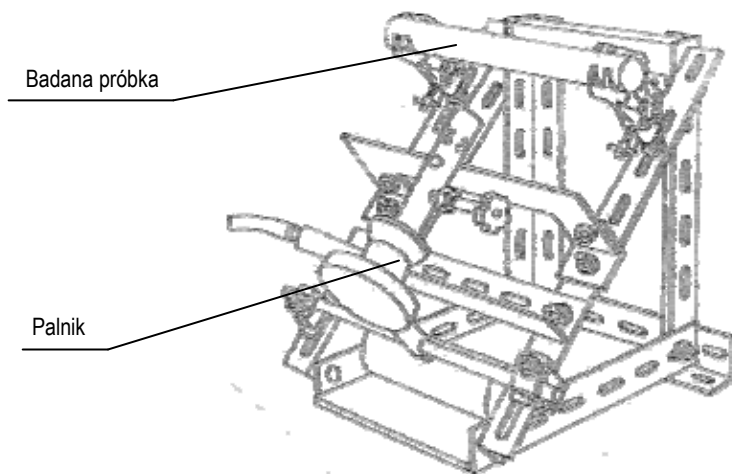
Norma PN-EN ISO 340:2005 *Taśmy przenośnikowe. Charakterystyka palności w skali laboratoryjnej. Wymagania i metoda badania* w zakresie aparatury pomiarowej jest bardzo podobna do wspomnianej Polskiej Normy, natomiast w kryteriach oceny trudnopalności występują pewne różnice związane z kategoryzacją taśm do transportu materiałów palnych i pracujących w palnej atmosferze (PN-EN 14973:2007). W przypadku taśm kategorii C1, pracujących w warunkach bez dodatkowych urządzeń zabezpieczających, średni czas palenia i żarzenia się dla sześciu próbek z okładkami nie powinien przekraczać 3 s, bez okładek 5 s. Najdłuższy czas palenia i żarzenia się pojedynczej próbki z okładkami nie powinien przekraczać 10 s, a bez okładek 15 s. W przypadku taśm kategorii C2 (z dodatkowymi urządzeniami zabezpieczającymi) sumaryczny czas dalszego palenia się dla każdej grupy sześciu próbek (z okładkami i bez okładek) powinien być krótszy niż 45 s, a najdłuższy czas palenia się pojedynczej próbki nie powinien przekraczać 15 s.

Oznaczanie trudnopalności tkanin i folii z tworzyw sztucznych metodą płomieniową polega na poddaniu badanej próbki działaniu płomienia palnika spirytusowego Barthela oraz na pomiarze czasu palenia i żarzenia się próbki od momentu usunięcia jej z płomienia palnika. Do badań używa się odpowiednio spreparowanych próbek o wymiarach: $250 \pm 1 \times 50 \pm 1$ mm, które w zależności od zachowywania się w pło-

mieniu są podpalane przez 10 lub 20 s. Po usunięciu płomienia palnika jest mierzony czas palenia i osobno żarzenia się próbki.

Badana próbka spełnia wymagania trudnopalności, jeżeli średni czas jej palenia się nie przekracza 3 s, a średni czas żarzenia nie jest dłuższy niż 10 s, przy czym czas palenia się pojedynczej próbki nie powinien być dłuższy niż 10 s, a czas żarzenia niż 30 s. Niespalony odcinek próbki powinien być równy 0,075 m lub dłuższy. Ponadto, materiał badany według normy PN-EN ISO 9773:2003 + A1:2005, powinien uzyskać kategorię palności VTM-0.

Badanie palności węży gumowych metodą płomieniową polega na poddaniu próbki węża działaniu palnika spirytusowego oraz pomiarze czasu palenia i żarzenia się próbki po usunięciu palnika (PN-EN ISO 8030:1999). Stanowisko badawcze przedstawiono na rysunku 5.2. Badaniom poddaje się próbki węża długości 300 mm. Próbka pozostaje w płomieniu przez 60 ± 1 s. Palnik jest usytuowany pod kątem 45° do poziomu; płomień powinien oddziaływać na środek badanej próbki. Badany węz spełnia wymagania trudnopalności, jeżeli średni czas palenia i żarzenia się próbki nie przekracza 5,0 s. Czas palenia i żarzenia się pojedynczej próbki nie może przekraczać 15,0 s.



Rys. 5.2. Stanowisko do badania palności węży gumowych metodą płomieniową

Oznaczanie palności metodą płomieniową rur, klejów organicznych (o gęstości powyżej $250 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) oraz tworzyw sztucznych, z których są produkowane elementy maszyn górniczych, przeprowadza się w ten sposób, że próbkę badanego materiału o wymiarach $200 \pm 1 \times 25 \pm 1 \times 10 \pm 5$ mm poddaje się działaniu płomienia palnika spirytusowego Barthela przez 30 ± 1 s i mierzy się czas palenia i żarzenia się badanej próbki po usunięciu płomienia palnika. W przypadku badania próbek wykonanych z materiału, który w warunkach testu nie topi się i nie kapie, próbki umieszcza się w statywie poziomo i podpala palnikiem umieszczonym pod próbką w odległości 50 mm od jej końca. Jeżeli materiał, z którego są wykonane próbki topi się i kapie,

próbkę podpala się palnikiem umieszczonym pod kątem 45° w stosunku do poziomu zamocowanej próbki.

Badana próbka spełnia wymagania trudnopalności, jeżeli średni czas jej palenia i żarzenia się nie przekracza 5 s, a najdłuższy czas palenia i żarzenia się pojedynczej próbki – 15 s. Ponadto, materiał powinien uzyskać kategorię V0 według normy PN-EN 60695-11-10:2002 + A1:2005.

Badanie palności spienionych tworzyw sztucznych metodą płomieniową polega na poddaniu działaniu płomienia palnika gazowego Bunsena próbki badanego materiału o wymiarach $150 \times 25 \times 10$ mm, w pozycji pionowej i poziomej przez 10 s i pomiarze czasu palenia i żarzenia się próbki po usunięciu płomienia. Próbka spełnia wymagania trudnopalności, jeżeli średni czas jej palenia i żarzenia się nie przekracza 8 s.

Badania płomieniem probierczym 50 W, według PN-EN 60695-11-10:2002

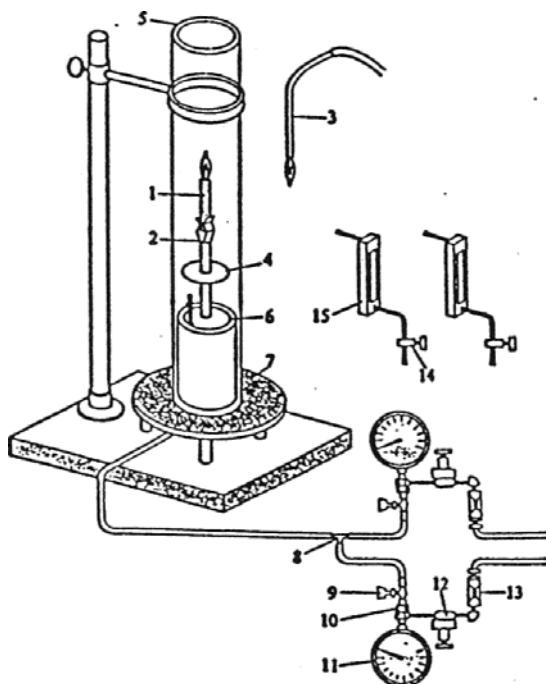
W ostatnich latach w badaniach palności materiałów stosowanych w kopalniach wykorzystuje się również metodę płomieniową, w której do podpalania próbek o wymiarach 125 ± 5 mm $\times$ $13 \pm 0,5$ mm i grubości zgodnej z zastosowaniem wyrobu (nieprzekraczającej 13,0 mm), stosuje się palnik o niskiej mocy nominalnej (50 W). Czas podpalania próbki usytuowanej w pozycji poziomej wynosi 30 ± 1 s, a próbki w pozycji pionowej: $10 \pm 0,5$ s. Metoda ta może być jedynie stosowana jako pomocnicza. Zgodnie z normą nie powinna być stosowana do opisu ani do oceny zagrożenia pożarowego badanego materiału.

5.2. Metoda oznaczania wskaźnika tlenowego

Istotną właściwością materiałów organicznych jest minimalne stężenie tlenu, wymagane, aby materiał po zapaleniu osiągnął stan, w którym będzie palił się w sposób ciągły. Parametrem określającym tę właściwość jest wskaźnik (indeks) tlenowy OI (*Oxygen Index*) definiowany jako najmniejsza, wyrażona w procentach, ilość tlenu w mieszaninie tlenu i azotu, która w warunkach opisanych w metodzie, podtrzymuje palenie się próbki badanego materiału

$$OI = \frac{[O_2]}{[O_2][N_2]} 100\%$$

Po raz pierwszy wskaźnik tlenowy do określania właściwości palnych materiałów zastosowano w 1966 roku (Fenimore, Martin 1966). Obecnie metoda ta jest przedmiotem norm w wielu krajach (ASTM D2863, BS 2782-141, NF T51-071, PN-93/C-05013 p. 2.6, PN-EN ISO 4589-2:2006).



Rys. 5.3. Schemat aparatu do badania wskaźnika tlenowego: 1 – badana próbka materiału, 2 – uchwyt próbek, 3 – palnik, 4 – siatka zabezpieczająca, 5 – rura szklana, 6 – kulki z materiału niepalnego, 7 – podstawa, 8 – trójnik (wstępne mieszanie gazów), 9 – zawór odcinający, 10 – dysza, 11 – miernik ciśnienia, 12 – regulator ciśnienia, 13 – filtr, 14 – zawór iglicowy, 15 – przepływomierz



Fot. 5.1. Aparat do badania wskaźnika tlenowego

Aparaturę do badania wskaźnika tlenowego przedstawiono na rysunku 5.3 i na fotografii 5.1. Składa się ona z dwóch sekcji: systemu dozowania gazów i kolumny pomiarowej. Urządzenia znajdujące się w systemie dozowania gazów umożliwiają precyzyjną regulację i pomiar objętości gazów przepływających przez kolumnę. Kolumna pomiarowa powinna być wykonana z odpornej na wysoką temperaturę szklanej rury o średnicy wewnętrznej 75 mm i wysokości min. 450 mm. Dno kolumny

lub podstawę, na której jest ona umieszczona, wypełnia materiał niepalny, np. warstwa kulek szklanych o średnicy 3–5 mm, zapewniający swobodny przepływ mieszaniny gazów. Próbkę badanego materiału są umieszczane w specjalnym uchwycie w pozycji pionowej. Badanie polega na podpalaniu końca próbki znormalizowanym źródłem zapłonu (palnik wykonany z rurki zakończonej otworem o średnicy 1–3 mm, umożliwiający uzyskanie płomienia długości 6–26 mm) w atmosferze zawierającej określone stężenie tlenu. Całkowita szybkość przepływu gazu powinna wynosić $40\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ i być utrzymywana przez przynajmniej 30 s. Jeżeli próbka pali się ponad 3 min lub front płomienia przekroczy kreskę określającą 50 mm odcinek próbki, następne pomiary wykonuje się przy mniejszych stężeniach tlenu. Odwrotnie, jeżeli próbka gaśnie w krótszym czasie lub płomień obejmuje mniejszą powierzchnię, w kolejnym pomiarze stężenie tlenu jest zwiększane. Czynności te powtarza się dotąd, aż metodą kolejnych przybliżeń, otrzyma się wartość stężenia tlenu, przy którym próbka spala się całkowicie, z tym jednak, że przy stężeniu tlenu zmniejszonym do kolejnej najbliższej wartości, następuje zgaśnięcie próbki. Liczbowo różnica ta nie powinna przekraczać 0,25. Wartości wskaźnika tlenowego dla różnych materiałów organicznych przedstawiono w tabelicy 5.1.

Tabela 5.1. Wskaźniki tlenowe materiałów organicznych (Cullis, Hirschler 1981)

Materiał	OI, %	Materiał	OI, %
Wodór	5,4	Nylon (włókno)	20,1
Etylen	10,5	Poliester	20,6
n-Alkany	12,7–13,5	Żywica fenolowa	21,0
Poliacetal	14,9	Poliwęglan	22,5
Poliformaldehyd	15,0	Sklejka	23,0
Politlenek etylenu	15,0	Wetna	23,8
Pianka poliuretanowa	16,5	Nylon 6,6	24–29
Bawełna	16–17	Chlorowany HDPE	24,5
Octan celulozy	16,8	Nylon 6,12	25,0
Pianka SBR	16,9	Guma neoprenowa	26,3
Pianka polibutadienowa	17,1	Polidwuchlorostyren	30,0
Pianka z gumy naturalnej	17,2	Guma silikonowa	30,0
Polimetakrylan metylu	17,3	Polisulfon	30–32
Polietylen	17,4	Skóra (chromowa)	34,8
Polipropylen	17,4	Guma fenolowo-formaldehydowa	35,0
Polistyren	17,8	Poliimid (kapton)	36,5
Poliakrylonitryl	18,0	Neopren	40,0
Bibula filtracyjna	18,2	Polifluorek winylidenu	43,7
Polibutadien	18,3	PCV (twardy)	45–49
ABS	18,3–18,8	Czterochloropolisulfon	50,9
Poliizopren	18,5	Sadza (prasowana)	56–63
Celuloza	19,0	Polichlorek winylidenu	60,0
Żywica epoksydowa	19,8	Politriófluoroetylen	95,0
PET	20,0	PTFE	95,0

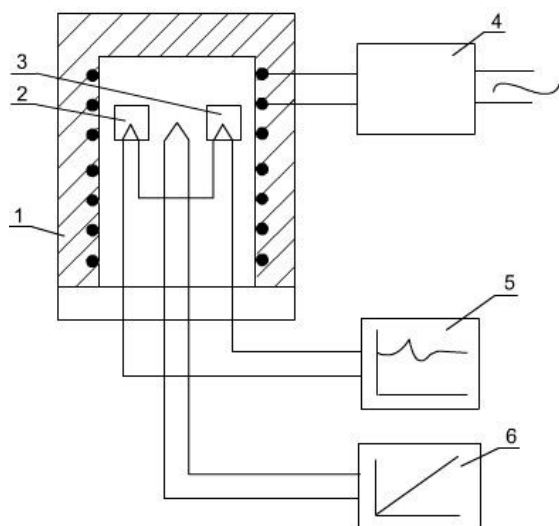
Oznaczanie wskaźnika tlenowego charakteryzuje duża dokładność ($\pm 1,0\%$) i powtarzalność. Dlatego tę metodę stosuje się w badaniach certyfikacyjnych, w których wskaźnik tlenowy OI służy do porównywania palności materiałów organicznych w badaniach kontrolnych. Przyjęto, że materiały, których $OI \leq 21\%$, zalicza się do łatwo palnych.

Materiały, których $OI \geq 21\%$, są uważane za trudno palne. Materiały niepalne powinny mieć $OI \geq 60\%$. Podział ten, jak wykazała praktyka, nie może być brany pod uwagę przy ocenie bezpieczeństwa pożarowego, gdyż, jak stwierdzono, wiele materiałów, których $OI \geq 21\%$, spala się w powietrzu (Kaufmann 1994). Wskaźnik tlenowy odgrywa ważną rolę w badaniach trudno palnych materiałów organicznych dla górnictwa. Przyjęto w nich zasadę oznaczania OI dla wszystkich materiałów dopuszczanych do stosowania, z wykorzystaniem wyników uzyskiwanych na podstawie obowiązujących testów, określających właściwości palne. Otrzymana wartość wskaźnika tlenowego jest odniesieniem umożliwiającym sprawdzanie jakości materiału podczas jego użytkowania w kopalniach.

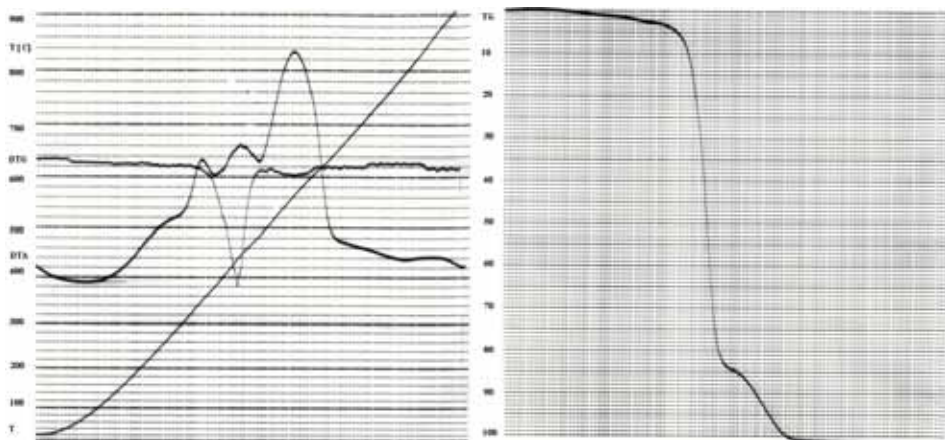
5.3. Analiza termiczna za pomocą metody derywatograficznej

Badania zmiany masy i efektów cieplnych podczas rozkładu termicznego materiałów przeprowadza się za pomocą derywatografu (rys. 5.4). Jest to aparat umożliwiający stosowanie techniki badawczej zwanej termograwimetrią, która polega na rejestrowaniu zmian masy substancji podczas ogrzewania w funkcji temperatury. Próbkę badanego materiału umieszcza się w specjalnym tyglu na wadze o dużej czułości, w piecu, w którym można regulować ogrzewanie z dowolną szybkością. Używane do tego celu urządzenie, pozwalające na pomiar zmiany masy substancji podczas rozkładu termicznego, nazywa się termowagą. Składa się ono z wagi, gdzie do szalki jest przymocowany tygiel z badaną próbką, umieszczony w ogrzewanym piecu (wzrost lub zmniejszenie temperatury ma charakter liniowy). Zmiany masy próbki są zapisywane przez układ rejestrujący. W rezultacie otrzymuje się krzywą termograwimetryczną TG w układzie masa próbki – temperatura. W celu poprawienia czytelności krzywych, często równocześnie wykonuje się różnicową analizę termograwimetryczną DTG (Rudnik, Dobkowski, Winiarska 1997). Otrzymuje się wówczas dodatkowo pierwszą pochodną krzywej termograwimetrycznej względem czasu lub temperatury. Termograwimetria może być stosowana do badań analitycznych wszelkiego rodzaju substancji, które wykazują zmiany masy podczas ogrzewania, w wyniku reakcji chemicznych (rozkładu, utleniania albo redukcji) i przemian fizycznych (parowania, sublimacji, desorpcji). Większość termograwimetrów umożliwia uzyskiwanie wyników także w postaci pierwszej pochodnej TG (DTG) oraz wykonywanie pomiarów z wykorzystaniem metody różnicowej analizy termicznej (DTA – *differential thermal analysis*). Termograwimetria pozwala na określenie stabilności termicznej badanej substancji, może być również wykorzystywana w badaniach identyfikacyjnych lub porównawczych (Williams, Besler 1995).

DTA umożliwia badanie efektów cieplnych towarzyszących procesom zachodzącym podczas ogrzewania badanej substancji. Polega ona na pomiarach różnicy temperatury próbek substancji badanej i substancji wzorcowej podczas ich kontrolowanego ogrzewania. W związku z tym, że substancja wzorcowa nie podlega przemianom (którym towarzyszą efekty cieplne), mierzona różnica temperatury zależy od szybkości pochłaniania lub wydzielania ciepła przez próbkę badanej substancji (Celina i in. 1998).



Rys. 5.4. Schemat derywatografu: 1 – piec, 2 – badana próbka, 3 – próbka wzorcowa, 4 – układ sterowania, 5 – układ rejestrujący DT, 6 – układ rejestrujący TS



Rys. 5.5. Derywatogram kauczuku nitrylowego, uzyskany przy użyciu derywatografu typu MOM OD 102 (Wachowicz, Wypior 2006)

Przykład krzywych DTA, DTG i TG zarejestrowanych w atmosferze powietrza, uzyskanych za pomocą derywatografu typu MOM OD 102, przedstawiono na rysunku 5.5.

5.4. Metoda kalorymetru stożkowego

Kalorymetr stożkowy został opracowany na początku lat 80. XX wieku w National Bureau of Standards (USA) (Babrauskas 1984). Podstawę jego opracowania stanowiły odkrycia Thorntona i Huggetta, którzy stwierdzili, że podczas całkowitego spalania substancji organicznych, jest wydzielana w przybliżeniu stała ilość ciepła, przypadająca na jednostkę tlenu zużytego w procesie spalania. Odkrycia te miały decydujące znaczenie dla rozwoju nowych metod badania palności materiałów z wykorzystaniem tej zależności. Na jej podstawie w latach 80. w USA i Europie opracowano nowe metody badania palności materiałów. Szybkość wydzielania się ciepła jest obecnie najważniejszym parametrem wykorzystywanym do oceny zagrożeń pożarowych związanych ze stosowaniem materiałów organicznych.

5.4.1. Teoretyczne podstawy kalorymetrii zużycia tlenu

W 1917 roku W. Thornton wykazał, że ciepło wydzielane podczas całkowitego spalania większości ciekłych i gazowych substancji organicznych, w odniesieniu do jednostki masy zużytego tlenu, ma wartość stałą. C. Huggett (1980) stwierdził, że reguła ta jest również prawdziwa dla stałych substancji organicznych i podał jej średnią wartość, która wynosi $13,1 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$. Reguła Thorntona pozwala na obliczanie ilości ciepła wydzielającego się podczas spalania materiałów, na podstawie pomiaru ilości zużytego w tym procesie tlenu i stanowi podstawę do opracowania metody oznaczania szybkości wydzielania się ciepła, stosowanej w większości testów ogniowych (kalorymetria zużycia tlenu). Metoda oznaczania zużycia tlenu podczas spalania materiałów organicznych jest uznawana obecnie za najbardziej dokładną i prostą w obsłudze metodę pomiaru szybkości wydzielania się ciepła. Podstawowym wymogiem stosowania kalorymetrii zużycia tlenu jest zapewnienie na stanowisku badawczym możliwości dokładnego zbierania wszystkich produktów spalania, które są usuwane zazwyczaj przez przewód odprowadzający spaliny, gdzie jest dokonywany pomiar szybkości przepływu i składu gazów. W opublikowanej przez Parkera (1984) pracy zostały przedstawione równania umożliwiające obliczanie ilości ciepła wydzielonego podczas spalania, na podstawie zużycia tlenu, dla różnych materiałów.

Całkowitą ilość ciepła wydzielonego w procesie spalania oblicza się, wykorzystując wzór

$$Q_{tot} = (X_{O_2}^0 V_0 - X_{O_2}^S V_S) \rho_{O_2} E \quad (5.1)$$

gdzie:

Q_{tot} – całkowita ilość wydzielonego ciepła, MW;

$X_{O_2}^0$ – rzeczywiste stężenie tlenu w powietrzu dostarczanym do miejsca palenia się badanego materiału (ułamek molowy);

V_0 – objętościowa szybkość przepływu powietrza dostarczanego do miejsca palenia się badanego materiału, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;

$X_{O_2}^S$ – rzeczywiste stężenie tlenu w gazach spalinowych (ułamek molowy);

V_S – objętościowa szybkość przepływu gazów pożarowych opuszczających miejsce palenia się badanego materiału, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;

ρ_{O_2} – gęstość tlenu, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$;

E – ciepło wydzielane podczas spalania substancji organicznej na jednostkę masy zużytego tlenu, przy założeniu, że węgiel ze spalanej substancji przechodzi w dwutlenek węgla ($E = 13,1 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$).

W celu uproszczenia korzystania ze wzoru (5.1), ciepło wydzielające się podczas spalania materiałów przedstawia się w odniesieniu do jednostki objętości tlenu w temperaturze 25°C

$$E' = \rho_{\text{O}_2} E \quad (5.2)$$

gdzie E' – ciepło wydzielane podczas spalania substancji organicznej na jednostkę objętości zużytego tlenu, odniesioną do temperatury 25°C , przy założeniu, że węgiel ze spalanej substancji przechodzi w dwutlenek węgla ($E' = 17,2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$).

Wzór (5.1), określający całkowitą ilość wydzielonego ciepła, można zatem przedstawić następująco

$$Q_{\text{tot}} = (X_{\text{O}_2}^0 V_0 - X_{\text{O}_2}^S V_S) E' \quad (5.3)$$

Wzór (5.3) nadaje się do stosowania na stanowiskach badawczych, w których do pomiaru stężenia tlenu w gazach spalinowych $X_{\text{O}_2}^S$ jest używana wysokotemperaturowa komora pomiarowa i istnieje możliwość wiarygodnego pomiaru wartości V_0 i V_S . Stężenie tlenu jest mierzone zazwyczaj analizatorem paramagnetycznym. W związku z tym, że stosunek stężenia tlenu i azotu w analizatorze jest w tym przypadku taki sam, jak w przewodzie odprowadzającym gazy spalinowe, wygodne jest zastosowanie we wzorze na szybkość wydzielania ciepła wyrażenia Z , określającego stosunek stężenia tlen/azot

$$Z = \frac{X_{\text{O}_2}^S}{X_{\text{N}_2}^S} = \frac{X_{\text{O}_2}^A}{X_{\text{N}_2}^A} \quad (5.4)$$

gdzie:

$X_{\text{N}_2}^S$ – rzeczywiste stężenie azotu w gazach (ułamek molowy),

$X_{\text{O}_2}^A$ – stężenie tlenu w gazach spalinowych, oznaczone w analizatorze (ułamek molowy),

$X_{\text{N}_2}^A$ – stężenie azotu w gazach spalinowych, oznaczone w analizatorze (ułamek molowy).

Stosunek tlenu do azotu w powietrzu dostarczonym do układu przedstawia wzór

$$Z_0 = \frac{X_{\text{O}_2}^0}{X_{\text{N}_2}^0} = \frac{X_{\text{O}_2}^{A_0}}{X_{\text{N}_2}^{A_0}} \quad (5.5)$$

gdzie:

$X_{N_2}^0$ – rzeczywiste stężenie azotu w powietrzu dostarczonym do miejsca palenia się badanego materiału (ułamek molowy),

$X_{O_2}^A$ – stężenie tlenu w powietrzu dostarczonym do miejsca palenia się badanego materiału, oznaczone w analizatorze po usunięciu wody (ułamek molowy),

$X_{N_2}^A$ – stężenie azotu w powietrzu dostarczonym do miejsca palenia się badanego materiału, oznaczone w analizatorze po usunięciu wody (ułamek molowy).

Z prawa zachowania masy wiadomo, że

$$X_{N_2}^0 V_0 = X_{N_2}^S V_S \quad (5.6)$$

Wykorzystując równania (5.4), (5.5) i (5.6) można napisać następującą zależność

$$\frac{Z}{Z_0} = \frac{X_{O_2}^S V_S}{X_{O_2}^0 V_0} \quad (5.7)$$

Podstawiając równanie (5.7) do (5.3), otrzymuje się

$$Q_{tot} = \left(1 - \frac{Z}{Z_0}\right) E' X_{O_2}^0 V_0 \quad (5.8)$$

Z równania tego wynika, że ilość ciepła wydzielonego podczas spalania materiałów może być wyrażona z wykorzystaniem zależności Z/Z_0 .

W przypadku, gdy stężenie tlenu jest mierzone analizatorem paramagnetycznym, Z i Z_0 oblicza się za pomocą równań:

$$Z = \frac{X_{O_2}^A}{1 - X_{O_2}^A - X_{CO}^A - X_{CO_2}^A} \quad (5.9)$$

$$Z_0 = \frac{X_{O_2}^{A_0}}{1 - X_{O_2}^{A_0} - X_{CO_2}^{A_0}} \quad (5.10)$$

Korzystając z równań (5.8), (5.9) i (5.10) ilość wydzielonego ciepła można przedstawić za pomocą wzoru

$$Q_{tot} = \left[1 - \frac{X_{O_2}^A}{X_{O_2}^{A_0}} \left(\frac{1 - X_{O_2}^{A_0} - X_{CO_2}^{A_0}}{1 - X_{O_2}^A - X_{CO}^A - X_{CO_2}^A} \right)\right] E' X_{O_2}^0 V_0 \quad (5.11)$$

W przypadku, gdy zawartość zanieczyszczeń gazowych oraz wilgoci w powietrzu dostarczonym do układu i zawartość CO w gazach opuszczających układ jest niewielka i może być pominięta oraz, jeżeli z analizatora tlenu jest usuwane CO₂, to równanie (5.11) można zredukować do postaci

$$Q_{tot} = \frac{X_{O_2}^{A_0} - X_{O_2}^A}{1 - X_{O_2}^A} E' V_0 \quad (5.12)$$

i może ono być stosowane wtedy, gdy wartość V_0 jest mierzona w sposób bezpośredni. Taki przypadek występuje podczas badania palności taśm przenośnikowych w sztolni pożarowej (rozdz. 5.9).

5.4.2. Zasada działania kalorymetru stożkowego

Kalorymetr stożkowy (fot. 5.2) składa się z promiennika elektrycznego w kształcie stożka, urządzenia do pomiaru masy próbki w czasie badania palności, uchwytu próbki, wyciągu odprowadzającego produkty spalania wraz z oprzyrządowaniem do pomiaru stężenia tlenu i prędkości przepływu, iskrowego obwodu zapłonu i systemu zbierania i analizy danych (rys. 5.6).



Fot. 5.2. Kalorymetr stożkowy

Promiennik elektryczny jest wykonany z elementu grzejnego o mocy 5000 W, ciasno zwiniętego w kształcie stożka. Promieniowanie grzejnika jest utrzymywane na stałym zadanym poziomie i kontrolowane za pomocą trzech rozmieszczonych symetrycznie termopar. Grzejnik może emitować jednorodną wartość promieniowania w środkowym obszarze (50×50 mm) próbki wystawionej na jego działanie do wartości $100 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$.

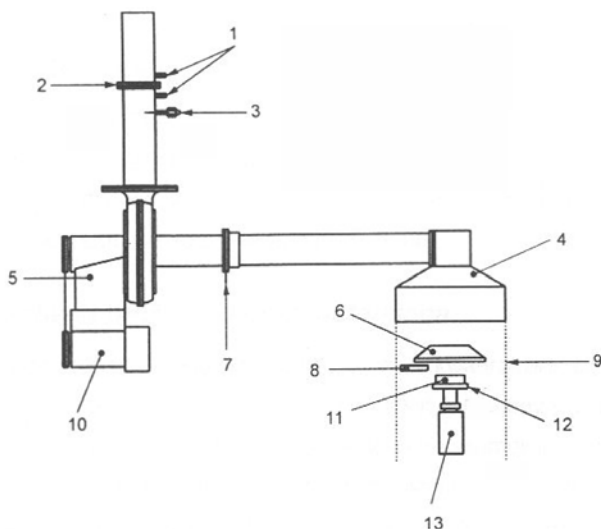
Waga umożliwia pomiar masy badanych próbek do 500 g z dokładnością $\pm 0,1$ g.

Uchwyt na próbki ma kształt kwadratowej szalki z otworem o boku $106 \pm 0,5$ mm oraz głębokości $25 \pm 0,5$ mm. Ułatwia on wyjmowanie oraz jest wyposażony w mechanizm zapewniający centralne ustawienie próbki pod grzejnikiem i właściwe ustawienie w stosunku do urządzenia ważącego.

Wyciąg składa się z wentylatora odśrodkowego odpornego na pracę w temperaturze roboczej kalorymetru, okapu, przewodów wlotowego i wylotowego oraz kryzy

z miernikiem przepływu. Odległość między spodem okapu a powierzchnią próbki wynosi 230 ± 50 mm. Wentylator pozwala na uzyskanie przepływu powietrza w granicach od $0,012$ do $0,035 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ w warunkach normalnej temperatury i ciśnienia. W przewodzie wlotowym wentylatora jest umieszczona sonda do pobierania próbek gazu w kształcie pierścienia wykonanego z rurki z dwunastoma otworami w celu uśrednienia składu próbki gazów. Z sondy, przez urządzenie do pobierania gazów, próbki gazów są kierowane do analizatora tlenu. Zawartość tlenu w próbkach gazów jest oznaczana analizatorem paramagnetycznym tlenu o zakresie pomiarowym od 0 do 25% tlenu.

Zapalnik iskrowy składa się z elementu zapłonowego zasilanego prądem o napięciu 10 kV, umieszczonego w centralnej części próbki, w odległości 13 mm od jej powierzchni.



Rys. 5.6. Schemat kalorymetru stożkowego: 1 – pomiar ciśnienia, 2 – zwężka, 3 – termopara, 4 – okap, 5 – wentylator, 6 – grzejnik (promiennik elektryczny), 7 – pobór gazu do analizy, 8 – zapalarka, 9 – ekran ochronny, 10 – napęd wentylatora, 11 – próbka, 12 – uchwyt na próbkę, 13 – waga

Do zbierania i analizy danych jest wykorzystywany system komputerowy wyposażony w odpowiednie oprogramowanie.

Próbki do badań palności przy użyciu kalorymetru stożkowego mają kształt kwadratu o boku $100 \pm 0,2$ mm i grubości równej nominalnej grubości wyrobu.

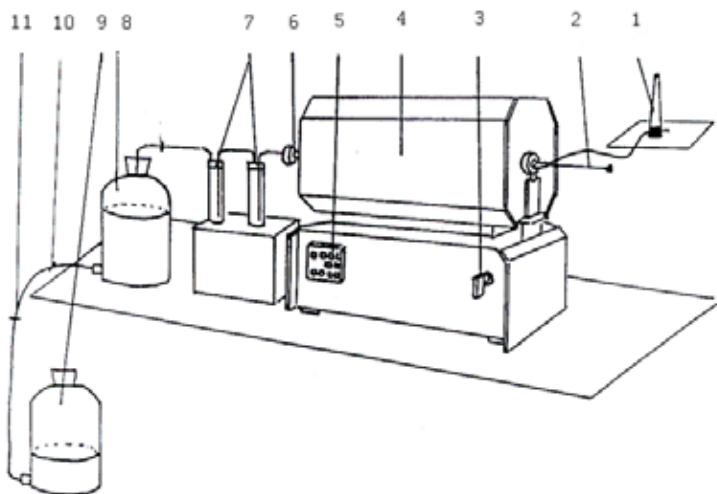
Sposób przeprowadzania badań palności taśm przenośnikowych za pomocą kalorymetru stożkowego jest zgodny z normą ISO 5660 *Fire tests – Reaction to fire. Part 1: Heat release rate from building products (Cone calorimeter method)* i ASTM E 1354-90 *Standard test method for heat and visible smoke release rates for materials and products using an oxygen consumption calorimeter*. Kalorymetr stożkowy pozwala na oznaczanie następujących parametrów:

- czas zapalania się badanej próbki – czas zapłonu (TI), s;
- całkowita ilość wydzielonego (uwolnionego) ciepła (THR), $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$;

- średnia szybkość ubytku masy próbki (MLR), $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$;
- średnia ilość ciepła wydzielonego w 180 s testu ($HRR\ T180$), $\text{K}\cdot\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$;
- średnia ilość ciepła wydzielonego w 300 s testu ($HRR\ T300$), $\text{K}\cdot\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$;
- szybkość wydzielania się ciepła (HRR), $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$;
- efektywne ciepło spalania (HOC), $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

5.5. Analiza produktów rozkładu termicznego

Analiza substancji toksycznych w produktach rozkładu termooksydacyjnego (spalania) materiału polega na ilościowym oznaczaniu lotnych produktów uzyskanych podczas rozkładu próbki materiału w piecu rurowym (rys. 5.7) przy przepływie powietrza z szybkością $1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Temperaturę rozkładu ustala się na podstawie wyników analizy derywatograficznej. Lotne produkty rozkładu z aspiratorów są pobierane do pipet gazowych i oznaczane metodami chromatografii gazowej lub innymi metodami specyficznymi dla oznaczanej grupy związków chemicznych.



Rys. 5.7. Schemat aparatury do badania rozkładu termooksydacyjnego: 1 – rotametr, 2 – lanca do umieszczania próbki w piecu, 3 – wyłącznik, 4 – piec rurowy, 5 – układ sterujący, 6, 11 – zaciski, 7 – płuczki, 8, 9 – aspiratory, 10 – wąż

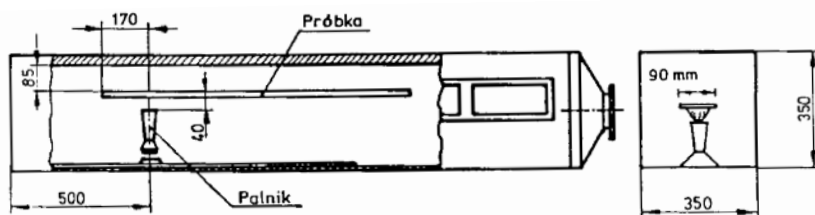
Wyniki badania podaje się w miligramach oznaczanego lotnego produktu spalania powstającego z jednostkowej masy badanej próbki materiału. Służą one do określania zagrożenia toksykologicznego w wyniku rozkładu termicznego danego materiału, w konkretnych warunkach pożaru pod ziemią kopalni.

Próbki do badań wycina się tak, aby były reprezentatywne dla całego badanego materiału. Naważkę próbki o masie do 1,0000 g umieszcza się w łódeczce kwarcowej aparatury do badania rozkładu termooksydacyjnego. Łódeczka z próbą jest przechowywana przez co najmniej 8 godzin w eksykatorze i bezpośrednio przed badaniem ponownie ważona. Łódeczkę wprowadza się do rury do spalania, która jest umieszczona w piecu rurowym, ogrzanym uprzednio do żądanej temperatury. Po wprowadzeniu

dzeniu próbki do pieca, rurę do spalania łączy się z aspiratorem przez płuczki z roztworem pochłaniającym i ustawia żadaną prędkość przepływu powietrza. Wydzielające się podczas badania pary i gazy przechodzą przez płuczki wypełnione odpowiednim roztworem pochłaniającym, po czym są zbierane w aspiratorach o pojemności 5 dm³. Po zakończeniu badania łódeczkę z pozostałością, po przestudzeniu w ekcykatorze, waży się i z różnicy masy przed i po badaniu oblicza pozostałość po rozkładzie.

5.6. Metoda sztolni modelowej

Sztolnia modelowa (rys. 5.8) jest stosowana do badania palności taśm przenośnikowych. Próbkę taśmy przenośnikowej poddaje się działaniu płomienia palnika gazowego w poziomym przewodzie tunelowym długości 2100 mm i przekroju poprzecznym 350 × 350 mm, z wymuszonym przepływem powietrza oraz na pomiarze niespalonego odcinka próbki (Lazzara, Perzak 1989; Mintz 1995; Nakagawa, Komai, Kohno 1991). Badanie przeprowadza się na pięciu próbkach, wyciętych wzdłuż osi taśmy, długości 1200 ± 2 mm i szerokości 90 ± 2 mm lub 120 ± 2 mm. Próbkę poddaje się działaniu płomienia palnika gazowego o temperaturze 950°C przez 15 min, przy stałej prędkości przepływu powietrza w sztolni wynoszącej $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Po usunięciu palnika obserwuje się palenie próbki taśmy do chwili zgaśnięcia płomienia i zaprzestania żarzenia, po czym mierzy się niespalony odcinek taśmy. Taśma spełnia wymagania trudnopalności, jeżeli średnia długość niespalonego odcinka jest większa niż 400 mm.



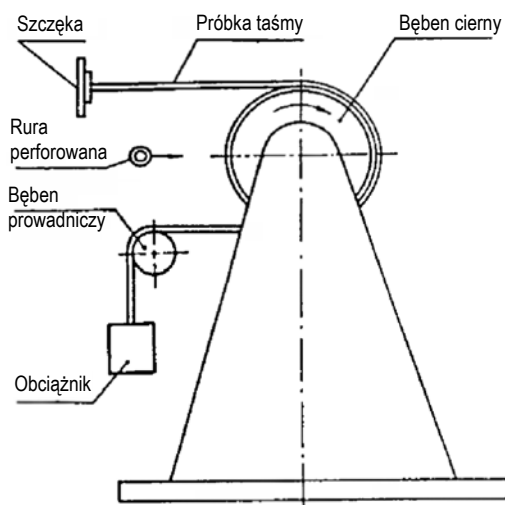
Rys. 5.8. Schemat sztolni modelowej

5.7. Metoda cierna

Metoda cierna jest podstawową metodą stosowaną do oceny zagrożeń pożarowych związanych z eksploatacją taśm przenośnikowych w kopalniach głębinowych (Braun, Meade, Smith 1981; Małecki, Wachowicz 1992; Nakagawa i in. 1992). Jest ona przedmiotem normy PN-EN 1554:2002 *Taśmy przenośnikowe. Badanie tarcia na bębnie*. Metoda ta polega na poddaniu próbki taśmy przenośnikowej tarcia o powierzchnię obracającego się bębna, pomiarze temperatury powierzchni bębna oraz obserwacji powstawania żaru lub płomienia w obszarze tarcia, przy przepływie i bez przepływu powietrza. Stworzone w tej metodzie warunki tarcia imitują najczęstszą, występującą w praktyce przyczynę powstawania pożaru taśmy w przypadku, gdy zo-

staje ona unieruchomiona i trze o bęben napędowy przenośnika. Metodą tą można określać zagrożenie pożarem taśmy.

Do pomiaru używa się aparatu ciernego (rys. 5.9, fot. 5.3) wyposażonego w bęben o średnicy 203 mm i długości 400 mm, obracającego się z prędkością 190 ± 10 obrotów/min. Badania wykonuje się na sześciu próbkach wyciętych wzdłuż osi taśmy długości 1500 ± 20 mm i szerokości 150 ± 5 mm, które opasują bęben na łuku o kącie 180° . Jeden koniec próbki jest umocowany na stałe, drugi jest obciążany obciążnikami w celu uzyskania naciągu taśmy. Badanie rozpoczyna się od naciągu taśmy, przy obciążniku 320 N i w określonym czasie; jeśli taśma nie ulegnie przetarciu, zwiększa się kolejno siłę naciągu aż do osiągnięcia wartości 1760 N, o ile wcześniej nie nastąpi przetarcie przez bęben próbki taśmy. Przez cały czas badania, w odstępach co 1 min, na przyrządzie pomiarowym jest odczytywana temperatura bębna oraz prowadzona obserwacja ewentualnej obecności płomienia lub żaru na próbce taśmy. Trzy próbki taśmy są badane bez nawiewu powietrza, a w przypadku pozostałych trzech prędkość powietrza wynosi $1,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.



Rys. 5.9. Schemat aparatu ciernego



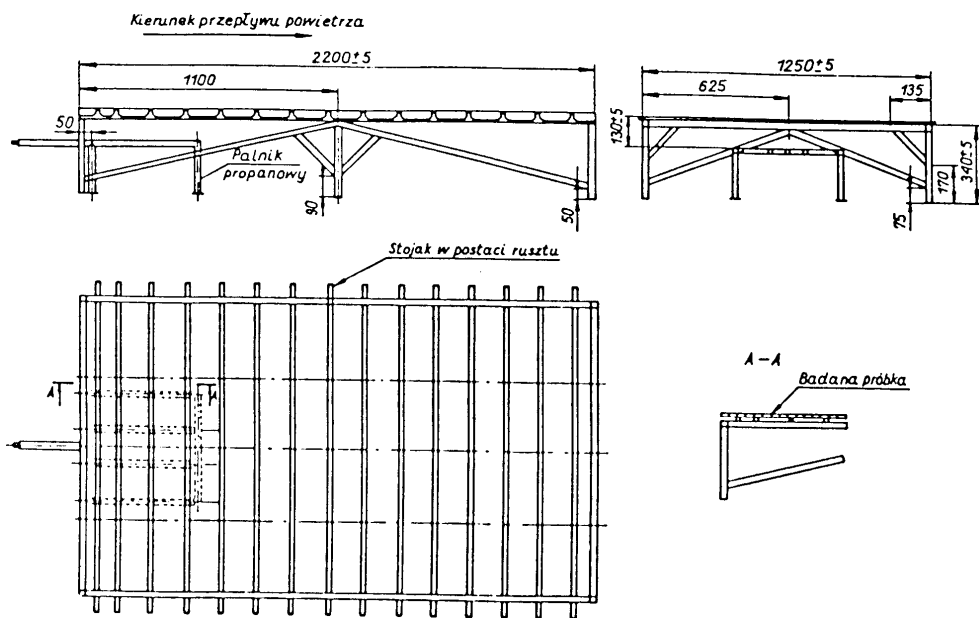
Fot. 5.3. Aparat cierny

Taśma spełnia wymagania trudnopalności, jeżeli temperatura powierzchni bębna nie przekracza 325°C dla taśm PCW i PWG oraz 500°C dla taśm chloroprenowych i gdy nie stwierdzono na próbce taśmy płomienia lub żaru.

Zgodnie z normą PN-EN 14973:2007 taśmy transportujące materiały palne i pracujące w palnej atmosferze, w przypadku braku dodatkowych urządzeń bezpieczeństwa (kategoria C1), powinny spełniać następujące wymagania: brak płomienia i żarzenia, maksymalna temperatura bębna nie większa niż 325°C , natomiast w przypadku, gdy istnieją dodatkowe urządzenia bezpieczeństwa, maksymalnej temperatury bębna nie określa się.

5.8. Metoda rusztu propanowego

Metoda, w której jest stosowany tzw. ruszt propanowy (rys. 5.10), służy do badania rozprzestrzeniania się płomienia wzdłuż taśmy przenośnikowej poddanej działaniu płomienia palnika zasilanego gazem. Jest ona przedmiotem normy PN-EN 12881-2:2006 *Taśmy przenośnikowe. Badanie palności metodą symulacji pożaru. Część 1: Badanie z wykorzystaniem palnika propanowego*. W normie przedstawiono trzy odmiany metody.



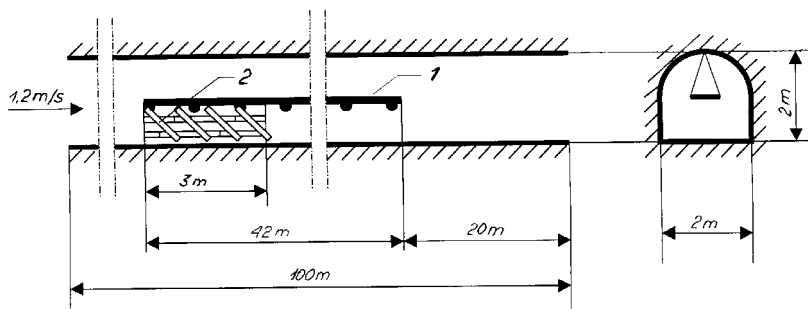
Rys. 5.10. Schemat stanowiska do badania palności taśm przenośnikowych metodą rusztu propanowego

W metodzie A stosuje się próbkę taśmy długości 2 m i palnik gazowy spalający $1,30 \pm 0,05$ kg propanu w ciągu 10 min. W metodzie B próbka taśmy ma długość 2,5 m, a do podpalania stosuje się dwa palniki, od góry i od dołu próbki taśmy, każdy spalający $1,30 \pm 0,05$ kg propanu w ciągu 10 min. W przypadku metody C próbka ma długość 1,5 m, a palnik spala 565 ± 10 g propanu w ciągu 50 min. Metoda ta polega

na poddaniu próbki taśmy przenośnikowej, umieszczonej na stojaku (ruszcie), działaniu płomienia palnika propanowego w sztolni pożarowej z wymuszonym przepływem powietrza oraz na pomiarze niespalonego odcinka taśmy. Sztolnia długości co najmniej 15 m powinna mieć przekrój poprzeczny nie większy niż 6 m^2 . Przepływ powietrza powinien wynosić $1,5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Po badaniu dokonuje się identyfikacji uszkodzenia taśmy i określa długość nieuszkodzonego odcinka badanej próbki.

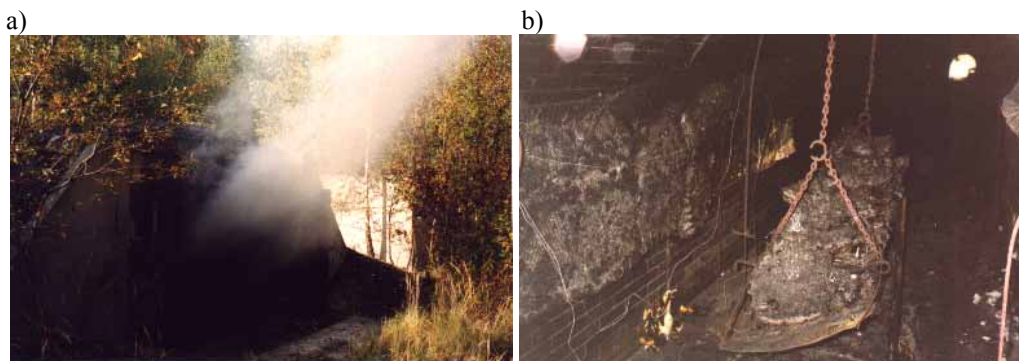
5.9. Metoda sztolni pożarowej

Metoda sztolni pożarowej umożliwia określenie czy taśma przenośnikowa, która zapaliła się wskutek tarcia, samozapłonu ścierów gumowych lub innego zewnętrznego źródła ognia, wykazuje właściwości samogasnące, czy też stwarza zagrożenie rozprzestrzenienia się pożaru (Lönnermark 1999; Verakis 1989; Zyska, Pampuch-Karska, Dubrawski 1983; Zyska, Pawlak 1986). Polega ona na poddaniu próbki taśmy przenośnikowej działaniu płomienia palącego się drewna w sztolni i na pomiarze długości niespalonego odcinka taśmy. Sztolnia ma długość 100 m, przekrój poprzeczny $3,57\text{ m}^2$, jest wykonana z cegły szamotowej, a sklepienie ma kształt półkolisty. Schemat sztolni pożarowej przedstawiono na rysunku 5.11. Do badań używa się odcinka taśmy długości 42 m i szerokości 0,5 m. Taśma jest zawieszana w sztolni na stalowych prętach, na wysokości 1 m od spągu sztolni. Podpalkę stanowi 300 kg suchego drewna sosnowego o wilgotności $10 \pm 3\%$, 5 kg trocin i 1 dm^3 nafty lub oleju napędowego. Drewno jest ułożone w stos na długości 3 m pod jednym z końców taśmy, od strony dopływającego powietrza. Szybkość przepływu dostarczanego do sztolni powietrza wynosi $1,2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Podczas pożaru taśmy temperatura wnętrza sztolni jest mierzona przy użyciu termopar. Pomiar temperatury jest dokonywany w pięciu punktach sztolni, począwszy od czwartego metra taśmy, w odstępach co 10 m, w kierunku wylotu sztolni. W odległości 10 m od końca sztolni są pobierane próbki gazów pożarowych, w których oznacza się zawartość CO , CO_2 i O_2 . Po wygaśnięciu stosu pożarowego i resztek palącej się taśmy jest mierzona długość niespalonego odcinka taśmy, na którym nie stwierdzono śladów uszkodzeń pochodzących od bezpośredniego działania płomienia.



Rys. 5.11. Schemat sztolni pożarowej: 1 – badana taśma przenośnikowa, 2 – podpalka (drewno)

Taśma spełnia wymagania trudnopalności, jeżeli długość niespalonego odcinka jest większa niż 2,0 m. Metoda jest przedmiotem normy PN-93/C-05013, a sztolnia pożarowa znajduje się w Głównym Instytucie Górnictwa. Sztolnię podczas pożaru przedstawiono na fotografii 5.4.



Fot. 5.4. Sztolnia pożarowa: a – podczas wykonywania badania, b – spalony materiał

Całkowicie inne parametry sztolni pożarowej i kryteria palności zostały zawarte w normie PN-EN 12881-2:2006 *Taśmy przenośnikowe. Badania palności metodą symulacji pożaru. Część 2: Badania palności w dużej skali*. Zgodnie z normą sztolnia powinna mieć przekrój 8 m², długość nie mniejszą niż 70 m (rys. 5.12). Podpałka (300 kg drewna) wypełnia obszar między czterema łukami obudowy rozmieszczonymi w odstępach co 1 m. Próbkę taśmy długości 18 m umieszcza się na stojaku (długości 18 m i szerokości 1,2 m) wyposażonym w zestawy krążników rozmieszczone w odstępach co 1,5 m. Wynik badania uznaje się za pomyślny, jeżeli ogień nie rozprzestrzenił się na odległość większą niż 10 m od materiału palnego. Jest to sztolnia identyczna, jak opisana w niemieckiej normie DIN, lecz według informacji autora obecnie nieczynna. Sztolnie o takich parametrach nie ma w Polsce.

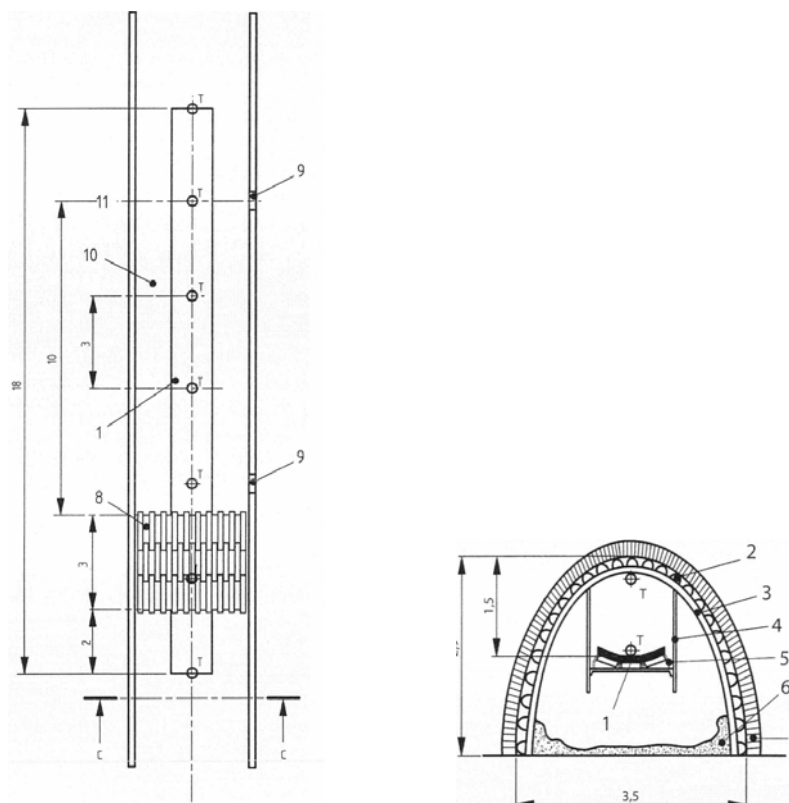
5.10. Metody badania palności drewna

Palność drewna określa się w sztolni pożarowej, za pomocą metody stosu ważonego oraz metody Truax-Harrisona.

Metoda sztolni pożarowej polega na obserwacji efektu działania płomieni podpałki na drewno ułożone w sztolni doświadczalnej na odcinku 12 m między ociosem a stalową obudową ŁP, przy wymuszonym przepływie powietrza. Za pozytywny uznaje się wynik, kiedy po zakończeniu pożaru stwierdza się dobry stan obudowy, zwłaszcza w partii czołowej, przylegającej do źródła ognia.

Metoda stosu ważonego polega na oznaczaniu procentowego ubytku masy stosu drewna poddanego spalaniu w płomieniu denaturatu. Za pozytywny uznaje się wynik, gdy ubytek masy drewna po próbie palności nie jest większy niż 30%.

Metoda Truax-Harrisona polega na oznaczaniu procentowego ubytku masy drewna poddanego spalaniu w aparacie Truax-Harrisona. Drewno, którego ubytek masy jest mniejszy niż 27%, a maksymalna temperatura w czasie testu nie przekracza 250°C , spełnia wymagania trudnopalności.



Rys. 5.12. Schemat sztolni pożarowej wg PN-EN 12881-2:2006: a – ułożenie taśmy i drewna w sztolni, b – przekrój poprzeczny sztolni pożarowej; 1 – taśma przenośnikowa/próbka do badań, 2 – belki drewniane, 3 – stalowe łuki obudowy, 4 – zawiesz, 5 – stojak, 6 – małe kawałki drewna, trociny, 7 – cegły z gliny ogniotrwalej, 8 – materiał palny, 9 – okno, 10 – sztolnia pożarowa, 11 – granica rozprzestrzenienia się ognia, 12 – termopara typu K (Ni-Cr/Ni) zgodna z EN 60584-1

6. Wyroby z materiałów organicznych stosowane w górnictwie węglowym

Materiałem palnym w kopalniach, poza węglem i gazami palnymi (metanem), jest duża grupa wyrobów z materiałów organicznych, które są wykorzystywane w czasie prowadzenia robót górniczych. Do tej grupy wyrobów należą: drewno, taśmy przenośnikowe, kable elektryczne, lutnie z tworzyw sztucznych, elementy maszyn i urządzeń z tworzyw sztucznych, węże hydrauliczne, ciecze hydrauliczne, oleje, smary itp. Zapalenie tych materiałów może nastąpić wskutek obecności zewnętrznego źródła wysokiej temperatury (pożary egzogeniczne) bądź wskutek przemian fizykochemicznych, przebiegających z wydzielaniem ciepła, którym ulegają same materiały palne (pożary endogeniczne). W przypadku materiałów organicznych ma się do czynienia z pożarami egzogenicznymi, których przyczyną może być zetknięcie się materiału z otwartym ogniem, wadliwe działanie urządzeń mechanicznych i elektrycznych lub też wybuch metanu, względnie pyłu węglowego oraz niewłaściwe prowadzenie robót strzelniczych. Pożary te powstają niespodziewanie, bez wcześniejszych oznak ostrzegawczych, charakteryzuje je bardzo szybki rozwój, przez co akcja przeciwpożarowa z reguły bywa opóźniona, a liczba ludzi, którzy ulegli wypadkom, jest zazwyczaj większa niż w przypadku pożarów endogenicznych (Maciejasz, Kruk 1977).

Liczne przypadki pożarów egzogenicznych, których przyczyną były materiały organiczne sprawiły, że w krajach wydobywających węgiel kamienny, na szeroką skalę zostały podjęte działania zmierzające do poprawy bezpieczeństwa ich stosowania w kopalniach. Aby zwiększyć bezpieczeństwo przeciwpożarowe wprowadzono przepisy określające zasady eksploatacji maszyn i urządzeń zawierających elementy wykonane z materiałów organicznych, zastosowano odpowiednie systemy ostrzegania oraz środki i urządzenia do zwalczania pożarów, a także zastosowano wyroby mające właściwości trudno palne. Przedsięwzięcia te przyniosły, jak wykazuje analiza pożarów podziemnych, jakie zdarzyły się w ostatnich latach, wyraźną poprawę bezpieczeństwa pożarowego w kopalniach. Materiały organiczne są jednak w dalszym ciągu potencjalnym czynnikiem wywołującym pożary egzogeniczne.

W zależności od miejsca stosowania tych wyrobów i ich ilości, różny jest stopień zagrożenia pożarowego. Największe zagrożenie wiąże się niewątpliwie ze stosowaniem w kopalniach przenośników taśmowych do transportu urobku. Stanowią one największą grupę wyrobów z materiałów organicznych w kopalniach. W 1989 roku wprowadzono w Polsce zakaz stosowania palnych taśm przenośnikowych w podziemnych wyrobiskach górniczych. Od tej pory zagrożenie pożarowe związane z ich stosowaniem zmniejszyło się w sposób znaczący. Nie odnotowano też żadnego wypadku śmiertelnego spowodowanego pożarem taśm. Pomimo tego, jak również w wyniku stosowania wielu dodatkowych zabezpieczeń przenośników taśmowych, stosowanie taśm stanowi w dalszym ciągu potencjalne zagrożenie pożarowe. Zidentyfikowano bowiem nowe zagrożenie związane z pracą przenośników: tworzenie się, a następnie samonagrzewanie produktów ścierania bieżników taśm przenośnikowych (Małecki, Wachowicz 1992).

Do wzmacniania górotworu, uszczelniania tam i wypełniania pustek w górnictwie są używane różnorodne organiczne środki uszczelniające (poliuretany, żywice mocznikowo-formaldehydowe itp.) w celu ograniczenia zagrożeń gazowych oraz poprawy warunków wydobywania węgla o małej spoistości. Tworzywa te, jak większość materiałów organicznych, są substancjami palnymi; produkty ich rozkładu termicznego zawierają substancje toksyczne (CO, HCN, HCl) (de Rosa, Litton 1989, 1992). Ilość środków uszczelniających lub wzmacniających potrzebnych do jednorazowego wykorzystania wynosi niejednokrotnie kilka ton. Stąd, w czasie stosowania tych materiałów występuje zagrożenie pożarowe wynikające ze skoncentrowania ich dużej ilości. Dodatkowe zagrożenie mogą stanowić niekontrolowane, niezlokalizowane wypływy tych materiałów przez spękania górotworu, a w przypadku warstw uszczelniających, nieosłonięte powierzchnie tworzywa wzdłuż chodników. Za szczególnie niebezpieczne należy uznać ostatnie wymienione zagrożenie, które było przyczyną pożarów w kopalniach francuskich i niemieckich (Wachowicz 2003).

Dużą grupę materiałów organicznych stosowanych w górnictwie stanowią ciecze hydrauliczne, oleje i smary. W większości przypadków są to produkty palne, otrzymywane na bazie węglowodorów, co sprawia, że stosunkowo łatwo mogą ulegać zapaleniu, a następnie spowodować szybkie rozprzestrzenianie się pożaru. Od 1972 roku, po tragicznym pożarze zainicjowanym zapaleniem się oleju hydraulicznego w kopalni „Lenin” (obecnie wchodzi w skład kopalni „Mysłowice-Wesoła”), w polskich kopalniach obowiązują ograniczenia dotyczące stosowania w podziemnych wyrobiskach górniczych palnych olejów mineralnych; są wprowadzane trudno palne ciecze hydrauliczne typu emulsje olejo-wodne, roztwory wodne polimerów organicznych oraz produkty syntetyczne.

Stosowanie drewna, wysokociśnieniowych węży hydraulicznych, rur z tworzyw sztucznych, elastycznych lutni górniczych, kabli elektrycznych i wyrobów z tworzyw sztucznych, stanowiących wyposażenie maszyn i urządzeń górniczych, wiąże się również z potencjalnym zagrożeniem pożarowym.

6.1. Taśmy przenośnikowe

Praktyka stosowania przenośników taśmowych do transportu urobku w kopalniach wykazała istnienie dużego zagrożenia pożarowego, wynikającego między innymi z właściwości użytej taśmy przenośnikowej. Wiele przypadków takich pożarów zostało opisanych w literaturze krajowej i zagranicznej (rozdz. 1). Liczne przypadki pożarów taśm przenośnikowych sprawiły, że w większości krajów wydobywających węgiel kamienny jest wymagane, aby do transportu węgla stosować trudno palne taśmy przenośnikowe. W 1974 roku w krajach ówczesnej Europejskiej Wspólnoty Gospodarczej przyjęto kryteria, jakim powinna odpowiadać trudno palna taśma przenośnikowa.

Za trudno palną taśmę przenośnikową uznaje się taką taśmę, która spełnia następujące wymagania:

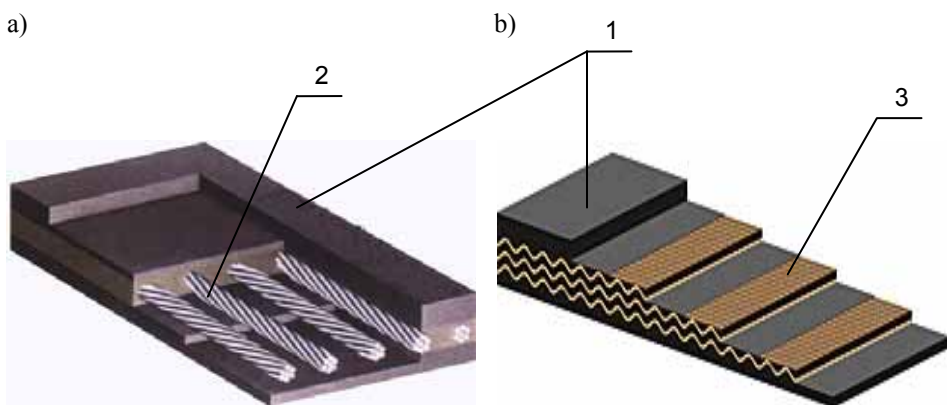
- nie powoduje pożaru przy jej zablokowaniu i przy obracającym się bębnie, pomimo wzrostu temperatury taśmy i bębna,

- nie powoduje rozprzestrzeniania się pożaru wzdłuż taśmociągu w warunkach powstawania zagrożenia pożarowego w wyniku uszkodzenia łożyska, zatarcia krążnika, tarcia taśmy o konstrukcję przenośnika, przez hamulec lub miał węglowy,
- w silnym ognisku pożarowym, powstałym z przyczyny niezależnej od pracy przenośnika, taśma nie będzie paliła się szybciej niż materiały obecne w środowisku pożaru, a poza strefą pożaru ulegnie samoczynnemu zgaszeniu.

Trudnopalność taśm przenośnikowych ocenia się na podstawie wyników badań palności taśm przeprowadzanych przy użyciu różnych metod badawczych, które zostały omówione w rozdziale 5.

6.1.1. Budowa taśm przenośnikowych

Taśma przenośnikowa jest zbudowana z kilku elementów, do których należą: rdzeń zapewniający taśmie odpowiednią wytrzymałość, okładki bieżna i nośna (bieżniki) chroniące taśmę przed zniszczeniem oraz obrzeża zabezpieczające krawędzie taśmy (rys. 6.1).



Rys. 6.1. Budowa taśmy przenośnikowej: a – taśma z linkami stalowymi, b – taśma tkaninowa;
1 – okładki, 2 – linki stalowe, 3 – rdzeń tkaninowy

Elementy te są wykonywane z różnorodnych materiałów. Na rdzeń używa się zazwyczaj tkan lub przedzin otrzymywanych z włókien celulozowych (bawełna, wiskoza), poliamidowych, poliestrowych. Jako wzmocnienie taśm są stosowane również linki stalowe, rzadziej kord lub taśma stalowa. Okładki i obrzeża taśm przenośnikowych są wykonywane z mieszanek gumowych lub polichlorku winylu. Mieszanki gumowe otrzymuje się z kauczuków naturalnych i syntetycznych, dodatków uniepalniających, antystatyków. Mieszanki gumowe używane do produkcji taśm przenośnikowych stanowią materiał plastyczny, składający się z kilku do kilkunastu substancji chemicznych w celu nadania wyrobom odpowiednich cech użytkowych; stanowią one zazwyczaj tajemnicę producenta. Podstawowymi surowcami stosowanymi w kompozycjach mieszanek gumowych, stosowanych do produkcji taśm przenośnikowych, są (Ford 1983; Frederick 1978; Lancaster 1983; Praca zbiorowa 1981; Westphal 1983):

kauczuk naturalny (NR), kauczuki butadienowo-styrenowe (SBR), kauczuki nitrylowe (NBR), kauczuki chloroprenowe (CR), kauczuki butadienowe (BR), kauczuki butylo-
we (IIR). Oprócz kauczków, w skład mieszanek gumowych wchodzi: substancje
wulkanizujące, przyspieszacze i aktywatory, plastyfikatory, napelniacze, substancje
przeciwstarzeniowe, substancje uniepalniające (antypireny), antyelektrostatyki i fun-
gicydy. Szerokie zastosowanie, szczególnie do produkcji trudno palnych taśm, znalazł
polichlorek winylu.

6.1.2. Pożary taśm przenośnikowych w kopalniach węgla kamiennego

W większości państw wydobywających węgiel kamienny powstawały pożary
taśm przenośnikowych. Jak już wspomniano w rozdziale 1.3, serię tragicznych
w skutkach pożarów taśm zapoczątkował pożar w kopalni Creswell (Wielka Brytania)
w 1950 roku, w którym zginęło 80 górników (Creswell... 1952). Pożar powstał
w wyniku tarcia zerwanej taśmy gumowej, która dostała się między krawędź rynny
przesypowej a poruszającą się taśmę drugiego przenośnika. Po tym zdarzeniu w Wiel-
kiej Brytanii podjęto intensywne badania, które bardzo szybko, bo już w 1952 roku,
doprowadziły do opracowania i zastosowania trudno palnych taśm przenośnikowych
z polichloru winylu, które zastąpiły stosowane do tej pory taśmy gumowe. W wyniku
tego w kopalniach w Wielkiej Brytanii radykalnej poprawie uległo bezpieczeństwo
pożarowe związane ze stosowaniem taśm.

Dane na temat pożarów taśm przenośnikowych z polichloru winylu w brytyj-
skich kopalniach za okres 1951–1978 są zawarte w publikacji Cutlera i Currie’ego
(1979). Wynika z nich, że w wymienionym okresie było 91 zdarzeń określonych jako
pożary, których przyczyną były taśmy przenośnikowe. Przyczyną 40 pożarów było
tarcie o bęben, a w 34 pożarach jako przyczynę podano zatarte lub uszkodzone w inny
sposób krążniki. W 14 przypadkach przyczyną powstania pożaru było tarcie o inne
elementy przenośnika.

W 1961 roku w kopalni Dukla (dawna Czechosłowacja) w pożarze taśmy przeno-
śnikowej zginęło 108 górników (Maciejasz, Kruk 1977). Przyczyną pożaru było zapa-
lenie się taśmy gumowej wskutek tarcia na bębnie napędu przenośnika. W wyniku
podjętych przez władze państwowe decyzji w 1971 roku nastąpiło całkowite wyelimi-
nowanie gumowych taśm przenośnikowych z czechosłowackich kopalń i zastąpienie
ich taśmami z polichloru winylu.

Częste pożary taśm występowały również w Niemczech (Zyska 1981a). Pożar ta-
śmy przenośnikowej w 1977 roku w kopalni Schlägel und Eisen (RFN) pociągnął za
sobą 7 ofiar śmiertelnych (Zyska 1981a). Spaleniu uległa taśma, która spełniała for-
malnie obowiązujące wówczas w Niemczech kryteria trudnopalności, określone na
podstawie testu płomieniowego. Zdarzenie to miało miejsce podczas trwającej w nie-
mieckich kopalniach wymiany taśm gumowych ocenianych jako trudno palne, według
testu płomieniowego, na taśmy spełniające wymagania trudnopalności, według meto-
dy sztolni pożarowej. Przyspieszyło to wycofywanie z kopalń niebezpiecznych taśm
gumowych, a w 1979 roku wydano zakaz ich stosowania.

Informacje o pożarach spowodowanych ruchem taśmociągów w niektórych krajach zachodnich w latach 1960–1972 można znaleźć w publikacji Pawełczyka i Gajdzika (1981) na temat zagrożeń spowodowanych eksploatacją przenośników taśmowych w kopalniach (tabl. 6.1). Podobne dane dotyczące pożarów taśm przenośnikowych, jakie zdarzyły się pod ziemią w kopalniach węgla w Stanach Zjednoczonych w latach 1970–1988 zostały przedstawione przez Mine Safety and Health Administration (tabl. 6.2) (Braun, Meade, Smith 1981; Luzik, Desantels 1990). Wśród podanych w tablicy 6.2 przyczyn pożarów jest tarcie taśmy o bębny napędowe, elementy konstrukcji przenośnika i zatarte krażniki.

W publikacjach na temat pożarów taśm przenośnikowych w kanadyjskich kopalniach wydobywających kopaliny niepalne (w kopalniach rud miedzi) w prowincji Ontario w latach 1980–1986 są zawarte informacje o 12 pożarach taśm przenośnikowych. We wszystkich przypadkach czynnikiem powodującym pożar było tarcie, a w 83% miejscem tarcia był bęben napędowy (Stachulak, Scolbe 1992).

Tablica 6.1. Przyczyny pożarów przenośników taśmowych w latach 1960–1972 w kopalniach państw Europy Zachodniej (Pawełczyk, Gajdzik 1981)

Przyczyna pożaru	Niemcy		Francja		Wielka Brytania	
	liczba pożarów	%	liczba pożarów	%	liczba pożarów	%
Poślizg taśmy w napędzie	50	38,2	30	53,6	12	4,9
Tarcie taśmy o konstrukcję	40	30,5	–	–	11	4,5
Zatarcie krażników	20	15,3	14	25,0	103	42,2
Inne	21	16,0	12	21,4	118	48,4
Razem	131	100	56	100	244	100

Tablica 6.2. Przyczyny pożarów przenośników taśmowych w latach 1970–1988 w Stanach Zjednoczonych (Luzik, Desantels 1990)

Przyczyna/źródło pożaru	Liczba pożarów	Udział procentowy
Tarcie	22	33,9
Iskra, łuk elektryczny	8	12,3
Spawanie	13	20,0
Zewnętrzne źródło ciepła, zaproszenie ognia	3	4,6
Paliwo ciekłe (silniki spalinowe)	1	1,5
Nieznane	18	27,7
Razem	65	100,0

Przyczyny powstania 30 pożarów taśmociągów w polskich kopalniach węgla w latach 1960–1980 przedstawiono w tablicy 6.3 (Pawełczyk, Gajdzik 1981). Z danych zamieszczonych w tablicach 6.1 i 6.3 wynika, że najczęstszą przyczyną powstania pożaru w kopalniach niemieckich, francuskich i polskich był poślizg taśmy w napędzie przenośnika (38,2–53,6%) oraz tarcie taśmy o konstrukcję (24,5–30,5%).

W tablicy 6.4, za Zyską (1992), przedstawiono najbardziej tragiczne w skutkach pożary taśm przenośnikowych w polskich kopalniach węgla kamiennego od 1947 roku. Są to dane niepełne, a pomimo to całkowita liczba śmiertelnych ofiar pożarów taśm przenośnikowych w Polsce (242 osoby) powoduje, że zajmuje ona drugie miejsce po Chinach.

Tablica 6.3. Przyczyny niektórych pożarów przenośników taśmowych w polskich kopalniach (Pawelczyk, Gajdzik 1981)

Przyczyna pożaru	Liczba pożarów	Udział procentowy
Poślizg taśmy w napędzie	14	45,0
Tarcie taśmy o konstrukcję lub urobek nagromadzony w rejonie zwrotni	7	24,5
Inne oddziaływanie mechaniczne, np. zatarcie łożysk hamulców, zatarcie przekładni bębnow itp.	6	20,5
Zatarcie krażników	1	3,5
Zaproszenie ognia	2	6,5
Razem	30	100,0

Tablica 6.4. Pożary taśm przenośnikowych w Polsce z ofiarami śmiertelnymi (Zyska 1992)

Rok	Kopalnia	Liczba ofiar śmiertelnych
1947	„Wieczorek”	12
1951	„Łagiewniki”	21
1954	„Dębieńsko”	21
1954	„Barbara-Wyzwolenie”	80
1955	„Sośnica”	42
1956	„Chorzów”	30
1979	„Silesia”	22
1987	„Borynia”	1
1988	„Zabrze-Bielszowice”	2

Pierwsza instalacja do produkcji trudno palnych taśm przenośnikowych, o zdolności produkcyjnej 600 km/rok, została uruchomiona w 1961 roku w Bydgoskich Zakładach Przemysłu Gumowego „Stomil”. W miejsce taśm gumowych wprowadzono tak zwane taśmy trudno zapalne, wykonane z kauczuku butadienowo-styrenowego, które, pomimo że zawierały w swoim składzie środki opóźniające palenie, to stwarzały w dalszym ciągu zagrożenie pożarem.

W Polsce zagadnienie palności taśm przenośnikowych było przedmiotem badań prowadzonych w Głównym Instytucie Górnictwa od początku lat 70. XX wieku. Obszerne omówienie zagrożeń związanych ze stosowaniem w kopalniach taśm przenośnikowych wraz z analizą i naświetleniem sytuacji w państwach zachodnich, produjących w tym czasie w wydobywaniu węgla kamiennego, przedstawił Zyska (1981a, 1981b, 1983, 1992). W Głównym Instytucie Górnictwa w 1988 roku została opracowana i wdrożona technologia produkcji trudno palnych taśm przenośnikowych z polichlorku winylu (w Zakładach Gumowych Górnictwa SA w Bytomiu), a w 1992 roku przy współpracy z Fabryką Taśm Transporterowych Stomil Wolbrom SA opracowano technologię produkcji trudno palnych taśm przenośnikowych chloroprenowych. W wyniku podjęcia w kraju produkcji trudno palnych taśm przenośnikowych oraz wydania przez Wyższy Urząd Górniczy w 1992 roku zakazu stosowania w podziemnych wyrobiskach górniczych taśm przenośnikowych niespełniających przyjętych kryteriów trudnopalności, zagrożenie pożarowe spowodowane stosowaniem taśm przenośnikowych zmniejszyło się radykalnie.

6.1.3. Mechanizm pożaru taśm przenośnikowych

Niezależnie od szczegółowych analiz przyczyn pożarów taśm przenośnikowych w kopalniach głębinowych, w wielu placówkach naukowych prowadzono badania w celu wyjaśnienia i poznania zjawiska powstawania pożarów taśm. Prace nad poznaniem mechanizmu pożaru taśm prowadzono już na przełomie lat 40. i 50 XX wieku. W 1949 roku Maas (1949) opublikował wyniki badań taśm przenośnikowych wykonanych w sztolni pożarowej. Podczas badań bębna napędowy obracał się, natomiast taśma była unieruchomiona. Obserwacje prowadzone przy różnych prędkościach przepływającego powietrza wykazały, że od momentu uruchomienia bębna taśma silnie nagrzewała się, powierzchnia gumy miękła i ścierała się. Po starciu gumy okładkowej dochodziło do zniszczenia przekładek taśmy, które w temperaturze około 180°C ulegały częściowemu zwęgleniu – obserwowano wydzielanie się dymów. Następnym etapem destrukcji taśmy było jej przerwanie. Od taśmy odrywały się żarzące i tłące się fragmenty, które po pewnym czasie zapalały się.

Wyniki podobnych badań wykonanych w Wielkiej Brytanii i Francji zostały opublikowane również przez Taillandera (1952). Stwierdzono wzrost temperatury taśmy podczas tarcia o bęben napędowy do 500°C w momencie jej przetarcia. W podsumowaniu badań przedstawiono przebieg zdarzeń występujących podczas tarcia nieruchomej taśmy o obracający się bęben napędowy. W wyniku wydzielającego się podczas tarcia taśmy ciepła guma bieżnika taśmy ogrzewała się i w temperaturze 150°C miękła i stawała się kleista. W temperaturze 195°C powierzchnia trąca taśmy pokrywała się filmem stopionej gumy. Temperatura wzrastała powoli do chwili aż przekładki tekstylne uległy przetarciu, wówczas następowało zerwanie taśmy. Temperatura wzrastała do 260°C . Dochodziło do tlenia oraz zapalenia się bawełny, inicjowane dodatkowo przepływającym powietrzem, a następnie zapalała się guma. Podkreślono, że zapłon taśmy następował zawsze od tkaniny bawełnianej. Pył węglowy zalegający pod przenośnikiem mógł zapalić się od tłących się fragmentów tkaniny; temperatura stopionej gumy spadającej z taśmy była zbyt niska, aby zainicjować zapłon pyłu węglowego.

Podobne badania były prowadzone w Polsce w latach 1976–1977. Pawłowicz i Brylowski (1977) badali zapalenie się taśmy w przypadku unieruchomionej taśmy i obracającego się bębna napędowego oraz bocznego tarcia taśmy o konstrukcję stalową przenośnika. Próby wykonywano na stanowisku badawczym wyposażonym w silnik o mocy 40 kW, średnica bębna wynosiła 420 mm, a jego obroty 82 min^{-1} . Tarcu były poddawane, tzw. taśmy trudno zapalne butadienowo-styrenowe szerokości 600 mm, które napinano siłą 1400 kN. Próbom towarzyszyło intensywne dymienie i silne efekty akustyczne. Po 20 min taśma ulegała przetarciu. Pod stanowiskiem badawczym gromadziły się słabo dymiące się ściery taśmy, które pod wpływem powietrza przepływającego z prędkością $1,5\text{ ms}^{-1}$, po 15 min zapalały się.

Podczas bocznego tarcia taśmy butadienowo-styrenowej o konstrukcję stalową maksymalna temperatura trącego o taśmę ceownika wynosiła 236°C , lecz taśma nie zapaliła się. W pobliżu miejsca tarcia taśmy o ceownik zaobserwowano gromadzenie się ściarów gumowych, które przy przepływie powietrza z prędkością $0,5\text{ ms}^{-1}$ po

upływie 1,5 godz. zaczęły dymić, a następnie po zwiększeniu prędkości przepływu powietrza do 2 ms^{-1} , po 2 godz. i 45 min zapaliły się. Temperatura ścierów w momencie ich zapalenia się wynosiła 330°C .

Burnat (1977) badał przebieg palenia się taśm przenośnikowych na specjalnym stanowisku, przy wolnym dostępie powietrza. Stwierdził, że stosunkowo łatwo zapalają się przekładki tekstylne taśmy, szczególnie, gdy dostęp do nich jest ułatwiony przez uszkodzone bieżniki lub obrzeża. Ogień przesuwając się po przekładkach taśmy, guma przekładkowa na skutek silnego nagrzania od palących się przekładek traci wytrzymałość mechaniczną i pod wpływem działania ciśnienia gazów pirolitycznych wybrzusza się i pęka. W takich warunkach miejsce palenia zostaje zasilone nową porcją tlenu i proces palenia rozwija się.

Badania w celu określenia zagrożeń związanych ze stosowaniem taśm przenośnikowych są prowadzone również od kilkudziesięciu lat w Głównym Instytucie Górnictwa. Na podstawie badań gumowych taśm butadienowo-styrenowych trudno zapalnych za pomocą metody „ciemnej” i „gorącej powierzchni”, prowadzonych przez autora w 1994 roku (Wachowicz 1995; Wachowicz i in. 1994), stwierdzono, że maksymalna temperatura bębna aparatu ciemnego, w zależności od badanej taśmy, mieści się w granicach $256\text{--}346^{\circ}\text{C}$. W większości obserwowanych przypadków występowało zjawisko żarzenia się taśm. W przypadku jednej taśmy, podczas próby z nadmuchem powietrza, jej próbek zapaliła się. W badaniach palności za pomocą metody „gorącej powierzchni” stwierdzono, że zapalenie się próbek taśm następowało w temperaturze $460\text{--}550^{\circ}\text{C}$. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 6.5.

Tablica 6.5. Wyniki badań butadienowo-styrenowych taśm trudno zapalnych metodą „ciemną” i „gorącej powierzchni” (Wachowicz i in. 1994)

Próbka	Metoda „ciemna”		Metoda „gorącej powierzchni”	
	maksymalna temperatura bębna, $^{\circ}\text{C}$	wynik obserwacji	temperatura zapłonu $^{\circ}\text{C}$	czas palenia s
A	281	żarzenie	530	63
B	345	brak żarzenia	530	69
C	288	żarzenie	480	119
D	290	żarzenie	460	142
E	313	żarzenie	500	67
F	304	plomień	460	142

Na podstawie przedstawionego w niniejszym rozdziale przeglądu badań mechanizmu pożarów gumowych taśm przenośnikowych można stwierdzić, że niewątpliwą przyczyną pożarów jest tarcie taśmy o bęben napędowy przenośnika. Zapala się taśma przenośnikowa lub odpadające od taśmy żarzące się fragmenty okładek, od których zapalają się znajdujące się w sąsiedztwie pył i kawałki węgla. Przyczyną pożaru może być również tarcie będącej w ruchu taśmy o nieruchome elementy konstrukcji przenośnika. Od nagrzanego powyżej 200°C elementu stalowego mogą oderwać się gromadzące się na nim ściery gumowe okładek, które pod wpływem przepływającego powietrza mogą zacząć palić się płomieniem. Mało prawdopodobne jest natomiast zapalenie się taśmy przenośnikowej od zablokowanego krążnika, który pod wpływem

tarcia nagrzewa się do temperatury około 80°C, chociaż jest to podawane jako jedna z częstych przyczyn pożarów taśm (Cutler, Currie 1979).

6.1.4. Zagrożenia związane ze stosowaniem taśm przenośnikowych

Na podstawie analizy pożarów taśm przenośnikowych oraz badań ich mechanizmu wynika, że główną przyczyną zapalania się jest ich ogrzanie do wysokiej temperatury w wyniku tarcia. Najczęściej jest to tarcie unieruchomionej taśmy o bębny napędowe, znacznie rzadziej tarcie taśmy o unieruchomione bębny nienapędowe, krażniki lub konstrukcję stalową przenośnika. W takich przypadkach niebezpieczeństwo zapalenia się taśmy występuje, gdy ustaje jej ruch i jest ona ogrzewana w miejscu kontaktu z rozgrzanym wskutek tarcia elementem przenośnika.

W przypadku taśm gumowych powierzchnia bębna napędowego trącego o unieruchomioną taśmę osiąga w zależności od rodzaju taśmy temperaturę 300–400°C, w której następuje rozkład termiczny substancji wchodzących w skład taśmy, czemu towarzyszy intensywne dymienie i często żarzenie się materiału, z którego jest wykonana. Żarząca się taśma poddana nadmuchowi powietrza zapala się. Szybkość palenia się palnych i trudno zapalnych gumowych taśm przenośnikowych określona w badawczej sztolni pożarowej wynosi od 4 do 20 m·min⁻¹. Ponadto, tarcu taśmy towarzyszy wspomniane wyżej zjawisko powstawania ścierów gumowych ulegających samonagrzewaniu prowadzącemu do samozapalenia. W ten sposób może dojść do powstania ognisk pożarowych, od których może nastąpić zapalenie się taśmy lub innych znajdujących się w pobliżu substancji palnych.

W przypadku taśm chloroprenowych zjawisko żarzenia się taśmy w wyniku tarcia o bęben napędowy ma charakter punktowy, a pod wpływem nadmuchu powietrza żarząca się taśma nie zapala się. Ścier okładek taśm chloroprenowych, podobnie jak zwykłych taśm gumowych, wykazuje tendencję do samonagrzewania, lecz pomimo osiągnięcia tak wysokiej temperatury nie zaczyna się palić płomieniem (Wachowicz 1995, 1998). W tym jednak przypadku odpadnięcie rozżarzonego fragmentu ścieru na warstwę pyłu węglowego lub inny palny materiał znajdujący się w bezpośrednim sąsiedztwie może być przyczyną powstania pożaru. W przypadku taśm chloroprenowych nie występuje zagrożenie przenoszenia się ognia wzdłuż przenośnika w inne rejony kopalni, jak w przypadku taśm gumowych zwykłych i trudno zapalnych (taśmy chloroprenowe poza ogniskiem pożaru samoczynnie gasną).

Całkowicie bezpieczne z uwagi na zagrożenie pożarowe są taśmy z polichlorku winylu. Ulegają one przetarciu na bębnie napędowym w ciągu kilku minut, a temperatura bębna nie przekracza 325°C. Podobnie jak taśmy chloroprenowe, gasną poza ogniskiem pożaru, a powstające podczas tarcia ściery nie żarzają się i nie zapalają.

Jednym z istotnych czynników stwarzających zagrożenie są gazy pożarowe powstające podczas pożaru taśm przenośnikowych. Zagrożenie to szczególnego znaczenia nabiera w przypadku stosowania taśm w kopalniach głębinowych, gdzie w warunkach zamkniętej przestrzeni wyrobiska górniczego toksyczne składniki gazów pożarowych mogą osiągnąć stężenia niebezpieczne dla życia ludzkiego znacznie szybciej niż w przestrzeni otwartej. Ponadto, toksyczne gazy pożarowe rozprzestrzeniają się

w chodnikach i wyrobiskach kopalń z prądem powietrza z dużą prędkością i na znaczne odległości.

Reasumując, należy stwierdzić, że największe zagrożenie związane ze stosowaniem taśm przenośnikowych w podziemiach kopalń stanowią:

- pożary powodowane stosowaniem taśm przenośnikowych oraz pożary zaistniałe z innych przyczyn, w których taśmy przenośnikowe znajdują się w ognisku pożarowym,
- zatrucia substancjami toksycznymi wydzielającymi się podczas palenia się taśm przenośnikowych w czasie pożaru (HCl, CO, SO₂ i inne).

6.1.5. Wymagania dotyczące bezpieczeństwa stosowania taśm przenośnikowych w kopalniach węgla kamiennego

W Polsce wymagania bezpieczeństwa stosowania taśm przenośnikowych do transportu węgla w kopalniach reguluje Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 30 kwietnia 2004 roku w sprawie dopuszczania wyrobów do stosowania w zakładach górniczych (Dz. U. nr 99, poz. 1003 i nr 80, poz. 695). Przedstawiono je w tablicy 6.6. Oprócz wymienionych w niej badań trudnopalności i antyelektrostatyczności taśm, wykonuje się analizę termiczną taśm oraz oznacza toksyczne substancje w produktach rozkładu termicznego taśm. Badania te są wykonywane w celu uzyskania informacji o zachowaniu się taśmy w wysokiej temperaturze oraz o ewentualnym zagrożeniu toksycznymi produktami występującymi w gazowych produktach spalania.

Tablica 6.6. Kryteria oceny bezpieczeństwa pożarowego taśm przenośnikowych przeznaczonych do stosowania w wyrobiskach podziemnych

Oznaczany parametr	Kryterium oceny	Metoda badawcza
Test płomieniowy • średni czas palenia i żarzenia się próbek nie dłuższy niż [s]: – taśm z PCW i PWG - z okładkami 5,0 - bez okładek 5,0 – taśm gumowych - z okładkami 5,0 - bez okładek 10,0 • maksymalny czas palenia i żarzenia się pojedynczych próbek ze wszystkich rodzajów taśm [s]: - z okładkami 10,0 - bez okładek 15,0		PN-93/C-05013, p. 2.1
Test cierny – temperatura powierzchni bębna nie wyższa niż [°C]: - dla taśm z PCW i PWG 325 - dla taśm gumowych 500 – obecność płomienia lub żaru na próbce taśmy brak		PN-EN 1554:2002
Sztolnia modelowa , długość nieuszkodzonego termicznie odcinka taśmy nie mniejsza niż [m]	0,4	PN-93/C-05013, p. 2.4
Kalorymetr stożkowy , długość spalonego w sztolni pożarowej odcinka taśmy nie większa niż [m]	40	metoda własna GIG (kalorymetr stożkowy)
Wskaźnik tlenowy [%]	podać wynik	PN-ISO 4589-2:2006

Tablica 6.7. Kategorie bezpieczeństwa taśm przenośnikowych stosowanych w wyrobiskach podziemnych, według PN-EN 14973:2007

Kategoria	Przeznaczenie taśm przenośnikowych	Rezystancja powierzchniowa, MQ (PN-EN ISO 284:2004)	Tarcie na bębnie, (PN-EN 1554:1998)			Trudnozapalność, (PN-EN ISO 340:2005)		Rozprzestrzenianie się ognia (PN-EN 12881:2006)
			plamień	żarzenie	maks. temp. bębna, °C	sumaryczny wynik dla sześciu próbek, s	maks. pojedynczy czy wynik, s	
A	Ogólnego stosowania, gdy jedynym zagrożeniem są ograniczony dostęp i ograniczone środki ucieczki	≤ 300	nie	dozwolone	bez ograniczeń	45	15	PN-EN 12881-1:2006, metoda A. Jeśli wystąpił niepełny zapłon taśmy, zastosować metodę B lub C
B1	Jak kategoria A oraz występowanie atmosfery potencjalnie palnej. Bez dodatkowych zabezpieczeń	≤ 300	nie	nie	450	45	15	PN-EN 12881-1:2006, metoda A. Jeśli wystąpił niepełny zapłon taśmy, zastosować metodę B lub C
B2	Jak kategoria A oraz występowanie atmosfery potencjalnie palnej. Z dodatkowymi zabezpieczeniami	≤ 300	nie	dozwolone	bez ograniczeń	45	15	PN-EN 12881-1:2006, metoda A. Jeśli wystąpił niepełny zapłon taśmy, zastosować metodę B lub C
C1	Jak kategoria B1 oraz transportowanie przenośnikiem materiału palnego lub pyłu. Bez dodatkowych zabezpieczeń	≤ 300	nie	nie	325	18/30	10/15	PN-EN 12881-1:2006, metoda B lub C
C2	Jak kategoria B1 oraz transportowanie przenośnikiem materiału palnego lub pyłu oraz występowanie dodatkowego źródła paliwa. Z dodatkowymi zabezpieczeniami	≤ 300	nie	dozwolone	bez ograniczeń	45	15	PN-EN 12881-2:2006

Ponadto, w ramach badań w celu certyfikacji taśm przenośnikowych wykonuje się oznaczenia:

- wytrzymałości na rozciąganie, według PN-EN ISO 283-1:2002,
- wytrzymałości na rozwarstwienie, według PN-EN ISO 252-1:2002,
- wydłużenia względnego przy obciążeniu 10% wytrzymałości nominalnej, według PN-EN ISO 283-1:2002.

Kryteria oceny odpowiednich typów i rodzajów taśm z rdzeniem tekstylnym są zawarte w normie PN-EN ISO 14890:2004, a dla taśm z linkami stalowymi w PN-EN ISO 15236-1:2006. W październiku 2007 roku została ustanowiona norma PN-EN 14973:2007 *Taśmy przenośnikowe stosowane w wyrobiskach podziemnych. Wymagania bezpieczeństwa elektrycznego i pożarowego*, która wraz z normami związanymi obejmującymi metody badania palności metodą:

- płomieniową – PN-EN ISO 340:2005,
 - cierną – PN-EN 1554:2002,
 - rusztu propanowego – PN-EN 12881-1:2006,
 - sztolni pożarowej – PN-EN 12881-2:2006 oraz
 - antyelektrostatyczności (rezystancji powierzchniowej) – PN-EN ISO 284:2004,
- stanowi kompletne uregulowanie prawne obowiązujące w krajach Unii Europejskiej. Zgodnie z nią zostały wprowadzone trzy kategorie bezpieczeństwa taśm:

- 1) kategoria A – taśmy transportujące materiały niepalne i pracujące w niepalnej atmosferze,
- 2) kategoria B – taśmy transportujące materiały niepalne i pracujące w palnej atmosferze,
- 3) kategoria C – taśmy transportujące materiały palne i pracujące w palnej atmosferze.

W kategoriach B i C wyodrębniono jeszcze po dwie podkategorie. Szczegółowe zestawienie kategorii bezpieczeństwa taśm przenośnikowych przedstawiono w tablicy 6.7.

6.1.6. Badanie palności taśm przenośnikowych metodą kalorymetru stożkowego

Metoda badania taśm przenośnikowych z wykorzystaniem kalorymetrii zużycia tlenu jest alternatywą dla testów w pełnej skali, do wykonywania których są potrzebne znaczne ilości taśmy, co jest czasochłonne i drogie. Metoda ta upraszcza i przyspiesza badanie i ocenę palności taśmy przenośnikowej, daje możliwość wielokrotnego powtórzenia testu, jest znacznie dokładniejsza i uzyskane wyniki są powtarzalne.

W badaniach taśm przenośnikowych przy użyciu kalorymetru stożkowego oznaczano kilka parametrów charakteryzujących ich palność przy gęstości strumienia ciepła grzejnika wynoszącej 50 i 75 kW·m⁻². Badania wykonywano zgodnie z procedurą zawartą w normie ISO 5660:1995. Do badań użyto próbek, wyciętych z taśm przenośnikowych o wymiarach 100 × 100 mm i grubości odpowiadającej grubości taśmy. Wyniki badań palności wybranych taśm przenośnikowych metodą kalorymetru stożkowego przedstawiono w tablicy 6.8 (Wachowicz 2000).

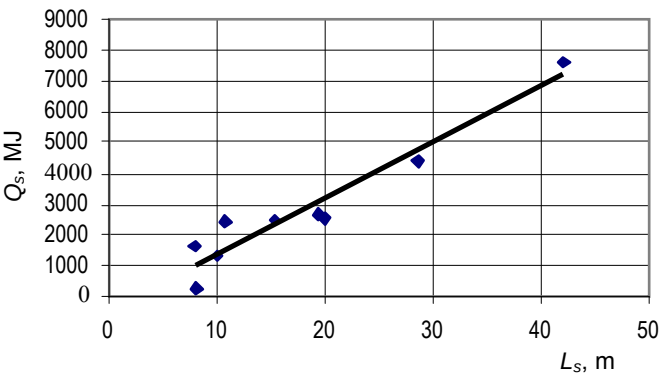
Tablica 6.8. Wyniki badania palności taśm przenośnikowych chloroprenowych metodą kalorymetru stożkowego (Wachowicz 2000)

Oznaczenie próbki	Gęstość strumienia ciepła grzejnika 50 kW·m ⁻²			Gęstość strumienia ciepła grzejnika 75 kW·m ⁻²		
	czas zapalenia się próbki <i>TI</i> s	całkowita ilość wydzielonego ciepła <i>THR</i> MJ·m ⁻²	średnie efektywne ciepło spalania <i>HOC_{śr}</i> MJ·kg ⁻¹	czas zapalenia się próbki <i>TI</i> s	całkowita ilość wydzielonego ciepła <i>THR</i> MJ·m ⁻²	średnie efektywne ciepło spalania <i>HOC_{śr}</i> MJ·kg ⁻¹
310/97	101,8	168,72	13,38	33,33	198,55	14,75
329/97	66,94	112,49	13,58	23,73	151,90	19,23
316/97	65,27	143,70	12,10	18,84	185,23	15,70
20/96	64,39	122,80	9,57	23,21	233,63	15,24
26/97	71,86	84,38	8,87	29,68	133,53	12,97
280/97	47,41	120,20	14,56	19,49	141,69	19,80
100/97	28,64	188,49	16,19	29,58	179,85	16,40
69/97	41,24	131,51	13,89	16,70	219,55	17,89
25/96	41,79	204,69	19,40	17,87	203,31	18,23

Prognozowanie wyników badania palności taśm przenośnikowych w sztolni pożarowej z wykorzystaniem metody kalorymetru stożkowego

Badanie palności taśm przenośnikowych w pełnej skali w sztolni pożarowej polega na określaniu samogaśnięcia taśmy poza ogniskiem pożaru, w przyjętych dla testu warunkach, w których źródłem inicjującym pożar jest 300 kg suchego drewna sosnowego. Kryterium, według którego dokonywano oceny, czy badana taśma jest samogaśnąca, była długość odcinka taśmy, który może podczas badania ulec spaleniu (40 m). Na podstawie zasady kalorymetrii zużycia tlenu było możliwe obliczenie ilości ciepła, które wydzielilo się podczas badania palności taśmy w sztolni pożarowej (Wachowicz 1998a, 1998b). Stwierdzono, że między obliczoną w ten sposób ilością ciepła wydzielonego podczas spalania taśmy w sztolni pożarowej a długością spalonych w sztolni odcinków taśmy istnieje zależność liniowa (rys. 6.2), określona za pomocą wzoru (Wachowicz 1995, 2000)

$$Q = 182L_s - 473 \tag{6.1}$$



Rys. 6.2. Zależność między rzeczywistą ilością wydzielonego ciepła a długością odcinków taśm spalonych w sztolni pożarowej

Podczas badania taśmy przy użyciu kalorymetru stożkowego oznaczają się parametry przydatne do skonstruowania modelu do określania ilości ciepła wydzielającego się podczas spalania taśmy w sztolni pożarowej (Wachowicz 2000). W celu skonstruowania takiego modelu, przyjęto następujące założenia:

- proces palenia się taśmy w sztolni pożarowej przebiega podobnie jak w kalorymetrze stożkowym,
- ilość ciepła, jaka wydzieliła się podczas pożaru taśmy przenośnikowej w sztolni pożarowej jest proporcjonalna do ilości spalanej taśmy.

Przyjmując te założenia dla znanych odcinków taśm, które uległy spaleniu w sztolni pożarowej, na podstawie oznaczonej przy użyciu kalorymetru stożkowego całkowitej ilości wydzielonego ciepła THR i średniego efektywnego ciepła spalania HOC_{sr} , obliczono ilość ciepła, która wydzieliła się podczas spalania tych taśm. Wyniki obliczeń na podstawie danych uzyskanych podczas badań przy użyciu kalorymetru stożkowego, dla gęstości strumienia ciepła grzejnika kalorymetru $75\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, przedstawiono w tablicy 6.9.

Tablica 6.9. Ilość ciepła wydzielonego podczas spalania taśm przenośnikowych chloroprenowych w sztolni pożarowej, obliczona na podstawie całkowitej ilości wydzielonego ciepła THR i średniego efektywnego ciepła spalania HOC_{sr} (Wachowicz 2000)

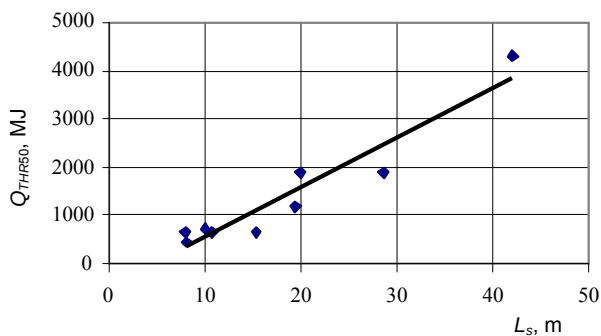
Oznaczenie próbki	Ciepło wydzielone podczas spalania taśmy w sztolni pożarowej, MJ	
	Q_{THR}	$Q_{HOC_{\text{sr}}}$
310/97	784	1585
329/97	623	1474
316/97	935	1760
20/96	1250	2190
26/97	1026	1982
280/97	1381	2654
100/97	1798	2827
69/97	3147	5706
25/96	4270	6600

Między ilością ciepła, która wydzieliła się podczas spalania taśm przenośnikowych chloroprenowych w sztolni pożarowej, obliczoną na podstawie wyników oznaczenia całkowitej ilości wydzielonego ciepła THR , uzyskanych przy użyciu kalorymetru stożkowego a długością spalonych w sztolni odcinków taśm, istnieje zależność liniowa (rys. 6.3), określona za pomocą wzoru

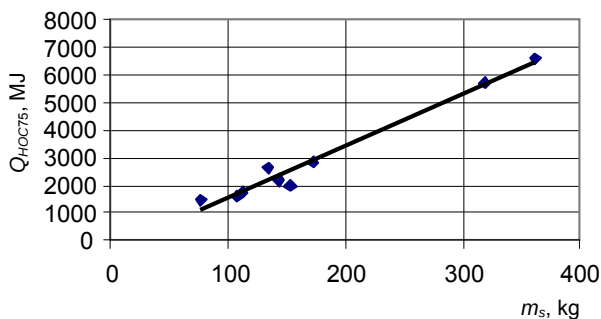
$$Q_{THR75} = 106L_s - 222 \tag{6.2}$$

Zależność między ciepłem wydzielonym podczas spalania taśm chloroprenowych w sztolni pożarowej, obliczonym na podstawie uzyskanych przy użyciu kalorymetru stożkowego wyników średniego ciepła spalania HOC_{sr} a masą spalonych w sztolni odcinków taśm, przedstawiono na rysunku 6.4. Można ją również przedstawić za pomocą wzoru

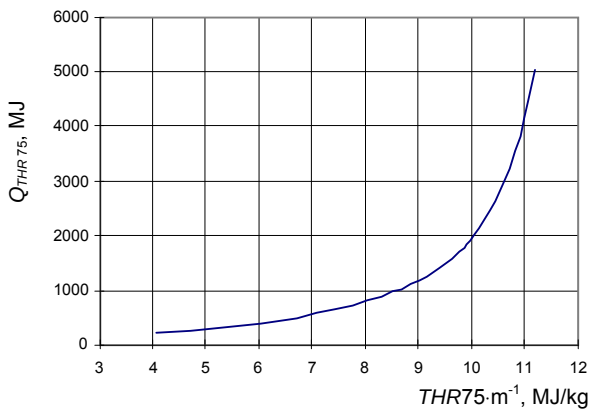
$$Q_{HOC75} = 18,81m_s - 327 \tag{6.3}$$



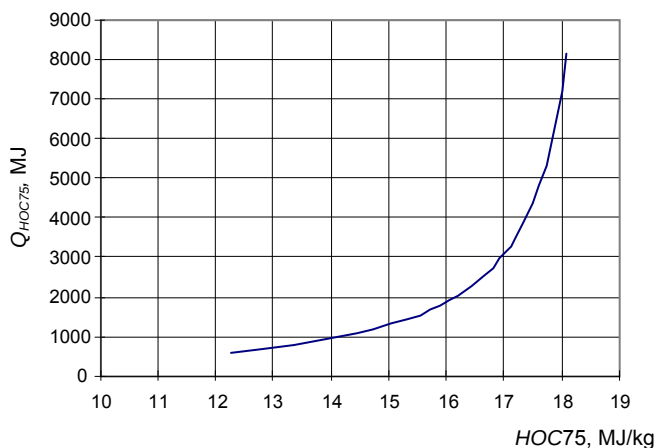
Rys. 6.3. Zależność między ilością wydzielonego ciepła obliczoną na podstawie THR_{75} a długością odcinków taśm chloroprenowych spalonych w sztolni pożarowej



Rys. 6.4. Zależność między ilością wydzielonego ciepła obliczoną na podstawie HOC_{75} a masą taśm chloroprenowych spalonych w sztolni pożarowej



Rys. 6.5. Ilość ciepła wydzielająca się podczas spalania taśmy przenośnikowej chloroprenowej Q_{THR75} obliczona na podstawie całkowitej ilości wydzielonego ciepła oznaczonego przy użyciu kalorymetru stożkowego THR



Rys. 6.6. Ilość ciepła Q_{HOC75} wydzielająca się podczas spalania taśmy przenośnikowej chloroprenowej obliczona na podstawie efektywnego ciepła spalania $HOC75$ oznaczonego przy użyciu kalorymetru stożkowego

Nomogramy (rys. 6.5 i 6.6) pozwalają na wykorzystanie, uzyskanych za pomocą kalorymetru stożkowego, wartości całkowitej ilości wydzielonego ciepła THR i średniego efektywnego ciepła spalania HOC_{sr} , do bezpośredniego odczytania prognozowanych wartości ciepła, które wydzieli się podczas badania palności taśmy w sztolni pożarowej. Istnienie przedstawionych powyżej zależności oraz możliwość obliczenia ilości ciepła wydzielającego się podczas spalania taśmy w sztolni pożarowej na podstawie wyników badania taśm uzyskanych za pomocą kalorymetru stożkowego pozwoliło na opracowanie nowej metody badania palności taśm przenośnikowych, która jest znacznie prostsza i tańsza w realizacji niż metoda sztolni pożarowej (Wachowicz 1998b, 1999).

Zapłon taśm przenośnikowych

Aby ciało stałe uległo zapłonowi, musi zostać ogrzane do takiej temperatury i w takim czasie, aby wydzielające się w tych warunkach lotne produkty rozkładu termicznego utworzyły z powietrzem mieszaninę o składzie mieszczącym się w zakresie palności (rozdz. 3). Kalorymetr stożkowy pozwala na określenie czasu potrzebnego do wystąpienia zapłonu przy określonym, typowym dla pożaru, stałym strumieniu ciepła. Podczas badania przy użyciu kalorymetru stożkowego zapłon wytworzonej mieszaniny lotnych produktów rozkładu z powietrzem zachodzi pod wpływem iskry elektrycznej, a mierzony parametr określa czas potrzebny do wystąpienia zapłonu dla określonego strumienia ciepła.

Kryterium określającym zapłon jest krytyczna temperatura powierzchni materiału T_{ig} , która jest wartością charakterystyczną dla danego materiału. Można ją obliczyć na podstawie wartości czasu potrzebnego do zapłonu materiału t_{ig} , otrzymanych za pośrednictwem kalorymetru stożkowego dla różnych wartości zewnętrznego strumienia ciepła.

Jianmin (1992) podał wzór, w którym zostały uwzględnione straty ciepła z powierzchni materiału wskutek promieniowania, pozwalający na obliczenie temperatury krytycznej powierzchni taśmy

$$\frac{1}{\sqrt{t_{ig}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi k \rho c (T_{ig} - T_{\infty})}} (\dot{q}_e'' - 0,64 \dot{q}_{cr}'') \quad (6.4)$$

gdzie:

- t_{ig} – czas potrzebny do wystąpienia zapłonu, s;
- $k \rho c$ – pozorna bezwładność termiczna, $\text{kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4} \cdot \text{s}$;
- T_{ig} – temperatura krytyczna powierzchni taśmy, K;
- T_{∞} – temperatura otoczenia, K;
- $\dot{q}_{cr}''$ – minimalny strumień ciepła niezbędny do wystąpienia zapłonu, $\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$;
- $\dot{q}_e''$ – zewnętrzny strumień ciepła, $\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$.

Zakładając, że:

$$\dot{q}_{cr}'' = Y \quad (6.5)$$

$$\frac{1}{\sqrt{t_{ig}}} = X \quad (6.6)$$

równanie (6.4) po przekształceniu można zapisać jako równanie linii prostej

$$Y = c_1 X + c_2 \quad (6.7)$$

gdzie:

$$c_1 = \frac{\sqrt{\pi k \rho c}}{2(T_{ig} - T_{\infty})} \quad (6.8)$$

$$c_2 = 0,64 \varepsilon \sigma (T_{ig}^4 - T_{\infty}^4) \quad (6.9)$$

Wykorzystując, oznaczone za pomocą kalorymetru stożkowego, wartości określające czas potrzebny do wystąpienia zapłonu dla przynajmniej dwóch różnych poziomów natężenia promieniowania ogrzewającego próbkę, można dla znanych X i Y obliczyć wartości T_{ig} . Wyniki obliczeń przedstawiono w tabelicy 6.10 (Wachowicz 2001).

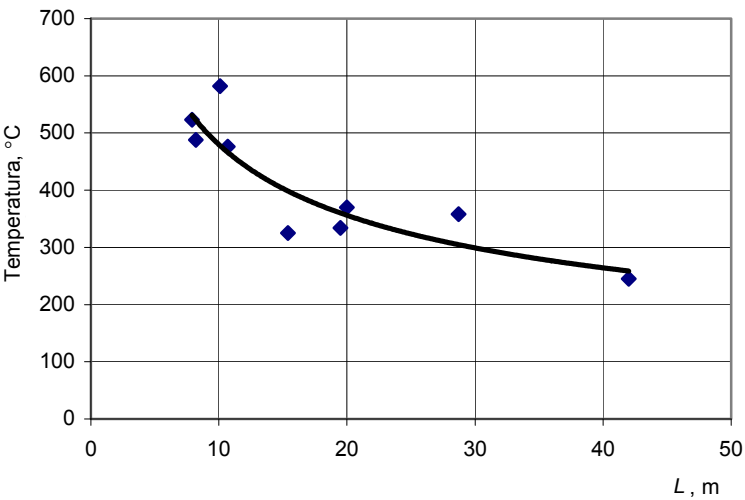
Krytyczna temperatura powierzchni taśm przenośnikowych T_{ig} jest temperaturą powierzchni taśmy w chwili zapłonu. Jest to parametr charakteryzujący podatność taśmy na wystąpienie zapłonu. Zależność krytycznej temperatury powierzchni taśm przenośnikowych od długości odcinka taśmy spalonego w sztolni pożarowej przedstawiono za pomocą wzoru

$$T_{ig} = 1292 L_s^{-0,43} \quad (6.10)$$

i na rysunku 6.7.

Tablica 6.10. Parametry charakteryzujące zjawisko zapłonu chloroprenowych taśm przenośnikowych (GTP) (Wachowicz 2000)

Oznaczenie próbki	Krytyczna temperatura powierzchni taśmy T_{ig} , °C	Długość odcinka taśmy spalonego w sztolni pożarowej, m
310/97	523	7,9
329/97	488	8,2
316/97	582	10,1
20/96	476	10,7
26/97	325	15,4
280/97	334	19,5
100/97	370	20,0
69/97	358	28,7
25/96	245	42,0



Rys. 6.7. Zależność krytycznej temperatury powierzchni taśmy przenośnikowej od długości odcinka taśmy spalonego w sztolni pożarowej

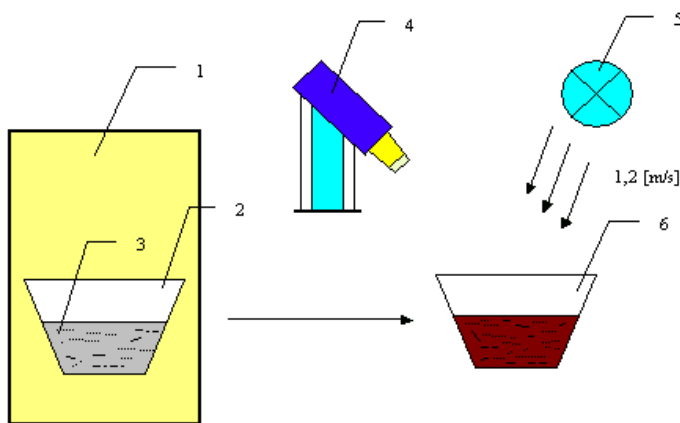
Zależność (6.10) pozwala na obliczanie krytycznej temperatury powierzchni chloroprenowych taśm przenośnikowych dla przyjętego kryterium określającego trudnopalność taśm metodą sztolni pożarowej (dopuszczalna długość odcinka taśmy, który może ulec spaleniu w sztolni, wynosi 40,0 m). Krytyczna temperatura powierzchni takiej taśmy wynosi $T_{ig,gr} = 264^{\circ}\text{C}$.

6.1.7. Zagrożenie pożarowe wynikające z samonagrzewania produktów ścierania okładek taśm przenośnikowych

Pomimo rygorystycznego egzekwowania norm z zakresu trudnopalności taśm i zaostrożonych środków bezpieczeństwa, ciągle występuje zagrożenie związane ze stosowaniem taśm przenośnikowych. Obserwacje pracy przenośników taśmowych i przeprowadzone w Głównym Instytucie Górnictwa badania dowiodły występowania skłonności do samonagrzewania produktów ścierania bieżników gumowych taśm

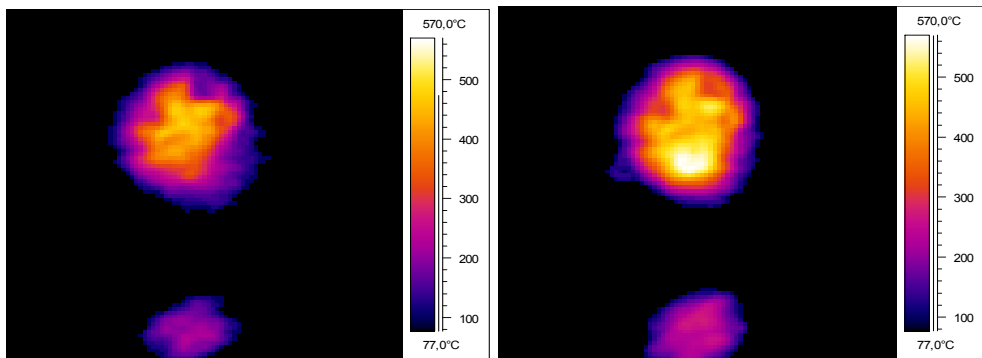
przenośnikowych, uznanych oficjalnie za trudno palne i spełniających obowiązujące w górnictwie kryteria trudnopalności (Małecki, Wachowicz 1992; Wachowicz 1999a). Zjawisko to zostało odkryte przypadkowo podczas dochodzenia przyczyn jednego z podziemnych pożarów. W zeznaniach górników pojawiły się wówczas opisy zauważonych niewielkich kopców usypanych ze ścieru taśm w okolicy przenośnika taśmowego. W niektórych przypadkach stwierdzono ich żarzenie się. Wykonane badania (Wachowicz 1999a) nie dowiodły zapalania się ścierów gumowych z uwagi na ich skład chemiczny (obecność dodatków zmniejszających palność), zaobserwowano jednak występowanie wysokiej temperatury, do której nagrzewały się ściery. Ze względu na fakt, że w warunkach naturalnych istnieje bezpośredni kontakt rozgrzanego ścieru gumowego z węglem, istnieje poważne niebezpieczeństwo powstania pożaru (Wachowicz, Sobieszczuk 2000).

Badania ścierów bieżników trudno palnych taśm gumowych (chloroprenowych) prowadzono w Głównym Instytucie Górnictwa w 1992 roku. Wykazały one, że ścier ten podgrzany do temperatury 200–220°C, a następnie poddany nadmuchowi powietrza ($1,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), po 50–165 s ulega nagrzaniu do temperatury 600°C (rys. 6.8 i 6.9). Pomimo osiągnięcia tak wysokiej temperatury nie zaobserwowano zjawiska palenia się ścieru płomieniem (Małecki, Wachowicz 1992; Wachowicz 1993).



Rys. 6.8. Schemat stanowiska do badania samonagrzewania ścierów okładek taśm przenośnikowych: 1 – suszarka laboratoryjna, 2 – tygiel kwarcowy, 3 – ścier gumowy, 4 – kamera termowizyjna, 5 – wentylator, 6 – tygiel z rozgrzanym ścierem

Zjawisko samonagrzewania różnych materiałów jest dość powszechne i zostało opisane w literaturze. Brak w niej jednak opisów samonagrzewania produktów ścierania taśm przenośnikowych, a przedstawione wyniki badań samonagrzewania materiałów, nie mogą być wykorzystywane do wyjaśnienia tego zjawiska. Badania takie przeprowadzono w Głównym Instytucie Górnictwa w ramach projektu badawczego nr 5 T12A 023 25, a ich wyniki wyjaśniają wiele zagadnień związanych z samonagrzewaniem ścierów z okładek taśm przenośnikowych.



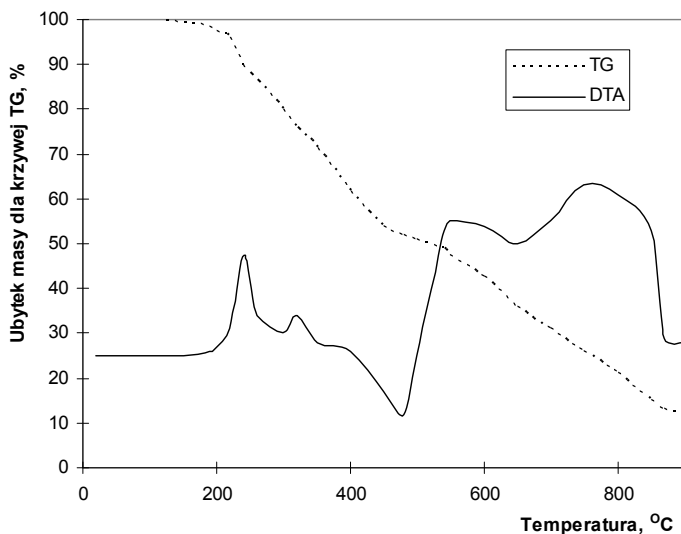
po 80 s – $t_{\max} = 483^{\circ}\text{C}$

po 120 s – $t_{\max} = 570^{\circ}\text{C}$

Rys. 6.9. Próbkę ścieru bieżnika taśmy przenośnikowej ogrzanego do temperatury 220°C i poddanego nadmuchowi powietrza – obrazy rejestrowane kamerą termowizyjną

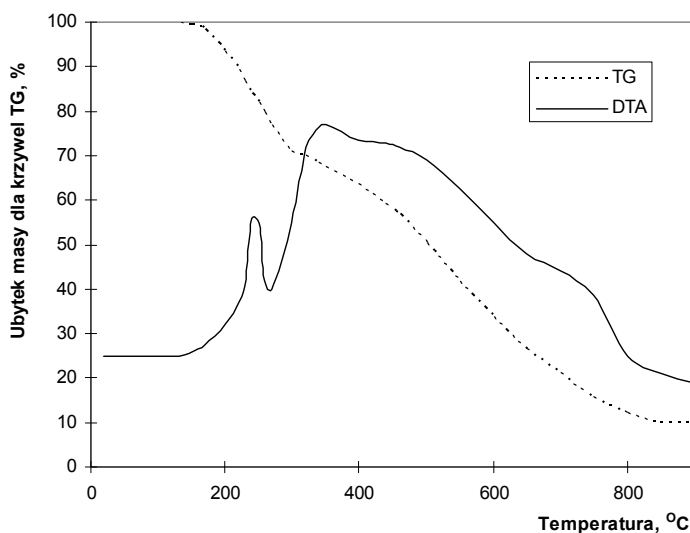
Analiza termiczna gumy i ścierów gumowych bieżników taśm przenośnikowych

Rozkład próbek mieszanek gumowych z kauczuku chloroprenowego, z których wykonuje się bieżniki trudno palnych taśm przenośnikowych rozpoczyna się w temperaturze $180\text{--}190^{\circ}\text{C}$ (rys. 6.10) (Wachowicz 1998a). Ma on charakter egzotermiczny z dwoma charakterystycznymi pikami w temperaturze $225\text{--}250$ i $310\text{--}325^{\circ}\text{C}$. Dalszemu ubytkowi masy próbki, w przypadku pomiarów prowadzonych w atmosferze powietrza, towarzyszy rozległy pik na krzywej DTA w zakresie temperatury $550\text{--}750^{\circ}\text{C}$ związany z intensywną egzotermiczną reakcją spalania. Szczególnie wyraźny charakter mają piki w przypadku badania ścierów i fragmentów bieżników w atmosferze azotu oraz fragmentów bieżników w atmosferze powietrza. Podobne wyniki uzyskali Yuichi Nakagawa i Takeshi Komai (1990), badając próbki bieżników różnych taśm przenośnikowych.



Rys. 6.10. Krzywe TG i DTA bieżnika taśmy chloroprenowej w atmosferze powietrza

W przypadku rozkładu ściery gumowego w atmosferze powietrza (rys. 6.11) początek ubytku masy próbek zaobserwowano w nieco niższym zakresie temperatury (160–180°C) niż w przypadku badania całych fragmentów bieżnika. Towarzyszące rozkładowi ściarów bieżnika reakcje chemiczne miały, tak jak w przypadku rozkładu całych fragmentów bieżnika, charakter egzotermiczny uwidoczniiony w postaci pików na krzywej DTA w temperaturze 210–250°C. Drugi pik nakładał się z rozległym, silnie egzotermicznym pikiem, będącym wynikiem reakcji spalania ściery. W temperaturze 350–365°C na krzywej DTA pojawił się rozległy wyraźny pik, będący wynikiem egzotermicznej reakcji spalania, czemu towarzyszył dalszy ubytek masy ściery. W tym przypadku proces palenia się próbek ściery bieżnika rozpoczął się w temperaturze o około 200 stopni niższej niż w przypadku próbek całych fragmentów bieżnika. W temperaturze 700–750°C wraz z końcem procesu palenia się próbki pik ten zanikał.



Rys. 6.11. Krzywe TG i DTA ściery bieżnika taśmy chloroprenowej w atmosferze powietrza

Uzyskane wyniki można powiązać z obserwacjami samonagrzewania ściery bieżników ogrzanych wstępnie do temperatury $210 \pm 5^\circ\text{C}$. Zjawisk tych nie można wytłumaczyć zdolnością do absorpcji tlenu atmosferycznego, który mógłby wywoływać reakcje samoutleniania łańcucha polimeru, w wyniku czego powstawałyby różnorodne, niskocząsteczkowe związki chemiczne: alkohole, ketony, aldehydy i kwasy karboksylowe (Troitzsch 1990). Na podstawie opisanych w publikacji (Warmuziński i in. 2005) badań sorpcji składników powietrza na ściarach gumowych wykonanych za pomocą analizatora grawimetrycznego (IGA – *Intelligent Gravimetric Analyser*) firmy Hiden można przypuszczać, że na powierzchni badanych ściarów gumowych występuje nie tyle adsorpcja fizyczna, ale reakcja chemiczna tlenu ze składnikami gumy. W wyższej temperaturze reakcji gumy z tlenem towarzyszy uwalnianie się lotnych składników gumy.

W związku ze znacznie większą powierzchnią ścieru w porównaniu z powierzchnią fragmentu bieznika o regularnym kształcie, wspomniane wyżej reakcje utleniania przebiegają w tym przypadku z większą intensywnością. W tych warunkach oprócz procesu termicznego duże znaczenie w degradacji polimeru mają procesy termooksydacyjne. Mieszanina powstających gazów i par osiąga graniczną wartość stężenia zapłonu już w znacznie niższej temperaturze i stąd w przypadku ścierów gumowych charakterystyczny dla procesu palenia pik pojawia się na krzywej DTA w temperaturze około 200 stopni niższej niż w przypadku rozkładu fragmentu bieznika o regularnym kształcie.

Na podstawie wyników analizy termicznej ścieru gumowego biezników taśm przenośnikowych można wyjaśnić zjawisko samonagrzewania ścierów ogrzanych wstępnie do temperatury $210 \pm 5^\circ\text{C}$. W wyniku egzotermicznych procesów rozkładu termooksydacyjnego i termicznego, zachodzących w tej temperaturze, wydzielano ciepło, którego tylko część uchodzi ze środowiska na drodze przewodzenia i promieniowania i opuszcza środowisko reakcji. Pozostała część ciepła jest akumulowana w fazie stałej, w wyniku czego ścier gumowy ulega samonagrzaniu i jego temperatura wzrasta. W warunkach opisanego eksperymentu, w zależności od pochodzenia badanej próbki ścieru, po 1–2 min temperatura ścieru osiągała nawet 580°C . Mimo tak wysokiej temperatury nie stwierdzono zjawiska palenia się płomieniem próbek ścieru. Zjawisko takie obserwowano w przypadku badań próbek ścierów pochodzących z biezników palnych gumowych taśm przenośnikowych (Wachowicz 1999a). Niezapalenie się ścieru pochodzącego z biezników taśm wykonanych z kauczuku chloroprenowego prawdopodobnie wynika z obecności w składzie mieszanki gumowej antypirenów, które powodują tłumienie płomienia. W opisywanym przypadku stwierdzono natomiast wystąpienie palenia bezpłomieniowego (tlenie).

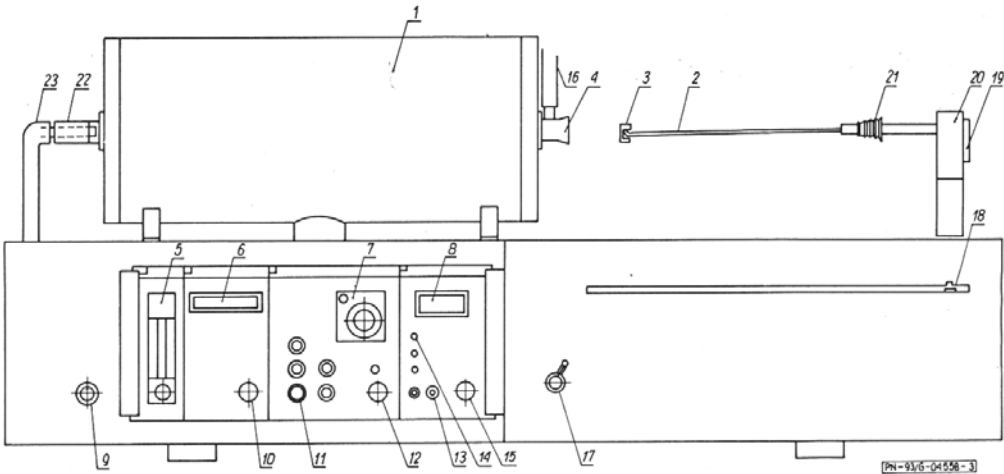
Badania samonagrzewania w warunkach izotermicznych

Metoda badawcza przedstawiona w normie PN-93/G-04558 po dokonaniu pewnych modyfikacji okazała się przydatna do badania samonagrzewania produktów ścierania gumowych taśm przenośnikowych. Pozwala ona na zarejestrowanie zależności temperatury badanej substancji w funkcji czasu przy stałej temperaturze badania oraz stałym przepływie powietrza. W opracowaniach Wachowicza i Wypiora (2003, 2004) przedstawiono wyniki badań z zastosowaniem prędkości przepływu powietrza 10, 25 i $40 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, na podstawie których wyznaczono temperatury krytyczne badanych próbek ścierów. Wartości wyznaczonej temperatury krytycznej zestawiono w tablicy 6.11. Wyznaczone wartości zawierają wiele ważnych informacji na temat skłonności do samonagrzewania poszczególnych gatunków mieszanek gumowych. Dane te pozwalają na uszeregowanie badanych materiałów według skłonności do samonagrzewania oraz odniesienie ich do wyników innych badań.

Do badań wykorzystano urządzenie przedstawione na rysunku 6.12. Próbkę umieszczano w koszyczku wykonanym z drutu stalowego, który był zamocowany na końcu sondy pomiarowej zaopatrzonej w termoparę. Sondę wraz z próbką wprowadzano do pieca nagrzanego uprzednio do żądanej temperatury. Za pomocą wbudowanej do urządzenia pompki i rotametu ustalano wymagany przepływ powietrza omywającego próbkę. Rejestracja uzyskiwanych wyników badań (temperatura próbki, temperatura pieca i czas), odbywała się za pomocą komputera.

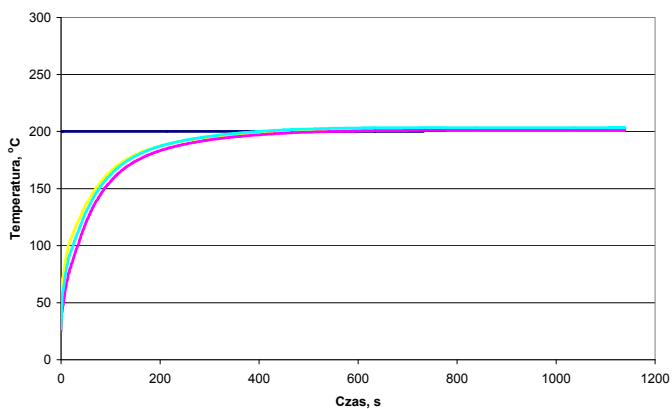
Tablica 6.11. Temperatura krytyczna próbek

Mieszanka modelowa	Temperatura krytyczna, °C
SBR	205
NBR 1	210
NBR 2	230
NBR 3	235
CR BR 1	220
CR BR 2	235
CR BR 3	255

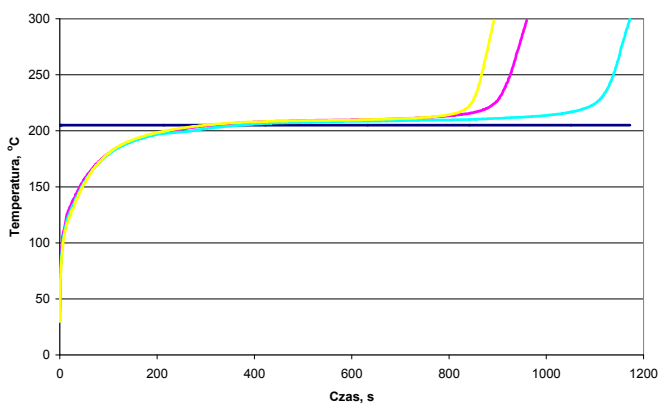


Rys. 6.12. Urządzenie do badania skłonności materiału do samonagrzewania według PN-93/G-04558:
1 – piec, 2 – sonda pomiarowa temperatury, 3 – badana próbka, 4 – króciec wylotowy komory reakcyjnej, 5 – rotametr, 6 – wyświetlacz wskaźnika samozapalności (dla węgla), 7 – termoregulator, 8 – wyświetlacz temperatury próbki, 9 – pokrętko regulacji natężenia przepływu objętości powietrza, 10 – przycisk zerowania układu obliczeniowego wskaźnika samozapalności, 11 – bezpieczniki zasilania, 12 – przycisk do włączenia dodatkowej grzałki pieca i dioda luminescencyjna, 13 – zaciski wyjściowe dla rejestratora, 14 – diody luminescencyjne sygnalizujące sprawność napięć zasilających, 15 – przycisk uruchomienia układu transportu próbki, 16 – wąż gumowy wylotowy, 17 – wyłącznik sieciowy stanowiska, 18 – uchwyt przesuwu sondy pomiarowej, 19 – obudowa termistora odniesienia, 20 – wspornik sondy pomiarowej, 21 – korek uszczelniający sondę pomiarową temperatury powietrza, 22 – korek uszczelniający wlot, 23 – wąż gumowy

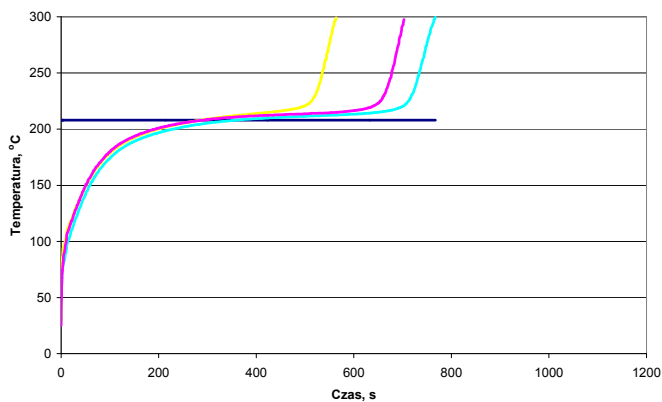
Urządzenie to umożliwia wykonywanie badań w zakresie temperatury od pokojowej do 300°C. Możliwa jest rejestracja temperatury w funkcji czasu, jak również płynna regulacja szybkości przepływu powietrza, kontrolowana za pomocą rotametu. Do tłoczenia powietrza wykorzystuje się pompkę. W czasie wykonywania badań powietrze dostarczane do komory nie było klimatyzowane. Dostarczano je do komory w temperaturze i wilgotności, jakie panowały w otoczeniu urządzenia. W związku z tym prowadzono okresowe kontrole temperatury i wilgotności powietrza wewnątrz pomieszczenia, w którym znajdowało się urządzenie. Przyjęto zasadę, że nie wykonuje się badań, jeżeli w pomieszczeniu występuje inna temperatura niż $24 \pm 5^\circ\text{C}$ oraz wilgotność $60 \pm 15\%$. W takich warunkach przechowywano również próbki przed badaniem przez co najmniej 48 godzin. Przykładowe wyniki badań samonagrzewania ściarów mieszanek modelowych SBR w warunkach izotermicznych przedstawiono na rysunkach 6.13–6.17.



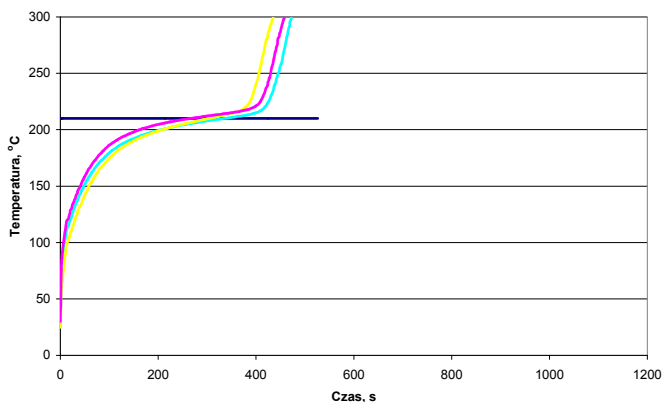
Rys. 6.13. Zależność temperatury próbki **SBR** od czasu, dla prędkości przepływu powietrza: 10, 25 i 40 dm³/h i temperatury pieca **200°C**



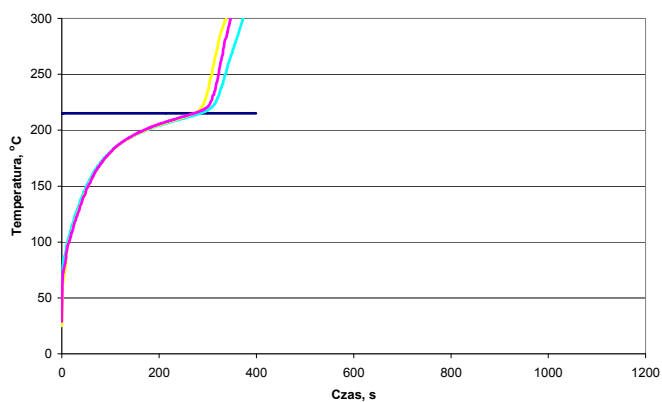
Rys. 6.14. Zależność temperatury próbki **SBR** od czasu, dla prędkości przepływu powietrza: 10, 25 i 40 dm³/h i temperatury pieca **205°C**



Rys. 6.15. Zależność temperatury próbki **SBR** od czasu, dla prędkości przepływu powietrza: 10, 25 i 40 dm³/h i temperatury pieca **208°C**



Rys. 6.16. Zależność temperatury próbki **SBR** od czasu, dla prędkości przepływu powietrza: 10, 25 i 40 dm³/h i temperatury pieca **210°C**

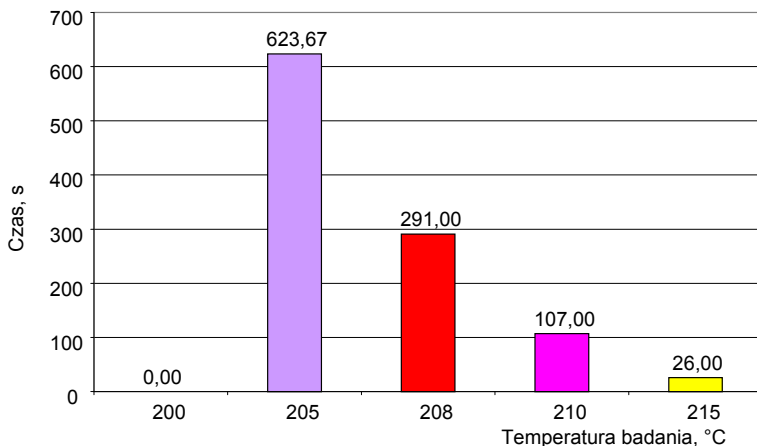


Rys. 6.17. Zależność temperatury próbki **SBR** od czasu, dla prędkości przepływu powietrza: 10, 25 i 40 dm³/h i temperatury pieca **215°C**

Legenda:

— temp. pieca, — 10 dm³/h, — 25 dm³/h, — 40 dm³/h

Na rysunku 6.18 zestawiono czas indukcji samonagrzewania próbek mieszanki modelowej SBR zarejestrowany w kolejnych temperaturach badania. Są to wartości uśrednione dla trzech wartości przepływu powietrza stosowanych podczas badań. Z rysunku wynika, że czas indukcji samonagrzewania malał gwałtownie ze wzrostem temperatury badania.



Rys. 6.18. Średni czas indukcji próbek SBR

Podsumowując opisane wyniki badań mieszanki modelowej SBR można jednoznacznie stwierdzić, że na proces samonagrzewania tej próbki mają wpływ temperatura i prędkość przepływu powietrza. Zauważono, że w temperaturze 205°C może dojść do samonagrzewania materiału. Proces nie rozpoczyna się od razu po osiągnięciu przez próbkę tej temperatury, lecz po upływie pewnego czasu indukcji. Czas ten gwałtownie skraca się wraz ze wzrostem temperatury badania, wzrasta również szybkość samonagrzewania. Wzrost temperatury badania powyżej temperatury krytycznej nie miał istotnego wpływu na szybkość wzrostu temperatury podczas samonagrzewania (szybkość samonagrzewania).

Na podstawie przeprowadzonych badań próbek ścierów SBR można wyznaczyć temperaturę krytyczną samonagrzewania, która wynosi 205°C. Jest to najniższa temperatura, przy której zaobserwowano samonagrzewanie materiału w warunkach badania.

Temperaturę krytyczną próbek ścierów pozostałych mieszanek modelowych przedstawiono w tablicy 6.11. Należy zaznaczyć, że jest to temperatura wyznaczona w opisanych warunkach badania i zmiana tych warunków może mieć zasadniczy wpływ na uzyskane wartości. Niemniej jednak, wyznaczone wartości zawierają wiele istotnych informacji na temat skłonności do samonagrzewania poszczególnych gatunków mieszanek gumowych. Dane te pozwalają na uszeregowanie badanych materiałów według skłonności do samonagrzewania oraz odniesienie ich do wyników innych badań.

Najniższą temperaturę krytyczną zarejestrowano w przypadku próbki SBR, czyli mieszanki gumowej pozbawionej środków uniepalniających. W przypadku próbek uniepalnionych, temperatura krytyczna wzrastała wraz ze wzrostem zawartości środków uniepalniających. Większe wartości temperatury krytycznej zanotowano w przypadku próbek mieszanek gumowych wykonanych z kauczuku chloroprenowego i butadienowego oznaczonych jako CR BR, a mniejsze – dla próbek mieszanek gumowych wykonanych z kauczuku nitylowego NBR. Różnice między badanymi materiałami były wyraźnie widoczne, szczególnie w przypadku dużej zawartości środków uniepalniających (próbki oznaczone numerem 3), kiedy próbka NBR osiągnęła temperaturę krytyczną 235°C, a próbka CR BR aż 255°C.

Wskaźnik samonagrzewania

Zdefiniowanie zjawiska samonagrzewania ścierów gumowych jest skomplikowane z powodu odmienności od samonagrzewania innych, powszechnie znanych materiałów, o których mówi się, że są skłonne do samonagrzewania (Hill, Quintiere 2000). Podstawową różnicę stanowi odmienny zakres temperatury samonagrzewania ścierów gumowych. Inna jest również skala zjawiska.

Większość materiałów, które wykazują skłonność do samonagrzewania, ujawnia tę właściwość już w stosunkowo niskiej temperaturze. W ten sposób jest możliwe, np. zainicjowanie samonagrzewania węgla (Muzyczuk 1974). Nie bez znaczenia jest również ilość zgromadzonego w jednym miejscu materiału, bez wolnych przestrzeni na wentylację (chłodzenie). W literaturze często spotyka się pojęcie „rozmiaru krytycznego” (Hill, Quintiere 2000). Oznacza ono najmniejszą objętość materiału w danym kształcie i w danych warunkach, która pozwala na rozpoczęcie procesu samonagrzewania. Jest to związane z przewodzeniem ciepła i dyfuzją tlenu. W przypadku ścierów gumowych skala zjawiska jest całkowicie inna, wystarczy bowiem jego niewielka ilość, aby w sprzyjających warunkach było możliwe do zaobserwowania zjawisko samonagrzewania. Jest to niezwykle istotne, gdyż w warunkach podziemia kopalni występuje zwykle niewielka ilość ściery zgromadzona w jednym miejscu, na skutek awarii przenośnika taśmowego.

Intensywność samonagrzewania hałdy różni się zasadniczo od procesu obserwowanego w przypadku ścierów. W pierwszym przypadku, proces jest znacznie wolniejszy i może zachodzić miesiącami. Wynika to z analizy przyczyn pożarów hałd (Muzyczuk 1974), które zwykle mają charakter przewlekły i nie są gwałtowne. Reakcje egzotermiczne zachodzą wolno, a więc wzrost temperatury jest również niewielki w czasie. Ściery gumowe zagrzewają się gwałtownie. Przekroczenie temperatury krytycznej otoczenia powoduje prawie natychmiastową reakcję w postaci nagłego wzrostu temperatury ściery. Niekiedy można zaobserwować, tzw. okres indukcji (np. mieszanki gumowej SBR), ale w stosunku do czasu samonagrzewania materiałów według mechanizmu klasycznego (Muzyczuk 1974; Waclawik, Cygankiewicz, Branny 2000), czas ten jest pomijalny.

Na podstawie badań węgla wiadomo, że najważniejszą rolę w samonagrzewaniu węgla odgrywa reakcja utleniania (Waclawik, Cygankiewicz, Branny 2000). Dowiedziono, że w przypadku samonagrzewania węgla, kluczową rolę pełni adsorpcja tlenu na jego powierzchni (Olpiński i in. 1980; Wang, Długogorski, Kennedy 2003). Podobnej zależności w przypadku ścierów gumowych nie stwierdzono. Badania sorpcji na powierzchni ścierów wykazały niezwykle małą adsorpcję fizyczną i chemiczną.

Powyższe różnice w samonagrzewaniu ścierów gumowych i innych materiałów (np. węgla) uniemożliwiają traktowanie obydwu przypadków w analogiczny sposób. Zastosowanie teorii Frank-Kamienieckiego mogłoby zostać uznane za zbyt uproszczenie. Znajduje ona bowiem zastosowanie w klasycznych przypadkach samonagrzewania, a zwłaszcza tam, gdzie istotne znaczenie ma rozmiar i kształt ciała, które ulega samonagrzewaniu. Trudne jest również zbadanie ścierów gumowych w taki sposób, aby uzyskane wyniki mogły zostać wykorzystane w modelu Frank-Kamienieckiego. Zaistniała konieczność opracowania nowych metod pozwalających na opisanie samo-

nagrzewania ścierów gumowych i przedstawienia ich skłonności do samonagrzewania w postaci wartości liczbowej. Do tego celu przystosowano metodę wykorzystywaną w badaniach samonagrzewania węgla. Przeprowadzono również wiele testów standardowo wykonywanych w badaniach materiałów. Na tej podstawie opracowano metodę obliczania wskaźnika samonagrzewania, na podstawie którego można wnioskować o skłonności do samonagrzewania ścierów gumowych.

W publikacji (Wypior 2006) do oznaczania samonagrzewania ścierów gumowych okładek taśm przenośnikowych zaproponowano wskaźnik samonagrzewania. Wybrano pięć parametrów, które, jak oceniono, z wystarczająco dużą dokładnością mogą opisać samonagrzewanie materiałów. Są to:

- temperatura krytyczna samonagrzewania, °C;
- czas potrzebny do zapalenia gumy (*TTI* guma), s;
- szybkość wydzielania się ciepła gumy (*HHR* guma), kW·m⁻²;
- szybkość wydzielania się ciepła ścierów (*HHR* ścier), kW·m⁻²;
- wskaźnik tlenowy, %.

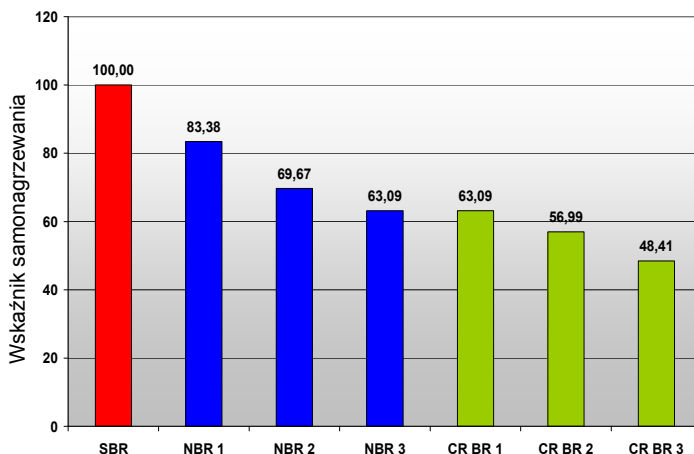
Dane wyznaczone doświadczalnie zestawiono w tablicy 6.12.

Tablica 6.12. Dane do obliczania wskaźnika samonagrzewania ścierów gumowych (Wypior 2006)

Parametr	Symbol mieszanki gumowej						
	SBR	NBR1	NBR2	NBR3	CR BR1	CR BR2	CR BR3
Temperatura krytyczna, °C	205	210	230	235	220	235	255
<i>TTI</i> guma, s	15,5	19,5	34,5	43,0	43,0	65,6	358,5
<i>HRR</i> ścier, kW·m ⁻²	81,94	69,09	56,2	46,74	44,9	40,47	35,11
<i>HRR</i> guma, kW·m ⁻²	127,58	91,23	73,93	68,20	58,93	55,04	44,79
Wskaźnik tlenowy, %	21,2	28,3	32,3	37,8	37,4	42,6	51,3

Ze względu na stwierdzenie, że w przypadku tych parametrów występuje niespójność wymiarowa, do rozwiązywania tego problemu wykorzystano główne założenia metody statystycznej, znanej jako „uogólniona funkcja wyboru” (Praca zbiorowa 1982). W przypadku samonagrzewania ścierów, funkcja wyboru może być jedynie prostą wyznaczoną na podstawie wyników badań materiału odniesienia, którym jest guma SBR. Mieszanka ta jest uznawana jako palna i stosowana na okładki taśm przenośnikowych ogólnego stosowania. Założono, że poszczególne wielkości rozważanych parametrów próbki SBR mają wartość 100, co w tej konfiguracji próbek stanowi maksymalną wartość wskaźnika samonagrzewania. Odniesiono następnie parametry wszystkich pozostałych próbek do 100, przy czym dla temperatury krytycznej, czasu potrzebnego do zapalenia próbki i wskaźnika tlenowego, najpierw obliczono odwrotności, gdyż ich tendencja wzrostowa odpowiada tendencji spadkowej wskaźnika samonagrzewania.

Wskaźniki samonagrzewania obliczono jako średnią ważoną poszczególnych zestawień wartości bezwymiarowych dla kolejnych próbek. W celu wyznaczenia wag poszczególnych wielkości zastosowano metodę ekspercką. Przyjęto następujące wagi: temperatura krytyczna samonagrzewania – 0,3; czas potrzebny do zapalenia gumy – 0,1; szybkość wydzielania się ciepła (*HRR*) zarówno dla ściery, jak i gumy – 0,2; wskaźnik tlenowy – 0,2. Stosując taką metodę, obliczono wartości współczynnika samonagrzewania ścierów badanych mieszanek gumowych, które przedstawiono na rysunku 6.19.



Rys. 6.19. Wartości bezwymiarowego wskaźnika samonagrzewania ścierów mieszanek gumowych (Wypior 2006)

6.2. Spoiwa i pianki organiczne stosowane do wzmacniania i uszczelniania górotworu

Do wzmacniania górotworu, uszczelniania tam, wypełniania pustek w celu poprawy bezpieczeństwa pracy, związanego z ograniczeniem zagrożeń gazowych, oraz warunków wydobywania pokładów o małej spoistości, w górnictwie są używane różnorodne organiczne środki uszczelniające. Tworzywa takie, jak większość materiałów organicznych, są substancjami palnymi, a produkty ich rozkładu termicznego zawierają substancje toksyczne (CO, HCN, HCl) (Dziurzyński i in. 2002; Kolbrecki 1990). Właściwość ta może być przyczyną groźnych w skutkach pożarów i zagrażać bezpieczeństwu pracy górników, jak na przykład we wspomnianym już pożarze pianki poliuretanowej w kopalni złota Kinross w RPA, gdzie 177 osób zostało śmiertelnie zatrutych toksycznymi dymami z palącego się tworzywa (Kinross... 1986).

Szczegółowe analizy pożarów, jakie zdarzyły się w niemieckich i francuskich kopalniach węgla w ostatnim dwudziestolecu ubiegłego wieku, wykazały również, że w przypadku wielu z nich przyczyną były uboczne, niekontrolowane zjawiska, związane ze stosowaniem w wyrobiskach materiałów otrzymywanych z poliuretanów (Landesoberbergamt... 2000).

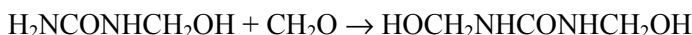
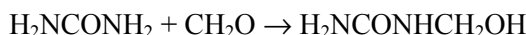
Materiały stosowane w polskich kopalniach do uszczelniania i klejenia górotworu są wytwarzane z żywic mocznikowo-formaldehadowych, fenolowo-formaldehadowych i poliuretanów. Praktycznie żywice fenolowo-formaldehadowe są stosowane w niewielkich ilościach. Szczególną przydatność wykazują tworzywa poliuretanowe. Wynika to z faktu, że podczas reakcji sieciowania zwiększają swoją objętość, wskutek czego wypełniają wszystkie szczeliny, dając w rezultacie bardzo dobry efekt konsolidacji górotworu. Należy jednak pamiętać, że w większości oferowanych górnictwu wyrobów są to jednak produkty palne. Żywice mocznikowo-formaldehadowe, dzięki znacznej zawartości azotu w cząsteczce, wykazują stosunkowo dobrą odporność na palenie. Są stosowane przede wszystkim jako pianki do uszczelniania zrobów i wy-

pełniania pustek (stanowią ponad 90% używanych do tego celu środków), lecz również jako spoiwa (Projekt badawczy 2003). Dużą zaletą tych wyrobów jest ich niezbyt wysoka cena.

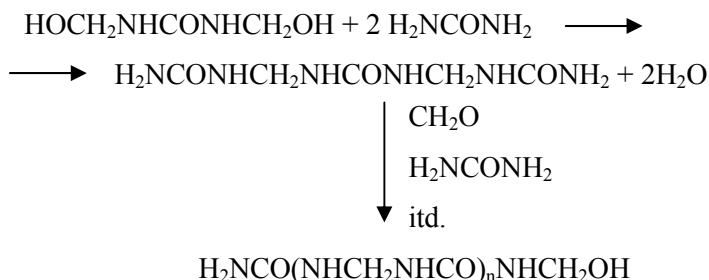
W kopalniach głębinowych do uszczelniania i wzmacniania górotworu stosuje się na ogół tworzywa dwuskładnikowe. Podstawowymi surowcami w przypadku tworzyw poliuretanowych są poliole lub polietera i aminy oraz poliizocyaniany, a w przypadku tworzyw mocznikowo-formaldehadowych – żywice mocznikowo-formaldehadowe i kwasy nieorganiczne jako utwardzacze.

Spoiva mocznikowo-formaldehadowe

Stosowane w kopalniach spoiwa mocznikowe są otrzymywane z mocznika i formaldehydu (Tokarzewski 1982). Dzięki dużej zawartości azotu w cząsteczce żywicy wykazują one stosunkowo dobrą odporność na palenie, co jest korzystne z uwagi na sposób stosowania żywicy w kopalni. Żywice mocznikowo-formaldehadowe o ograniczonej tolerancji wodnej, zwane klejami mocznikowymi, otrzymuje się na ogół metodą dwu- lub trzystopniowej kondensacji. W pierwszym stadium reakcji powstaje mono- i dwu-(hydroksymetylo)-mocznik:



Dwu-(hydroksymetylo)-mocznik kondensuje z dwiema cząsteczkami mocznika z odsczczeniem wody i w ten sposób, przez wielokrotne powtarzanie tych procesów, można uzyskać długi łańcuch polimeru liniowego



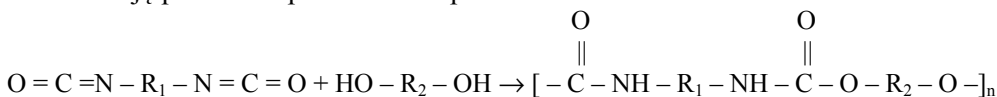
Hydroksymetylo-moczniki w środowisku kwaśnym ulegają polikondensacji, co jest wykorzystywane w tworzeniu odpowiednich receptur spoiw stosowanych między innymi w górnictwie.

Przyczyną powszechnego stosowania tych żywic jest ich niezbyt wysoka cena oraz korzystne właściwości fizykochemiczne. Oprócz żywic mocznikowo-formaldehadowych stosuje się żywice modyfikowane furfurałem, alkoholem furfurylowym itp. Pewną niedogodnością, związaną ze stosowaniem żywic mocznikowo-formaldehadowych, jest obecność w nich znacznych ilości nieprzereagowanego formaldehydu, który stopniowo jest uwalniany do otoczenia i w pewnych okolicznościach może być szkodliwy dla ludzi.

Spoiwa poliuretanowe

Poliuretany są produktami reakcji poliaddycji izocyjanianów z glikolami lub poliestrami o zakończeniach wodorotlenowych (Tokarzewski 1982). Podstawowym składnikiem do produkcji poliuretanów jest izocyjanian. Najbardziej znanymi i stosowanymi izocyjanianami są: dwuizocyjanian toluidenu (TDI), dwuizocyjanian difenylometanu (MDI), dwuizocyjanian dicykloheksylenometanu (HMDI), dwuizocyjanian heksametylenowy (HDI). Drugim składnikiem używanym do produkcji poliuretanów są związki reagujące z izocyjanianami, zawierające grupy wodorotlenowe, tzn. poliestry przynajmniej z dwiema grupami wodorotlenowymi (poliole), polieter i glikole. Często stosuje się także poliuretany spienione. Środkami spieniającymi żywice poliuretanowe są: woda (w wyniku reakcji wody z grupami izocyjanowymi wydziela się CO_2) lub nisko wrzące rozpuszczalniki chlorowcopochodne. Tworzywa poliuretanowe bez dodatków zmniejszających palność są substancjami łatwo zapalnymi i szybko ulegającymi spalaniu.

Reakcję powstania poliuretanów przedstawia równanie



6.2.1. Rozkład termooksydacyjny spoiw i pianek organicznych stosowanych w górnictwie

W wyniku działania energii cieplnej materiały polimerowe w miejscach najsłabszych wiązań chemicznych ulegają rozkładowi z wydzielaniem niskocząsteczkowych substancji lotnych. Jak wspomniano, zjawisko równoczesnego oddziaływania na polimer ciepła i tlenu jest nazywane rozkładem termooksydacyjnym (Pał, Macskasy 1991). Specyficznym rodzajem rozkładu termooksydacyjnego jest spalanie, w czasie którego, powstające podczas rozkładu termicznego palne substancje gazowe, mieszają się z tlenem atmosferycznym i zapalają się od płomienia zewnętrznego lub w odpowiednich warunkach ulegają samozapłonowi.

Skład produktów rozkładu termooksydacyjnego polimerów zawierających azot jest zróżnicowany i zależy od bardzo wielu czynników (temperatury rozkładu, szybkości rozkładu itd.). Głównymi toksycznymi produktami rozkładu tych materiałów są: cyjanowodór, tlenek węgla i dwutlenek węgla oraz w niewielkich ilościach węglowodory i inne substancje gazowe zależne od budowy polimeru. Dwutlenek węgla jest uznawany praktycznie za związek mało toksyczny. Tlenek węgla jest zaliczany natomiast do gazów bardzo toksycznych i stanowi jedną z głównych przyczyn śmiertelnych wypadków zatrucia podczas pożarów. Obecność w strukturze polimerów heteroatomów (w przypadku rozpatrywanych materiałów – azotu i chloru) ma istotny wpływ na skład gazowych produktów ich spalania. Może w nich występować wiele substancji gazowych o wyjątkowo toksycznym charakterze, np.: cyjanowodór, tlenki azotu, amoniak, chlorowodór, bromowodór itp.

Najwięcej badań poświęcono mechanizmowi rozkładu termicznego poliuretanów. Jest to proces złożony, zależny od ich budowy i składu chemicznego. Poliuretany są

termicznie stabilne i nie rozkładają się poniżej 212°C. Ich stabilność zależy od budowy zarówno grupy poliolowej, jak i użytego do syntezy izocyjanianu. Poliuretany liniowe, otrzymywane przy użyciu 1,4 butyleno-glikolu i 1,6 heksyleno-dwuizocyjanianu, są znacznie bardziej stabilne niż poliuretany uzyskiwane z tolueno-dwuizocyjanianu (cyklizacja grupy uretanowej zwiększa ich stabilność termiczną). Stabilność poliuretanów zarówno w atmosferze powietrza, jak i azotu jest podobna, ale temperatura, w której następuje maksymalny ubytek masy, jest niższa w atmosferze azotu. Gazowe produkty rozkładu termicznego poliuretanów, jak już wspomniano, zawierają cyjanowodor, tlenek węgla i tlenki azotu. Ilość cyjanowodoru wydzielająca się podczas pirolizy i spalania jest proporcjonalna do zawartości azotu w polimerze, a największa ilość HCN wydziela się w około 530°C. W lotnych produktach rozkładu poliuretanów stwierdzono, oprócz CO i HCN, również tlenki azotu i nitryle oraz dwuizocyjanian toluenu (TDI) wydzielający się podczas rozkładu pianek aromatycznych. Ilość wolnego TDI wydzielanego w zakresie temperatury od 200 do 470°C nie przekracza 0,04% wag.

6.2.2. Zagrożenie pożarowe związane ze stosowaniem tworzyw poliuretanowych

Powszechnie wiadomo, że reakcja powstawania poliuretanów jest reakcją egzotermiczną i towarzyszy jej wydzielanie się znacznej ilości ciepła. Jeżeli nie jest ono oddawane z odpowiednią szybkością do otoczenia, to obserwuje się znaczny wzrost temperatury tworzywa. W związku z tym, szczególnie podczas klejenia pokładów węgla (mniejsze przewodnictwo ciepła w porównaniu z przewodnictwem ciepła skał), niebezpieczeństwo znacznego wzrostu temperatury środowiska reakcji jest duże. Fakt ten skłonił francuskie władze górnicze do analizy zdarzających się w kopalniach pożarów w celu wyjaśnienia, czy ewentualną przyczyną ich powstania mogło być zastosowanie spoiw poliuretanowych. Zarząd Houillères du Bassin de Lorraine wspólnie z INERIS po pożarach w 1996 i 1997 roku, co do których było wiadomo, że przyczyną ich powstania było użycie tworzyw poliuretanowych do wzmacniania górotworu, podjęły inicjatywę wykonania analizy ryzyka stosowania ich pod ziemią. Pożar wybuchł w czasie od trzech do sześciu godzin po ukończeniu prac iniekcyjnych i był wskutek tego trudny do wykrycia i kontrolowania. Uzyskane wyniki stanowiły podstawę do wydania przez Houillères du Bassin de Lorraine natychmiastowego zakazu stosowania tworzyw poliuretanowych w kopalniach. Badania przeprowadzone w Versuchsgrobe Tremonia w 2000 roku potwierdziły wiarygodność i użyteczność wyników badań uzyskanych w INERIS. Stwierdzono, że mogą one być przeniesione bezpośrednio do warunków górnictwa niemieckiego (Landesoberbergamt 2000). Wyniki analizy pożarów we francuskich i niemieckich kopalniach, których przyczyną było stosowanie poliuretanów przedstawiono w tablicy 6.13.

Tablica 6.13. Pożary we francuskich i niemieckich kopalniach powstałe w wyniku stosowania poliuretanów (Wachowicz 2003)

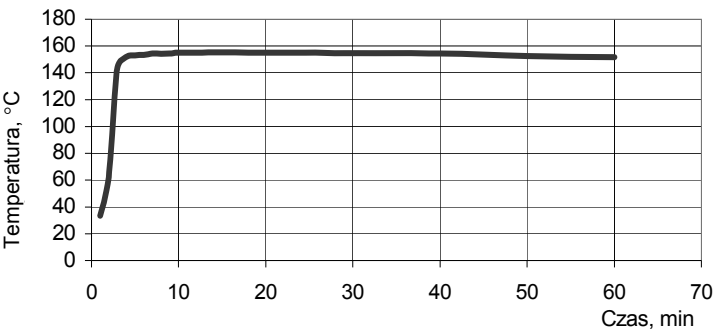
Nazwa kopalni	Rok	Zastosowanie poliuretanu	Przyczyna pożaru – skutki
Gneisenau (Niemcy)	1982	przodek; uzupełnienie pustki po odpadnięciu dużego fragmentu węgla ze stropu	samozapłon tworzywa na drugi dzień po zastosowaniu; brak powodzenia akcji gaśniczej – otamowanie, utrata ściany
Hans Aden (Niemcy)	1985	konsolidacja pokładu	samozapłon tworzywa z powstaniem otwartego ognia
Ewald/Hugo (Niemcy)	1997	konsolidacja pokładu	wypływ tworzywa na przodku, samozapłon – otwarty ogień
Gardanne (Francja)	1997	przodek, konsolidacja pokładu	wypływ spoiwa, samozapłon na spągu i przemieszczenie ognia
Reumaux Merlenbach (Francja)	1997	wzmocnianie stropu w strefie zaburzeń uskokowych	zapłon metanu w zawale od pozostałości spoiwa w kilka godzin po zastosowaniu
Reumaux Merlenbach (Francja)	1997	chodnik transportowy, konsolidacja materiału podsadzkowego od strony zrobów	zapalenie się wtrąceń węgla – otwarty ogień
Friedrich Heinrich (Niemcy)	1998	przodek, konsolidacja pokładu w kilku miejscach	żarzące się fragmenty poliuretanu na przenośniku taśmowym, stacja załadunkowa w przodku
Lippe (Niemcy)	1999	konsolidacja pokładu	trasa kombajnu – cztery punkty, w których pojawił się otwarty ogień wskutek zapalenia się spoiwa w kilka godzin po zastosowaniu
Warndt Luisenthal (Niemcy)	1999	wzmocnianie stropu w strefie zaburzeń uskokowych	przedostanie się spoiwa, użytego kilka godzin wcześniej, do zawalu – zapłon metanu, duży pożar, otamowanie, utrata ściany

Badania nagrzewania się spoiwa poliuretanowego wykonane w GIG w ramach projektu badawczego pt. „Metoda oceny zagrożenia pożarowego w aspekcie stosowania organicznych środków uszczelniających wyrobiska górnicze” (Projekt badawczy 2003) wykazały, że maksymalna temperatura mieszaniny reakcyjnej, zmierzona podczas sieciowania spoiwa, w przypadku standardowego składu mieszaniny składników A i B w stosunku 1:1, wyniosła 158°C (rys. 6.20). Warto również zwrócić uwagę na fakt bardzo powolnego obniżania się temperatury usieciowanego spoiwa (Wachowicz 2003). Badano również zjawisko nagrzewania się węgla podczas utwardzania spoiwa poliuretanowego. Zmiany temperatury w bloku węglowym na głębokości 1, 2 i 5 cm od powierzchni kontaktu z mieszaniną spoiwa poliuretanowego oraz w odległości 2 cm od powierzchni kontaktu w przypadku pyłu węglowego przedstawiono w tablicy 6.14 i na rysunkach 6.21 i 6.22 (Wachowicz 2003). Najwyższa temperatura w warstwie węgla, zgodnie z oczekiwaniami, wystąpiła w odległości 1 cm od powierzchni w 19 min od chwili zetknięcia z reagującą mieszaniną spoiwa i wynosiła 81,5°C. W warstwie pyłu węglowego, na głębokości 2 cm najwyższą temperaturę 68,6°C stwierdzono po upływie 32 min. Podsumowując, można stwierdzić, że w przypadku zastosowania spoiw poliuretanowych do klejenia kotwi (naboje), ze względu na niewielką ilość użytego materiału, zagrożenie pożarowe związane z nagrzewaniem się spoiwa jest niewielkie. Również konsolidacja skał, nawet w przypadku zużycia dużych ilości spoiwa nie powinna stwarzać zagrożenia. W przypadku użycia spoiwa poliuretanowego do wzmocniania mało zwiezłych pokładów węgla o dużej miąższości istnieje duże zagrożenie, że użyte w tym celu spoiwo poliuretanowe może zainicjować lub przyspieszyć proces samonagrzewania węgla w zrobach. Niekorzystnym czynnikiem wskazującym na istnienie potencjalnego zagrożenia pożarowego jest również

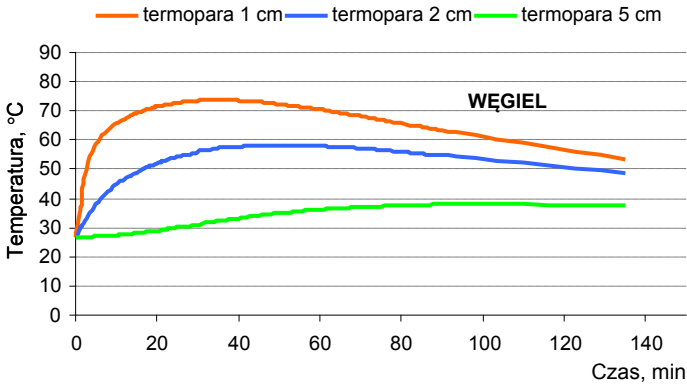
bardzo powolne stygnięcie nagrzanego spoiwa poliuretanowego (przez 60 min temperatura spoiwa uległa nieznacznemu obniżeniu o kilka stopni). Obserwacje te są zgodne z wynikami badań uzyskanymi przez francuskich i niemieckich badaczy (tabl. 6.14), a pożary we francuskich i niemieckich kopalniach potwierdzają istnienie wspomnianego zagrożenia pożarowego (Landesoberbergamt... 2000). Z uwagi na powyższe, stosowanie spoiwa poliuretanowego powinno się ograniczyć jedynie do wykonywania prac wzmacniających i uszczelniających skały stropowe z zachowaniem daleko idącej ostrożności, ze względu na brak możliwości określenia dróg penetracji spoiwa w spękanym górotworze.

Tablica 6.14. Badania wpływu efektów cieplnych sieciowania spoiwa poliuretanowego na temperaturę w warstwie węgla i pyłu węglowego (Wachowicz 2003)

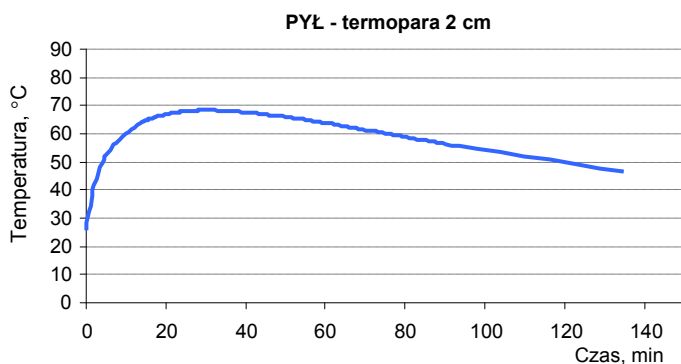
Mierzony parametr	Węgiel			Pył węglowy
	$T_{1\text{ cm}}$	$T_{2\text{ cm}}$	$T_{5\text{ cm}}$	$T_{2\text{ cm}}$
Najwyższa temperatura, °C	81,5	64,9	42,4	68,6
Czas osiągnięcia najwyższej temperatury, min	19	37	80	32



Rys. 6.20. Zmiany temperatury podczas sporządzania różnych objętości kleju ze składników A i B w stosunku 1:1



Rys. 6.21. Przebieg zmian temperatury w warstwie węgla w wyniku oddziaływania efektów cieplnych reakcji zachodzących podczas sieciowania spoiwa poliuretanowego



Rys. 6.22. Przebieg zmian temperatury w warstwie pyłu węglowego w wyniku oddziaływania efektów ciepłych reakcji zachodzących podczas sieciowania spoiwa poliuretanowego

6.2.3. Toksyczne produkty rozkładu termooksydacyjnego materiałów stosowanych do wzmacniania i uszczelniania górotworu

Głównymi produktami rozkładu polimerów zawierających azot, są: cyjanowodór, tlenek węgla i dwutlenek węgla oraz w niewielkich ilościach węglowodory. Do tej grupy tworzyw należą poliuretany i żywice mocznikowo-formaldehadowe. Dodatkowo, obecność związków chemicznych zawierających chlorowce w materiałach przeznaczonych do stosowania w górnictwie (w celu nadania im właściwości trudno palnych) powoduje również, że w produktach spalania są obecne chlorowcowodory (chlorowodór, bromowodór) silnie toksyczne i wykazujące działanie drażniące.

Produkty rozkładu termooksydacyjnego spoiwa mocznikowo-formaldehadowego (KMF) i poliuretanowego (KPU) oraz pianki mocznikowo-formaldehadowej (PMF) i poliuretanowej (PPU) stosowanych w polskim górnictwie węglowym przedstawiają tablice 6.15 i 6.16. Z przedstawionych w nich danych wynika, że w produktach rozkładu termooksydacyjnego spoiw i pianek znajdują się toksyczne produkty gazowe, które w pewnych warunkach mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia i życia górników. Są to: cyjanowodór (HCN), tlenek węgla (CO), chlorowodór (HCl) (Wachowicz, Dziurzyński 2004).

Tablica 6.15. Wyniki analizy produktów rozkładu termooksydacyjnego spoiwa (KMF) i pianki (PFM) mocznikowo-formaldehadowych (Wachowicz, Dziurzyński 2004)

Badany materiał	Temperatura rozkładu, °C ^{*)}	Zawartość składnika, mg·g ⁻¹			
		HCl	HCN	CO	CO ₂
Spoivo KMF	500	31,10	18,32	16,83	259,97
Pianka PMF	650	40,20	28,37	9,08	317,78

^{*)} Wyniki uzyskane w temperaturze, w której uzyskiwano największe stężenia produktów rozkładu.

Tablica 6.16. Wyniki analizy produktów rozkładu termooksydacyjnego spoiwa (KPU) i pianki (PPU) poliuretanowych (Wachowicz, Dziurzyński 2004)

Badany materiał	Temperatura rozkładu, °C	Zawartość składnika, mg·g ⁻¹			
		HCl	HCN	CO	CO ₂
Spoivo KPU	600	4,78	10,03	200,40	326,06
Pianka PPU	600	4,22	4,71	142,82	315,92

6.2.4. Trudnopalność materiałów do wzmacniania i uszczelniania górotworu

Trudnopalność materiałów przeznaczonych do wzmacniania i uszczelniania górotworu jest oznaczana w Polsce na podstawie wyników badań, uzyskanych z wykorzystaniem:

- testu płomieniowego,
- wskaźnika tlenowego,
- analizy termicznej metodą derywatograficzną.

Jako metodę pomocniczą stosuje się również kalorymetrię zużycia tlenu (kalorymetr stożkowy). Wyniki badań palności wybranych spoiw i pianek, wykonanych w Głównym Instytucie Górnictwa, przedstawiono w tablicach 6.17–6.19. Wskazały one, że wyroby otrzymane z żywicy mocznikowo-formaldehadowej są znacznie mniej palne niż wyroby z poliuretanu. Jest to związane ze znacznie większym udziałem azotu w cząsteczce żywicy mocznikowo-formaldehadowej niż w cząsteczce poliuretanu.

Tablica 6.17. Wyniki badań palności wybranych pianek do uszczelniania górotworu (Wachowicz 2004)

Badany materiał	Średni czas [s] palenia próbek usytuowanych:		Wskaźnik tlenowy %
	pionowo	poziomo	
Pianka mocznikowo-formaldehadowa	0	0	29,1
Pianka poliuretanowa	154,2	147,2	21,2

Tablica 6.18. Wyniki badań palności wybranych spoiw do konsolidacji górotworu (Wachowicz 2004)

Badany materiał	Średni czas palenia, s	Wskaźnik tlenowy, %
Spoivo mocznikowo-formaldehadowe	0	36,8
Spoivo poliuretanowe	44,0	27,3

Tablica 6.19. Wyniki badań rozkładu termicznego wybranych pianek i spoiw organicznych (Wachowicz 2004)

Badany materiał	Temperatura procentowego ubytku masy materiału, °C				
	1%	2%	5%	10%	50%
Pianka mocznikowo-formaldehadowa	40	50	65	130	250
Pianka poliuretanowa	175	220	260	275	400
Spoivo mocznikowo-formaldehadowe	40	50	65	85	250
Spoivo poliuretanowe	190	230	270	290	350

Stosowanie organicznych spoiw do konsolidacji górotworu oraz tworzyw spienionych jako materiału uszczelniającego przyczyniło się do znacznego ułatwienia i uproszczenia technologii wydobywania węgla. Jak wykazały badania i praktyka, stwarzają one wiele zagrożeń, do których należy zaliczyć:

- zagrożenia pożarowe związane ze stosowaniem materiałów palnych (poliuretany),
- zagrożenia pożarowe wynikające z egzotermicznego charakteru reakcji sieciowania (poliuretany),
- zagrożenia toksykologiczne podczas rozkładu termooksydacyjnego (spalania) materiałów (poliuretany i żywice mocznikowo-formaldehydowe) – emisja znacznych ilości toksycznego tlenu węgla i cyjanowodoru,
- zagrożenia toksykologiczne wynikające z małej stabilności termicznej tworzywa (żywice mocznikowo-formaldehydowe) – emisja toksycznego formaldehydu.

Zagrożenia te powinny być analizowane i uwzględniane podczas podejmowania decyzji odnośnie do zastosowania omawianych materiałów w podziemnych wyrobiskach górniczych. O ich występowaniu należy powiadamiać osoby pracujące w zagrożonym rejonie oraz zabezpieczyć odpowiednie środki pozwalające na minimalizację skutków ewentualnych nieszczęśliwych zdarzeń.

6.3. Kable elektryczne

6.3.1. Zagrożenia pożarowe związane ze stosowaniem kabli elektrycznych

Stosowanie w kopalniach węgla kamiennego instalacji zawierających przewody i kable, których powłoki są wykonane z tworzyw sztucznych, stanowi potencjalne zagrożenie pożarowe. Istnieje wiele znanych i opisanych w literaturze (Hirschler 1992) przypadków pożarów, których przyczyną było zapalenie się przewodów lub kabli. Stąd też, aby to zagrożenie wyeliminować, od wielu lat kable elektryczne są wykonywane w wersji trudno palnej. Znane testy palności na ogół ograniczają się do zbadania wybranej, pojedynczej cechy charakteryzującej palność materiału, natomiast do oceny palności przewodów i kabli jest niezbędne określenie odporności na rozprzestrzenianie się płomienia i jego szybkość oraz ilości i stopnia szkodliwości wydzielanych w czasie palenia się dymów i gazów.

Metody badań palności materiałów niemetalowych ulegały w ostatnich kilkunastu latach istotnym przemianom. Obok wspomnianych wyżej badań podstawowych parametrów palności pojawiły się nowe metody badań właściwości, takich jak szybkość wydzielania się ciepła, całkowita ilość wydzielonego ciepła oraz szybkość i ilość wydzielonych dymów. Metody te, oparte na kalorymetrii zużycia tlenu, mogą być stosowane zarówno w skali małej (laboratoryjnej), jak i w pełnej. Stwierdzono istnienie korelacji wyników badań w obu tych skalach (Hirschler 1994). Najbardziej interesujące z praktycznego punktu widzenia są możliwości prognozowania wyniku badań w skali pełnej, na podstawie wyników badań przeprowadzonych w skali laboratoryjnej. Oczywiście jest wyraźne zmniejszenie kosztów badań.

Prowadzone są również badania właściwości ogniowych materiałów, z których są zbudowane powłoki przewodów i kabli, mające na celu zastąpienie badań palności samych kabli. Jednakże, aby projektować konstrukcje przewodów i kabli na podstawie takich badań, należy najpierw zgromadzić ogromną ilość danych, pochodzących

z badań większości używanych materiałów na powłoki, izolacje i wypełnienia oraz z badań typowych przewodów i kabli w różnych konfiguracjach, przeprowadzonych w pełnej skali.

W górnictwie wymagania dotyczące palności przewodów i kabli w pierwszym rzędzie odnoszą się do materiałów stosowanych do ich konstruowania, a następnie gotowych wyrobów. Materiały organiczne są stosowane w przewodach i kablach jako izolacje żył, opony, ekrany oraz wkładki. W zależności od przeznaczenia gotowego wyrobu, muszą one spełniać wymagania ograniczonej palności, zawarte w normach PN-89/E-29100 i PN-C-89265-2. Wymagania te odnoszą się do czasu palenia (nie więcej niż 30 s dla gumy ON4, ON5 i IEP) oraz wskaźnika tlenowego (nie mniej niż 29% dla osłon ochronnych i opon przewodów, i kabli przeznaczonych do pracy w podziemnych zakładach górniczych). Zawartość materiałów organicznych (TWS) w wybranych przewodach oponowych i kablach stosowanych w górnictwie w stosunku do całkowitej ich masy przedstawiono w tablicy 6.20.

Tablica 6.20. Zawartość materiałów organicznych (TWS) w badanych próbkach (Wachowicz, Sobieszcuk, Wypior 2003)

Symbol kabla	Masa jednostkowa kabla kg·m ⁻¹	Udział TWS w masie kabla %	Udział powłoki w masie TWS %
OnGcekzi-G 3×1,5+1,5+3×1,5 mm ² powłoka z gumy ON5	0,65	66,6	79,6
OnGcekż-G 3×50+25+6×2,5 mm ² powłoka z gumy ON4	3,63	50,1	65,8
YnOGYekm 3×2,5+2,5+2,5 mm ² powłoka z polwinitu	0,47	71,3	36,6
YHKGSYony 6×1,5+1,5 mm ² powłoka z polwinitu	0,95	30,9	54,8

6.3.2. Badania palności przewodów i kabli przy użyciu kalorymetru stożkowego

Badania wykonano przy prędkości przepływu powietrza: $24 \pm 2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, natężeniu promieniowania cieplnego grzejnika 50 i 75 kW·m⁻². Wyniki badań palności wybranych przewodów i kabli górniczych przeprowadzone w kalorymetrze stożkowym przedstawiono w tablicy 6.21.

Tablica 6.21. Wyniki badań przewodów i kabli górniczych w kalorymetrze stożkowym (Wachowicz, Sobieszcuk, Wypior 2003)

Parametr	Kabel OnGcekzi-G 3×1,5+1,5+3×1,5 mm ²		Kabel OnGcekż-G 3×50+25+6×2,5 mm ²		Kabel YnOGYekm 3×2,5+2,5+2,5 mm ²	
	Natężenie promieniowania cieplnego grzejnika, kW·m ⁻²					
	50	75	50	75	50	75
Czas zapalenia t_{ig} , s	61	22	47	17	58	27
Największa szybkość wydzielania się ciepła PHR , kW·m ⁻²	625,38	806,45	168,37	225,70	185,73	271,67
Czas wystąpienia PHR , s	705	591	2316	1737	574	436
Średnia szybkość wydzielania się ciepła HRR , kW·m ⁻²	125,07	174,48	72,75	88,13	127,08	179,53
Całkowita ilość wydzielonego ciepła THR , MJ·m ⁻²	241,5	229,2	414,7	423,7	140,9	157,2
Efektywne ciepło spalania EHC , MJ·kg	20,26	18,82	23,84	23,37	10,73	11,86
Ubytek masy Δm , g	105,7	107,7	157,2	163,7	115,7	115,6
Powierzchnia próbki, m ²	0,0088	0,0088	0,0090	0,0090	0,0086	0,0087

W tablicy 6.22 zamieszczono wyniki badań materiałów stosowanych na osłony zewnętrzne kabli i opony przewodów górniczych.

Tablica 6.22. Wyniki badań materiałów na osłony zewnętrzne kabli i opony przewodów górniczych (Wachowicz, Sobieszczuk, Wypior, 2003)

Badany parametr	Guma ON5		Guma ON4		Polwinit powłokowy	
	Natężenie promieniowania cieplnego grzejnika, kW·m ⁻²					
	50	75	50	75	50	75
Czas zapalenia t_{ig} , s	38	15	42	16	32	19
Największa szybkość wydzielania się ciepła PHR , kW·m ⁻²	188,66	183,66	215,47	198,86	253,65	274,12
Czas wystąpienia PHR , s	222	186	379	322	142	104
Średnia szybkość wydzielania się ciepła HRR , kW·m ⁻²	45,09	93,99	59,09	82,08	133,35	141,11
Całkowita ilość wydzielonego ciepła THR , MJ·m ⁻²	53,6	29,1	70,1	44,7	22,6	21,5
Efektywne ciepło spalania EHC , MJ/kg	16,74	11,22	14,69	10,16	10,66	9,80
Ubytek masy Δm , g	28,7	23,2	42,4	39,0	18,9	19,5
Powierzchnia próbki, m ²	0,0088	0,0088	0,0088	0,0088	0,0088	0,0088

Analizując uzyskany czas zapalania się próbek przewodów i kabli, można stwierdzić, że w przypadku wyrobów, których warstwa zewnętrzna była wykonana z gumy ON4, występowała duża zbieżność z czasem zapalania się samej gumy i to zarówno podczas badania przy natężeniu promieniowania cieplnego grzejnika 50, jak i 75 kW·m⁻². Czas wynosił odpowiednio 47 i 42 s (grzejnik 50 kW·m⁻²) oraz 17 i 16 s (grzejnik 75 kW·m⁻²). Porównując podobne wartości czasu zapalania się przewodu i gumy ON5 nie można było stwierdzić takiej zgodności wyników. Czas bowiem wynosił odpowiednio 61 i 38 s (grzejnik 50 kW·m⁻²) oraz 22 i 15 s (grzejnik 75 kW·m⁻²).

W przypadku przewodów z kabli z warstwą zewnętrzną z polwinitu oraz samego polwinitu uzyskany czas zapalenia się próbek różnił się w znacznym stopniu. Czas zapalenia się przewodu i kabla z warstwą zewnętrzną z polwinitu wynosił 58 i 56 s (grzejnik 50 kW·m⁻²) oraz 27 i 26 s (grzejnik 75 kW·m⁻²), natomiast samego polwinitu odpowiednio 32 s (grzejnik 50 kW·m⁻²) i 19 s (grzejnik 75 kW·m⁻²). Dane dotyczące czasu zapalenia się próbki podobnych kabli zasilających, które zostały podane w publikacjach to: od 12 do 99 s dla natężenia promieniowania cieplnego grzejnika 50 kW·m⁻² i od 5 do 17 s dla grzejnika 75 kW·m⁻².

Największa szybkość wydzielania się ciepła PHR jest uważana za parametr charakterystyczny dla danego materiału lub wyrobu w określonych warunkach badania. Analizując wyniki uzyskane dla przewodów w oponach gumowych można było zaobserwować znaczne różnice wartości PHR , chociaż obydwie gumy ON4 i ON5 charakteryzowały się zmniejszoną palnością. Największa ilość ciepła wydzielala się po pęknięciu opony, czyli podczas palenia się izolacji i wypełnienia, które najczęściej nie mają tak dobrych właściwości trudno palnych jak opony. Na rysunku 6.23 można to zaobserwować w postaci drugiego piku na krzywych przebiegu badania wyrobów. Pierwszy pik przedstawia ilość ciepła wydzielaną podczas palenia się opony i jest znacznie mniejszy.

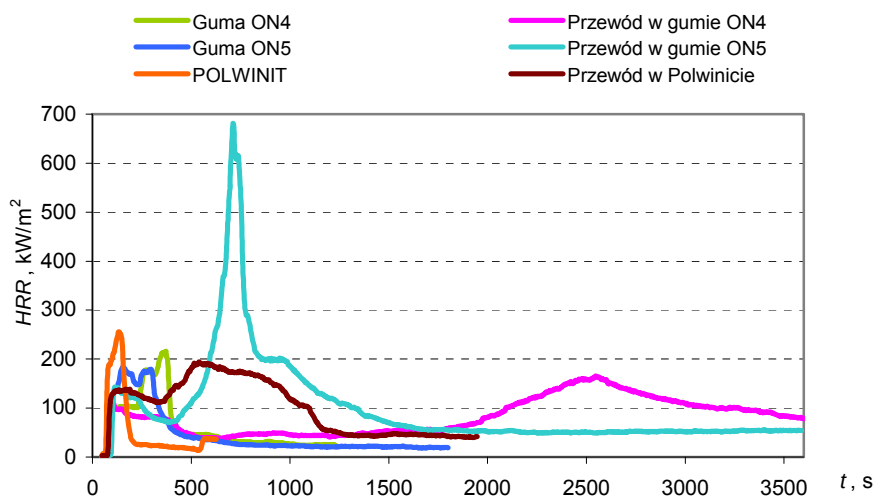
Wyniki PHR uzyskane dla przewodów z oponą gumową osiągnęły następujące wartości: przewód w gumie ON4 – 168 kW·m⁻² (grzejnik 50 kW·m⁻²) i 225 kW·m⁻² (grzejnik 75 kW·m⁻²), przewód w gumie ON5 odpowiednio 625 i 806 kW·m⁻².

Przewód i kabel z zewnętrzną warstwą wykonaną z polwinitu osiągnęły wartości PHR 186 i 232 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ (grzejnik 50 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$) oraz 307 i 272 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ (grzejnik 75 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$). Dla kabli w osłonie PVC, zgodnie z literaturą, PHR zawiera się w granicach od 101 do 443 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ (grzejnik 50 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$) oraz od 211 do 522 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ (grzejnik 75 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$). Zamieszczone w literaturze wskaźniki FIGRA dla tych kabli są znacznie większe i wynoszą od 0,83 do 5,26 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (grzejnik 50 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$) oraz od 3,75 do 14,99 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (grzejnik 75 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$). Różnice w wartościach wskaźników FIGRA mogą wynikać z zastosowania różnych gatunków polichlorku winylu.

Oceniając uzyskane wyniki całkowitej ilości wydzielonego ciepła THR , oznaczonej podczas badania przewodów i kabli w kalorymetrze stożkowym, można stwierdzić, że była ona większa w przypadku wyrobów wykonanych z zewnętrzną warstwą z gumy, w porównaniu z wyrobami z PVC. Uzyskano następujące wartości THR dla poszczególnych przewodów i kabli:

- 415 i 241 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ dla przewodów w gumie (grzejnik 50 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$),
- 424 i 229 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ dla przewodów w gumie (grzejnik 75 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$),
- 415 i 241 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ dla przewodów w gumie (grzejnik 50 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$),
- 424 i 229 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ dla przewodów w gumie (grzejnik 75 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$),
- 188 i 141 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ dla przewodu i kabla w PVC (grzejnik 50 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$),
- 154 i 157 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ dla przewodu i kabla w PVC (grzejnik 75 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$).

W przypadku kabli w powłoce PVC w publikacjach podano wartości całkowitej ilości wydzielonego ciepła THR w granicach od 9,7 do 418,4 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ (grzejnik 50 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$) oraz od 173 do 402,4 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ (grzejnik 75 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$) (Wachowicz, Sobieszczyk, Wypior 2003) .



Rys. 6.23. Krzywe szybkości wydzielania się ciepła badanych przewodów i materiałów na opony

6.4. Ciecze hydrauliczne, oleje i smary

Powszechność stosowania maszyn i urządzeń w kopalniach, wynikająca z mechanizacji procesu wydobywania węgla, wiąże się z koniecznością stosowania olejów, smarów i cieczy hydraulicznych. Oleje mineralne są produktami palnymi. W zależności od rodzaju i klasy lepkości oleju temperatura zapłonu wynosi od 130 do 250°C. W związku z tym zagrożenie pożarowe jest podstawowym zagrożeniem występującym podczas ich stosowania i stanowi poważny problem decydujący o bezpieczeństwie ruchu w podziemnych zakładach górniczych. W związku z powyższym, w wyrobiskach oraz na nadszybiach jest niedopuszczalne stosowanie maszyn i urządzeń, mających w układach hydraulicznych olej palny lub emulsję palną, o pojemności większej niż 50 dm³. Maszyny i urządzenia z układami o pojemności oleju lub emulsji palnej większymi niż 250 dm³ powinny być wyposażone w samoczynnie uruchamiane lub sterowane urządzenia gaśnicze (Mikurda 2007).

Liczne wypadki pożarów olejów i cieczy hydraulicznych, jakie zdarzyły się w górnictwie węgla kamiennego (Waksmańska 2002), stały się przyczyną opracowania ich trudno palnych zamienników, które w sposób radykalny przyczyniły się do poprawy bezpieczeństwa pożarowego w kopalniach. Europejska Wspólnota Węgla i Stali, po tragicznym pożarze w kopalni Marcinelle, powołała komisję rzeczoznawców ds. trudno palnych cieczy hydraulicznych, która opracowała wymagania dotyczące stosowania i metody badania trudno palnych cieczy hydraulicznych, znane jako Raport Luksemburski (pierwsza edycja w 1960 roku). Postęp nauki i techniki spowodował ciągle jego modyfikacje tak w zakresie wymagań, jak i metod badawczych.

6.4.1. Klasyfikacja trudno palnych cieczy hydraulicznych

Wprowadzone na przełomie lat 50. i 60. XX wieku, nowe bardziej wydajne technologie wydobywania węgla kamiennego, wiązały się ze stosowaniem w hydraulice obudów zmechanizowanych. Układy hydrauliczne górniczych obudów zmechanizowanych zasilano w początkowym okresie mineralnym olejem hydraulicznym. Jednak, ze względu na bardzo wysokie koszty i zagrożenie pożarowe, szybko zastąpiono go specjalnie opracowanymi cieczami hydraulicznymi, będącymi emulsjami oleju mineralnego w wodzie. Stosowanie olejów mineralnych w układach hydraulicznych innych maszyn i urządzeń górniczych także stwarza poważne zagrożenie; było ono przyczyną wielu tragicznych w skutkach pożarów. W następstwie tych wypadków, aby zmniejszyć zagrożenie pożarowe, wynikające ze stosowania cieczy hydraulicznych, wprowadzono ograniczenia odnośnie do ich stosowania oraz ustanowiono szczegółowe kryteria, jakim powinny odpowiadać bezpieczne, trudno palne ciecze hydrauliczne.

Z przeprowadzonej analizy maszyn i urządzeń używanych pod ziemią w kopalniach wynika, że najczęściej są stosowane następujące typy układów hydraulicznych:

- układy hydrauliczne obudów zmechanizowanych,
- układy hydrostatycznego przenoszenia siły,
- układy hydrokinetycznego przenoszenia siły/sprzęgła hydrokinetyczne.

Raport Luksemburski zawiera:

- wymagania i metody badań ustalające trudnopalność cieczy hydraulicznej,
- wymagania i metody badań określające zagrożenie zdrowia,
- nieodzowne i zalecane badania i wymagania technologiczne,
- wymagania i zalecane metody badań zgodne z wymogami ochrony środowiska.

Podano w nim również klasyfikację trudno palnych cieczy hydraulicznych (tabl. 6.23).

Tablica 6.23. Klasyfikacja trudno palnych cieczy hydraulicznych (Slanina 2006)

Symbol cieczy	Nazwa trudno palnej cieczy hydraulicznej	Temperatura eksploatacji, °C	Minimalna zawartość wody, %
HFAE	emulsja typu olej w wodzie	5–55	> 80
HFAS	roztwory wodne substancji chemicznych	5–55	> 80
HFB	emulsja typu woda w oleju	5–60	> 40
HFC	wodne roztwory polimerów poliglikolowych, glikoli i dodatków uszlachetniających	–20–60	> 35
HFC-E	wodne roztwory polimerów, polietylenoglikoli, eterów poliglikoli, glikoli i dodatków uszlachetniających	– 10–80	> 18
HFDR	bezwodne syntetyczne ciecze na bazie estrów fosforanowych	–20–70	bezwodne
HFDU	inne bezwodne syntetyczne ciecze, np. estry kwasów tłuszczowych	–35–90	bezwodne

Najczęściej w górnictwie są stosowane ciecze typu HFA, przeznaczone głównie do zasilania układów hydraulicznych obudów zmechanizowanych. Ciecze hydrauliczne typu HFC są stosowane w układach hydraulicznych kombajnów chodnikowych, kolejek podwieszanych, popychaków itp. urządzeń. Ciecze typu HFD stosuje się rzadko, głównie w sprzęgłach hydrokinetycznych i innych nielicznych rozwiązaniach jednostkowych, w których występuje podwyższona temperatura w czasie ich eksploatacji. Ciecze typu HFB praktycznie nie są stosowane w górnictwie ze względu na małą stabilność (wrażliwość cieczy na zanieczyszczenia). Znalazły one szersze zastosowanie głównie w górnictwie brytyjskim. W tablicy 6.24 przedstawiono wykaz maszyn i urządzeń górniczych, w których są stosowane trudno palne ciecze hydrauliczne.

Tablica 6.24. Zastosowanie trudno palnych cieczy hydraulicznych w górnictwie

Symbol cieczy	Miejsce stosowania trudno palnych cieczy
HFAE HFAS	hydraulika siłowa obudów zmechanizowanych i stojaków hydraulicznych, inne maszyny i urządzenia z hydrauliką siłową
HFB	nie stosowane
HFC	otwarte układy hydrauliczne wiertarek, kotwiarek, ładowarki hydrauliczne, maszyny do robót przygotowawczych z organami udarowymi i urabiającymi, kombajny chodnikowe i wiertnice szybowe, kołowroty itp.
HFDR HFDU	obiegi zamknięte ze zwiększonym obciążeniem termicznym (+80°C, w wyjątkowych przypadkach +150°C), sprzęgła hydrokinetyczne, hydrodynamiczne napędy maszyn urabiających

6.4.2. Charakterystyka trudno palnych cieczy hydraulicznych HFA

Największe ilości cieczy hydraulicznych w kopalni są zużywane do zasilania obudów zmechanizowanych. W obudowach tych są stosowane trudno palne ciecze hydrauliczne, które w międzynarodowej klasyfikacji oznacza się symbolem HFA. Są to emulsje olejo-wodne o małej zawartości oleju (typ HFA-E) lub ciecze typu roztworów wodnych specjalnie dobranych substancji chemicznych (typ HFA-S). Podstawową ich funkcją jest przenoszenie energii oraz utrzymanie wymaganej podporności stojaków. Aby to osiągnąć powinny one mieć następujące cechy:

- zdolność ochrony przed korozją (odpowiedni zestaw inhibitorów korozji),
- stabilność pozwalającą na utrzymanie jednorodnej postaci w różnych warunkach pracy (brak osadów, kożuchów, rozwarstwiania emulsji),
- trudnopalność (wyeliminowanie zagrożeń pożarowych związanych ze stosowaniem emulsji),
- inne właściwości gwarantujące bezpieczną i bezawaryjną eksploatację obudów (brak ujemnego oddziaływania na uszczelnienia, małe pienienie itp.).

Z olejów emulgujących sporządza się emulsje olejo-wodne (średnica zemulgowanych kropelek oleju 2–15 μm) przez dodanie określonej ilości oleju do wody i dokładne wymieszanie. Koncentrat mikroemulsyjny to spreparowana u producenta emulsja o bardzo dużym rozdrobnieniu cząsteczek oleju, co powoduje, że jest ona półprzezroczysta (mikroemulsja drobnodispersyjna, o średnicy kropelek oleju 0,1–2 μm) lub transparentna (mikroemulsja o średnicy kropelek oleju 0,01–0,1 μm).

Jak już wspomniano, jedną z podstawowych cech, którą musi spełniać emulsja olejo-wodna jest jej stabilność i zdolność ochrony przed korozją. Stabilność emulsji i mikroemulsji osiąga się przez wprowadzenie do koncentratów odpowiednich substancji zwanych emulgatorami. Wyróżnia się emulgatory jonowe, niejonowe i mieszane. Emulgatory jonowe i mieszane są wrażliwe na zawarte w wodzie jony. W przypadku dużej zawartości w wodzie jonów metali Ca^{+2} i Mg^{+2} , które powodują jej twardość, zachodzi ich reakcja z emulgatorami. Następuje wówczas zmniejszenie stabilności emulsji i wydzielanie się z niej mydeł, które w postaci mazistych substancji unoszą się na powierzchni emulsji, oblepiają przewody hydrauliczne i zatykają filtry. Aniony zawarte w wodzie przeznaczonej do sporządzania emulsji, głównie chlorki i siarczany, mają istotny wpływ na przebieg procesów korozji elementów metalowych układów hydraulicznych obudów zmechanizowanych. Zdolność ochrony przed korozją, którą ma emulsja, jest bowiem ograniczona i zależy od jakości i ilości inhibitorów korozji zawartych w koncentracie emulgującym. Woda przeznaczona do sporządzania emulsji musi więc spełniać określone wymagania odnośnie do parametrów twardości oraz zawartości chlorków i siarczanów. Rozwijające się w emulsji mikroorganizmy: bakterie, grzyby i drożdże mogą zmieniać jej właściwości, a w skrajnych przypadkach spowodować powstawanie złożeń i kożuchów (Wachowicz, Kostecka 1996).

Na podstawie badań parametrów wód przeznaczonych przez kopalnie do sporządzania cieczy hydraulicznych do obudów zmechanizowanych, dokonano ich podziału

na cztery klasy. Parametry wód odpowiadające poszczególnym klasom przedstawiono w tablicy 6.25.

Właściwy olej emulgujący dobiera się na podstawie określonych laboratoryjnie parametrów wody i z uwzględnieniem zaleceń producenta odnośnie do przeznaczenia oferowanego produktu. Jedynie utrzymanie w cieczy hydraulicznej zaleconego stężenia oleju gwarantuje uzyskanie zadowalającej stabilności i ochrony przed korozją.

Tablica 6.25. Parametry wód wzorcowych przeznaczonych do sporządzania cieczy hydraulicznych do obudów zmechanizowanych (Raport Luksemburski 1994)

Woda wzorcowa	Ca ²⁺ mg-dm ⁻³	Mg ²⁺ mg-dm ⁻³	Na ⁺ mg-dm ⁻³	Cl ⁻ mg-dm ⁻³	SO ₄ ²⁻ mg-dm ⁻³	NO ₃ ⁻ mg-dm ⁻³
Typ X	50	30	130	200	240	–
Typ Y	61	50	113	201	145	20
Typ V	100	60	130	200	480	–
Typ Z	150	90	130	200	720	–

6.4.3. Metody badania cieczy hydraulicznych do obudów zmechanizowanych

Przydatność cieczy hydraulicznych do stosowania w obudowach zmechanizowanych jest oceniana na podstawie kompleksowych badań laboratoryjnych, stanowiskowych i eksploatacyjnych (Wachowicz 1993; Wachowicz, Kostecka 1996). Podczas badań laboratoryjnych dokonuje się wstępnej oceny cieczy hydraulicznej i kwalifikuje ją do następnej fazy badań stanowiskowych. Badania stanowiskowe wykonuje się na stoisku badawczym, w skład którego wchodzi podstawowe elementy układu hydraulicznego obudowy. Służą one do oceny funkcjonalności badanych cieczy i ewentualnie ostatecznej weryfikacji składu oleju emulgującego. Ostatni etap badań stanowią próby eksploatacyjne w kopalni.

Badania laboratoryjne

W czasie tych badań wykonuje się wiele testów w celu określenia podstawowych parametrów fizykochemicznych cieczy hydraulicznych. Parametry te oznacza się zgodnie z metodami przedstawionymi w normach krajowych i międzynarodowych oraz zgodnie z procedurami badawczymi, będącymi oryginalnymi opracowaniami instytucji, w których są wykonywane badania. Najważniejszymi parametrami są:

Trudnopalność

- W badaniach trudnopalności uwzględnia się specyfikę pracy cieczy hydraulicznej, a mianowicie oznacza się palność cieczy hydraulicznej rozpylonej w postaci mgły oraz rozprzestrzenianie się płomienia w mieszaninie cieczy z pyłem węglowym. Oznaczanie palności cieczy hydraulicznej w postaci mgły polega na obserwacji skutków działania płomienia palnika acetylenowo-tlenowego na rozpylany strumień cieczy hydraulicznej. Badaną ciecz ogrzewa się do temperatury 70°C i przepuszcza przez dyszę rozpylającą pod ciśnieniem 7,0 MPa. Wytwarza się w ten sposób strumień cieczy oraz mgłę powstającą po jego odbiciu od ekranu. Następ-

nie wzdłuż osi strumienia cieczy przesuwają się palniki acetylenowo-tlenowy z prędkością $40 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ w ciągu 35 s.

- Metoda badania przenoszenia się płomienia w mieszaninie cieczy hydraulicznej z pyłem węglowym polega na określeniu rozprzestrzeniania się płomieni w próbce mieszaniny cieczy hydraulicznej z pyłem węglowym w temperaturze otoczenia i przy swobodnym dopływie powietrza.
- Ciecz uznaje się za trudno palną, jeżeli w wyniku oznaczenia palności cieczy rozpylonej w postaci mgły i rozprzestrzeniania się płomienia w mieszaninie cieczy z pyłem węglowym, osiągnęła ona sumaryczną ocenę nie większą niż trzy punkty.

Właściwości przeciwkorozyjne

Badanie polega na określeniu zmiany masy i wyglądu płytek testowych zanurzonych w badanej cieczy hydraulicznej. W badaniach stosuje się płytki testowe wykonane ze stali, miedzi, cynku, aluminium i mosiądzu. Płytki testowe czyści się i wygładza, odtłuszcza rozpuszczalnikami, waży i umieszcza w zlewkach napełnionych badaną cieczą hydrauliczną. Oprócz pojedynczych płytek, przeprowadza się badanie zachowania się cieczy w obecności dwóch płytek metali: stal/cynk, miedź/cynk, aluminium/cynk i stal/aluminium. Zlewki z badanymi cieczami hydraulicznymi umieszcza się w termostatyзованej łaźni grzewczej lub suszarce w temperaturze $35 \pm 1^\circ\text{C}$ na 762 ± 2 godziny (28 dni). Po zakończeniu badań ocenia się wygląd płytek i badanej cieczy. Wynik jest podawany według klasyfikacji punktowej. Sposób przeprowadzania badań oraz kryteria oceny zawiera norma PN-C-96047:1998 *Trudno palne ciecze hydrauliczne HFAE i HFAS dla górnictwa. Wymagania i badania* (Norma wycofana bez zastąpienia inną normą). Wymagania zawarto w normie PN-EN ISO 12 922:2003 *Środki smarowe, oleje smarowe i produkty podobne (Klasa L) – Grupa H (układy hydrauliczne) – wymagania techniczne dla kategorii HFAE, FAS, HFB, HFC, HYDR i HFDU*. Sposób badania podano w normie EN ISO 4404-1; w przygotowaniu jest norma PN-RN ISO 4404-1).

Oddziaływanie na uszczelnienia

Badanie polega na określeniu zmian twardości i objętości próbek wykonanych ze standardowych elastomerów, w kształcie prostokąta ($500 \times 25 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$) lub okrągłych (średnica $36 \pm 1 \text{ mm}$), zanurzonych w badanej cieczy hydraulicznej w temperaturze $60 \pm 2^\circ\text{C}$ przez 168 ± 2 godziny. Sposób przeprowadzania badania oraz kryteria oceny zawiera norma PN-C-96047:1998.

Stabilność

Badanie polega na umieszczeniu w suszarce elektrycznej próbek badanej cieczy w kolbach pomiarowych w temperaturze 70°C na 168 ± 2 godzin lub w temperaturze $50 \pm 2^\circ\text{C}$ na 600 ± 2 godzin i ustaleniu, czy w jej wyglądzie są widoczne gołym okiem zmiany barwy, rozwarstwienie składników lub, czy wydzielili się części stałe. Sposób przeprowadzania badania oraz kryteria oceny zawiera norma PN-C-96047:1998.

Właściwości fizykochemiczne

Właściwości te określa się w celu zebrania niezbędnych danych do wykonania czynności związanych z zastosowaniem oleju emulgującego lub koncentratu, takich jak: transport, magazynowanie, sporządzanie roztworów roboczych itp. Określa się następujące parametry: lepkość, temperaturę krzepnięcia, temperaturę zapłonu, gęstość. Badania te wykonuje się według metodyki zawartej w Polskich Normach dla produktów naftowych lub według procedur badawczych.

Badania stanowiskowe

Badania takie są prowadzone na specjalnie zestawionym stoisku, w skład którego wchodzi podstawowe wyposażenie hydrauliki obudowy zmechanizowanej: stojaki, bloki zaworowe, rozdzielacz, agregat pompkowy, manometry kontrolne itp.

Celem badań stanowiskowych jest przetestowanie funkcjonalności układu hydraulicznego obudowy, zasilanego badaną cieczą hydrauliczną oraz wpływu tej cieczy na poszczególne elementy układu. Przyjmuje się, że pełny cykl badawczy obejmuje taką liczbę czynności związanych z rozpieraniem i zsuwem stojaków, jaka występuje podczas eksploatacji przeciętnej ściany wydobywczej.

Podczas badań sprawdza się szczelność stojaków, szybkość rozpierania i zsuwu stojaków, korozję powłok galwanicznych stojaków itp.

Badania eksploatacyjne

Badania eksploatacyjne stanowią ostatnią fazę badań cieczy hydraulicznych. Pozwalają one na podjęcie decyzji o jej przydatności do stosowania w warunkach podziemnej eksploatacji. Polegają one na prowadzeniu obserwacji pracy obudów w celu określenia wpływu badanej cieczy hydraulicznej na funkcjonalność elementów hydrauliki sterowniczej i siłowej obudów. W czasie badań pobiera się próbki cieczy hydraulicznej w celu określenia, czy jej właściwości są zgodne z podanymi w normie. Czas trwania badań eksploatacyjnych wynosi zazwyczaj sześć miesięcy.

6.4.4. Ciecze hydrauliczne trudno palne typu HFC

Ciecze hydrauliczne trudno palne HFC powinny być stosowane w takich układach hydraulicznych, w których istnieje możliwość wydostania się na skutek nieuszczelnności i zapalenia rozpylonych cieczy hydraulicznych (otwarty płomień, zwarcie instalacji elektrycznej, ciekły metal itp.). Temperatura samozapłonu mineralnego oleju hydraulicznego wynosi około 350°C, to znaczy, że w tej temperaturze zapalają się oleje również bez kontaktu z otwartym ogniem. Dalszym niebezpieczeństwem jest rozprzestrzenianie się palącego się oleju mineralnego, który raz zapalony pali się dalej, pomimo wygaszenia źródła pożaru. Tego rodzaju zagrożenie pożarowe jest związane z hydraulicznymi maszynami urabiającymi i transportującymi, i ich napędami stosowanymi w górnictwie podziemnym. Można je wyeliminować przez stosowanie cieczy hydraulicznych trudno palnych HFC. Składają się one z roztworów wodnych glikoli i poliglikoli oraz dodatków przeciwzużyciowych, zmniejszających pienienie, inhibitorów korozji itp. (Wachowicz 1985; Wachowicz, Kostecka 1986, 1992). Ciecze hydrauliczne typu HFC cechuje:

- dobra smarność,
- niska temperatura krzepnięcia,
- nieznaczne oddziaływanie na uszczelnienia,
- dobra ochrona przed korozją zarówno w fazie ciekłej, jak i gazowej.

Ciecze te są znacznie mniej uciążliwe dla środowiska aniżeli oleje mineralne. Ciecze hydrauliczne trudno palne typu HFC są biodegradowalne, szczególnie po rozcieńczeniu wodami kopalnianymi.

Tablica 6.26. Podstawowe parametry cieczy hydraulicznej HFC-46 i oleju hydraulicznego HM-46 (Slania, Steinmec 2004)

Parametry cieczy hydraulicznej	Jednostka	HFC-46	HM-46
Trudnopalność: wskaźnik zapalności	R I	60–70	5–7
Gęstość	kg·dm ⁻³	1,04–1,09	0,8–0,9
Lepkość kinematyczna	mm ² ·s ⁻¹	46 ± 4,6	46 ± 4,6
Zawartość wody	%	> 35	śladowa
Temperatura krzepnięcia	°C	≤ 30	≤ 15
Wartość pH	pH	7,5–10	–
Rezerwa alkaliczna	ml, 0,5 mol·dm ⁻³ HCl	> 6	–
Sklonność do pienienia: przy 25°C przy 50/95°C	ml ml	< 300/10 < 300/10	< 150/0 < 75/0
Przewodność cieplna właściwa	kJ·m ⁻¹ ·h ⁻¹ ·°C ⁻¹	1,0	0,46
Ciepło właściwe	kJ·kg ⁻¹ ·°C ⁻¹	3,3	1,84
Prężność par: przy 50°C przy 80°C	hPa hPa	95 500	< 0,1 1
Współczynnik ściśliwości	cm ³ ·kp ⁻¹	8·10 ⁻⁵	8·10 ⁻⁵
Własności przeciwzużyciowe Test Vickersa 105 MPa/250 h: ubytek masy pierścienia ubytek masy łopatek	mg mg	≤ 100 ≤ 50	≤ 120 ≤ 30
Zdolność do przenoszenia obciążeń na maszynie FZG		> 9	> 10

Trudno palne ciecze hydrauliczne HFC różnią się znacznie wieloma parametrami od mineralnych olejów hydraulicznych. Znajduje to swoje odzwierciedlenie przy projektowaniu układów hydraulicznych, które mają być napełnione tymi cieczami, jak i podczas ich eksploatacji. W tablicy 6.26 podano niektóre parametry cieczy HFC i dla porównania parametry oleju mineralnego hydraulicznego o tej samej klasie lepkości. Właściwości przeciwzużyciowe cieczy HFC podane w tablicy 6.26 dotyczą najnowszej jej generacji. Obecnie obowiązują wymagania, które są określone w VII Raporcie Luksemburskim, wydanym przez Stałą Komisję ds. Bezpieczeństwa Kopalń i Ochrony Zdrowia w Górnictwie Węglowym i Surowców Mineralnych UE w 1994 roku oraz w normie EN ISO 12 922. Ciecze HFC-E są nowością w grupie cieczy hydraulicznych trudno palnych. Należy spodziewać się, że z uwagi na wysoką maksymalną temperaturę pracy w przypadkach, w których jest to istotne z uwagi na warunki eksploatacyjne, będą one wypierać klasyczne ciecze HFC.

6.5. Inne materiały organiczne stosowane w górnictwie

Wymienione powyżej wyroby i materiały organiczne należą do najczęściej stosowanych w górnictwie węgla kamiennego. Inne, stosowane w mniejszych ilościach, mogą w określonych warunkach stanowić zagrożenie pożarowe. Są to: tkaniny i folie z tworzyw sztucznych, rury z tworzyw sztucznych, węże i przewody hydrauliczne, elementy maszyn i urządzeń górniczych, drewno. Metody badania palności i kryteria oceny tych materiałów zostały omówione w rozdziale 5.

Na szczególną uwagę zasługują rury z tworzyw sztucznych, których stosowanie w kopalniach ciągle wzrasta. Są one przeznaczone do transportu różnych mediów ciekłych i wody. Zaletą rur z tworzyw sztucznych jest ich całkowita odporność na korozję oraz mała w porównaniu z rurami stalowymi masa. Nie są one jednak, jak większość wyrobów z tworzyw sztucznych, odporne na działanie ognia i wysokiej temperatury, dlatego muszą być wykonane z tworzyw trudno palnych, gdyż w warunkach pożaru, po ich uszkodzeniu w wysokiej temperaturze i opróżnieniu rurociągu z zawartości (zazwyczaj wody, która jest środkiem gaśniczym), mogłyby ze względu na specyfikę konstrukcji przenosić ogień. Rury wykonuje się z twardego polichlorku winylu (PVC), poliolefin i poliestru.

Podobne zagrożenia stwarzają tkaniny i folie z tworzyw sztucznych. Tkaniny powlekane są używane do wytwarzania elastycznych lutniociągów do wentylacji tłoczącej. Tworzywo stosowane do ich powlekania w celu ich uszczelnienia, plastyfikowany polichlorek winylu, ma zazwyczaj właściwości trudno palne i stanowi wystarczające zabezpieczenie palnej tkaniny wykonanej przeważnie z poliamidu lub poliestru. Inna grupa tkanin, które stwarzają znacznie większe zagrożenie pożarowe, to tkaniny podstawkowe wykonane z polipropylenu. Zagrożenie występuje w przypadku, gdy nie są one wykorzystywane zgodnie z przeznaczeniem i wykonuje się z nich wykładziny wyrobisk korytarzowych, tzw. oganianki. Tworzywo, z którego są one wykonane wyjątkowo łatwo się pali. Przenosi ogień, a podczas palenia topi się i kapie na podłoże płonącymi kroplami. Polipropylen trudno jest uniepalnić, gdyż wymaga dodania dużej ilości antypirenu, co wpływa na utratę właściwości fizyko-mechanicznych wyrobu.

Węże i przewody hydrauliczne są wykonywane zazwyczaj z gumy trudno palnej, zbrojenie stanowi kord lub drut stalowy, rzadziej tkanina. Miejscem ich stosowania jest obudowa zmechanizowana lub inne maszyny górnicze wyposażone w hydraulikę siłową. W wykonaniu trudno palnym nie stwarzają zagrożenia pożarowego. Podobnie sytuacja przedstawia się w przypadku elementów maszyn i urządzeń wykonanych z tworzyw sztucznych (uchwyty, pojemniki, skrzynki, zgarniacze itp.).

Palnym materiałem organicznym tradycyjnie stosowanym w górnictwie jest drewno, pomimo że w dużym stopniu zastąpiono je stałą i wyrobami betonowymi. Drewno jest, jak powszechnie wiadomo, materiałem palnym, jednak jego zapłon w warunkach kopalni jest trudniejszy niż wymienionych tworzyw sztucznych, stąd też należy przypuszczać, że już w latach 90. ubiegłego stulecia zaprzestano jego impregnacji przeciwogniowej. Należy jednak zaznaczyć, że w warunkach pożaru będzie palić się znacznie szybciej niż otaczający węgiel (duża szybkość wydzielania się ciepła), co będzie sprzyjało rozwojowi i rozprzestrzenianiu się pożaru.

7. Sposoby zmniejszania palności materiałów organicznych

Materiały organiczne zarówno naturalne, jak i sztuczne, są palne i w związku z tym stwarzają zagrożenie pożarowe. Najskuteczniejszym sposobem zmniejszania zagrożenia pożarowego, jak wykazała wieloletnia praktyka i badania, jest ograniczenie ich palności, czyli ich podatności na palenie się płomieniem, przebiegające w mieszaninie palnych gazów, powstających w wyniku rozkładu termicznego materiałów. Uzyskuje się to dzięki zastosowaniu dodatków, powodujących zmianę przebiegu spalania materiału, zwanych substancjami uniepalniającymi, inhibitorami spalania, opóźniaczami palenia lub antypirenami. Substancje te są to związki chemiczne organiczne i nieorganiczne, które w wysokiej temperaturze mają zdolność wytwarzania niepalnych gazów, ulegają przemianom fizycznym lub chemicznym, tworząc warstwy ochronne utrudniające palenie. Jako środki utrudniające palenie są stosowane: trójtlenek antymonu, tlenek glinu, chloroparafina, fosforan cynku, fosforan trójkretylu, borany, dekabromodwufenyl i wiele innych (Hilado 1990; Troitzsch 1990).

7.1. Podstawowe zasady działania antypirenów

Antypireny wpływają zarówno na przebieg palenia się materiału, jak i na jego właściwości fizyko-mechaniczne i użytkowe. Dobór właściwego antypirenu wymaga więc wiedzy z zakresu chemii i fizyki spalania (Janowska, Przygocki, Włochowicz 2007). Ich mechanizm zmniejszający palność materiałów nie został dotychczas w pełni wyjaśniony. Poniżej opisano dwa mechanizmy: chemiczny i fizyczny.

Fizyczne działanie opóźniaczy palenia polega na powodowaniu efektu chłodzenia w wyniku procesów endotermicznych, obniżających temperaturę substratów poniżej wymaganej do podtrzymania procesu palenia. Inne działanie polega na osłonięciu skondensowanej warstwy palnej ochronną warstwą gazu lub substancji stałej. Faza skondensowana jest w ten sposób izolowana, uwalniane są mniejsze ilości gazowych produktów rozkładu termicznego materiału, dostęp tlenu niezbędnego do palenia zostaje odcięty i utrudniony przepływ ciepła. Ponadto, do fizycznych sposobów działania należy zaliczyć również rozcieńczające działanie substancji obojętnych zarówno w fazie stałej, jak i gazowej tak, że stężenie gazów palnych pozostaje mniejsze od granicznego, niezbędnego do wystąpienia zapłonu.

Chemiczne działanie opóźniaczy palenia jest związane z ich udziałem w reakcjach chemicznych, jakie zachodzą w procesie palenia zarówno w fazie stałej, jak i gazowej. Rodnikowy mechanizm palenia w fazie gazowej ulega przerwaniu przez opóźniacz palenia, w wyniku czego zostaje zatrzymany proces egzotermiczny i system ulega schłodzeniu. Znacznie mniej powstaje palnych gazów, które w rezultacie całkowicie zanikają. W fazie stałej mogą występować dwa typy reakcji. W pierwszej z nich opóźniacz palenia przyspiesza rozkład polimeru, powodując znaczne zwiększenie jego płynięcia i opuszczenie strefy oddziaływania płomienia. W drugim przypadku opóźniacz palenia może powodować powstawanie warstwy węgla na powierzchni polime-

ru, co jest wynikiem reakcji odwodnienia, powstawania podwójnych wiązań, a następnie cyklizacji i sieciowania polimeru.

Wpływ antypirenów na przebieg spalania materiałów organicznych jest procesem złożonym o różnych mechanizmach, którym towarzyszy znaczna liczba reakcji chemicznych i procesów fizycznych (Janowska, Przygocki, Włochowicz 2007).

Uogólniając, można stwierdzić, że do czynników mających decydujący wpływ na znane obecnie mechanizmy opóźniania palenia można zaliczyć:

Efekt chemiczny – tworzenie się podczas rozkładu termicznego wolnych rodników, które reagują z rodnikami powstającymi z polimeru, tworząc niereaktywne, stabilne związki i rodniki o mniejszej reaktywności niż rodniki powstające z polimeru.

Efekt powierzchniowy – wolne rodniki, zderzając się ze stałą powierzchnią, tracą ładunek; w ten sposób z frontu płomienia są usuwane najbardziej aktywne rodniki.

Rozcieńczanie produktów rozkładu – dodatki uniepalniające rozkładają się, tworząc produkty niepalne, które rozcieńczają palne produkty rozkładu polimerów.

Zmniejszanie się ciepła spalania – rozkład dodatków jest procesem endotermicznym; reakcje produktów rozkładu dodatków z rodnikami powstającymi podczas rozkładu polimeru mają charakter endotermiczny; efekt – zmniejszanie się ciepła spalania.

Blokowanie powierzchni – dodatki zastosowane jako powłoki zapobiegają przenikaniu tlenu do powierzchni materiału palnego oraz ulatnianiu się produktów rozkładu.

7.2. Podstawowe grupy antypirenów

Opóźnianie palenia jest wynikiem specyficznego działania niektórych pierwiastków, takich jak: chlor, brom, fosfor, azot, antymon i bor, które w formie różnych związków chemicznych są stosowane jako dodatki opóźniające palenie materiałów organicznych. Wymagania stawiane dobrym dodatkom uniepalniającym (antypirenom), to:

- zmniejszanie palności materiałów, nawet przy małych stężeniach,
- łatwość mieszania się z materiałem (polimerem), trwałość chemiczna i fizyczna w temperaturze przetwórstwa,
- zdolność jednorodnego mieszania się z polimerem bez migracji na powierzchnię,
- brak szkodliwego wpływu na właściwości fizyczne i mechaniczne polimeru wyjściowego,
- niski koszt.

Antypireny zawierające chlorowce

Związki chlorowcopochodne należą do rozpowszechnionych i efektywnie działających antypirenów. Ich mechanizm polega na inhibitowaniu łańcuchowych reakcji towarzyszących spalaniu. Powstający chlorowcowodór (HX) reaguje z rodnikami OH· tworzącymi się podczas rozkładu polimerów:



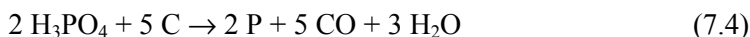
W pierwszym etapie działania antypirenu chlorowcowodór dezaktywuje OH, w kolejnych następuje jego regeneracja z wytworzeniem słabo reaktywnego rodnika R· (węglowodór z rozkładu polimeru). Z tego względu nawet stosunkowo mała ilość związków halogenowych może być wystarczająca do efektywnego opóźniania palenia się materiałów. Efektywność działania opóźniającego palenie przez chlorowce zmniejsza się według następującej kolejności: J > Br > Cl > F. Najpowszechniej jako opóźniające palenie są stosowane organiczne związki chloru i bromu (chlorowane parafiny i bromowane związki aromatyczne).

Antypireny zawierające fosfor

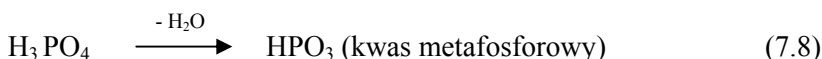
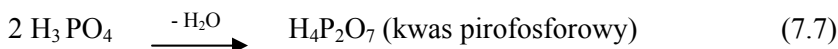
Większość antypirenów fosforowych działa w fazie stałej, w której najważniejszą reakcją w procesie pożaru jest



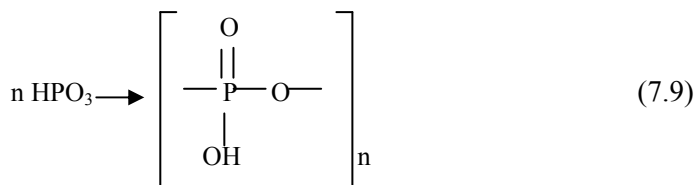
Podczas tej egzotermicznej reakcji następuje uwalnianie kwasu fosforowego, który w wysokiej temperaturze może być również dostarczycielem tlenu do atomów węgla ulegających utlenieniu w procesie palenia się materiału, powodując zmianę mechanizmu:



Reakcje te są znacznie mniej egzotermiczne. Ponadto, termicznemu rozkładowi kwasu fosforowego do kwasu pirofosforowego i metafosforowego, towarzyszy utrata wody z cząsteczek kwasu poddanego temu procesowi:



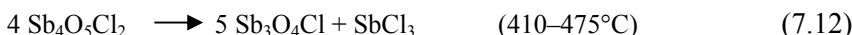
Obecność tych kwasów sprzyja procesowi zwęglenia polimeru oraz redukuje ilość lotnych produktów rozkładu, przez co zmniejsza się ilość palnych gazów przedostających się do strefy płomienia. Dodatkowo kwas metafosforowy łatwo ulega polimeryzacji, pokrywając palącą się powierzchnię materiału warstwą utrudniającą dopływ tlenu, ciepła i rodników ze strefy spalania płomieniowego



Jako antypireny stosuje się organiczne i nieorganiczne związki fosforu oraz fosfor w formie atomowej (odmiana czerwona).

Antypireny zawierające antymon

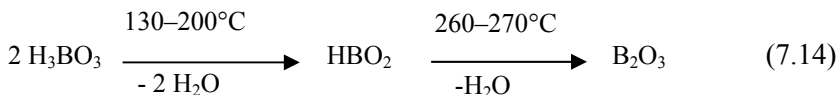
Spośród antypirenów zawierających antymon największe znaczenie ma trójtlenek antymonu (Sb_2O_3). Stosowany oddzielnie wykazuje w niewielkim stopniu działanie opóźniające palenie, jednak w obecności chlorowców został stwierdzony bardzo silny efekt synergii, powodujący znaczne zwiększenie jego skuteczności. Mechanizm zmniejszający palenie układu antymon – chlorowiec przedstawiają reakcje:



Trójtlenek antymonu, powstający w przedstawionych reakcjach w temperaturze spalania, pozostaje w fazie gazowej (temperatura wrzenia trójtlenku antymonu wynosi 220°C), rozcieńczając palne produkty rozkładu termicznego materiałów i zwiększając w ten sposób dolną granicę stężenia niezbędnego do zaistnienia zapłonu. Reakcje (7.11)–(7.13) są reakcjami endotermicznymi, w wyniku czego zmniejszeniu ulega ciepło wydzielające się podczas spalania materiału. Stwierdzono, że optymalny stosunek Sb do chlorowca wynosi 1:3. W niektórych przypadkach trójtlenek antymonu, pomimo dużej efektywności w zmniejszaniu palenia materiałów, nie może być stosowany ze względu na utrzymujące się żarzenie przez dłuższy czas po zgaśnięciu płomienia, np. gumowych taśm przenośnikowych.

Antypireny zawierające bor

Roztwory wodne kwasu borowego (H_3BO_3), boraksu ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$), boranu cynku ($2 \text{ ZnO} \cdot 3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$) i innych związków boru stosuje się do impregnacji tkanin, drewna, papieru, tworzyw sztucznych. Związki boru skutecznie działają w fazie skondensowanej. Stwierdzono istnienie pewnego efektu synergistycznego z chlorowcami, co stwarza możliwość zastąpienia droższego trójtlenku antymonu. Dodatkowo stwierdzono, że boran cynku wykazuje właściwości ograniczające emisję dymu. Mechanizm działania kwasu borowego jest następujący



Trójtlenek boru topi się w temperaturze 325°C , wytwarzając na powierzchni szklistą powłokę; powyżej 500°C powłoka przechodzi w stan ciekły.

Antypireny zawierające aluminium

Z wodorotlenku glinu [$\text{Al}(\text{OH})_3$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] podczas ogrzewania jest uwalniana woda (35%), która rozcieńcza palne produkty rozkładu polimerów. Proces ten jest endotermiczny – wymaga dostarczenia 300 kJ ciepła na mol dodatku



Rozkład rozpoczyna się w temperaturze 220°C , a wydzielająca się para wodna powoduje schłodzenie palącego się materiału, przez co zmniejszeniu ulega prędkość jego rozkładu. Ponadto, powstający w reakcji tlenek glinu ma dużą pojemność cieplną, przez co również zmniejsza się prędkość rozkładu termicznego, a na powierzchni materiału tworzy się powłoka izolująca materiał przed dostępem tlenu.

8. Produkty spalania materiałów organicznych

W czasie pożaru, podczas niekontrolowanego spalania, wydziela się ciepło, któremu towarzyszą efekty świetlne (płomienie, żarzenie), jak również dym zawierający gazowe, toksyczne produkty spalania. Wydzielanie się dymu towarzyszy wszystkim pożarom, ogranicza widoczność, przez co utrudnia ewakuację ludzi i prowadzenie akcji ratowniczej. W takiej sytuacji człowiek traci orientację, nie może odnaleźć właściwej drogi ucieczki i jest narażony na oddziaływanie toksycznych składników produktów spalania zagrażających jego życiu. Zagrożenie to nabiera szczególnego znaczenia w przypadku stosowania materiałów organicznych w kopalniach głębinowych, gdzie w zamkniętej przestrzeni wyrobiska górniczego toksyczne składniki gazów pożarowych mogą osiągnąć stężenia niebezpieczne dla życia ludzkiego znacznie szybciej niż w otwartej przestrzeni. Ponadto, w kopalniach gazy toksyczne i lotne produkty rozkładu termicznego mogą się rozprzestrzeniać z prądem powietrza, wzdłuż chodników i wyrobisk, na znaczną odległość, co stanowi dodatkowo poważne zagrożenie bezpieczeństwa (Bystroń, Mrowiec-Kapuścik 1980). W czasie pożarów z udziałem materiałów niemetalowych wdychanie toksycznych produktów spalania oraz brak tlenu powodują najwięcej ofiar śmiertelnych (Egan 1990; Hilado 1990; Piotrowski i in. 2008; de Rosa, Litton 1989, 1991; Zyska, Pampuch-Karska 1989). Z danych statystycznych wynika, że 55–75% śmiertelnych wypadków jest spowodowanych zatruciem lotnymi, toksycznymi produktami rozkładu i spalania materiałów.

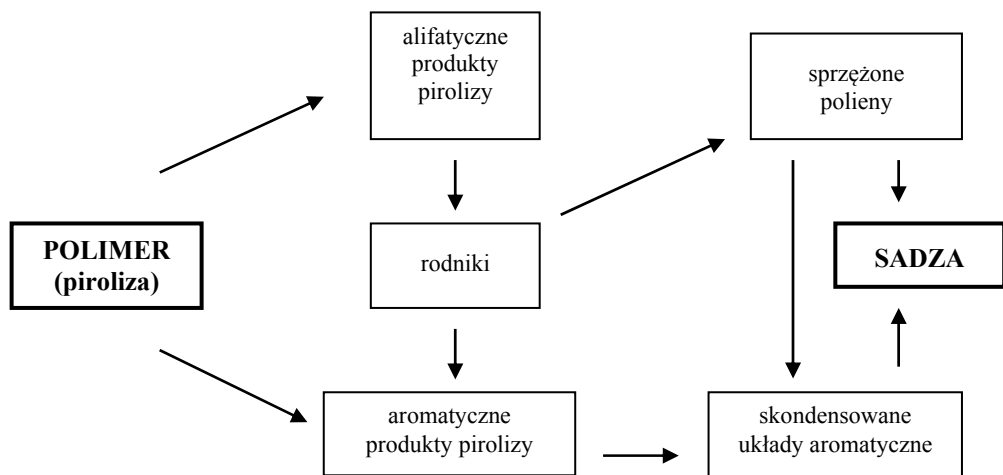
Większość materiałów organicznych jest zbudowana tylko z kilku atomów. Są to węgiel (C) i wodór (H), które zawsze są obecne w składzie materiałów organicznych, jak również takie pierwiastki, jak: azot (N), siarka (S), tlen (O) fosfor (P) czy chlorowce (F, Cl, Br). Ze składu atomowego materiałów organicznych wynika więc, jakie będą produkty towarzyszące procesom spalania podczas pożaru tych materiałów. Stosowane w podziemiach kopalń materiały organiczne są różnorodnymi kompozycjami polimerów, których podstawową strukturę stanowi łańcuch węglowy. W gazowych produktach spalania dominują dwutlenek i tlenek węgla. Oprócz polimerów, w których podstawowym składnikiem budowy jest łańcuch węglowy, w skład materiałów niemetalowych wchodzi wiele substancji chemicznych zawierających heteroatomy, co ma istotny wpływ na skład gazowych produktów ich spalania. Mogą w nich występować substancje gazowe o toksycznym charakterze, np. cyjanowodór, tlenki azotu, amoniak, dwutlenek siarki, siarkowodór, dwusiarczek węgla, tlenosiarczek węgla, chlorowodór, bromowodór itp. Reakcje chemiczne towarzyszące spalaniu mają skomplikowany charakter. W ich wyniku powstają różnorodne produkty spalania, na których skład ma wpływ wiele czynników, np. skład chemiczny materiału, ilość tlenu, temperatura procesu i inne.

8.1. Tworzenie się dymu

Dym można określić jako dyspersyjny układ aerozolowy, w którym fazę rozpraszającą stanowi ośrodek gazowy, będący mieszaniną powietrza i gazów spalinowych, a fazę rozproszoną – cząsteczki stałe (sadza, cząstki popiołu, nieorganiczne składniki

materiałów) i ciekłe (drobne kropelki substancji smolistych, woda, niespalone produkty pirolizy). Rozmiary cząsteczek dymu są rzędu ułamków mikrona, dlatego są one swobodnie unoszone nawet przez słabe prądy konwekcyjne i rozprzestrzeniają się na znaczne odległości. Strefa zadymienia to część przestrzeni, bezpośrednio sąsiadująca ze strefą spalania, która jest wypełniona aerozolem dymowym, o takim stężeniu, które stwarza zagrożenie dla zdrowia lub życia ludzi, którzy w niej przebywają.

Cząsteczki dymu powstają w wyniku niecałkowitego spalania płomieniowego i bezpłomieniowego (tlenia). Dym tworzący się podczas spalania płomieniowego składa się prawie całkowicie z cząstek stałych (sadzy). W warunkach oddziaływania płomienia jako wysokoenergetycznego strumienia ciepła mała część cząstek stałych oblepia ciekłe produkty spalania. Większość tych cząstek powstaje w fazie gazowej w wyniku niecałkowitego spalania, wysokiej temperatury i małej zawartości tlenu. W płomieniu składniki lotne mogą podlegać wielu reakcjom pirolizy, prowadzącym do utworzenia molekularnych struktur, takich jak policykliczne węglowodory i poliacetyleny, będących zaczątkami sadzy (rys. 8.1).



Rys. 8.1. Mechanizm powstawania sadzy

Sadza i inne stałe substancje o dużej zawartości węgla powstają w warunkach niedoboru tlenu. Ponadto, ważnym czynnikiem, który decyduje o tworzeniu się sadzy jest skład chemiczny materiału. Materiały, w skład których wchodzi węglowodory aromatyczne, wykazują większą skłonność do tworzenia sadzy niż w przypadku węglowodórów alifatycznych. Alkiny i alkeny wykazują właściwości pośrednie.

Tworzący się podczas tlenia dym jest podobny do dymu powstającego przy spalaniu węglowodorów. Powstające w procesie tlenia związki są ogrzewane do temperatury, w której następuje ich rozkład termiczny i wydzielanie się składników lotnych. Ogrzane wysokocząsteczkowe frakcje lotne (w tym wielopierścieniowe) mieszają się z zimnym powietrzem i pozostają w postaci kroperek smolistej cieczy o wysokiej temperaturze wrzenia, tworząc zawieszinę w postaci chmury.

8.2. Metody badania gęstości optycznej dymu

W warunkach pożaru rozkład termiczny oraz spalanie materiałów naturalnych i z tworzyw sztucznych jest procesem skomplikowanym i trudnym do oceny. Rozwój metod pomiarowych w ostatnich latach umożliwił badania gęstości dymów powstających podczas pożarów materiałów. Stosowano metody grawimetryczne polegające na wyznaczaniu masy stałych składników dymu. Opracowano też wiele metod laboratoryjnych z zastosowaniem specjalnej aparatury, np. komór dymowych, w których dokonuje się pomiaru zmian natężenia światła przy jego przejściu przez dym i następnie oblicza się gęstość optyczną dymu. Metody optyczne, ze względu na znacznie większą dokładność, są obecnie bardziej rozpowszechnione.

Podczas przechodzenia światła przez dym jego natężenie zmniejsza się wskutek absorpcji i rozproszenia przez cząsteczki dymu. Tłumienie zależy od rozmiaru i kształtu cząsteczek, współczynnika załamania, długości fali i kąta padania światła. Jeżeli znana jest objętość, w której pozostają rozproszone cząsteczki dymu, to do oszacowania wydzielania się dymu można wykorzystać gęstość optyczną. Gęstość optyczną można oznaczyć przez pomiar tłumienia wiązki światła przechodzącej przez dym. Jeżeli natężenie światła w przestrzeni, w której nie ma dymu wynosi I_o , to w obecności dymu zmniejszone natężenie I można obliczyć z prawa Lamberta-Beera

$$I = I_o \exp(-\kappa CL) \quad (8.1)$$

gdzie:

κ – współczynnik ekstynkcji,

C – stężenie masowe cząsteczek dymu,

L – długość wiązki optycznej przechodzącej przez dym.

Gęstość optyczną definiuje wzór (Babrauskas 1995)

$$D_e = -\ln \left(\frac{I}{I_o} \right) = \kappa CL \quad (8.2)$$

lub w logarytmach dziesiętnych

$$D_{10} = -10 \log \left(\frac{I}{I_o} \right) = \frac{10}{2,303} \kappa CL \quad (8.3)$$

Porównanie tych wyrażeń daje możliwość przedstawienia gęstości optycznej jako wartości proporcjonalnej do stężenia cząstek dymu w postaci bardziej użytecznej jako procentowe zaciemnienie

$$\frac{I_o - I}{I_o} \cdot 100 \quad (8.4)$$

Zależność między zaciemnieniem procentowym a gęstością optyczną przedstawiono w tablicy 8.1 (Drysdales 2000).

Tablica 8.1. Zależność między zaciemnieniem procentowym a gęstością optyczną (Drysdałe 2000)

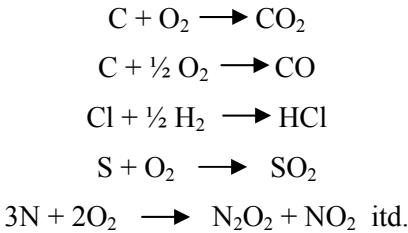
Zaciemnienie, %	Gęstość optyczna wg równania (8.1)	Gęstość optyczna wg równania (8.2)
10	0,11	0,46
50	0,69	3,01
90	2,30	10,00
95	3,00	13,01
99	4,61	20,00

Omówiona metoda optyczna jest wykorzystywana w metodach pomiarowych do określania zależności dotyczących tendencji tworzenia dymu podczas spalania materiałów, wpływu budowy chemicznej i dodatków ograniczających emisję dymu.

8.3. Toksyczne produkty rozkładu termooksydacyjnego materiałów stosowanych w kopalniach

Jak już wspomniano, zjawisko równoczesnego oddziaływania na materiał organiczny ciepła i tlenu jest nazywane rozkładem termooksydacyjnym, którego specyficznym rodzajem jest spalanie. Podczas spalania, powstające wskutek rozkładu termicznego palne substancje gazowe, mieszają się z tlenem atmosferycznym i zapalają się od płomienia zewnętrznego lub w odpowiednich warunkach ulegają samozapłoniowi. Skład produktów rozkładu termooksydacyjnego materiałów jest zróżnicowany i oprócz rodzaju palącego się materiału zależy od bardzo wielu czynników (temperatury rozkładu, szybkości rozkładu, składu atmosfery, w której przebiega itd.). Toksyczność gazowych produktów spalania jest jednym z charakterystycznych parametrów pożarowych stosowanych do analizy zagrożeń pożarowych materiałów, dlatego prowadzi się badania w celu określenia potencjalnej toksyczności produktów spalania. Służą one do oceny zachowania się danego materiału podczas pożaru i oceny ryzyka stosowania wyrobów z materiałów organicznych w specyficznych warunkach, np. w kopalniach węgla.

Teoretycznie, ilości toksycznych składników produktów spalania można oszacować na podstawie obliczeń stechiometrycznych, za pomocą następujących równań:



Na podstawie znanej budowy chemicznej materiałów jest możliwe, z wykorzystaniem powyższych równań, obliczenie maksymalnych ilości toksycznych produktów spalania. Wszystkie te produkty mogą być oznaczone za pomocą metod instrumentalnych lub klasycznej analizy chemicznej.

Analizę substancji toksycznych w produktach rozkładu termooksydacyjnego (spalania) materiału do oceny ryzyka stosowania materiałów organicznych w górnictwie

wykonuje się, przeprowadzając rozkład materiału w piecu rurowym w temperaturze określonej na podstawie wyników analizy derywatograficznej, przy przepływie powietrza z szybkością 1 m·s⁻¹. Polega ona na ilościowym chemicznym oznaczeniu lotnych produktów uzyskanych podczas rozkładu próbki. Metoda i stosowana aparatura zostały opisane w rozdziale 5.5. Uzyskane wyniki są podstawą do analizy prowadzonej przez specjalistów toksykologów i wykorzystywane w procesie certyfikacji wyrobów.

Badania produktów rozkładu termooksydacyjnego materiałów stosowanych w górnictwie dostarczają istotnych danych do oszacowania niebezpiecznych dla zdrowia i życia skutków wydzielania się toksycznych składników podczas spalania. W specyficznych warunkach stężenia toksycznych produktów rozkładu osiągają niebezpieczne dla życia wartości, szczególnie w przypadku mniejszej ilości powietrza przepływającego przez wyrobisko.

Przykładowo, głównymi produktami rozkładu polimerów zawierających azot, są: cyjanowodór, tlenek węgla i dwutlenek węgla oraz w niewielkich ilościach węglowodory (tabl. 8.2). Do tej grupy tworzyw należą poliuretany i żywice mocznikowo-formaldehadowe. Dodatkowo, obecność w materiałach przeznaczonych do stosowania w górnictwie związków chemicznych zawierających chlorowce (stosowane w celu nadania im właściwości trudno palnych) powoduje również, że w produktach spalania są obecne chlorowcowodory (chlorowodór, bromowodór) – silnie toksyczne i wykazujące działanie drażniące. Skład toksycznych produktów rozkładu na przykładzie mieszanek gumowych, stosowanych do produkcji bieżników taśm przenośnikowych i spoiw do klejenia górotworu, przedstawiono w tablicach 8.3 i 8.4.

Tablica 8.2. Zawartość składników gazowych w produktach spalania tworzyw sztucznych w temperaturze 700°C (Cullis, Hilschler 1981)

Nazwa polimeru	Ilość wydzielonej substancji, mg·g ⁻¹						
	CO ₂	CO	SO ₂	NH ₃	HCN	N ₂ O	węglowodory
Polietylen	738	210	–	–	–	–	291
Polistyren	619	178	–	–	–	–	38
Poliamid	590	205	–	10	31	–	159
Poliuretan	666	173	–	–	3	–	77
Polisiarczek fenylenu	1796	161	423	–	–	–	2
Melamina	576	194	–	84	96	34	–

Tablica 8.3. Zawartość składników gazowych w produktach rozkładu termooksydacyjnego mieszanek gumowych stosowanych do produkcji bieżników taśm przenośnikowych (opracowanie własne)

Kauczuk	Ilość składników gazowych, mg·g ⁻¹			
	CO	CO ₂	HCl	CH ₄
Styrenowo-butadienowy	164,37	580,05	1,49	3,59
Nitrylowy	81,75	420,44	72,02	5,43
Chloroprenowy	172,85	668,68	164,62	3,44

Tablica 8.4. Zawartość składników gazowych w produktach rozkładu termooksydacyjnego spoiw do klejenia górotworu (opracowanie własne)

Spoiwo	Ilość składników gazowych, mg·g ⁻¹				
	CO	CO ₂	HCl	HCN	inne
Mocznikowo-formaldehydowe	160,83	259,97	31,10	18,32	–
Poliuretanowe	200,40	326,06	4,78	10,03	3,45 ¹⁾
Fenylowo-formaldehydowe	274,92	1348,2	26,88	–	16,75 ²⁾

¹⁾ aminy aromatyczne, ²⁾ fenol.

8.4. Charakterystyka podstawowych składników gazowych produktów spalania materiałów organicznych

Dwutlenek węgla (CO₂) jest oprócz wody podstawowym produktem spalania materiałów organicznych. Powstaje również w procesie butwienia, fermentacji i znajduje się w powietrzu wydychanym przez ludzi i zwierzęta. Jest gazem bezbarwnym, bezwonny, rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i eterze. W powietrzu występuje w niewielkich ilościach (0,03–0,1%). Uznawany jest za związek mało toksyczny, jednak jego obecność w powietrzu zmniejsza zawartość tlenu, co może być przyczyną niedotlenienia organizmu. Najwyższe dopuszczalne stężenie CO₂ w środowisku pracy (NDS) wynosi 9000 mg·m⁻³, najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSch) – 27 000 mg·m⁻³. Jego wpływ na organizm ludzki przedstawiono w tablicy 8.5 (Hilado 1990).

Tablica 8.5. Reakcja organizmu ludzkiego na dwutlenek węgla (Hilado 1990)

Stężenie, ppm	Objawy
250–350	normalne stężenie w powietrzu
900–5000	brak oddziaływania
18 000	wzrost przewietrzania o 50%
25 000	wzrost przewietrzania o 100%
30 000	słabe uczucie senności, obniżenie ostrości słyszenia, podwyższenie pulsu i ciśnienia krwi
40 000	wzrost przewietrzania o 300%, bóle głowy, osłabienie
50 000	objawy zatrucia po 30 min
80 000	zawroty głowy, odrętwienie, omdlenie
90 000	wyraźne odczucie duszności, spadek ciśnienia krwi, przekrwienie, śmierć w ciągu 4 godz.
100 000	bóle i zawroty głowy
120 000	nagle omdlenie, śmierć w ciągu kilku min
200 000	senność, nagłe omdlenie, śmierć przez uduszenie

Tlenek węgla (CO) powstaje w wyniku szybkich procesów spalania materiałów zawierających węgiel i jest utleniany do CO₂, lecz dużo wolniej niż sam powstaje, a przy niedoborze tlenu potrzebnego do spalania, pozostaje w spalinach. Tlenek węgla jest zaliczany do gazów mocno toksycznych i stanowi jedną z głównych przyczyn śmiertelnych wypadków zatrucia podczas pożarów. Do organizmu jest wchłaniany przez układ oddechowy. Powinowactwo tlenu węgla do hemoglobiny jest 200–300 razy większe niż powinowactwo tlenu i dlatego w ilości około 80–90% ulega on odwracalnemu wiązaniu z hemoglobiną, tworząc karboksyhemoglobinę (COHb). W zależności od stopnia wysycenia krwi COHb następuje niedotlenienie tkanek orga-

nizmu człowieka i pojawiają się objawy kliniczne (tabl. 8.6). Normalna zawartość COHb, wynikająca z procesów fizjologicznych organizmu, wynosi 0,4–0,7%. Najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) wynosi $23 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSch) – $117 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Typową reakcję organizmu ludzkiego na tlenek węgla przedstawiono w tablicy 8.7 (Piotrowski i in. 2008).

Tablica 8.6. Objawy kliniczne w zależności od poziomu COHb we krwi (Piotrowski i in. 2008)

Stężenie COHb, %	Objawy
5–10	lekkie, mało uchwytne, ograniczona zdolność widzenia
10–20	lekki ból głowy, zmęczenie, złe samopoczucie, duszność, kołatanie serca
20–30	zawroty głowy, zaburzenia świadomości, wiotkość kończyn, niedowłady
30–40	zanik świadomości, różowe zabarwienie skóry, spłycony i przyspieszony oddech, objawy wstrząsu
40–60	głęboka utrata świadomości, porażenie oddechu, obniżenie temperatury ciała
60–700	zgon w czasie kilku – kilkunastu min

Tablica 8.7. Reakcja organizmu ludzkiego na tlenek węgla (Piotrowski i in. 2008)

Stężenie ppm	Objawy
100	brak objawów zatrucia
200	ból głowy po 2–3 godz., zapaść po 4–5 godz.
300	ból głowy po 1,5 godz., wyraźne objawy zatrucia po 2–3 godz., zapaść po 3 godz.
400	wyraźne objawy zatrucia, frontalny ból głowy i nudności po 1–2 godz., zapaść po 2 godz., śmierć po 3–4 godz.
500	halucynacje po 30–120 min,
800	zapaść po 1 godz., śmierć po 2 godz.
1000	trudności z uratowaniem, śmierć po 2 godz.
1500	śmierć po 1 godz.
2000	śmierć po 45 min
3000	śmierć po 30 min
8000	natychmiastowa śmierć przez uduszenie
12 800	utrata świadomości po 2–3 oddechach, śmierć po 1–3 min

Cyjanowodor (HCN) jest zaliczany do substancji najbardziej toksycznych. Wchłania się szybko przez skórę, drogi oddechowe i przewód pokarmowy. Powstaje podczas spalania materiałów zawierających azot (poliamidów, poliuretanów, poliakrylonitryli, kauczuku nitylowego, polimerów naturalnych zawierających azot). Po wnikięciu do organizmu dysocjuje na jony cyjanowe (CN^-), które wykazują powinowactwo do jonów Fe^{3+} , wskutek czego jest blokowany układ oddechowy. W ten sposób zostaje uniemożliwione wykorzystanie tlenu przez komórki. Narażenie na duże dawki cyjanowodoru powoduje natychmiastową utratę przytomności wskutek porażenia ośrodka oddechowego, zatrzymanie czynności serca. Śmiertelna dawka cyjanowodoru dla człowieka wynosi 30–60 mg. Próg wyczuwalności (zapach gorzkich migdałów) wynosi $0,2\text{--}5,7 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Najwyższe dopuszczalne stężenie pułapowe cyjanowodoru (NDSP) wynosi $5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Typową reakcję organizmu ludzkiego na cyjanowodor przedstawiono w tablicy 8.8 (Hilado 1990).

Tablica 8.8. Reakcja organizmu ludzkiego na cyjanowodor (Hilado 1990)

Stężenie HCN, ppm	Objawy
0,2–5,1	próg wyczuwalności
18–36	niewielkie objawy, ból głowy po kilku godz.
45–54	tolerowane od 0,5 do 1 godz.
100	śmierć po 1 godz.
110–135	śmierć po 0,5–1 godz., niebezpieczne dla życia
135	śmierć po 30 min
181	śmierć po 10 min
280	natychmiastowa śmierć

Chlorowodor (HCl) jest gazem dobrze rozpuszczalnym w wodzie (kwas solny). Powstaje podczas spalania materiałów zawierających chlor (np. polichloru winylu) lub antypireny chlorowcopochodne. Działa silnie drażniąco na błony śluzowe i układ oddechowy. Przy większych stężeniach uszkadza błony śluzowe, powodując silne skurcze w gardle, co stanowi poważne zagrożenie dla życia. Typową reakcję organizmu ludzkiego na chlorowodor przedstawiono w tablicy 8.9 (Piotrowski i in. 2008).

Tablica 8.9. Reakcja organizmu ludzkiego na chlorowodor (Piotrowski i in. 2008)

Stężenie HCl, ppm	Objawy
1–5	granica wykrywania węchem
5–10	niewielkie podrażnienie błon śluzowych
35	podrażnienie gardła po krótkim czasie ekspozycji
50–100	trudno tolerowane
1000	niebezpieczne dla płuc po bardzo krótkim okresie ekspozycji

Dwutlenek siarki (SO₂) jest gazem bezbarwnym o drażniącej woni, dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Powstaje podczas spalania materiałów zawierających siarkę (np. wyrobów gumowych). Do organizmu jest wchłaniany przez skórę i układ oddechowy. Najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) SO₂ wynosi 2 mg·m⁻³, najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSch) – 5 mg·m⁻³. Typową reakcję organizmu ludzkiego na dwutlenek siarki przedstawiono w tablicy 8.10 (Hilado 1990).

Tablica 8.10. Reakcja organizmu ludzkiego na dwutlenek siarki (Hilado 1990)

Stężenie SO ₂ , ppm	Objawy
3–5	próg wyczuwalności
8–12	lekkie podrażnienie oczu
20	kaszel i podrażnienie gardła
30	natychmiastowe silne podrażnienie
100–150	niebezpieczne dla życia
600–800	śmierć w ciągu kilku min

Tlenki azotu (N₂O, NO, N₂O₃, NO₂) – z toksykologicznego punktu widzenia najważniejszy jest dwutlenek azotu (NO₂). Powstaje podczas spalania materiałów w bardzo wysokiej temperaturze. Jest gazem o brunatnym zabarwieniu, dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Wykazuje ujemny wpływ na czynności układu oddechowego. W zatruciach ostrych występują duszności, wymioty, utrata przytomności, ostry obrzęk płuc z niewydolnością krążenia i zgon. Najwyższe dopuszczalne stężenie

(NDS) tlenków azotu wynosi $0,7 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSch) – $1,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Reakcję organizmu ludzkiego na tlenek azotu przedstawiono w tablicy 8.11 (Piotrowski i in. 2008).

Tablica 8.11. Reakcja organizmu ludzkiego na tlenek azotu (Piotrowski i in. 2008)

Stężenie NO ₂ , ppm	Objawy
5	próg wyczuwalności węchem
10–20	lekkie podrażnienie oczu, nosa i górnych dróg oddechowych
50	wyraźne podrażnienie
80	obrzęk płuc po 3–5 min
100–200	bardzo niebezpieczne w ciągu 30–60 min
250	śmierć w ciągu kilku min

Siarkowodór (H₂S) jest bezbarwnym gazem o charakterystycznym zapachu zgniłych jaj, wyczuwalnym przy rozcieńczeniu 1:100 000, rozpuszczalnym w wodzie. Powstaje podczas spalania materiałów zawierających siarkę przy niedomiarze powietrza. Siarkowodór wchłania się łatwo przez płuca, powoduje zaburzenie, a czasem porażenie oddychania wewnątrzkomórkowego, blokując aktywne żelazo. Stwierdzono, że łączy się z hemoglobina, dając sulfohemoglobinę. Powoduje anoksję (brak dostatecznej ilości tlenu w tkankach), bezpośrednie uszkodzenie komórek obwodowego układu nerwowego oraz układu krwiotwórczego. W stężeniach powyżej $1,4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ następuje gwałtowne wstrzymanie oddechu i utrata przytomności. Śmierć przez uduszenie następuje w ciągu kilku minut. Najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) H₂S wynosi $10 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSch) – $20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Reakcję organizmu ludzkiego na siarkowodór przedstawiono w tablicy 8.12 (Hilado 1990).

Tablica 8.12. Reakcja organizmu ludzkiego na siarkowodór (Hilado 1990)

Stężenie H ₂ S, ppm	Objawy
50	uczulenie na światło, łzawienie
50–500	podrażnienie układu oddechowego
150–200	uczulenie na światło, podrażnienie błon śluzowych, ból głowy
200–400	lekkie objawy zatrucia po kilku godz.
500–1000	zatrucie organizmu, podrażnienie i ból oczu, wymioty
1000–2000	śmierć po 30–60 min
ponad 2000	ostre śmiertelne zatrucie

9. Modelowanie pożarów materiałów organicznych w wyrobiskach chodnikowych kopalń

Szczególnie dużym zagrożeniem dla pracujących pod ziemią górników, jak wykazano w poprzednich rozdziałach, są pożary egzogeniczne, podczas których mogą zapalać się wszystkie materiały palne znajdujące się w kopalni, będące elementami maszyn górniczych lub stanowiące wyposażenie bądź też stosowane w różnorodnych rozwiązaniach technicznych towarzyszących eksploatacji węgla (taśmy przenośnikowe, przewody i kable elektryczne, przewody hydrauliczne, lutnie elastyczne, tkanina podsadzkowa, oleje mineralne, rury z tworzyw sztucznych, spoiwa organiczne itp.) (Wachowicz, Janoszek 2006).

W pracy Janoszka (2008), która była podstawą opracowania niniejszego rozdziału, na przykładzie taśm przenośnikowych, największej grupy wyrobów z materiałów organicznych stosowanych w podziemnych wyrobiskach górniczych, przedstawiono możliwość wykorzystania modelu matematycznego do prognozowania podstawowych parametrów fizycznych bezpośrednio determinujących zjawisko, jakim jest pożar. Na podstawie wyników badań taśm przenośnikowych, prowadzonych zgodnie z metodą kalorymetru stożkowego oraz sztolni pożarowej, zostały sformułowane pewne modele matematyczne pozwalające na przeanalizowanie zjawiska pożaru egzogenicznego w obecności materiału organicznego. Modele matematyczne ogniska pożaru są sporządzane w głównej mierze w celu połączenia wybranych parametrów fizycznych w taki sposób, aby można było je zweryfikować i uwzględnić w programie pozwalającym na określenie wpływu pożaru na atmosferę wyrobiska chodnikowego i wynikających stąd potencjalnych zagrożeń. Wyniki badań uzyskane na drodze eksperymentalnej są wykorzystywane do weryfikacji modelu matematycznego determinującego zjawisko pożaru taśmy przenośnikowej. Wyniki takich badań przedstawiono również w publikacjach Wachowicza i Janoszka (2006, 2007).

Analizę złożoności zjawisk związanych z zagrożeniem pożarowym umożliwia modelowanie matematyczne pożaru z wykorzystaniem właściwych metod komputerowych. Możliwości obliczeniowe i możliwości graficzne współczesnych komputerów osobistych pozwalają na opracowanie nowej generacji symulacyjnych programów komputerowych przeznaczonych do badania przepływów powietrza, z wykorzystaniem metod stosowanych w mechanice płynów i znanych pod nazwą *Computational Fluid Dynamics* (CFD).

W przedstawionym w rozdziale 9.1 modelu matematycznym procesu spalania taśmy przenośnikowej uwzględniono przyrost masy mieszaniny powietrza i gazów pożarowych, powierzchni wymiany ciepła i powierzchni objętej spalaniem, szybkość ubytku masy materiału organicznego oraz zmian gęstości, wynikających ze zmiany temperatury. Zdefiniowano warunki wymiany ciepła, temperaturę ogniska pożaru oraz warstwy powietrza wzdłuż wysokości wyrobiska chodnikowego.

W opisie matematycznym procesu spalania ważne okazuje się założenie proporcjonalności jednego wybranego parametru determinującego proces spalania względem drugiego. Zdefiniowano pewne wielkości, które powinny być poddane weryfikacji przez eksperymenty pożarowe, w tym przypadku na podstawie metody kalorymetru

stożkowego i sztolni pożarowej (Branny 2005; Campos, Llebot, Fort 2004; Dziurzyński 1998, 2001; Dziurzyński, Krawczyk 2001; Dziurzyński, Pałka 2001).

9.1. Parametry charakteryzujące dynamikę procesu spalania materiału organicznego na przykładzie taśmy przenośnikowej

Jak już wspomniano, pożar jest złożoną reakcją egzotermiczną polegającą na gwałtownym łączeniu się palnych składników materiału organicznego z utleniaczem. Efektem zachodzącego procesu jest wydzielanie się znacznej ilości ciepła, czemu często towarzyszy płomień (część widzialna zjawiska). Utleniaczem jest tlen zawarty w powietrzu. Dynamikę pożaru materiału organicznego, w tym przypadku taśmy przenośnikowej, można wyrazić za pomocą przedstawionych poniżej parametrów bezpośrednio determinujących zachodzące procesy (Dziurzyński 1998; Dziurzyński i in. 2002; Drysdale 1998; Griffiths, Barnard 1995).

• Obciążenie cieplne pożaru

Potencjał niszczący pożaru w dużej mierze zależy od ilości materiałów organicznych zgromadzonych w obszarze objętym pożarem. Miara obciążenia pożarowego materiałów zgromadzonych w wyrobisku chodnikowym jest potencjał cieplny określony wzorem

$$Q_V = \sum_{i=1}^n (m_i C_{s_i}) \quad (9.1)$$

gdzie:

- Q_V – ilość ciepła wydzielonego z pożaru, J;
- m_i – i -ta masa zgromadzonego materiału organicznego, kg;
- C_{s_i} – ciepło spalania i -tego rodzaju materiału organicznego, J·kg⁻¹.

• Pole powierzchni taśmy przenośnikowej objętej spalaniem A_p i powierzchni wymiany ciepła A_c dla danych otrzymanych z kalorymetru stożkowego oraz sztolni pożarowej

Powierzchnia pożaru A_p jest parametrem, który w czasie jego trwania ulega gwałtownym zmianom w jednostce czasu. W przypadku materiałów organicznych proces spalania przebiega głównie na jego powierzchni, a nie wewnątrz, jak w przypadku węgla (porowatość węgla), co znacznie zmniejsza efektywną powierzchnię pożaru, określoną następującą zależnością (Carvel i in. 2001; Oka, Kurioka 2006)

$$A_p = \frac{\dot{Q}_{v_{sz}}}{Q_{THE}} \quad (9.2)$$

gdzie:

- A_p – powierzchnia pożaru, m²;
- Q_{THE} – ilość uwolnionego ciepła odczytana z kalorymetru stożkowego, J·m⁻²;
- $\dot{Q}_{v_{sz}}$ – ilość ciepła wydzielonego z pożaru w sztolni pożarowej, J.

Szybkość ubytku masy dM_p/dt palącej się taśmy przenośnikowej w danej jednostce czasu dla danych otrzymanych z kalorymetru stożkowego i sztolni pożarowej można wyrazić za pomocą równania (Dziurzyński 1998; Lowndes i in. 2007; Oka, Kurioka 2006)

$$\frac{dM_p}{dt} = \frac{A_p Q_{HRR}}{k_{c,j}} \quad (9.3)$$

gdzie:

- dM_p/dt – szybkość ubytku masy, $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$;
- $k_{c,j}$ – jednostkowa szybkość ubytku masy odczytana z kalorymetru stożkowego, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$;
- A_p – powierzchnia pożaru, m^2 ;
- Q_{HRR} – szybkość wydzielania się ciepła, odczytana z kalorymetru stożkowego, $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$.

Ubytek masy M_p palącej się taśmy przenośnikowej dla danych otrzymanych z kalorymetru stożkowego i sztolni pożarowej można wyrazić za pomocą wzoru

$$M_p = \frac{A_p Q_{THE}}{C_s} \quad (9.4)$$

gdzie:

- A_p – powierzchnia pożaru, m^2 ;
- Q_{THE} – ilość uwolnionego ciepła odczytana z kalorymetru stożkowego, $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$;
- C_s – ciepło spalania odczytane z kalorymetru stożkowego, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Powierzchnia wymiany ciepła A_c jest parametrem pozwalającym na zdefiniowanie powierzchni wymiany ciepła w obszarze obejmującym proces spalania taśmy przenośnikowej, zwanej potocznie powierzchnią widzialną ogniska pożaru, wyrażoną za pomocą wzoru

$$A_c = \frac{\dot{Q}_{v_{sz}}}{Q_{HRR}} \quad (9.5)$$

gdzie:

- A_c – powierzchnia wymiany ciepła, m^2 ;
- $\dot{Q}_{v_{sz}}$ – ilość ciepła wydzielonego z ogniska pożaru, $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$;
- Q_{HRR} – średnia szybkość wydzielania się ciepła, $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$.

• Długość odcinka spalanej taśmy przenośnikowej

Na podstawie wyznaczonej, za pomocą kalorymetru stożkowego, całkowitej ilości uwolnionego ciepła Q_{THE} (*total heat evolved*) i obliczonej ilości ciepła, wydzielonej w danej jednostce czasu w sztolni pożarowej $\dot{Q}_{v_{sz}}$, można wyznaczyć długość odcinka spalanej taśmy według wzoru

$$L_{\Delta t} = \frac{\dot{Q}_{v_{sz}}}{Q_{THE} d} \quad (9.6)$$

gdzie:

$L_{\Delta t}$ – długość spalonego odcinka taśmy w jednostce czasu, m;

$\dot{Q}_{v_{sz}}$ – ilość ciepła wydzielonego podczas pożaru w sztolni pożarowej, J;

Q_{THE} – ilość uwolnionego ciepła, odczytana z kalorymetru stożkowego, $J \cdot m^{-2}$;

d – szerokość taśmy przenośnikowej, m.

• **Temperatura mieszaniny powietrza i gazów pożarowych opuszczających ognisko pożaru taśmy przenośnikowej dla danych uzyskanych w sztolni pożarowej**

Temperaturę warstwy mieszaniny powietrza i gazów pożarowych T_a opływających ognisko pożaru określa się na podstawie bilansu energii w wyrobisku chodnikowym w obszarze objętym pożarem. W czasie pożaru egzogenicznego zachodzą reakcje chemiczne, w wyniku których wydziela się ciepło, dostarczane do układu w procesie izobarycznym, równe zmianie jego entalpii (Janoszek 2008; Wachowicz, Wypior 2003). Ze względu na brak możliwości zmierzenia wielkości strat za pomocą dostępnych metod pomiarowych w sztolni pożarowej oraz na fakt, że w czasie pożaru podziemnego spalanie nigdy nie jest doskonałe i temperatura jest niższa od temperatury teoretycznej, ciepło wydzielone do wyrobiska należy pomniejszyć o współczynnik proporcjonalności χ (sprawność spalania wyrażana ilorazem ilości wydzielonego ciepła netto względem iloczynu szybkości ubytku masy i ciepła spalania badanej taśmy przenośnikowej na podstawie pomiaru kalorymetrem stożkowym) (Babrauskas 1984).

Przy założeniu, że nie występuje wymiana ciepła ze ścianami wyrobiska (przemiana adiabatyczna) oraz strata energii na skutek oporów lokalnych i przy $p = \text{const}$, bilans energii dla takiego układu ma postać (Poniewierski, Hołyst, Ciach 2003; Schabacker, Bettelini 2001)

$$\chi \dot{Q}_{v_{sz}} + \dot{H}_o = \dot{H}_a \quad (9.7)$$

gdzie:

$\dot{Q}_{v_{sz}}$ – ilość ciepła wydzielonego podczas pożaru, $J \cdot s^{-1}$;

$\dot{H}_o$ – strumień energii czynnika (powietrza) na wlocie, $J \cdot s^{-1}$;

$\dot{H}_a$ – strumień energii czynnika (powietrza) na wylocie, $J \cdot s^{-1}$.

Po odpowiednich przekształceniach powyższe równanie bilansu energii można przedstawić w postaci

$$\chi \dot{Q}_{v_{sz}} + T_o \rho_o A_o C_{p_o} v_o = T_a \rho_o A_o C_{p_o} v_o \quad (9.8)$$

gdzie:

$\dot{Q}_{v_{sz}}$ – ilość ciepła wydzielonego podczas pożaru, $J \cdot s^{-1}$;

T_o – temperatura powietrza na wlocie do wyrobiska, K;

T_a – temperatura powietrza i gazów pożarowych opuszczających strefę pożaru, K;
 A_o – powierzchnia przekroju poprzecznego wyrobiska, m²;
 C_{p_o} – ciepło właściwe powietrza, J·kg⁻¹·K⁻¹;
 v_o – szybkość przepływu powietrza na wlocie do wyrobiska, K;
 ρ_o – lokalna gęstość płynu, kg·m⁻³.

Stąd można otrzymać równanie pozwalające na określenie średniej wartości temperatury powietrza opływającego ognisko pożaru (Edwards, Hwang 1999; Poniewierski, Hołyst, Ciach 2003)

$$T_a = T_o + \frac{\chi \dot{Q}_{v_{sz}}}{\rho_o A_o C_{p_o} v_o} = T_o + \frac{\chi A_p Q_{HRR}}{\rho_o A_o C_{p_o} v_o} = T_o + \frac{M_p C_s}{\rho_o A_o C_{p_o} v_o} \quad (9.9)$$

gdzie:

Q_{HRR} – szybkość wydzielania się ciepła, odczytana z kalorymetru stożkowego, W·m⁻²;
 A_p – powierzchnia objęta spalaniem (powierzchnia pożaru), m²;
 M_p – ubytek masy paliwa podczas pożaru, kg·s⁻¹;
 C_s – ciepło spalania odczytane z kalorymetru stożkowego, J·kg⁻¹.

Temperaturę warstwy gazów pożarowych T_f emitowanych podczas pożaru do przystropowej części wyrobiska chodnikowego w danej jednostce czasu w zależności od wysokości wyrobiska chodnikowego można określić na podstawie równania przedstawionego w publikacji Kouchinsky'ego (2007)

$$T_f = 9,1 \left[\frac{T_o}{g \cos \alpha C_{p_o}^2 \rho_o^2} \right]^{1/3} (0,7 A_p Q_{HRR})^{2/3} (z - z_o)^{-5/3} + T_o \quad (9.10)$$

gdzie:

Q_{HRR} – szybkość wydzielania się ciepła, odczytana z kalorymetru stożkowego, W·m⁻²;
 z – wysokość wyrobiska chodnikowego, m;
 z_o – teoretyczna wysokość ogniska pożaru, m;
 g – przyspieszenie ziemskie, m·s⁻²;
 $\cos \alpha$ – kąt nachylenia wyrobiska chodnikowego;
 T_f – temperatura gazów pożarowych, K;
 ρ_o – lokalna gęstość płynu, kg·m⁻³.

Parametr z_o , zwany teoretyczną (hipotetyczną) wysokością ogniska pożaru, można określić na podstawie zależności przedstawionej w publikacji Merciego i Vandenvelde (2007)

$$z_o = 0,0835 \sqrt{\dot{Q}_{v_{sz}}^2} - 2,04 \sqrt{\frac{A_p}{2\pi}} \quad (9.11)$$

gdzie:

$\dot{Q}_{v_{sz}}$ – ilość ciepła wydzielonego z ogniska pożaru, J·s⁻¹;
 A_p – powierzchnia pożaru, m².

- **Gęstość mieszaniny powietrza i gazów pożarowych opuszczających ognisko pożaru w wyrobisku chodnikowym**

Zależność pozwalającą na oszacowanie gęstości warstwy mieszaniny powietrza i gazów pożarowych opuszczających i gromadzących się w strefie pożaru taśmy przenośnikowej przedstawia następujące równanie (Rigter 2002)

$$\frac{\rho_o - \rho_f}{\rho_o} = \frac{T_f - T_o}{T_f} \quad (9.12)$$

gdzie:

ρ_o – gęstość powietrza na wlocie do wyrobiska, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$;

ρ_f – gęstość mieszaniny powietrza i gazów pożarowych, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$;

T_f – temperatura gazów pożarowych, K;

T_o – temperatura powietrza na wlocie do wyrobiska, K.

Stąd, według Rigtera (2002), uzyskuje się równanie wyrażające założenie proporcjonalności iloczynu gęstości i temperatury powietrza na wlocie do wyrobiska względem temperatury mieszaniny powietrza i gazów pożarowych opuszczających ognisko pożaru

$$\rho_f = \frac{\rho_o T_o}{T_f} \quad (9.13)$$

- **Dynamika procesu spalania taśmy przenośnikowej w ognisku pożaru**

Dynamikę procesu spalania taśmy przenośnikowej można wyrazić za pomocą wzoru (Mowrer 2003)

$$\chi_d = \frac{A_p Q_{HRR}}{\frac{dM}{dt} \frac{p}{C_s}} \quad (9.14)$$

gdzie:

C_s – ciepło spalania, odczytane z kalorymetru stożkowego, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$;

Q_{HRR} – średnia szybkość wydzielania się ciepła, odczytana z kalorymetru stożkowego, $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$;

A_p – powierzchnia objęta spalaniem (powierzchnia pożaru), m^2 ;

χ_d – współczynnik charakteryzujący dynamikę procesu spalania.

Mając możliwość określenia sprawności spalania taśmy przenośnikowej w ognisku pożaru można oznaczyć ilość ciepła unoszoną wraz z gazami pożarowymi do wyrobiska chodnikowego, za pomocą wzoru (Mowrer 2003)

$$\dot{Q}_{s_{POC}} = \left(1 - \frac{\chi}{100}\right) \dot{Q}_{v_{sz}} \quad (9.15)$$

gdzie $\dot{Q}_{v_{sz}}$ jest ilością ciepła unoszoną przez gazy pożarowe, $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$.

W zależności (9.15) zostały pominięte straty powstałe wskutek niecałkowitego spalania, promieniowania itp. Uproszczenie takie wynika z niemożności zmierzenia wielkości strat za pomocą dostępnych metod pomiarowych w układzie eksperymentalnym, głównie z przyczyn ekonomicznych. Ze względu na znaczne uproszczenie należy podkreślić, że obliczonej w ten sposób wartości sprawności nie można traktować jako wartości dokładnej. Tak wyliczona sprawność jest jednak bardzo wygodna jako parametr porównawczy podczas badania palności taśm przenośnikowych.

9.2. Zmiany prędkości przepływu mieszaniny powietrza i gazów pożarowych

W modelu matematycznym, definiującym zjawiska zachodzące w strefie obejmującej ognisko pożaru taśmy przenośnikowej, powinny być uwzględnione zjawiska cieplne, jakie wynikają z reakcji egzotermicznej. Dla warunków, w których wykonano badania, przyjmuje się następujące założenia upraszczające do równania modelu szybkości przepływu (Dziurzyński 1998; Poniewierski, Hołyst, Ciach 2003):

- przepływ ciepła zachodzi między ogniskiem pożaru a opływającym powietrzem,
- przepływ ciepła do ścian wyrobiska zachodzi na drodze konwekcji i promieniowania,
- spalaniu ulega materiał organiczny jednorodny,
- pomija się zmianę temperatury w warstwie spalanego paliwa,
- ognisko pożaru taśmy przenośnikowej traktuje się jako wielkość skupioną.

Dokonując ponownie bilansu energii w obszarze ogniska pożaru w wyrobisku chodnikowym, przy uwzględnieniu powyższych założeń, można sformułować następujący model wymiany ciepła, a mianowicie (Gupta i in. 2001; Poniewierski, Hołyst, Ciach 2003)

$$\dot{H}_o \dot{Q}_{s_{POC}} = \dot{H}_f + (1 - \lambda_c) \dot{Q}_{v_{sz}} + (1 - \lambda_r) \dot{Q}_{v_{sz}} \quad (9.16)$$

gdzie:

$\dot{Q}_{s_{POC}}$ – ilość ciepła unoszona przez gazy pożarowe, $J \cdot s^{-1}$;

$\dot{Q}_{v_{sz}}$ – ilość ciepła wydzielonego z ogniska pożaru w sztolni pożarowej, $J \cdot s^{-1}$;

$\dot{H}_o$ – strumień energii czynnika (powietrza) na wlocie, $J \cdot s^{-1}$;

$\dot{H}_a$ – strumień energii czynnika (powietrza) na wylocie, $J \cdot s^{-1}$.

W wyniku przeprowadzonego bilansu pożaru uzyskano model wymiany ciepła, w którym energią doprowadzoną do wyrobiska jest strumień energii czynnika na wlocie oraz ciepło spalania, unoszone przez gazy pożarowe, natomiast energią wyprowadzoną jest energia strumienia mieszaniny powietrza i gazów pożarowych opuszczających ognisko pożaru, energia strat w wyniku utraty ciepła przez ściany wyrobiska oraz utraty ciepła na drodze konwekcji i promieniowania. Wielkość λ_r , zaproponowaną w publikacji (Gupta i in. 2001) określa się jako współczynnik wymiany ciepła, pozwalający w przybliżeniu na oszacowanie strat ciepła do strumienia powietrza opływającego

cego ognisko pożaru, wynoszący 0,35. Współczynnik λ_c natomiast przytoczony w publikacji (Gupta i in. 2001) określa ilość ciepła przenikającą do ścian wyrobiska i mieszczącą się w zakresie 0,6–0,9.

Równanie (9.16) można przedstawić następująco

$$v_o \rho_o A_o C_p T_o + \dot{Q}_{s_{POC}} = v_f \rho_f A_o C_p T_a + (1 - \lambda_c) \dot{Q}_{v_{sz}} + (1 - \lambda_r) \dot{Q}_{v_{sz}} \quad (9.17)$$

Stąd, po odpowiednich przekształceniach, można sformułować równanie opisujące prędkość mieszanki powietrza i gazów pożarowych opuszczających ognisko pożaru

$$v_f = \frac{v_o \rho_o A_o C_p T_o + \dot{Q}_{s_{POC}} - (1 - \lambda_c) \dot{Q}_{v_{sz}} - (1 - \lambda_r) \dot{Q}_{v_{sz}}}{\rho_f A_o C_p T_o + \frac{\rho_f \dot{Q}_{v_{sz}}}{\rho_o v_o}} \quad (9.18)$$

gdzie:

- $\dot{Q}_{v_{sz}}$ – ilość ciepła wydzielonego z ogniska pożaru, J·s⁻¹;
- $\dot{Q}_{s_{POC}}$ – ilość ciepła unoszona przez gazy pożarowe, J·s⁻¹;
- C_p – ciepło właściwe powietrza, J·kg⁻¹·K⁻¹;
- v_o – prędkość powietrza na wlocie do wyrobiska, m·s⁻¹;
- v_f – prędkość mieszanki powietrza i gazów pożarowych na wylocie, m·s⁻¹;
- ρ_f – gęstość mieszanki powietrza i gazów pożarowych, kg·m⁻³;
- ρ_o – gęstość powietrza, kg·m⁻³;
- A_o – przekrój poprzeczny wyrobiska, m².

9.3. Zmiany strumienia objętościowego gazów pożarowych

Korzystając z równania bilansu energii dla modelu, szybkość przepływu mieszanki powietrza i gazów pożarowych można przedstawić za pomocą następującego wzoru (Poniewierski, Hołyst, Ciach 2003)

$$v_o \rho_o A_o C_p T_o + \dot{Q}_{s_{POC}} = V_s \rho_f C_p T_f + (1 - \lambda_c) \dot{Q}_{v_{sz}} + (1 - \lambda_r) \dot{Q}_{v_{sz}} \quad (9.19)$$

Stąd, po odpowiednich przekształceniach, uzyskuje się zależność opisującą strumień objętości gazów pożarowych opuszczający obszar objęty pożarem

$$V_s = \frac{v_o \rho_o A_o C_p T_o + \dot{Q}_{s_{POC}} - (1 - \lambda_c) \dot{Q}_{v_{sz}} - (1 - \lambda_r) \dot{Q}_{v_{sz}}}{C_p T_f \rho_f} \quad (9.20)$$

Wykorzystując wzór na wartość temperatury gazów pożarowych (9.10), po odpowiednich przekształceniach uzyskuje się zależność definiującą objętościowy przepływ gazów pożarowych w warunkach pożaru taśmy przenośnikowej

$$V_S = \frac{v_o \rho_o A_o C_p T_o + \dot{Q}_{s_{POC}} - (1 - \lambda_c) \dot{Q}_{v_{sz}} - (1 - \lambda_r) \dot{Q}_{v_{sz}}}{C_p \rho_f \left[9,1 \left[\frac{T_o}{g \cos \alpha C_{p_o}^2 \rho_o^2} \right]^{1/3} (0,7 \dot{Q}_{v_{sz}})^{2/3} (z - z_o)^{-5/3} + T \right]} \quad (9.21)$$

gdzie:

- $\dot{Q}_{v_{sz}}$ – ilość ciepła wydzielonego z ogniska pożaru, $J \cdot s^{-1}$;
- $\dot{Q}_{s_{POC}}$ – ilość ciepła unoszona przez gazy pożarowe, $J \cdot s^{-1}$;
- C_p – ciepło właściwe powietrza, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$;
- v_o – prędkość powietrza na wlocie do wyrobiska, $m \cdot s^{-1}$;
- ρ_f – gęstość mieszaniny powietrza i gazów pożarowych, $kg \cdot m^{-3}$;
- ρ_o – gęstość powietrza, $kg \cdot m^{-3}$;
- A_o – przekrój poprzeczny wyrobiska, m^2 .

9.4. Zmiany stężenia tlenu oraz emisji toksycznych składników gazów pożarowych

9.4.1. Model zmiany stężenia tlenu w wyrobisku chodnikowym

Całkowitą ilość ciepła wydzielonego podczas spalania można przedstawić za pomocą wzoru (Wachowicz 2000)

$$\dot{Q}_{v_{sz}} = (X_{O_2}^o V_o - X_{O_2}^s V_s) \rho_{O_2} E \quad (9.22)$$

gdzie:

- $\dot{Q}_{v_{sz}}$ – ilość ciepła wydzielonego podczas pożaru, $MJ \cdot s^{-1}$;
- $X_{O_2}^o$ – rzeczywiste stężenie tlenu w powietrzu na wlocie do wyrobiska (udział molowy);
- $X_{O_2}^s$ – rzeczywiste stężenie tlenu w powietrzu na wylocie z wyrobiska (udział molowy);
- V_o – strumień objętości powietrza dostarczanego do wyrobiska, $m^3 \cdot s^{-1}$;
- V_s – strumień objętości gazów pożarowych, $m^3 \cdot s^{-1}$;
- E – ciepło wydzielone podczas spalania na jednostkę zużycia tlenu ($E = 13,1 MJ \cdot kg^{-1}$);
- ρ_{O_2} – gęstość tlenu w warunkach normalnych, $kg \cdot m^{-3}$.

Wykorzystując zależność (9.2), można oszacować dynamikę zmian stężenia tlenu w wyrobisku chodnikowym w warunkach zaistniałego pożaru materiału organicznego, formułując następujące równanie

$$X_{O_2}^s = \frac{X_{O_2}^o V_o \rho_{O_2} E - \dot{Q}_v}{V_s \rho_{O_2} E} = \frac{X_{O_2}^o V_o \rho_{O_2} E - A_p \dot{Q}_{HRR}}{V_s \rho_{O_2} E} \quad (9.23)$$

gdzie:

- $\dot{Q}_v$ – średnia szybkość wydzielania się ciepła, wyznaczona z kalorymetru stożkowego, $\text{MW} \cdot \text{m}^{-2}$;
- $X_{\text{O}_2}^o$ – rzeczywiste stężenie tlenu w powietrzu na wlocie do wyrobiska (udział molowy);
- A_p – powierzchnia pożaru, m^2 ;
- $X_{\text{O}_2}^s$ – rzeczywiste stężenie tlenu w powietrzu na wylocie z wyrobiska (udział molowy);
- V_o – strumień objętości powietrza wpływającego do wyrobiska, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
- V_s – strumień objętości gazów pożarowych opuszczających wyrobisko, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
- E – ciepło wydzielone podczas spalania na jednostkę zużycia tlenu, ($E = 13,1 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$);
- ρ_{O_2} – gęstość tlenu w warunkach normalnych, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

9.4.2. Emisja tlenku węgla w wyrobisku chodnikowym w warunkach pożaru taśmy przenośnikowej

W przypadku, gdy proces spalania materiału organicznego odbywa się z niedomiaru powietrza (spalanie niezupełne), gazy pożarowe będące produktem niezupełnego spalania będą zawierać palny tlenek węgla CO. Uzyskana w tym przypadku ilość ciepła będzie mniejsza niż podczas spalania zupełnego (Sobieszczyk, Wachowicz 1998).

Stosunek tlenu zużytego w procesie spalania, w wyniku którego powstaje CO, do całkowitej ilości zużytego tlenu, określa zmienna f_{CO} . Parametr ten można określić na podstawie następującej zależności (Lougheed, Hadjisophocleous 2001; Mowrer 2003; Wachowicz 2000)

$$f_{\text{CO}} = 0,0049 + 0,1579 \left(\frac{\dot{Q}_{v_{sz}}}{\rho_o T_o C_{p_o} \sqrt{g A_o^5}} \right)^{\frac{1}{15}} \quad (9.24)$$

gdzie:

- $\dot{Q}_{v_{sz}}$ – ilość ciepła wydzielonego z ogniska pożaru, $\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$;
- ρ_o – gęstość powietrza, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
- T_o – temperatura powietrza na wlocie do wyrobiska, K;
- C_{p_o} – ciepło właściwe powietrza, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- g – przyspieszenie ziemskie, $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$;
- A_o – średnica hydrauliczna wyrobiska, m^2 .

Udział masowy tlenku węgla CO w gazach pożarowych, opuszczających ognisko pożaru, można przedstawić za pomocą równania empirycznego

$$X_{CO}^S = f_{CO} \frac{\frac{dM_p}{dt}}{\dot{m}_o + \dot{m}_f} = f_{CO} \frac{\frac{A_p \dot{Q}_{HRR}}{C_s}}{\dot{m}_o + \dot{m}_f} \quad (9.25)$$

gdzie:

- $\dot{Q}_{HRR}$ – średnia szybkość wydzielania się ciepła wyznaczona kalorymetrem stożkowym, $MW \cdot m^{-2}$;
- A_p – powierzchnia pożaru, m^2 ;
- f_{CO} – parametr określający stosunek tlenu zużytego w procesie spalania do CO , do całkowitej ilości zużytego tlenu;
- $\dot{m}_o$ – strumień masy powietrza na wlocie do wyrobiska, $kg \cdot s^{-1}$;
- $\dot{m}_f$ – strumień masy gazów pożarowych emitowanych ze źródła pożaru do przepływającego powietrza, $kg \cdot s^{-1}$;
- dM_p/dt – szybkość ubytku masy, $kg \cdot s^{-1}$;
- C_s – ciepło spalania wyznaczone kalorymetrem stożkowym, $MJ \cdot kg^{-1}$.

We wzorze (9.25) przyjęto założenie proporcjonalności iloczynu szybkości ubytku masy materiału palnego dM_p/dt oraz ilości tlenu zużytego w procesie spalania na tworzenie się CO , wyrażonego współczynnikiem f_{CO} względem sumy strumienia masy powietrza na wlocie do wyrobiska $\dot{m}_o$ oraz strumienia masy gazów pożarowych $\dot{m}_f$ emitowanych do przepływającego strumienia powietrza w wyrobisku chodnikowym.

9.4.3. Emisja dwutlenku węgla w wyrobisku chodnikowym w czasie pożaru taśmy przenośnikowej

W przypadku, gdy proces spalania materiału organicznego odbywa się przy dostatecznej ilości powietrza, wszystkie składniki palne materiału organicznego, a więc węgiel C, wodór H oraz siarka S, zostają utlenione do dwutlenku węgla CO_2 , wody H_2O i dwutlenku siarki SO_2 (Drysdale 1998; Mowrer 2003).

Udział masowy dwutlenku węgla CO_2 w gazach pożarowych można oszacować według wzoru empirycznego (Lougheed, Hadjisophocleous 2001; Mowrer 2003)

$$X_{CO_2}^S = f_{CO_2} \frac{\frac{dM_p}{dt}}{\dot{m}_o + \dot{m}_f} = f_{CO_2} \frac{\frac{A_p \dot{Q}_{HRR}}{C_s}}{\dot{m}_o + \dot{m}_f} \quad (9.26)$$

gdzie:

- f_{CO_2} – parametr określający stosunek tlenu zużytego w procesie spalania do CO_2 , do całkowitej ilości zużytego tlenu;
- dM_p/dt – szybkość ubytku masy materiału palnego, $kg \cdot s^{-1}$;
- $\dot{m}_o$ – strumień masy powietrza na wlocie do wyrobiska, $kg \cdot s^{-1}$;

$\dot{m}_f$ – strumień masy gazów pożarowych emitowanych ze źródła pożaru do przepływającego powietrza, $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$.

We wzorze (9.26) przejęto założenie proporcjonalności iloczynu szybkości ubytku masy materiału palnego dMp/dt oraz ilości tlenu zużytego w procesie spalania na tworzenie się CO_2 wyrażonego współczynnikiem f_{CO_2} względem sumy strumienia masy powietrza na wlocie do wyrobiska $\dot{m}_o$ oraz strumienia masy gazów pożarowych $\dot{m}_f$ emitowanych do wyrobiska chodnikowego.

Strumień masy gazów pożarowych (dymu), opuszczający strefę pożaru, można oszacować za pomocą następującego wzoru (Guillermo i in. 2004)

$$\dot{m}_f = 0,21\rho_o \left[\frac{0,6g \cos \alpha}{C_{p_o} \rho_o T_o} \right]^{1/3} (A_p \dot{Q}_{HRR})^{1/3} (z - z_o)^{5/3} \quad (9.27)$$

gdzie:

$\dot{Q}_{HRR}$ – średnia szybkość wydzielania się ciepła, wyznaczona kalorymetrem stożkowym, $\text{MW}\cdot\text{m}^{-2}$;

ρ_o – gęstość powietrza na wlocie do wyrobiska, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$;

C_{p_o} – ciepło właściwe powietrza, $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;

T_o – temperatura powietrza, K;

g – przyspieszenie ziemskie, $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$;

α – nachylenie wyrobiska chodnikowego, stopień;

z – współrzędna wzdłuż wysokości wyrobiska, m;

A_p – powierzchnia pożaru, m^2 .

Wykorzystując wzór (9.26) powyższe równanie można doprowadzić do następującej postaci (Kunikane i in. 2006)

$$X_{\text{CO}_2}^S = f_{\text{CO}_2} \frac{\frac{A_p \dot{Q}_{HRR}}{C_s}}{\dot{m}_o + \left(0,21\rho_o \left[\frac{0,6g \cos \alpha}{C_{p_o} \rho_o T_o} \right]^{1/3} (A_p \dot{Q}_{HRR})^{1/3} (z - z_o)^{5/3} \right)} \quad (9.28)$$

gdzie C_s jest ciepłem spalania odczytanym z kalorymetru stożkowego, $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Parametr określający stosunek tlenu zużytego w procesie spalania do tworzenia się CO_2 do całkowitej ilości zużytego tlenu, można oszacować na podstawie wzoru (Mowrer 2003; Wachowicz 2000)

$$f_{\text{CO}_2} = -0,0282 + 1,3632 \left(\frac{\dot{Q}_{v_{sz}}}{\rho_o C_{p_o} T_o A V_o} \right)^{0,05} \quad (9.29)$$

gdzie $\dot{Q}_{v_{sz}}$ jest ilością ciepła, która wydzielila się z ogniska pożaru, $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$.

Stąd, otrzymuje się zależność pozwalającą na oszacowanie stężenia dwutlenku węgla w gazach pożarowych opuszczających strefę objętą pożarem taśmy przenośnikowej (Mowrer 2003)

$$X_{\text{CO}_2}^S = \left(-0,0282 + 1,3632 \left(\frac{\dot{Q}_{v_{sz}}}{\rho_o C_{p_o} T_o A V_o} \right)^{0,05} \right) \frac{A_p \dot{Q}_{HRR}}{C_s \dot{m}_o + \dot{m}_f} \quad (9.30)$$

gdzie:

- $\dot{Q}_{v_{sz}}$ – ilość wydzielonego ciepła spalania w sztolni pożarowej, $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$;
- C_s – ciepło spalania, $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$;
- $\dot{m}_o$ – strumień masy powietrza na wlocie do wyrobiska, $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$;
- $\dot{m}_f$ – strumień masy gazów pożarowych emitowanych ze źródła pożaru do przepływającego powietrza, $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$;
- ρ_o – gęstość powietrza na wlocie do wyrobiska, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$;
- C_{p_o} – ciepło właściwe powietrza, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
- T_o – temperatura powietrza na wlocie do wyrobiska, K ;
- V_o – szybkość powietrza na wlocie do wyrobiska, $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$.

9.4. Wykorzystanie metod CFD w procesie prognozowania przepływu gazów pożarowych w kopalni głębinowej

Prognozowanie przepływu mieszaniny powietrza i gazów pożarowych w warunkach zaistniałego pożaru spotyka się coraz częściej z zainteresowaniem zarówno inżynierów, jak i ośrodków badawczych na całym świecie. Numeryczna mechanika płynów CFD (*Computational Fluid Dynamics*) znajduje szerokie zastosowanie jako sprawne narzędzie do analizowania i prognozowania ruchu masy i energii w wyrobiskach chodnikowych. Stwarza to możliwość analizowania skuteczności funkcjonowania przyjętego systemu wentylacji dla różnych scenariuszy rozwoju pożaru (Bettelini 2001; Edwards, Hwang 1999, 2006; Jaworski 2005; Mughal-Shahid i in. 2007).

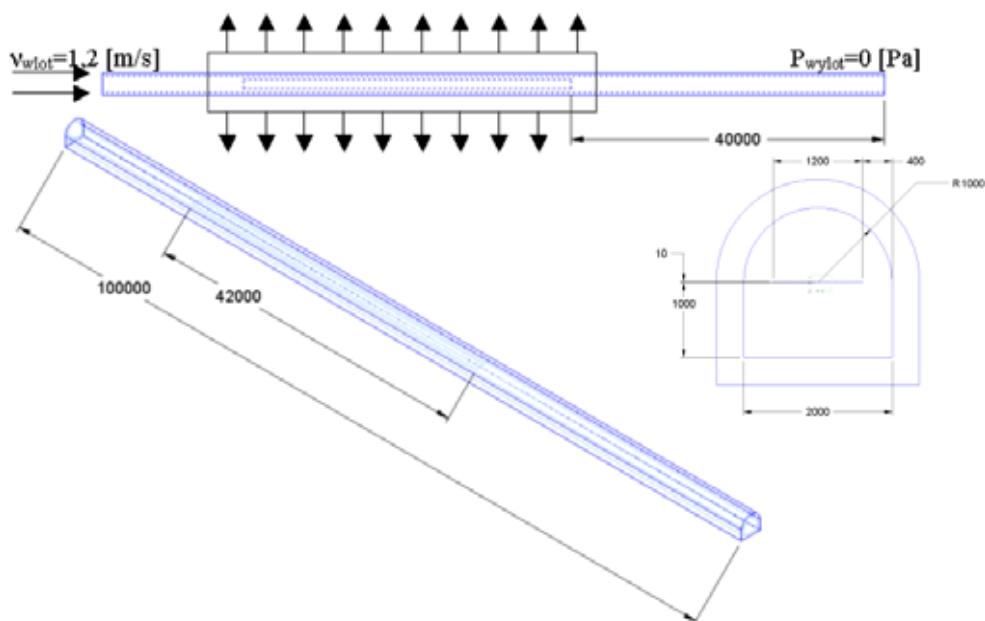
Właściwie zaprojektowany system przewietrzania wyrobiska chodnikowego powinien spełniać wymagania odnośnie do skuteczności usuwania dymu i gorących gazów pożarowych ze strefy objętej pożarem. Stąd też możliwość poddania weryfikacji zaprojektowanego systemu przewietrzania dla danego odcinka wyrobiska, w którym będzie prowadzona czynna eksploatacja urobku, między innymi na podstawie symulacji komputerowej, ze względu na ograniczenie możliwości przeprowadzenia testów w warunkach naturalnych. Wykorzystanie metod CFD pozwala na określenie wymaganej i optymalnej wydajności systemu przewietrzania dla danego odcinka wyrobiska (Nawrat, Napieraj 2006; Wachowicz; Janoszek 2006, 2007).

Numeryczna mechanika płynów CFD jest obecnie jedną z najpopularniejszych metod rozwiązywania problemów z dziedziny mechaniki i fizyki płynów. Metody numerycznej mechaniki płynów znajdują zastosowanie zarówno w rozwiązywaniu problemów inżynierskich, jak i w badaniach naukowych. W badaniach tych coraz

częściej podstawowym narzędziem analizy staje się modelowanie numeryczne, za pomocą którego potwierdza się słuszność przyjętych modeli teoretycznych. Stało się to możliwe dzięki bardzo szybkiemu rozwojowi technik komputerowych, w tym algorytmów obliczeniowych, języków programowania oraz architektury komputerów i infrastruktury sieciowej. Powszechność modelowania numerycznego powoduje, że często zastępuje się nimi badania eksperymentalne, które wymagają dużych nakładów finansowych na aparaturę doświadczalną oraz są czasochłonne (Jaworski 2005).

9.4.4. Model przestrzenny układu eksperymentalnego sztolni pożarowej

Model geometryczny sztolni pożarowej, w którym dla przyjętych warunków geometrii wyrobiska oraz wybranych warunków fizycznych wykonano analizę ilościową i jakościową dynamiki ogniska pożaru taśmy przenośnikowej, przedstawiono na rysunku 9.1.



Rys. 9.1. Model geometryczny sztolni pożarowej

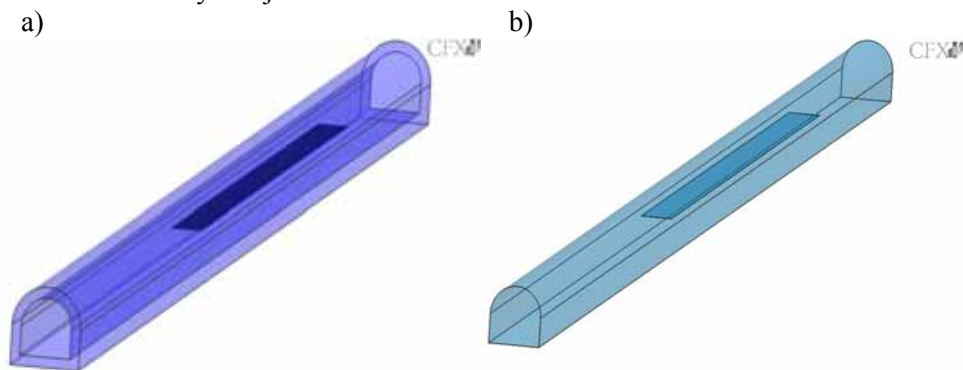
Model składa się z:

- sztolni modelowej o wymiarach 2000 mm × 2000 mm × 100 000 mm,
- taśmy przenośnikowej o wymiarach 10 mm × 1200 mm × 42 000 mm.

Układ o takiej konfiguracji geometrycznej stanowi odzwierciedlenie układu eksperymentalnego sztolni pożarowej. Obliczenia obejmowały wyznaczanie ilości ciepła netto, które wydzielilo się podczas pożaru taśmy przenośnikowej, zmianę stężenia tlenu (udział molowy O_2) oraz zawartości toksycznych produktów spalania (udział

molowy CO, CO₂) w gazach pożarowych opuszczających sztolnię, a także wartości temperatury zmierzonej podczas badań. Przedstawiony model geometryczny posłużył do przeprowadzenia większości obliczeń.

Proces tworzenia obrazu geometrycznego obszaru całkowania, a więc objętości zajmowanej przez płyn, wykonano przez wyodrębnienie z modelu geometrycznego badanego obiektu (rys. 9.2), na podstawie operacji logicznych Boole'a całego zajmowanego obszaru, uzyskując w ten sposób model bryłowy, który posłużył do opracowania siatki numerycznej.



Rys. 9.2. Etapy wyodrębniania elementu płynu dla potrzeb rozwiązania numerycznego CFD:
a – model bryłowy obiektu, b – wyodrębniony model płynu

W celu przeanalizowania zjawiska pożaru od taśm przenośnikowych zdefiniowano i wprowadzono warunki początkowe brzegowe oraz warunki geometryczne, jako jeden z ważniejszych etapów analizy CFD. Warunki początkowe, niezmiennie dla wszystkich prowadzonych obliczeń numerycznych w ANSYS CFX, były następujące (Janoszek 2008):

- rozpatrzono stan ustalony,
- płyn zastosowany w obliczeniach – powietrze, traktowano jako gaz doskonały,
- model wymiany ciepła stanowiło równanie bilansu energii,
- model reakcji i spalania: *Eddy Dissipation*,
- model turbulencji: k-epsilon,
- liczba iteracji: 100,
- krok czasowy zjawiska: 36 s,
- energia aktywacji: reakcja termooksydacji polichloroprenu



- przedział czasowy zjawiska: 3600 s;
- chropowatość względna górotworu: 0,1 m;
- zbieżność obliczeń: $1 \cdot 10^{-4}$.

Pozostałe ustawienia: automatyczne.

Przyjęto następujące warunki brzegowe dla rozpatrywanego przypadku obliczeń:

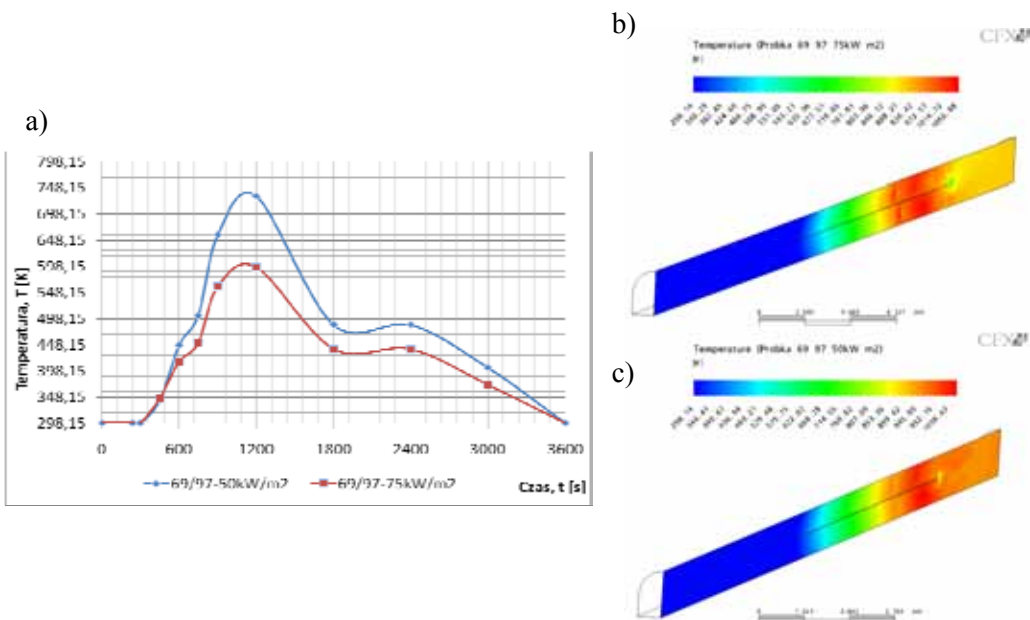
- prędkość i temperaturę powietrza w wlocie: $v_o = 1,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $T_o = 298,15 \text{ K}$,

- ciepło właściwe powietrza: $1005 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
- udział molowy tlenu w powietrzu dopływającym do pożaru: 0,2095,
- wymiana ciepła przez ściany wyrobiska.

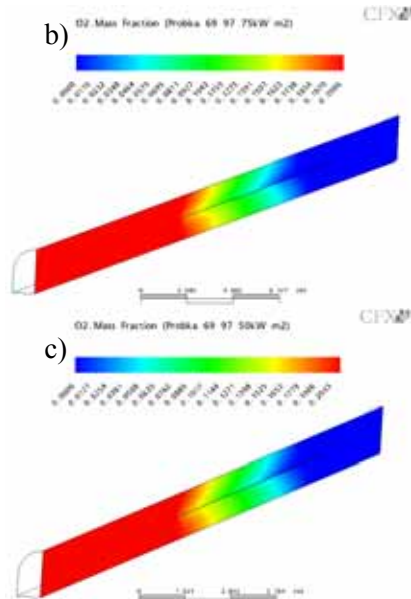
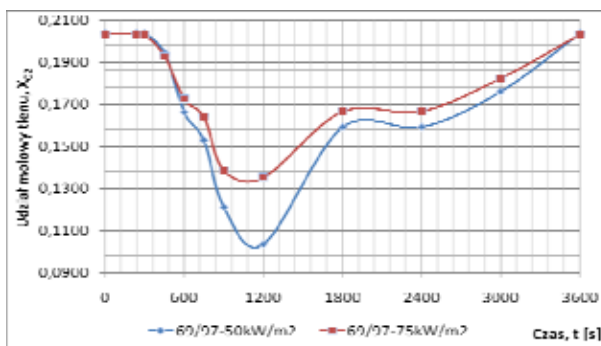
Dla każdego analizowanego przypadku osobno uwzględniono natomiast dwa parametry, tj. szybkość ubytku masy i czas potrzebny do zapłonu badanej próbki taśmy przenośnikowej, charakteryzujące zachowanie się badanego materiału organicznego w pożarze, które zostały wyznaczone za pomocą kalorymetru stożkowego. Uzyskane wartości tych parametrów dla próbki taśmy przenośnikowej oznaczonej symbolem 69/97 były wynikiem badań zawartych w opracowaniu Wachowicza (2000). Wyniki badań przedstawiono w tabelicy 9.1.

Tablica. 9.1. Wyniki badań palności metodą kalorymetru stożkowego próbki 69/97 – natężenie promieniowania 50 i $75 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ (Wachowicz 2000)

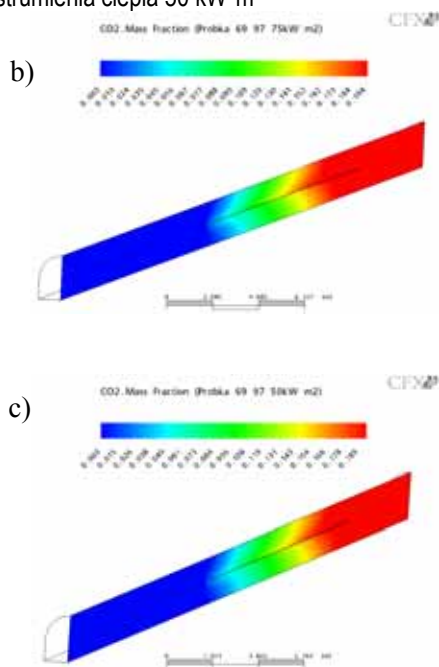
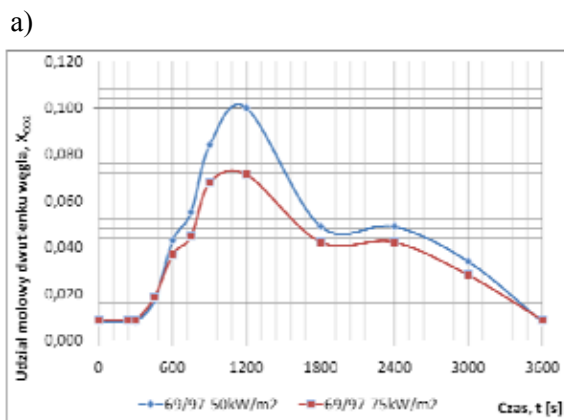
Parametr	Średnia wartość z trzech pomiarów	
	$50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$	$75 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$
Czas zapłonu t_i , s	51,14	17,89
Jednostkowa szybkość ubytku masy $k_{c,j}$, $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	5,01	5,49



Rys. 9.3. Charakterystyka ilościowa (a) i jakościowa (b i c) zmian temperatury mieszaniny powietrza i gazów pożarowych: b – gęstości strumienia ciepła $75 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, c – gęstości strumienia ciepła $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$



Rys. 9.4. Charakterystyka ilościowa (a) i jakościowa (b i c) zmian stężenia tlenu X_{O_2} : b – gęstości strumienia ciepła $75 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, c – gęstości strumienia ciepła $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$



Rys. 9.5. Charakterystyka ilościowa (a) i jakościowa (b i c) emisji dwutlenku węgla X_{CO_2} : b – gęstości strumienia ciepła $75 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, c – gęstości strumienia ciepła $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$

Na rysunkach 9.3–9.5 przedstawiono wyniki symulacji ilościowej i jakościowej zmian temperatury mieszaniny powietrza i gazów pożarowych oraz zmian stężenia tlenu i dwutlenku węgla emitowanych do przepływającego powietrza niezależnego w wyniku reakcji termooksydacji, na podstawie parametrów oznaczonych kalorymetrem stożkowym dla wybranej próbki taśmy przenośnikowej, uzyskane w module ANSYS CFX Postprocessor.

Literatura

1. Anderson A.E. (1986): Review of fire resistant belting requirements. Proc. 2nd International Conference on Fire Resistant Hoses, Cables and Belting. University of Lancaster, U.K.
2. Babrauskas V. (1984): Development of the Cone Calorimeter – A Bench-Scale Heat Release Rate Apparatus Based on Oxygen Consumption. J. of Fire and Materials, Vol. 8, s. 81–95.
3. Babrauskas V., Greyson S.J. (1992): Heat Release in Fires. London, Elsevier Applied Science.
4. Babrauskas V. (1995): [w]: SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. P.J. Di Nenno, C.L. Beyler, R.L.P. Custer (eds). Quincy, MA.
5. Bettelini M. (2001): CFD for Tunnel Safety. Fluent User's Meeting. Bingen, 17–18 Sept.
6. Branny M. (2005): Numeryczna symulacja procesu wentylacji w wyrobiskach ślepych. Górnictwo i Geoinżynieria z. 1, s. 9–20.
7. Braun E., Meade R.E., Smith L.R. (1981): Analysis of Fire Data, Large-Scale Tests, and Small-Scale Tests for Conveyor Belts Used in Undergruond Coal Mines. National Bureau of Standards, NBSIR 81-2256. Washington, USA.
8. Burnat B. (1977): Ochrona przeciwpożarowa przenośników taśmowych pracujących na dole kopalni. Przegląd Górniczy nr 7, s. 218–222.
9. Bystroń H., Mrowiec-Kapuścik Z. (1980): Wpływ prędkości powietrza na rozprzestrzenianie się pożarów w wyrobiskach górniczych. Zeszyty Naukowe AGH, Seria Górnictwo nr 110.
10. Campos D., Llebot J.E., Fort J. (2004): Reaction-diffusion pulses: a combustion model. Journal of Physics A: Mathematical and General Vol. 37, s. 6609–6621.
11. Carvel R.O., Beard A.N., Jowitt P.W., Drysdale D.D. (2001): Variation of Heat Release Rate with Forced Longitudinal Ventilation for Vehicles Fires in Tunnels. Fire Safety Journal Vol. 36, s. 569–596.
12. Celina M., Wise J., Ottesen D.K., Gillen K.T., Clough R.L. (1998): Oxidation profile of thermally aged nitrile rubber. Polymer Degradation and Stability Vol. 60, s. 493–504.
13. Creswell colliery disaster report (1952): Iron and Coal Trades Review Vol. 165, No. 4395, s. 23–26.
14. Cullis C.F., Hilschler M.M. (1981): The Combustion of Organic Polymers. Oxford, Clarendon Press.
15. Cutler D.P., Currie J.L. (1979): Underground Fires Involving Conveyor Systems, 1958–78. The Mining Engineer, December, s. 473–479.
16. Drysdale D.D. (1995): Thermochemistry [w]: SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. P.J. Di Nenno, C.L. Beyler, R.L.P. Custer (eds). Quincy, MA.
17. Drysdale D.D. (1998): An Introduction to Fire Dynamics. Second Edition. John Wiley & Sons Ltd., England.
18. Dziurzyński W. (1998): Prognozowanie procesu przewietrzania kopalni głębinowej w warunkach pożaru podziemnego. Praca habilitacyjna. Studia, Rozprawy, Monografie nr 56. Kraków, Wydaw. IGSMiE PAN.
19. Dziurzyński W. (2001): Symulacja numeryczna rozwoju ogniska pożaru w zrobach ściany prowadzonej na zawał stropu. Archives of Mining Sciences Vol. 46, issue 2, s. 407–431.
20. Dziurzyński W., Dulewski J., Wachowicz J., Bojarska-Kraus M. (2002): Potencjalne zagrożenie od środków chemicznych stosowanych do uszczelniania górotworu. Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie nr 7, s. 3–6.

21. Dziurzyński W., Krawczyk J. (2001): Nieustalony przepływ gazów pożarowych w kopalnianej sieci wentylacyjnej – symulacja numeryczna. Archives of Mining Sciences Vol. 46, issue 2.
22. Dziurzyński W., Pałka T. (2001): Komputerowa symulacja wpływu pożaru podziemnego na rozkład potencjału sieci wentylacyjnej kopalni. Archives of Mining Sciences Vol. 46, issue 2.
23. Edwards J.C., Hwang C.C. (1999): CFD Analysis on mine fire smoke spread and reverse flow conditions. Proceedings of the Eighth U.S. Mine Ventilation Symposium, Rolla, MO, J.C. Tien, ed. University of Missouri – Rolla Press, s. 417–422.
24. Edwards J.C., Hwang C.C. (2006): CFD Modelling of Fire Spread Along Combustibles in a Mine Entry. Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., Mar; 1–5.
25. Egan M.R. (1990): Summary of Combustion Products from Mine Materials, IC 9272.
26. Fenimore C.P., Martin F.J. (1966): Flammability of polymers. Combustion and Flame No. 10, 135.
27. Ford J.A. (1983): Compounding of rubber for flame-retardant applications. International Conference: Fire-resistant Conveyor Belts. Lancaster, UK, University of Lancaster.
28. Frederick R.E. (1978): Science and Technology of Rubber. New York, Academic Press.
29. Griffiths J.F., Barnard J.A. (1995): Flame and Combustion. Third Edition. Oxford, The Alden Press.
30. Guillermo R., Bar-Ilan A., Fernandez-Pello C., Alvares N. (2004): A Comparison of Three Fire Models in the Simulation of Accidental Fires. Journal of Fire Protection Engineering 17 (expected), Article 04-22.
31. Gupta A.K., Kumar R., Yadav P.K., Naveen M. (2001): Fire Safety Through Mathematical Modelling. Current science Vol. 80, No. 1.
32. Hilado J.C. (1990): Flammability Handbook for Plastics. Lancaster, Pennsylvania, Technomic Publishing Company Inc.
33. Hill S.M., Quintiere J.G. (2000): Investigating Materials from Fires Using a Test Method for Spontaneous Ignition. Fire and Materials Vol. 24, s. 61–66.
34. Hirschler M.M. (1992): Survey of Fire Testing of Electrical Cables. Fire and Materials Vol. 16.
35. Hirschler M.M. (1994): Comparison of Large-and Small-scale Heat Release Tests with Electrical Cables. Fire and Materials Vol. 18, s. 61–76.
36. Huggett C. (1980): Estimation of rate heat release by means of oxygen consumption measurements. Fire and Materials Vol. 4, No. 2, s. 61–65.
37. ISO 5660:1995. Fire tests – Reaction to fire. Part 1: Rate of Heat Release from Building Products (Cone calorimeter method) (November 1995).
38. Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A. (2007): Palność polimerów i materiałów polimerowych. Warszawa, Wydaw. Naukowo-Techniczne.
39. Janoszek T. (2008): Model pożaru taśm przenośnikowych w wyrobiskach chodnikowych kopalń (praca doktorska). Katowice (niepublikowana).
40. Jaworski Z. (2005): Numeryczna mechanika płynów w inżynierii procesowej i chemicznej. Warszawa, Akademicka Oficyna Wydaw. EXIT.
41. Jianmin Q. (1992): Prediction of LIFT Data from Cone Calorimeter Measurements [w]: Heat Release in Fires, ed. by V. Babrauskas and S.J. Grayson. London, Elsevier.
42. Kaufmann S. (1994): [w]: Encyclopedia of Advanced Materials. R.J. Bloor, M.C. Brook, S. Flemings, Mahajan (eds), Vol. 2. London, Pergamon Press, s. 851.
43. Kinross – an Early Reflection (1986): Mining Journal Vol. 30 (885).
44. Kolbrecki A. (1990): Stężenia produktów rozkładu i spalania poliuretanów oznaczone metodą rosnącej temperatury. Polimery t. 35, nr 3, s. 81–83.

45. Kouchinsky A.J. (2007): Determination of Smoke Algorithm Activation for Image Video Detection. *Fire Protection Engineering*, 1–61.
46. Kowalewicz A. (2000): *Podstawy procesów spalania*. Warszawa, Wydaw. Naukowo-Techniczne.
47. Kunikane Y., Kawabata N., Yamada T., Shimoda A. (2006): Influence of Stationary Vehicles on Backlayering Characteristics of Fire Plume in a Large Cross Section Tunnel. *JSME International Journal, Series B Vol. 49, No 3*.
48. Kuo K.K. (2005): *Principles of Combustion*. Second Edition. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons Inc.
49. Krzemiń E. (1999): *Materiałoznawstwo*. Gliwice, Wydaw. Politechniki Śląskiej.
50. Lancaster J.L. (1983): Fire-resistant steel cord belting. International Conference – Fire-resistant Conveyor Belts. Lancaster, UK, University of Lancaster.
51. Landesoberbergamt Nordrhein-Westfalen Bericht. Verwendung von Polyurethan-Kunstharzsystemen im Steinkohlenbergbau. BD Isermann, Dezernat 32, 9 Februar 2000.
52. Lazzara C.P., Perzak F.J. (1989): Conveyor Belt Flammability Tests: Comparison of Large-Scale Gallery and Laboratory-Scale Tunnel Results. *Proc. 23th Int. Conf. of Safety in Mines Res. Inst.*, Washington, Sept. 11–15, s. 138–150.
53. Lewin M., Weil E.D. (2001): Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers [w]: *Fire Retardant Materials*. Edited by A.R. Harrocks and D. Price. Cambridge, Woodhead Publishing Ltd.
54. Lönnemark A. (1999): Chemical Characterization of the Smoke in Large-Scale Combustion Experiments. *INTERFLAM '99 Proceedings of the Eighth International Conference*. London, Interscience Communications.
55. Loughheed G.D., Hadjisophocleous G.V. (2001): The Smoke Hazard from a Fire in High Spaces. *ASHRAE Transactions Vol. 107, pt. 1, s. 720–729*.
56. Lowndes I.S., Silvester S.A., Giddings D., Hassan A., Lester E. (2007): The Computational Modelling of Flame Spread Along a Conveyor Belt. *Fire Safety Journal Vol. 42, s. 51–67*.
57. Luzik S., Desantels L. (1990): Coal Mine Fires Involving Tracks and Belts Entries 1970–88. Report 09-323-90. Pittsburgh, Mine Safety and Health Adm.
58. Maas W. (1949): Fire Hazard Due to Slipping Rubber Belt Conveyors. *Geologie en Mijnbouw No. 11*.
59. Maciejasz Z., Kruk F. (1977): *Pożary podziemne w kopalniach*. Katowice, Wydaw. „Śląsk”.
60. Makower A.D., Sanders F.N. (1979): Fire Retardance Tests for Materials used Underground. *Colliery Guardian*, August.
61. Małecki B., Wachowicz J. (1992): Problemy stosowania testu ciernego w badaniach trudno palnych taśm przenośnikowych. *Przegląd Górniczy nr 10, s. 10–13*.
62. Merci B., Vandenvelde P. (2007): Comparison of Calculation Methods for Smoke and Heat Evacuation for Enclosure Fires in Large Compartments. *Thermal science Vol. 11, No. 2, s. 181–196*.
63. Mintz K.J. (1995): Evaluation of Laboratory Gallery Fire Tests for Conveyor Belting. *Fire and Materials Vol. 19, s. 19–27*.
64. Mikurda K. (2007): Zasady bezpieczeństwa pożarowego przy stosowaniu środków smarnych w zakładach górniczych.
65. Mowrer F.W. (2003): Spreadsheet Templates for Fire Dynamics Calculations. Downloaded from Fire Risk Forum (www.fireriskforum.com).

66. Mughal-Shahid M.H., Yousuff M., Goodrick S.L., Cunningham P. (2007): Role of Buoyancy and Heat Release in Fire Modeling, Propagation, and Instability. The Fire Environment-Innovations, Management and Policy. Conference proceedings, 26–30 March.
67. Muzyczuk J. (1974): Samozagrzewanie węgla w procesie jego utleniania strumieniem powietrza w warunkach zbliżonych do warunków adiatermicznych. Prace GIG, Komunikat nr 605.
68. Nakagawa Y., Komai T. (1990): Correlation between the Thermogravimetric Analysis and Some Other Flammability Tests on Covers of Rubber Conveyor Belts. Journal of Fire Science 8, s. 455.
69. Nakagawa Y., Komai T., Kohno M. (1991): A laboratory-scale gallery fire test on rubber conveyor belts with fabric skeletons. Fire and Materials Vol. 37, No. 1, s. 17–26.
70. Nakagawa Y., Komai T., Takahashi M., Koho M., Yamao S. (1992): Studies on Fire-Resistance Evaluation of Rubber Conveyor Belts with Fabric Skeleton. Report of National Institute for Resources and Environment No. 2, s. 24–37.
71. Nawrat S., Napieraj S. (2006): Możliwości wykorzystania programów komputerowych CFD w wentylacji kopalń podziemnych. Wiadomości Górnicze nr 9.
72. Nicholson J.W. (1966): Chemia polimerów. Warszawa, Wydaw. Naukowo-Techniczne.
73. Oka Y., Kurioka H. (2006): Effect of Shape and Size of a Fire Source on Fire Properties in Vicinity of a Fire Source in a Tunnel. Fire Science and Technology Vol. 25, No. 1, s. 15–29.
74. Olpiński W., Gabryś P., Pawlikowski T., Rozmus J.: Samozapalność węgla kamiennych. Praca GIG nr 662.612.13:662.66. Dział Samozapalności Węgla Kopalni Doświadczalnej „Barbara” (praca niepublikowana).
75. Opstad K. (1991): Fire Modelling Using Cone Calorimeter Results. Proceedings of the Eufec Seminar. London, Interscience Communication, s. 65–71.
76. Pal G., Macskasy H. (1991): Plastics their behaviour in fires. Budapest, Akademiai Kiado, Amsterdam, Hungary and Elsevier Science Publishers.
77. Parker W.J. (1984): Calculation of the heat release rate by oxygen consumption for various applications. Journal of Fire Science No. 2.
78. Pawelczyk B., Gajdzik T. (1981): Kierunki działania w zakresie zwalczania zagrożeń pożarowych związanych z eksploatacją przenośników taśmowych w podziemiach kopalń. Bezpieczeństwo Pracy w Górnictwie nr 1.
79. Pawłowicz Z., Bryłowski J. (1977): Badania odporności na palenie taśm przenośnikowych stosowanych w kopalniach LGOM. Cuprum nr 1, s. 24–30.
80. Pettersson O., Magnusson S.E., Thor J. (1976): Fire Engineering Design of Structures. Swedish Institute of Steel Constructions. Publication 50.
81. Piotrowski J.K. i inni (2008): Podstawy toksykologii. Warszawa, Wydaw. Naukowo-Techniczne.
82. Poniewierski A., Hołyst R., Ciach A. (2003): Termodynamika dla chemików, fizyków i inżynierów. Warszawa, Instytut Chemii Fizycznej PAN i Szkoła Nauk Ścisłych.
83. PN-93/G-04558 Węgiel kamienny. Oznaczanie wskaźnika samozapalności.
84. Praca zbiorowa (1981): Guma. Poradnik inżyniera i technika. Warszawa, Wydaw. Naukowo-Techniczne.
85. Praca zbiorowa (1982): Optymalizacja eksperymentów w chemii i technologii chemicznej. Warszawa, Wydaw. Naukowo-Techniczne.
86. Praca zbiorowa (2009): Raport roczny o stanie podstawowych zagrożeń naturalnych i technicznych w górnictwie węgla kamiennego. Praca zbiorowa pod kier. W. Konopko. Katowice, GIG.

87. Projekt badawczy nr 8 T12 A 062 20 (2003): Metoda oceny zagrożenia pożarowego w aspekcie stosowania organicznych środków uszczelniających wyrobiska górnicze. Sprawozdanie merytoryczne. Kraków.
88. Rigtter B.P. (2002): Two-layer Theory Applied to The Phenomenon of Backlayering. Ministry of Public Works and Water Management, Centre for Tunnel Safety.
89. Rogers F.E., Ohlemiller T.J., Kurtz A., Summerfield M. (1978): Journal of Fire Flammability No. 9, s. 5.
90. de Rosa M.I., Litton C.D. (1989): Primary Gas Toxicities and Smoke Particle Characteristics During a Two-Stage Combustion of Mine Conveyor Belts. Bureau of Mines Rep. Invest. RI 9250.
91. de Rosa M.I., Litton C.D. (1991): Hydrogen Cyanide and Smoke Particle Characteristics During Combustion of Polyurethane Foams and other Nitrogen Containing Materials. Bureau of Mines Rep. Invest. RI 9367.
92. Rudnik E., Dobkowski Z., Winiarska A. (1997): Analiza termiczna polimerów – nowe kierunki rozwoju i zastosowania. Polimery t. 42, nr 5, s. 327–330.
93. Raport Luksemburski (1994): Safety and health commission for the mining and extractive industries „requirements and tests applicable to fire-resistant hydraulic fluids used for power transmission and control (hydrostatic and hydrokinetic)”. Seventh edition. Luxembourg, April 1994.
94. Schabacker J., Bettelini M. (2001): CFD Study of Temperature and Smoke Distribution in a Railway Tunnel with Natural Ventilation System. Tunnel Fire Conference. Washington, ITC.
95. Slanina F. (2006): Zagadnienia normalizacyjne trudno palnych mediów hydraulicznych zawierających wodę, problem stężenia eksploatacyjnego cieczy typu HFA. Materiały II Międzynarodowej Konferencji „Teoretyczne i praktyczne aspekty stosowania środków smarnych”, Ustroń, 29–31 maja.
96. Slanina F., Steinmec F. (2004): Wymagania i badania trudno palnych cieczy hydraulicznych HFA, HFC oraz inne problemy eksploatacyjne. Materiały Międzynarodowej Konferencji „Teoretyczne i praktyczne aspekty stosowania środków smarnych”, Szczyrk, 20–22 października.
97. Sobieszczuk G., Wachowicz J. (1998): Badania i ocena trudnopalności materiałów stosowanych w kopalniach węgla. Przegląd Górniczy nr 9.
98. Stachulak J. (1994): Inco's design and protection against underground fires. CIM Bulletin No. 87(984).
99. Stachulak J., Scoble M. (1992): Conveyor Fires in Canadian Hardrock Mines. Experience with Protective Devices at Inco Ltd. CIM Bulletin No. 96U.
100. Taillandier R. (1952): The Inflammation of Conveyor Belts. A Study of a Protective Device. 7th Int. Conf. Directors of Safety in Mines Research, Paper No. 23, Buxton, England.
101. Tewarson A. (1982): [w]: Flame Retardant Polymeric Materials. M. Lewin ed. New York, Plenum.
102. Tokarzewski L. (1982): Chemia i technologia związków wielkocząsteczkowych oraz półproduktów do ich syntezy. Skrypty Uniwersytetu Śląskiego nr 304.
103. Troitzsch J. (1990): International Plastics Flammability Handbook. Munich – Vienna – New York, Hanser Publishers.
104. Verakis H.C. (1989): Fire Hazard Evaluation of Mine Conveyor Belts. Proceedings of the 3rd International Conference „Polymer in Mining”. University of Lancaster, UK, September.

105. Wachowicz J. (1985): Kierunki rozwoju trudno palnych cieczy hydraulicznych dla obudów zmechanizowanych. Materiały Sympozjum Naukowego nt. Aktualne badania i osiągnięcia w górnictwie. Katowice, s. 407–413,
106. Wachowicz J. (1992): Ocena przydatności cieczy hydraulicznych do obudów zmechanizowanych. Przegląd Górniczy nr 12, s. 12–15.
107. Wachowicz J. (1993): Trudno palne gumowe taśmy przenośnikowe a zagrożenie pożarowe przenośników taśmowych. Materiały Sympozjum „Aktualne kierunki i doświadczenia w zakresie transportu taśmowego w górnictwie węglowym”, Ustroń.
108. Wachowicz J. (1994): Trudno palne taśmy przenośnikowe – badania i wymagania. II Międzynarodowe Sympozjum nt.: „Aktualne kierunki i doświadczenia w zakresie transportu taśmowego w górnictwie węglowym”, Ustroń.
109. Wachowicz J. (1995): Zagadnienia bezpieczeństwa pożarowego związanego ze stosowaniem taśm przenośnikowych w kopalniach rud metali i surowców mineralnych. III Międzynarodowe Sympozjum „Nowe kierunki i doświadczenia w zakresie budowy i eksploatacji taśm transporterowych i urządzeń z nimi współpracujących”, Ustroń.
110. Wachowicz J. (1997): Heat Release Rate in Evaluation of Conveyor Belts in Full-Scale Fire Tests. Fire and Materials No. 21, s. 253–257.
111. Wachowicz J. (1998a): Analiza termiczna ściерów bieżników chloroprenowych, trudno palnych taśm przenośnikowych. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Seria: Konferencje nr 83(22).
112. Wachowicz J. (1998b): Nowa metoda badania palności taśm przenośnikowych przy użyciu kalorymetru stożkowego. Materiały III Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Nowoczesne przenośniki taśmowe dla węglowego górnictwa podziemnego”, Szczyrk.
113. Wachowicz J. (1999a): Nowa metoda badania palności taśm przenośnikowych przy użyciu kalorymetru stożkowego. Biuletyn Głównego Instytutu Górnictwa nr 3, s. 7–10.
114. Wachowicz J. (1999b): Investigations of the Phenomenon of Spontaneous Heating of Chloroprene Cover Wear-off in Fire-resistant Conveyor Belts. Fire and Materials Vol. 23, s. 7–12.
115. Wachowicz J. (2000): Palność taśm przenośnikowych jako czynnik zagrożenia pożarowego w kopalniach węgla kamiennego. Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa nr 843.
116. Wachowicz J. (2001): The application of oxygen consumption calorimetry to determine the flammability of chloroprene conveyor belts. Archives of Mining Science Vol. 46, issue 2, s. 173–188.
117. Wachowicz J. (2003): Zagrożenia pożarowe w kopalniach wynikające z nagrzewania się spoiwa poliuretanowego stosowanego do konsolidacji górotworu. Przegląd Górniczy nr 12, s. 7–11.
118. Wachowicz J. (2004): Materiały organiczne do konsolidacji i uszczelniania górotworu – zagrożenia związane z ich stosowaniem w kopalniach węgla. Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie nr 7, s. 10–14.
119. Wachowicz J. (2004): Zagrożenia pożarowe związane ze stosowaniem w kopalniach materiałów niemetalowych pochodzenia organicznego. Wiadomości Górnicze nr 9, s. 408–414.
120. Wachowicz J. (2008): Analysis of underground fires in Polish hard coal mines. Journal of China University of Mining & Technology Vol. 18(3), s. 332–336.
121. Wachowicz J., Dziurzyński W. (2004): Produkty rozkładu termooksydacyjnego pianek i spoiw organicznych stosowanych w górnictwie do uszczelniania i konsolidacji górotworu. Przegląd Górniczy nr 4, s. 9–14.

122. Wachowicz J. i inni (1994): Określenie kryteriów bezpiecznego stosowania taśm przenośnikowych w kopalniach niemetalowych rud miedzi. Dokumentacja nr 728 616 4BM (niepublikowana). Katowice, GIG.
123. Wachowicz J., Irek J. (1998): Admission and certification of non-metallic materials to use in underground mine workings in Poland. Proceedings of International Workshop on Harmonization of National Regulations, Standards and Procedures for Certification of Equipment and Materials in the Mining Industry, 15–17 October, Szczyrk, Poland.
124. Wachowicz J., Janoszek T. (2006): Wprowadzenie do modelowania wpływu prędkości przepływu powietrza na propagację produktów spalania z pożarów egzogenicznych z wykorzystaniem metody numerycznej CFD. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko nr 3.
125. Wachowicz J., Janoszek T. (2007): Modelowanie propagacji produktów spalania taśm przenośnikowych w wyrobiskach górniczych. Materiały XV Międzynarodowego Sympozjum pt. „Nowe rozwiązania w transporcie przenośnikami taśmowymi”, Zakopane.
126. Wachowicz J., Kostecka M. (1986): Zastosowanie polimerów organicznych do sporządzania trudno palnych cieczy hydraulicznych przeznaczonych dla maszyn i urządzeń górniczych. Materiały Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej nt. „Nowe materiały polimerowe w budowie maszyn”, część I, Kokotek, s. 178–187.
127. Wachowicz J., Kostecka M. (1992): Trudno palne ciecze hydrauliczne typu HFC dla maszyn i urządzeń górniczych. Materiały Sympozjum nt. „Trudno palne płyny hydrauliczne HFC dla kopalń węgla kamiennego i odlewnictwa”. ICSO-Błachownia, BP Chemicals, Śląskie Zakłady Rafineryjne, Jaszowiec, s. 1–16.
128. Wachowicz J., Kostecka M. (1996): Trudno palne ciecze hydrauliczne typu HFA dla obudów zmechanizowanych. Materiały Sympozjum nt. „Produkty Rafinerii Trzebinia SA dla Górnictwa”, Jaszowiec, s. 1–10.
129. Wachowicz J., Sobieszczuk G. (2000): Ocena ryzyka stosowania taśm przenośnikowych w kopalniach węgla kamiennego. Materiały VIII Międzynarodowego Sympozjum nt. „Nowe kierunki i doświadczenia w zakresie budowy i eksploatacji taśm przenośnikowych oraz urządzeń z nimi współpracujących”, Ustroń.
130. Wachowicz J., Sobieszczuk G., Wypior K. (2003): Badanie palności przewodów i kabli metodą kalorymetru stożkowego. Mechanizacja i Automatyzacja Górnictwa nr 5, s. 31–37.
131. Wachowicz J., Wypior K. (2003): Samonagrzewanie produktów ścierania okładek gumowych taśm przenośnikowych. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko nr 4, s. 51–68.
132. Wachowicz J., Wypior K. (2004): Samonagrzewanie startego bieżnika taśm przenośnikowych – zagrożenie pożarowe. Materiały XII Międzynarodowego Sympozjum „Nowe rozwiązania i doświadczenia w budowie i bezpiecznej eksploatacji urządzeń kompleksowej odstawy urobku przenośnikami taśmowymi”, Zakopane, s. 177–186.
133. Wachowicz J., Wypior K. (2006): Analiza termiczna mieszanek gumowych stosowanych do wyrobu taśm przenośnikowych dla górnictwa. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko nr 4, s. 33–51.
134. Waclawik J., Cygankiewicz J., Branny M. (2000): Niektóre zagadnienia pożarów endogenicznych. Biblioteka Szkoły Eksploatacji Podziemnej. Kraków, IGSMiE PAN.
135. Waksmańska M. (2002): Tragiczna lekcja z Marcinelle. Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie nr 9.
136. Wang H., Długogorski B.Z., Kennedy E.M. (2003): Analysis of the mechanism of the low-temperature oxidation of coal. Combustion and Flame Vol. 134, s. 107–117.

137. Warmuziński K., Tańczyk M., Jaschik M., Wachowicz J., Wypior K. (2005): Badania doświadczalne zjawisk sorpcji fizycznej zachodzących na powierzchni ścierów gumowych. *Prace Naukowe Instytutu inżynierii Chemicznej PAN* nr 5, s. 5–16.
138. Westphal H. (1983): *Fördergurte. Herstellung und Anwendung*. Leipzig, Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie.
139. Williams P.T., Besler S. (1995): Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. *Fuel* Vol. 74, No. 9, s. 1277–1283.
140. Wiśniewski S. (1993): *Termodynamika techniczna*. Warszawa, Wydaw. Naukowo-Techniczne.
141. Wypior K. (2006): Zjawisko samonagrzewania produktów ścierania górniczych taśm przenośnikowych w aspekcie bezpieczeństwa pożarowego (Praca doktorska). Katowice, GIG.
142. Zyska B. (1981a): Analiza pożaru w kopalni „Schlägel und Eisen” z 1977 roku jako podstawa do oceny aktualnego zagrożenia pożarowego od przenośników taśmowych w polskim górnictwie węgla kamiennego. *Bezpieczeństwo Pracy w Górnictwie* nr 2, s. 7–11.
143. Zyska B. (1981b): Taśmy przenośnikowe jako czynnik zagrożenia pożarowego w europejskim górnictwie węgla kamiennego. *Przegląd Górniczy* nr 3, s. 108–114.
144. Zyska B. (1992): Eksploatacja przenośników taśmowych w kopalniach węgla kamiennego a zagrożenie życia górników. *Wiadomości Górnicze* nr 2.
145. Zyska B., Dubrawski J. (1983): Taśmy przenośnikowe jako czynnik zagrożenia pożarowego. *Wiadomości Górnicze* nr 2–3, s. 36–40.
146. Zyska B., Pampuch-Karska K., Dubrawski J. (1983): Evaluation of the Fire-Resistant PVC Conveyor Belting in the Gallery Test. *Proceedings of the International Conference: Fire-Resistant Conveyor Belts*, University of Lancaster, UK, September.
147. Zyska B.J., Pampuch-Karska K. (1989): Application of Plastics in the Polish Mining Industry. *Proc. of 3rd International Conference – Polymers In Mining*, Lancaster, UK, 26–27 September.
148. Zyska B., Pawlak J. (1986): Analiza metody sztolni pożarowej dla oznaczania trudnopalności taśm przenośnikowych. *Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej* nr 46, Konferencje nr 10, s. 167–175.

