

PRACE NAUKOWE GIG

GÓRNICTWO I ŚRODOWISKO

MINING & ENVIRONMENT

RESEARCH
REPORTS

Quarterly

KWARTALNIK

4



GŁÓWNY INSTYTUT GÓRNICTWA
CENTRAL MINING INSTITUTE

KATOWICE 2006

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*

Redaktor Naczelny

prof. dr hab. inż. Adam Lipowczan

Redakcja wydawnicza i korekta

Ewa Gliwa

Małgorzata Kuśmirek-Zegadło

Barbara Jarosz

Skład i łamanie

Krzysztof Gralikowski

ISSN 1643-7608

Nakład 100 egz.

Adres Redakcji:

**Zespół Wydawnictw i Usług Poligraficznych
Głównego Instytutu Górnictwa, 40-166 Katowice, Pl. Gwarków 1
tel. 032-259-24-03, 032-259-24-04
fax 032-259-27-74
e-mail: cintexmk@gig.katowice.pl**

Spis treści

BARBARA BIAŁECKA

Przegląd koncepcji podziemnego zgazowania węgla	5
Review of underground coal gasification conceptions	

IRENA PLUTA, RYSZARD ŚLASKI, KAROL ORAWSKI*

Uwarunkowania silnych zjawisk gazogeodynamicznych zaistniałych w kopalniach „Pniówek” i „Zofiówka”	17
Conditions of strong gasous-geodynamical phenomena occurred in "Pniówek" and "Zofiówka" mines	

MAREK ROTKEGEL

Pomiary ubytku korozyjnego obudowy wyrobisk korytarzowych	23
Measurements of corrosive loss of dog headings support	

JAN WACHOWICZ, KLAUDIUSZ WYPIOR

Analiza termiczna mieszanek gumowych stosowanych do wyrobu taśm przenośnikowych dla górnictwa	33
Thermal analysis of rubber mixtures used in conveyor belts manufactured for mining	

MAŁGORZATA WYSOCKA, KAZIMIERZ LEBECKI, STANISŁAW CHALUPNIK, BOGUSŁAW MICHALIK, KRYSZTIAN SKUBACZ

Możliwości wykorzystania metod radiometrycznych w badaniach wyrzutów skał i gazów	53
Possibility of application of radiometric methods in investigations of outbursts and tremors in Polish mines	

WITALIJ SKOROPACKI

Zależności energetyczne przy zapewnieniu iskrobezpieczeństwa obwodów elektrycznych typu RC za pomocą układów ochronnych o nieliniowej charakterystyce wyjściowej	63
Energy relations at assurance of spark-proofness of RC type electric circuits with the use of protective systems with non-linear output characteristics	

ADAM SMOLIŃSKI, NATALIA HOWANIEC, KRZYSZTOF STAŃCZYK

Metody badania reaktywności węgla w procesach spalania i zgazowania	77
Methods of coal reactivity determination in combustion and gasification processes	

Barbara Bialecka

PRZEGLĄD KONCEPCJI PODZIEMNEGO ZGAZOWANIA WĘGLA

Streszczenie

Jedną z perspektywicznych metod wykorzystania węgla, a głównie jego zasobów nie nadających się do eksploatacji metodami tradycyjnymi, jest podziemne zgazowanie. Pozwala ono na uzyskanie energii zawartej w węglu *in situ*, a tym samym uniknięcie ryzyka zagrożenia zdrowia i bezpieczeństwa człowieka – nieodłącznego podczas eksploatacji tradycyjnej.

W Polsce, prawie we wszystkich obszarach górniczych, zalegają partie pokładów węgla, których eksploatacji zaniechano z przyczyn techniczno-ekonomicznych, czy też ze względów bezpieczeństwa; niektóre z tych zasobów mogą zostać efektywnie wykorzystane przez podziemne zgazowanie.

W publikacji przedstawiono aktualny stan wiedzy w zakresie technologii podziemnego zgazowania węgla wraz z analizą koncepcji, opatentowanych sposobów i wdrożonych rozwiązań tego procesu. Zamieszczono także wielowymiarową analizę i ocenę takich aspektów, jak: rozeznanie geologiczne złóż, technika wierceń kierunkowych, technika zapalania węgla, technika pomiarowo-kontrolna, a także zagadnienia ekonomiczne oraz ochrony środowiska. Analiza taka jest niezbędna do oceny, czy prace nad podziemnym zgazowaniem węgla w polskich warunkach, są uzasadnione.

Przeprowadzone rozeznanie stanu techniki wykazało, że znany proces podziemnego zgazowania węgla, realizowany także w skali przemysłowej, może być rozważany w Polsce jako przyszłościowe źródło gazu do zastosowań energetycznych i/lub chemicznych.

Review of underground coal gasification conceptions

Abstract

One of perspective methods of coal utilisation, and mainly its resources useless for mining with traditional methods, is an underground gasification. It enables to get energy contained in coal *in situ* and avoid in this way health and safety risk for a man, inseparable from traditional mining.

In Poland, almost in every mining area, useless parties of coal seams lie, mining of which were given up for engineering-economic reasons or for safety reasons, also. Some of these resources may be effectively used through underground gasification.

In the paper, the present state of art was presented in the scope of underground coal gasification technology along with analysis of conceptions, patented methods and implemented solutions of this process. It also contains multidimensional analysis and assessment of the following aspects: recognition of geological deposits, technology of directional drilling, technology of coal ignition, measuring-supervisory techniques, and also economic as well as environmental protection questions. Such an analysis is necessary for assessment whether works on underground coal gasification are well founded in Polish conditions.

Recognition of the state of art conducted showed that the well-known process of underground coal gasification, realised also in industrial scale, can be considered as a future source of gas to be used in Poland for energetic and/or chemical needs.

WPROWADZENIE

W gospodarce światowej, w ostatnich latach, zarysowuje się tendencja powrotu do paliw kopalnych jako podstawy światowego systemu energetycznego. W związku z tym, że ponad połowa zasobów stałych paliw kopalnych Europy znajduje się na obszarze Polski, potraktowanie polskiego węgla, również tego obecnie niedostępnego przy użyciu technik górniczych, jako przyszłej europejskiej bazy energetycznej i wzmocnienie tym samym bezpieczeństwa energetycznego kontynentu, staje się racjonalne.

Jedną z perspektywicznych metod wykorzystania węgla, a głównie jego zasobów nie nadających się do eksploatacji metodami tradycyjnymi jest podziemne zgazowanie. Umożliwi ono uzyskanie energii zawartej w węglu *in situ*, a tym samym uniknięcie ryzyka zagrożenia zdrowia i bezpieczeństwa człowieka – nieodłącznego podczas eksploatacji tradycyjnej.

W Polsce, prawie we wszystkich obszarach górniczych, zalegają partie pokładów węgla, których eksploatacji zaniechano z przyczyn techniczno-ekonomicznych czy też ze względów bezpieczeństwa. Do zasobów tych można zaliczyć partie węgla leżące w strefach zaburzeń tektonicznych, pozostawionych półkach bezpieczeństwa, obszarach perspektywicznych i górniczo niezagospodarowanych, jak również w pokładach cienkich lub o dużej zawartości substancji mineralnej i siarki. Tylko niektóre z tych zasobów mogą zostać efektywnie wykorzystane metodą podziemnego zgazowania, wpływają na to przyczyny techniczno-technologiczne, a także geologiczno-morfologiczne (na przykład znaczny dopływ wód, skomplikowana makro- i mikrotektonika, duża skłonność do zawału stropu itp.) utrudniające ciągłość i sterowanie procesem zgazowania. Stąd wypływa konieczność zbilansowania potencjalnych zasobów do podziemnego zgazowania węgla (PZW) na podstawie ściśle sprecyzowanych kryteriów (Jaskulski, Rabsztyn 1982; Sprawozdania z działalności statutowej...; Prawo... 1994; Darski, Kicki, Sobczyk 2001; Hankus, Białecka 2005), a następnie opracowania studium aktualnego stanu wiedzy na temat technologii podziemnego zgazowania węgla wraz z analizą koncepcji, opatentowanych sposobów i wdrożonych rozwiązań procesu. Analiza taka, będąca przedmiotem niniejszego artykułu, jest niezbędna do oceny, czy prace nad podziemnym zgazowaniem węgla w polskich warunkach są uzasadnione.

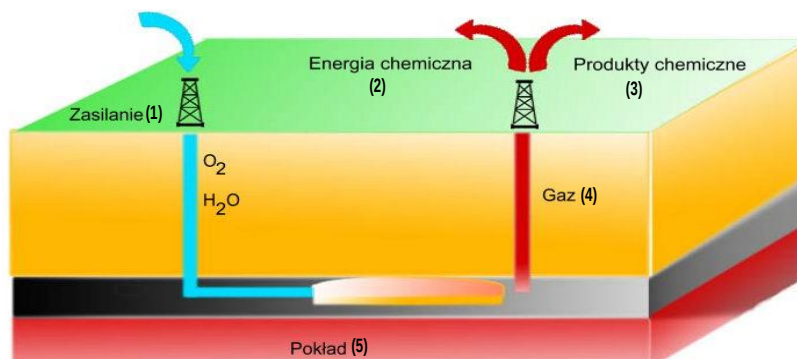
1. ZARYS PROCESU PODZIEMNEGO ZGAZOWANIA WĘGLA

Budowa gazogeneratora

Podziemnemu zgazowaniu można poddać pokłady węgla niedostępne do eksploatacji tradycyjnymi technikami górniczymi (pokłady cienkie, głębokie). W czasie procesu węgiel reaguje ze środkiem utleniającym, którym może być powietrze, powietrze podgrzane, powietrze wzbogacone w tlen lub para wodna i tlen.

Proces przebiega w generatorach podziemnych (rys. 1), które można przygotować metodami bezszybowymi i szybowymi, przy czym:

- w metodzie bezszybowej generator jest zbudowany z dwóch otworów wiertniczych udostępniających partię pokładu węgla,
- w metodzie szybowej generator to układ dwóch chodników, udostępniających partię pokładu węgla oraz otwór względnie kanał łączący oba chodniki.



Rys. 1. Schemat procesu podziemnego zgazowania węgla

Fig. 1. Diagram of underground coal gasification process: 1 – power supply, 2 – chemical energy, 3 – chemical products, 4 – gas, 5 – seam

Metody te scharakteryzowano poniżej, przy czym szczególną uwagę skupiono na sposobie bezszybowym jako metodzie perspektywicznej (Kowol 1997) dla pokładów węgla głęboko zalegających.

W metodach szybowych generator przygotowuje się robotami górniczymi pod ziemią, po udostępnieniu pokładu węgla szybem lub upadową. Wyrobiska górnicze służą do doprowadzania środka utleniającego i odprowadzania gazu na powierzchnię. Roboty górnicze związane z udostępnieniem pokładu i jego rozcięciem chodnikami stanowią około 20% robót górniczych wykonywanych przy klasycznej eksploatacji węgla, a pozostałe procesy (80%) są zastąpione podziemnym zgazowaniem. Sposoby szybowe były stosowane dawniej, póki nie opanowano metod wierceń kierunkowych i innych sposobów łączenia otworów w pokładzie węgla.

Metody bezszybowe polegają na udostępnieniu pokładu węgla otworami wiertniczymi z powierzchni, a następnie na łączeniu ich ze sobą z wykorzystaniem specjalnych metod. W metodach tych, przy udostępnieniu pokładu węgla metodą wiertniczą można stosować trzy rodzaje otworów: pionowe, pochyle i kierunkowe (Review of UCG... 2001).

Otwory pionowe udostępniają pokład węgla od strony stropu i są dogodne wtedy, gdy zawal skał stropowych w przestrzeni pozostałej po zgazowaniu węgla nie narusza ich szczelności w partiach górnych. Można je stosować do zgazowania pokładów małej i średniej grubości, przy wykonywaniu początkowej linii frontu ognia i odwadniania generatorów.

Otworki nachylone są dogodne wtedy, gdy zachodzi koniecznoř rozmieszczenia ich poza stref słabego stropu, co zmniejsza lub wyklucza moŹliwość ich uszkodzenia podczas osiadania nadkładu w okresie zgazowania.

Otworki kierunkowe są połączeniem otworków udostępniających i generatorowych. Można je wiercić w pokładach węgla kamiennego, zalegających poziomo lub pod niewielkim kątem. Kanały łączące otworki pionowe można wykonać metod filtracyjną, elektrokarbonizacji i wiercenia kierunkowego. Metody: filtracyjna i elektrokarbonizacji znalazły zastosowanie głównie w pokładach płytko zalegających (Rauk 1979).

Metoda filtracyjna polega na wypalaniu kanału w węglu między dwoma pionowymi otworkami, przy czym w jednym z otworków zapala się węgiel, a do otworu przeciwnego doprowadza się powietrze pod ciśnieniem. I tak, w pokładach węgla o duŹej przenikalności dla gazów, na przykład w pokładach węgla brunatnych, stosuje się ciśnienie 3–5 atmosfer, niezależnie od głębokości zalegania. W pokładach węgla kamiennych, których przenikalność dla gazów jest mała, stosuje się ciśnienie przewyŹszające o 5–10 atmosfer ciśnienie nadkładu.

Metoda elektrokarbonizacji polega na przepuszczaniu prądu elektrycznego o duŹej mocy przez pokład węgla między stalowymi elektrodami, umieszczonymi w dolnej części otworków wiertniczych. Oporowe nagrzewanie pokładu powoduje odgazowanie węgla na drodze przepływu prądu i wytworzenie porowatego koksu, przepuszczalnego dla gazu. W tym przypadku kanałem przepływowym jest porowaty koks.

Otworki kierunkowe można stosować w pokładach węgla o małym nachyleniu (Underground... 2002; The Chinchilla... 2002; Review of UCG... 2001). Wiercenie otworu kierunkowego rozpoczyna się pod kątem nachylenia 50–55°. W miarę zbliŹania się do pokładu węgla k nachylenia takiego otworu stopniowo zmniejsza się i otwór wchodzi w pokład pod kątem 6–4° na długości około 10 m, a następnie jest wiercony zgodnie z kierunkiem zalegania pokładu węgla. Poziome wejście otworu kierunkowego w pokład węgla stwarza warunki do dalszego jego wiercenia na znaczną długość dochodzącą do 300, a nawet 400 m. Metoda wiercenia kierunkowego jest stosowana do wykonywania generatorów w głębokich pokładach węgla kamiennego, w których zastosowanie metod filtracji i elektrokarbonizacji jest utrudnione.

Wybór sposobu przygotowania gazogeneratorów metodami bezszybowymi jest ściśle zależny od warunków geologicznych oraz rodzaju pokładu węgla poddawanego procesowi zgazowania.

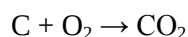
W miarę rozwoju badań nad procesem podziemnego zgazowania węgla przedstawiony wyŹej podział na metody szybwe i bezszybowe stracił na znaczeniu. Tylko w nielicznych krajach, w tym w Chinach, są realizowane przemysłowe próby procesu zgazowania węgla po uprzednim rozcięciu pokładu za pomocą klasycznych górniczych robót przygotowawczych (Clean Energy... 2004), w innych państwach są podejmowane badania PZW z zastosowaniem wyłącznie sposobów bezszybowych i techniką wierceń kierunkowych.

Realizacja procesu PZW

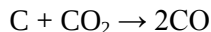
Zgazowanie węgla polega na jego częściowym spalaniu i całkowitej przemianie na paliwo gazowe, zawierające składniki palne, jak CO, H₂, węglowodory oraz pewne ilości gazów obojętnych. W zależności od użytego czynnika zgazowującego (tlen, powietrze, para wodna itp.) i parametrów procesu, otrzymuje się paliwa gazowe o różnym składzie i różnych wartościach opałowych. Mogą to być: gazy słabe, jak gaz powietrzny, powietrzno-wodny oraz wodny lub wysokokaloryczne gazy mocne o dużej zawartości metanu. Jak już wspomniano, proces PZW prowadzi się w generatorach podziemnych, które stanowią wydzielone partie pokładu węgla udostępnione z powierzchni i połączone przez układ otworów w pokładzie z powierzchnią.

Zgazowanie węgla w podziemnym generatorze rozpoczyna się od zapalenia węgla na początku otworu. Po wytworzeniu się przodku ogniowego następuje właściwy proces zgazowania z przemieszczaniem się frontu ognia wzdłuż kanału. Przestrzeń pozostała po zgazowanym węglu wypełnia się skalą stropową, żużlem i popiołem. Warunki zgazowania pod ziemią są trudne, gdyż węgiel poddany zgazowaniu występuje nie w formie rozdrobnionych kawałków, lecz jako zwięzła masa, którą tlen może atakować na ograniczonej i przeważnie jednostronnie odkrytej powierzchni. Obmywając rozżarzoną powierzchnię węgla, środek utleniający reaguje jedno lub wielostopniowo z węglem zawartym w złożu. Im gaz przeniknie dalej, tym większą ma w sobie zawartość węgla, aż do momentu osiągnięcia równowagi odpowiadającej temperaturze reakcji.

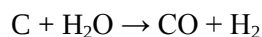
W związku z tym, że materiał zgazowujący zawiera tlen, to na początku strefy reakcji tworzy się dwutlenek węgla zgodnie z reakcją



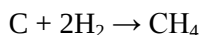
Jeżeli temperatura reakcji jest wysoka, wówczas z dwutlenku węgla tworzy się, aż do ustalenia się równowagi odpowiadającej temperaturze, tlenek węgla według następującej reakcji



Energia cieplna wydzielana w tych egzotermicznych reakcjach podtrzymuje niezbędną temperaturę warunkującą przebieg procesu zgazowania. Reakcje te są również źródłem ciepła zużywanego na przebieg reakcji endotermicznych, w tym na odparowanie wilgoci, podgrzanie i odgazowanie węgla, a także na straty ciepłne do otoczenia. Z pary wodnej zawartej w materiale zgazowującym powstają wodór oraz tlenek węgla zgodnie z reakcją



a w przypadku wzrostu ciśnienia z doprowadzanego, względnie z tworzącego się wodoru, tworzy się metan, według reakcji



przy czym zawartość węgla w strefie reakcji stale maleje.

Największa ilość części lotnych wydziela się z calizny węgla w strefie ognia, ulegając również częściowemu rozkładowi, a w niektórych przypadkach spalaniu. Tym tłumaczy się małą zawartość metanu i ciężkich węglowodorów w gazie końcowym. Produkty odgazowania i odparowania wydzielające się również wzdłuż kanału, w partiach nieobjętych procesem zgazowania, przedostają się do gazu.

W realizacji PZW problem może stanowić:

- brak możliwości rozdzielenia gazu ze zgazowania od gazu z odgazowania, który w zetknięciu ze środkiem utleniającym może być w różnym stopniu spalany,
- występowanie węgla w bloku, co zmniejsza powierzchnię kontaktu ze środkiem utleniającym,
- trudność utrzymania stałych wymiarów geometrycznych przekroju generatora, warunkujących ciągłość procesu.

Wieloletnie badania umożliwiły poznanie istotnych cech przebiegu procesu podziemnego zgazowania węgla oraz roli i znaczenia niektórych czynników. Przy odpowiednio wysokiej temperaturze reakcji uzyskuje się wzbogacenie gazu w wodór, pochodzący z rozkładu pary wodnej, ponadto zwiększa się w gazie udział CO kosztem CO₂. Następnym czynnikiem o zasadniczym znaczeniu, ze względu na utrzymanie należytego kontaktu środka utleniającego z węglem, jest dobór właściwego schematu generatora (The Future... 1989). Istotnym czynnikiem w procesie zgazowania węgla jest rodzaj stosowanego środka utleniającego, co ma wpływ na wysokość temperatury procesu, a tym samym na zachowanie stałych warunków geometrycznych generatora i wartość opałową gazu. Zachowanie niezmiennych wymiarów geometrycznych gazogeneratora jest podstawą ciągłości procesu, przy której wytwarza się gaz o mało zmieniającym się składzie (Rauk 1962). Najlepszą stałość warunków uzyskuje się wówczas, gdy proces wypalania pokładu węgla przebiega w czole bloku węglowego, a otwór generatorowy służy do odprowadzania gazu. Taki przebieg zgazowania zachodzi przy wysokiej temperaturze. Duży wpływ na przebieg procesu ma zawilgocenie pokładu i wielkość dopływu wody, która parując pochłania duże ilości ciepła i obniża temperaturę w generatorze.

Poniżej przedstawiono krótki przegląd (Underground... 2002, Kowol 1997; United States Patent... 1994) istotnych zagadnień występujących podczas realizacji procesu PZW.

ASPEKTY GEOLOGICZNE

Do opracowania projektu podziemnego zgazowania węgla jest konieczne wykonanie badań geomechanicznych w celu możliwie dokładnego określenia zalegania pokładów, ich ciągłości, własności chemicznych i fizycznych węgla, jego gazoprzepuszczalności itp.

TECHNIKA WIERCEŃ KIERUNKOWYCH

Realizacja PZW napotyka na problemy, których stopień trudności zwiększa się z głębokością zalegania pokładu węgla. Istotną trudność stanowi wiercenie otworów kierunkowych w uwarstwionych skałach karbońskich, gdzie ciśnienie panujące

w pokładzie i mechaniczne właściwości węgla utrudniają, szczególnie wiercenie poziomych otworów w pokładzie węglowym. W takich przypadkach występuje konieczność zastosowania giętkiego przewodu zabezpieczającego otwór wiertniczy. Wraz z głębokością znacznie wzrasta również koszt prac wiertniczych.

Przypowierzchniowa część otworu kierunkowego jest na ogół wykonywana jako otwór pionowy. Po osiągnięciu punktu odchylenia KOP (*Kick-off point*) następuje odchylenie od pionu do osiągnięcia odpowiedniego kąta nachylenia. Jest konieczna wyjątkowa precyzja wykonywania prac wiertniczych i pomiarów. Dobre wyniki otrzymuje się nowoczesnymi metodami pomiarowymi MWD (*Measurement While Drilling*), tj. wykonywanymi w czasie wiercenia.

Łączenie pionowych otworów wiertniczych, których dna znajdują się w pokładzie węgla, do niedawna było zasadniczym działaniem pozwalającym na zgazowanie węgla między tymi otworami. Prace na znacznej głębokości wykazały, że stosowane ze skutkiem metody łączenia otworów w pokładach płytkich, ze względu na panujące ciśnienie nie mogą być wdrażane. W przypadku pokładów głęboko zalegających zaleca się wykonywanie połączeń finalnych między otworami, metodą wiercenia otworu poziomego w samym pokładzie.

W procesie zgazowania węgla w pokładzie głęboko zalegającym z pełnym sukcesem została zastosowana metoda CRIP (*Controlled Retracting Injection Point*) (United States Patent... 1994).

Także łączenie finalne pionowych otworów wiertniczych, których dna znajdują się w pokładzie węgla, jest możliwe dzięki zastosowaniu wierceń kierunkowych i nowych metod sterowania koronką wiertniczą, umożliwiających bardzo precyzyjne naprowadzanie jej do wyznaczonego punktu docelowego.

ZAPALENIE WĘGLA

W celu zainicjowania procesu zgazowania jest konieczne zapalenie węgla. W pokładach płytko zalegających węgiel zapalano za pomocą specjalnie skonstruowanych zapalników elektrycznych. Metoda taka w pokładzie głęboko zalegającym nie prowadzi do pożądanego efektu, stąd jest zalecane stosowanie samozapalenia węgla. Konieczne jest zatem poznanie i opracowanie warunków zapalenia węgla i rozprzestrzeniania się ognia w pokładzie w celu uzyskania odpowiedniej temperatury dla procesu zgazowania. Aktualnie w wielu ośrodkach badawczych na świecie, w tym w Głównym Instytucie Górnictwa, są prowadzone badania nad tym zagadnieniem.

TECHNIKA POMIAROWO-KONTROLNA

W czasie procesu zgazowania bardzo istotny jest nadzór nad parametrami procesowymi. Ciągłe pomiary są potrzebne nie tylko w celu kontroli stanu generatora, ale także do zrozumienia zjawisk zachodzących w czasie procesu zgazowania. Istotna jest znajomość takich parametrów, jak: temperatura, ciśnienie, przepływ oraz ciągłe analizy gazu produkcyjnego i wody procesowej. Należy podkreślić, że lokowanie czujników na dużych głębokościach jest trudne.

OCHRONA ŚRODOWISKA NATURALNEGO

Podziemne zgazowanie węgla może wywierać negatywny wpływ głównie na wody gruntowe. Konieczne jest zatem zapewnienie braku kontaktu generatora z tą wodą oraz skrupulatne izolowanie orurowanych otworów wiertniczych. Jeżeli generator jest blisko powierzchni, to możliwe jest powstawanie niecek osiadania na powierzchni. Przy głęboko położonych generatorach wpływu takiego nie obserwuje się.

PROBLEMY EKONOMICZNE

Analizy ekonomiczne PZW przeprowadzone na początku lat pięćdziesiątych XX wieku w Niemczech i Francji oraz prowadzone obecnie w Australii wykazały, że technologia PZW, przy obecnym stanie techniki, może być konkurencyjna dla górnictwa konwencjonalnego w przypadku wydobywania węgla z pokładów głęboko zalegających oraz dla niektórych innych źródeł energii. Konieczne jest przeprowadzenie analizy techniczno-ekonomicznej PZW w warunkach polskich, z uwzględnieniem aktualnych cen węgla i energii.

2. ROZWÓJ BADAŃ NAD PZW**Badania historyczne**

Badania nad podziemnym zgazowaniem węgla były prowadzone od początku XX wieku w takich krajach, jak: Związek Radziecki, Stany Zjednoczone, Wielka Brytania, Belgia, Francja, Kanada, Węgry, Polska, Australia i Niemcy (Rauk 1979). Dotyczyły one głównie opracowania technologii zgazowania pokładów grubych zalegających płytko, do 400 m.

Podziemne zgazowanie w skali przemysłowej prowadzono w latach 1960–1980 w Związku Radzieckim (Zagłębie Podmoskiewskie, Agren, Zagłębie Kuźnieckie). Roczna produkcja gazu w tych zagłębiach wynosiła około 1,5 mld m³.

Badania *in situ* były prowadzone także w latach siedemdziesiątych XX wieku w Stanach Zjednoczonych, Belgii, Francji i Kanadzie. W innych krajach, mających znaczne zasoby węgla kamiennego, były prowadzone wyłącznie badania modelowe i laboratoryjne nad procesem podziemnego zgazowania. Prace te koncentrowały się głównie na opracowaniu technologii produkcji gazu niskokalorycznego i średniokalorycznego z wykorzystaniem złóż węgla bitumicznego, subbitumicznego i lignitu, zalegających w formie pokładów cienkich, średnich i grubych na różnych głębokościach. W zależności od pożądanej wartości opałowej gazu proces zgazowania prowadzono z zastosowaniem powietrza oraz okresowo tlenu lub tlenu z parą wodną. Badaniom poddawano zarówno szybowe, jak i bezszybowe techniki przygotowywania gazogeneratorów.

Wyniki prac badawczych prowadzonych w Głównym Instytucie Górnictwa od lat pięćdziesiątych do siedemdziesiątych XX wieku stanowią poważny wkład w rozwiązywanie istotnych problemów z zakresu podziemnego zgazowania węgla (Dziunikowski 1956, 1960; Dziunikowski, Wasilewski 1959; Jaskulski, Rabsztyn

1981; Rauk 1976, 1964). Przede wszystkim dały one podstawę do określenia technologii zgazowania węgla kamiennych powietrzem, tlenem, a także do optymalizacji wymiarów generatora gazu. Wykazano, że optymalną technologią podziemnego zgazowania węgla w złożu niezaburzonem eksploatacją górnictwem jest metoda otworów generatorowych otwartych, wykonanych w pokładzie metodą szybową, z zastosowaniem tlenu lub tlenu z parą wodną do zgazowania. Metoda ta charakteryzuje się tym, że przy zachowaniu odpowiednich parametrów przepływu tlenu pokład węgla wypala się w czole ściany, a proces zgazowania przebiega w sposób ciągły z zachowaniem stałej wartości opałowej gazu.

Badania prowadzone w kraju miały charakter badań podstawowych i mogą stanowić bazę do dalszych prac nad procesem podziemnego zgazowania w skali doświadczalno-przemysłowej.

Obecnie w Polsce podjęto działania mające w przyszłości doprowadzić do wdrożenia technologii PZW.

Aktualne badania

W ostatnich kilkunastu latach prace nad podziemnym zgazowaniem węgla były prowadzone i są nadal:

- od 1999 roku w Australii (Underground Coal Gasification Site at Chinchilla) (The Chinchilla... 2002, An IGCC... 2001),
- od 1980 roku w Chinach (Underground Gasification Engineering Research Centre, Beijing) (Clean Energy... 2004),
- od 1999 roku w Wielkiej Brytanii (DTI's Energy) (Underground... 2002, Summary of DTI... 1999),
- od 1992 roku w Hiszpanii (Underground... 1999).

W Australii, w miejscowości Chinchilla, kanadyjska firma Ergo Energy Technologies zrealizowała próbę przemysłową zgazowania pokładu węgla zlokalizowanego na głębokości około 149 m z zastosowaniem powietrza. W instalacji złożonej z dziewięciu otworów, przez niespełna 3 lata od 1999 do 2001 roku, produkowano do 80 000 m³/h gazu o wartości opałowej około 5000 kJ/m³. Od stycznia 2002 roku do kwietnia 2003 roku prowadzono proces kontrolowanego wygaszania generatora podziemnego, w sposób zapewniający pełną ochronę środowiska.

W Chinach od 1986 roku przeprowadzono 11 prób zgazowania węgla w skali przemysłowej, z czego pięć jest kontynuowanych do dnia dzisiejszego. Zgazowanie prowadzi się w dwóch cyklach (powietrzem i parą wodną), a produkt charakteryzuje się dużą, dochodzącą do 55% obj., zawartością wodoru.

Podziemnym zgazowaniem węgla zainteresowane są również: Japonia, Nowa Zelandia, Indie, Pakistan oraz Ukraina i Rumunia, jednakże doświadczenia tych krajów pozostają na etapie rozważań teoretycznych i prac doświadczalnych. Okres ostatnich lat obfituje w liczne wspólne inicjatywy i projekty tych państw.

W latach 1992–1999 powołano Europejską Komisję ds. Podziemnego Zgazowania Węgla (European UCG Trial), w celu opracowania procesu zgazowania pokładów położonych na głębokościach poniżej 500 m aż do 1000 m.

Projekt podziemnego zgazowania węgla realizowany w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia w Tulin w Belgii (Kowol 1997) był pierwszą na skalę światową próbą zgazowania węgla w pokładzie głęboko zalegającym (poniżej 1000 m).

Z analizy literatury wynika, że do 2004 roku na świecie były czynne dwie instalacje przemysłowe, w których był realizowany proces PZW, zlokalizowane jedna na Syberii, a druga w Uzbekistanie (Blinderman 2005).

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone rozeznanie stanu techniki wykazało, że znany od wielu lat proces PZW, realizowany także w skali przemysłowej, może być rozważany w Polsce jako przyszłościowe źródło gazu do zastosowań energetycznych i/lub chemicznych.

Do wdrożenia PZW są konieczne:

- dokładne rozeznanie złoża w połączeniu z otworową techniką pomiarową,
- opanowanie technik wiertniczych, a w szczególności wierceń kierunkowych,
- analiza współzależności procesu zgazowania z mechaniką górotworu,
- sterowanie procesem i zbieranie danych,
- ochrona środowiska naturalnego.

Istotnym elementem decydującym o wdrożeniu tej techniki jest także analiza opłacalności przedsięwzięcia, przy czym znaczącą rolę odgrywa w niej podaż i cena światowej ropy naftowej i gazu ziemnego.

Literatura

1. An IGCC Project at Chinchilla, Australia based on Underground Coal Gasification, Proceedings of the 2001 Gasification Technologies Conference, San Francisco, USA, October 8–10 2001.
2. Blinderman M.S. (2005): *The Energy Underground Coal Gasification and its application in commercial clean coal projects*. Second International Conference on Clean Coal Technologies for our Future, Italy.
3. Clean Energy from UCG in China. UK-China Technology Transfer – DTI Project. February 2004.
4. Darski J., Kicki J., Sobczyk E.J. (2001): *Raport o stanie gospodarki zasobami złóż węgla kamiennego*. Kraków, IGSMiE PAN.
5. Dziunikowski K. (1956): *Doświadczenia nad podziemnym zgazowaniem węgla w laboratoryjnym gazogeneratorze*. Komunikat GIG nr 182.
6. Dziunikowski K. (1960): *Podstawy interpretacji procesów fizykochemicznych w podziemnym zgazowaniu węgla powietrzem i ich obraz w przeprowadzonych doświadczeniach*. Komunikat GIG nr 246.
7. Dziunikowski K., Wasilewski J. (1959): *Wykonywanie otworów generatorowych w pokładzie węgla za pomocą przepalania strumieniem powietrza*. Przegląd Górniczy nr 6.
8. Hankus A., Białecka B. (2005): *Bilans krajowych zasobów do podziemnego zgazowania węgla*. Prace Naukowe GIG, Górnictwo i Środowisko nr 4, s. 67–77.
9. Jaskulski Z., Rabsztyn Z. (1981): *Podziemne zgazowanie węgla z użyciem energii elektrycznej*. Wiadomości Górnicze nr 3.

10. Jaskulski Z., Rabsztyn Z. (1982): *Rola czynników naturalnych w procesie podziemnego zgazowania węgla*. Wiadomości Górnicze nr 2.
11. Kowol K. (1997): *Szanse i perspektywy podziemnego zgazowania węgla*. Materiały Szkoły Eksploatacji Podziemnej. Kraków, PAN IGSMiE.
12. Prawo geologiczne i górnicze. Ustawa z dnia 4 lutego 1994 r.
13. Rauk J. (1962): *Zależność wartości opałowej i składu gazu z podziemnego zgazowania węgla kamiennego od wilgotności gazu*. Prace GIG, Komunikat nr 305.
14. Rauk J. (1964): *Badanie temperatury i stopnia odgazowania calizny węglowej w podziemnym zgazowaniu węgla kamiennego*. Prace GIG, Komunikat nr 336.
15. Rauk J. (1976): *Optymalne wymiary generatora przy podziemnym zgazowaniu węgla powietrzem*. Prace GIG, Komunikat nr 660.
16. Rauk J. (1979): *Stan podziemnego zgazowania węgla w świecie*. Katowice, GIG.
17. Review of UCG Technological Advances Report No. COAL R211, Aug 2001, available on DTI web site, as a (Available at DTI Fossil Fuel Technology under Project Summaries).
18. Sprawozdania z działalności statutowej GIG pt.: „Bank o zasobach geologicznych węgla” z 2001 i 2002 r.
19. Summary of DTI Energy Paper 67 Cleaner Coal Technologies: The Government’s Plan for R& D Technology Transfer and Export Promotion, DTI, April 1999.
20. The Chinchilla IGCC Project to Date – Underground Coal Gasification and Environment. Proceedings of the 2002 Gasification Technologies Conference, San Francisco, USA, October 27–30, 2002.
21. The Future Development of UCG, Comprehensive Report to CEC by the European Working Group Report on UCG, April 1989.
22. Underground Coal Gasification – A Joint European Field Trial in Spain DTI Project Summary 017, March 1999.
23. Underground Coal Gasification in the United Kingdom. Summary document prepared for the 5th European Gasification Conference “Gasification – The Clean Choice”, 8–10 April 2002, Noordwijk.
24. United States Patent No 5,287,926, Date of Patent 1994.
25. Wasilewski J. (1966): *Zależność procesu podziemnego zgazowania węgla od rodzaju i szybkości przepływu środka zgazowującego*. Prace GIG, Komunikat nr 400.

Recenzent: doc. dr hab. inż. Krzysztof Stańczyk

Irena Pluta, Ryszard Ślaski, Karol Orawski***

UWARUNKOWANIA SILNYCH ZJAWISK GAZOGEOODYNAMICZNYCH ZAISTNIAŁYCH W KOPALNIACH „PNIÓWEK” I „ZOFIÓWKA”

Streszczenie

Zjawiska gazo-geodynamiczne, charakteryzujące się wyrzutami węgla, skał i gazów, są jednymi z najbardziej skomplikowanych zagrożeń naturalnych w górnictwie, w tym również w kopalniach węgla kamiennego na Górnym Śląsku. Dotychczas, mimo intensywnych badań, nie zostały w pełni rozpoznane przyczyny ich powstawania i możliwości prognozowania. Na podstawie wyników badań pokłady węgla w kopalniach „Pniówek” i „Zofiówka”, w których zaistniały dwa silne wyrzuty, zostały ocenione jako nieskłonne do występowania wyrzutów gazów i skał oraz niezagrożone wyrzutami. W artykule przedstawiono analizę zjawisk gazo-geodynamicznych w aspekcie uwarunkowań strukturalnych, tektonicznych i temperaturowych. Silne zjawiska gazo-geodynamiczne zaistniały w utworach karbonu na głębokości 720 m w zasięgu grzbietu Pawłowice w obszarach spękań i szczelin towarzyszących małym uskokom w strefach zakończenia ich biegu, w którym w przeszłości, po okresie karbonu, wystąpiły wysokie temperatury.

Conditions of strong gaseous-geodynamical phenomena occurred in "Pniówek" and "Zofiówka" mines

Abstract

Gaseous-geodynamical phenomena, characterising with coal, rocks and gases outbursts, are ones of most complicated natural hazards in mining, including also hard coal mines of Upper Silesia. Despite of intensive researches, the reasons of their occurrence and possibilities of their forecasting were not fully recognised so far. On the basis of results of investigations, the coal seams in mines "Pniówek" and "Zofiówka", in which there occurred two strong outbursts, were assessed as not liable to occurrence of gases and rocks outbursts, as well as not outburst-hazardous. In the paper, an analysis of gaseous-geodynamical phenomena was presented in an aspect of structural, tectonic and temperature conditions. Strong geodynamical phenomena appeared in carboniferous formations at the depth of 720 m in the range of Pawłowice ridge in areas of fractures and fissures accompanying little faults in zones of end of their course, in which high temperatures had occurred in the past after carboniferous period.

WPROWADZENIE

Zjawiska gazo-geodynamiczne, charakteryzujące się wyrzutami węgla, skał i gazów, są jednymi z najbardziej skomplikowanych zagrożeń naturalnych w górnictwie, w tym również w kopalniach węgla kamiennego na Górnym Śląsku. Dotychczas mimo intensywnych badań od pierwszego zarejestrowanego wyrzutu, który wystąpił w 1967 roku w kopalni „Jastrzębie” (obecnie „Jas-Mos”), nie zostały w pełni rozpoznane przyczyny ich powstawania i możliwości prognozowania.

* Kopalnia Węgla Kamiennego „Zofiówka”.

** Kopalnia Węgla Kamiennego „Pniówek”.

Na podstawie rozpoznania zjawisk gazogeodynamicznych w kopalniach węgla kamiennego (np. Tarnowski 1983; Kozłowski 1991; Olajossy 1993) ustalono, że wskaźnikami wyrzutowości są: metanonośność pokładu węgla, intensywność desorpcji gazu, zwięzłość węgla, ilość zwiercin z otworów badawczych (Rozporządzenie... 2002). Niestety, wyniki badań tych wskaźników pokładów węgla, w których zaistniały silne wyrzuty w kopalniach „Pniówek” i „Zofiówka”, pozwoliły na wcześniejszą ocenę pokładów jako nieskłonnych do występowania wyrzutów gazów i skał oraz niezagrożonych wyrzutami (Jakubów i inni 2003, Krause 2006). Wartości metanonośności oznaczone metodą obecnie stosowaną w górnictwie wykazały, że w pokładach 404/4+405/1 i 409/4 występowało średnie nasycenie metanem, a pomiary wskaźnika desorpcji metanu z tych węgli nie wykazały przekroczenia wartości progowej.

Biorąc pod uwagę powyższe fakty, za konieczne należy uznać dalsze intensywne badania nad metodami prognozowania wyrzutów węgla, skał i gazów.

W artykule omówiono silny wyrzut gazów i skał w kopalniach „Pniówek” (23 sierpnia 2002 r. podczas drażenia lunety rurowej na poziomie 100 m) i „Zofiówka” (22 listopada 2005 r. w przodku drażonego chodnika transportowego D-6 na poziomie 900 m) w świetle rozpoznania strukturalnego, tektonicznego i temperaturowego, na podstawie badań genetycznych wód.

Pracę wykonano w ramach projektu nr 4T12A03529.

1. ZARYS WARUNKÓW GEOLOGICZNYCH W REJONIE KOPALŃ „PNIÓWEK” I „ZOFIÓWKA”

Kopalnie „Pniówek” i „Zofiówka” są zlokalizowane w południowo-zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego i w zachodniej części zapadliska przedkarpackiego.

Utwory karbonu są nachylone monoklinalnie w kierunku NE. Są zaburzone dwoma systemami uskoków równoległych o rozciągłościach NWW-SEE i N-S o zrzutach najczęściej od kilku do maksymalnie 50 m. Na południowym skraju kopalń „Pniówek” i „Zofiówka” wyróżnia się dużą strukturę uskokową równoleżnikową Bzie-Czechowice-Marcyporęba (o amplitudzie zrzutu na południe do około 600 m).

Powierzchnia utworów węglonośnych karbonu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego w rejonie kopalń „Pniówek” i „Zofiówka” ma wyjątkowo złożoną strukturę i rzeźbę zakrytą przez osady kenozoiku. Na powierzchni podmiocenińskiej występuje pasmo grzbietowe Pawłowic nazywane też garbem, czy kulminacją. Charakteryzuje się ono stromymi stokami silnie rozczłonkowanymi przez wciosy. Grzbiet Pawłowic jest rozdzielony od strony zachodniej doliną Zofiówki i dolinami wciosowymi Bzia (I–V).

Złoże węgla kopalni „Pniówek” jest pocięte szeregiem uskoków o kierunkach południkowym i równoleżnikowych oraz NW i SE o zrzutach od kilku do kilkunastu metrów. Uskokom tym towarzyszą mniejsze zaburzenia. Systemy uskokowe dzielą złoże na dwa bloki tektoniczne, które stanowią naturalne granice regionów eksploatacyjnych. Szczególnie intensywną tektonikę obserwuje się w rowie tektonicznym utworzonym przez uskoki Warszawicki i Pawłowicki I.

Złoże węgla kopalni „Zofiówka”, podobnie jak kopalni „Pniówek”, jest również pocięte licznymi uskokami o zrzutach od kilku do około 50 m. Dominującym kierunkiem ich przebiegu jest południkowy (N-S), podrzędnym zaś kierunek równoleżnikowy

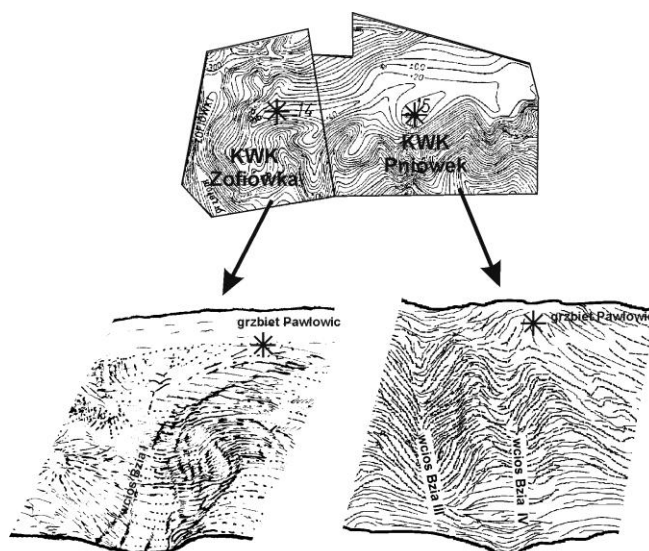
(NWW-SEE). Uskokom tym towarzyszą mniejsze o odmiennym kierunku zrzutu, mniejszych amplitudach, często nieprzekraczających grubości pokładu.

2. LOKALIZACJA SILNYCH ZJAWISK GAZOGEODYNAMICZNYCH W KOPALNI „PNIÓWEK” I „ZOFIÓWKA” W ŚWIELE ROZPOZNANIA STRUKTURALNEGO

Silny wyrzut metanu i skał w kopalni „Pniówek” nastąpił w czasie drażenia lunety rurowej w kierunku pogłębianego szybu II, od poziomu 830 m do poziomu 1000 m. W przekroju czoła przodka zalegał pokład 405/2 na wysokości 1,2 m od spągu lunety rurowej, natomiast w stropie pokład 404/4+405/1 o miąższości około 6 m. Zasięg wyrzutu był ograniczony do długości wydrążonego wyrobiska, czyli 73 m. W czasie wyrzutu wydzielilo się 51 448 m³ metanu, a masy powyrzutowe oszacowano na około 250 m³ (Jakubów i inni 2003).

Silny wyrzut metanu i skał w kopalni „Zofiówka” zaistniał w czasie drażenia chodnika transportowego D-6 w pokładzie 409/4 na poziomie 900 m. Chodnik ten był drażony w celu przygotowania części pokładu do dalszej eksploatacji złoża. Do czasu zdarzenia wykonano 113 m chodnika o nachyleniu 5°. W wyniku wyrzutu wydzielilo się 16 584 m³ metanu, a masy powyrzutowe oszacowano na około 350 m³ (Sprawozdanie... 2006).

Silne wyrzuty znacznych ilości skał i metanu wystąpiły w głębszym karbonie w kopalni „Pniówek” i „Zofiówka” w odległości około 720 m od stropu karbonu w rejonie grzbietu Pawłowic (rys. 1).



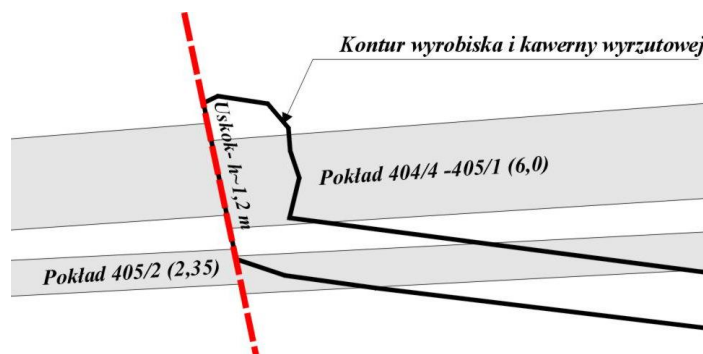
Rys. 1. Lokalizacja miejsc silnych zjawisk gazoгеodynamicznych w kopalniach „Pniówek” i „Zofiówka” na tle szkiców rzeźby podmiocenijskiej

Fig. 1. Location of places of strong gaseous-dynamical phenomena in "Pniówek" and "Zofiówka" mines on the background of drafts of sub-Miocene relief

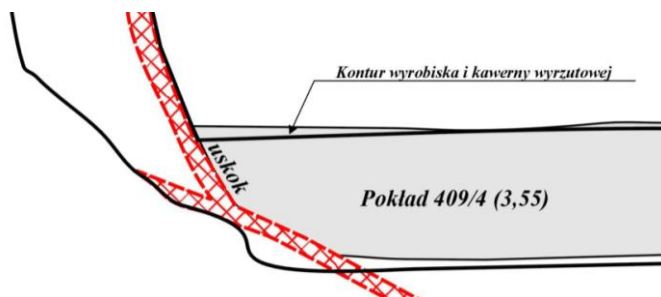
3. LOKALIZACJA SILNYCH ZJAWISK GAZOGEODYNAMICZNYCH W ŚWIEŁLE ROZPOZNANIA TEKTONICZNEGO

Wyrzut w lunecie rurowej na poziomie 1000 m w kopalni „Pniówek” wystąpił w czasie udostępniania pokładu 404/4+405/1 w filarze szybu II w bloku tektonicznym ograniczonym uskokami Krzyżanowickim I i Krzyżanowickim II, w rejonie małego uskoku o zrzucie ocenianym na około 1,2 m (rys. 2a). Szyby główne są umiejscowione między dwoma stosunkowo dużymi, prawie równoleżnikowymi uskokami, o przebiegu NW-SE, zrzucającymi w kierunku NE. Uskok Krzyżanowicki I, o zrzucie od około 5 do 20 m, przebiega w odległości około 170 m na SW od szybu II, natomiast uskok Krzyżanowicki II, o zrzucie od około 8 do 18 m, przebiega w odległości około 350 m na NE od szybu II.

a)



b)



Rys. 2. Uproszczony przekrój przez miejsca wyrzutów w lunecie rurowej kopalni „Pniówek” (a) oraz w chodniku transportowym D-6 kopalni „Zofiówka” (b)

Fig. 2. Simplified section through the places of outbursts in the section between the outlet of stowing cone and the landing leg pipe of stowing pipe in "Pniówek" mine (a) as well as in D-6 gate road of "Zofiówka" mine (b)

Miejsce wyrzutu w kopalni „Zofiówka” było położone w partii D, w bloku tektonicznym o wielkości 1×1 km, ograniczonym od południa uskokiem centralnym o przebiegu NWW-SEE i zrzucie około 10 m na NEE, a od północy szeregiem uskoku przeciwstawnych o biegu NWW-SEE i zmiennych zrzutach do około 5 m, w rejonie występowania jedynie małych uskoku (rys. 2b). Od wschodu i zachodu

blok jest ograniczony uskokami o biegu S-N i zrzutach około 10 m. W sąsiedztwie wyrzutu jest zlokalizowane miejsce zakończenia biegu uskoku południkowego Jastrzębskiego, który na południu kopalni osiąga zrzut około 50 m.

Powyższe dane wskazują, że silne wyrzuty znacznych ilości skał i metanu w kopalniach „Pniówek” i „Zofiówka” wystąpiły w obszarze spękań i szczelin towarzyszących małym uskokom. Ta bardzo istotna zgodność jest zbieżna ze stwierdzeniami zawartymi w opracowaniu Bodzionego i innych (1997), a także pracy Schinohla (2003), który przedstawił wyniki „Raportu Okręgowego Urzędu Górniczego w Rybniku w sprawie stanu rozpoznania zagrożenia nagłymi wyrzutami gazów i skał”. Zgodnie z nimi zdarzenia wyrzutowe mają miejsce w strefach uskokowych występujących przed przodkiem wyrobisk. Praktycznie nie dochodzi do wyrzutów w caliznie niezaburzonej. Dodatkowo opisana wyżej analiza tektoniki zwraca uwagę, że wystąpiły one w strefach zakończenia biegu uskoku. Są to uskoki trudno wykrywalne ze względu na ich ograniczony zasięg i brak kontynuacji w pokładach leżących niżej lub wyżej.

Biorąc powyższe pod uwagę, tektoniczne pułapki występujące w spękanych, zeszcelinowanych strefach w sąsiedztwie małych uskoku, w szczególności w strefach zakończenia ich biegu, należy uznać za miejsca gromadzenia się gazów. Nagłe odsłonięcie uskoku lub strefy przyskokowej powoduje zapoczątkowanie wyrzutu. Efekt wyrzutów był bardzo intensywny w utworach głębszego karbonu, na głębokości około 720 m od stropu karbonu w rejonie grzbietu Pawłowic.

4. LOKALIZACJA SILNYCH ZJAWISK GAZOGEODYNAMICZNYCH W ŚWIELE ROZPOZNANIA TEMPERATUROWEGO NA PODSTAWIE BADAŃ GENETYCZNYCH WÓD

Badania wód na poziomie 1000 m w kopalni „Pniówek” i na poziomie 900 m w kopalni „Zofiówka” w rejonie grzbietu Pawłowic, wykazały dopływy o odmiennych, niespotkanych dotąd w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym, wartościach składu izotopowego wodoru i tlenu (Pluta, Zuber 1995; Pluta 2005). Szczegółowa analiza ich pochodzenia wskazuje, że są to najprawdopodobniej wody występujące generalnie w utworach karbonu, pochodzące z opadów w okresie dolnego permu (czerwonego spągowca) (Pałys 1971), których skład izotopowy i chemiczny został przekształcony wskutek podwyższonej temperatury. Obecność tych wód wskazuje, że po okresie karbonu na głębokości około 720 m od stropu w rejonie grzbietu Pawłowic występowała temperatura, która osiągała, jak należy przypuszczać, ponad 100°C. W tych warunkach było możliwe nagromadzenie dużych ilości gazów (głównie metanu).

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Silne wyrzuty gazów i skał zaistniały w kopalniach „Pniówek” i „Zofiówka” w utworach karbonu na głębokości około 720 m od stropu w zasięgu grzbietu Pawłowic. W rejonach tych stwierdzono dopływ najstarszych wód występujących

w utworach karbonu na całym obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, a pochodzących najprawdopodobniej z opadów w okresie dolnego permu (czerwonego spagowca), których skład izotopowy został przekształcony wskutek wysokiej temperatury. Proces ten, który przebiegał po okresie karbonu był, jak należy przypuszczać, źródłem akumulacji dużych ilości gazów.

Silne zjawiska gazogeodynamiczne wystąpiły w obszarach spękań i szczelin towarzyszących małym uskokom w strefach zakończenia ich biegu. Są to uskoki trudno wykrywalne ze względu na ich ograniczony zasięg i brak kontynuacji w pokładach leżących niżej lub wyżej.

W celu zdiagnozowania miejsc zachowania tektonicznych pułapek gazowych jest wskazane poszukiwanie, metodami analizy strukturalnej, stref gęstej sieci szczelin występujących między innymi w rejonach zaniku uskoków oraz rozpoznanie obszarów wysokich paleotemperatur, między innymi na podstawie badań genetycznych wód.

Literatura

1. Bodziony J. i inni (1997): *Analiza i ocena zagrożenia wyrzutami metanu i skał oraz stosowanych metod profilaktyki w kopalniach Jastrzębskiej Spółki Węglowej*. Dokumentacja. Kraków, AGH.
2. Jakubów A., Tor A., Tobczyk S. (2003): *Wyrzut metanu i skał w drążonej lunecie rurowej do szybu II na poziomie 1000 m w KWK Pniówek – okoliczności, przyczyny i skutki*. Biblioteka Szkoły Eksploatacji Podziemnej nr 25. Kraków, IGSMiE PAN.
3. Kozłowski B. (1991): *Kształtowanie się zagrożeń gazogeodynamicznych z głębokością prowadzenia robót górniczych*. Wiadomości Górnicze nr 9, s. 218–223.
4. Olajossy A. (1993): *Zagrożenie wyrzutami gazów i skał – jego ocena oraz aktywne metody zwalczania*. Kraków, Wydaw. AGH.
5. Pałys J. (1971): *Pochodzenie słonych wód w karbonie ważniejszych zagłębi węglowych Europy na tle ich geologicznego rozwoju*. Prace Instytutu Geologicznego T. 62.
6. Pluta I., Zuber A. (1995): *Origin of brines in the Upper Silesian Coal Basin (Poland) inferred from stable isotope and chemical data*. Applied Geochemistry Vol. 10, s. 447–460.
7. Pluta I. (2005): *Wody kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego – geneza, zanieczyszczenia i metody oczyszczania*. Prace Naukowe GIG nr 865.
8. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 29 czerwca 2002 roku w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy, prowadzenia ruchu oraz specjalistycznego zabezpieczenia przeciwpożarowego w podziemnych zakładach górniczych (Dz.U. Nr 139, poz. 1169).
9. Schinohl J. (2003): *Wyrzuty metanu i skał w kopalni „Pniówek”*. Wiadomości Górnicze nr 12 s. 556–562.
10. Sprawozdanie Komisji powołanej dla zbadania przyczyn i okoliczności wyrzutu metanu i skał oraz wypadku zbiorowego, zaistniałego w dniu 22 listopada 2005 roku w Jastrzębskiej Spółce Węglowej S.A. Kopalni Węgla Kamiennego „Zofiówka” w Jastrzębiu Zdroju, luty 2006 (materiały niepublikowane).
11. Tarnowski J. (1983): *Stan naprężenia i przepuszczalności węgla dla gazu w pokładzie przed czołem wyrobisk w warunkach pokładów zagrożonych wyrzutami węgla i gazu*. Przegląd Górniczy nr 5, s. 201–208.

Recenzent: dr Bronisław Kajewski

Marek Rotkegel

POMIARY UBYTKU KOROZYJNEGO OBUDOWY WYROBISK KORYTARZOWYCH

Streszczenie

Korozja jest powszechnym bardzo niekorzystnym zjawiskiem, dotyczącym wielu dziedzin życia codziennego, także obudowy wyrobisk górniczych. Zaczyna się na powierzchni i stopniowo przenika do warstw głębszych. Rozpoczęty niezahamowany proces korozji prowadzi do całkowitego zniszczenia metalowych elementów konstrukcji. Straty spowodowane zniszczeniami korozyjnymi są olbrzymie. Straty ekonomiczne dzieli się na bezpośrednie i pośrednie. Do strat bezpośrednich zalicza się koszty wymiany zniszczonych urządzeń oraz konieczność użycia materiałów bardziej odpornych na korozję. Straty pośrednie są związane z wyłączaniem urządzeń z ruchu (także wyrobisk górniczych) oraz zmniejszaniem bezpieczeństwa pracy (Baszkiewicz, Kamiński 1997; Wranglen 1985). Niejednokrotnie przewyższają one straty bezpośrednie.

W artykule przedstawiono wyniki badań ubytku korozyjnego odrzwi, ze szczególnym uwzględnieniem sposobu przygotowania badanych elementów, wykonanych *in situ*.

Measurements of corrosive loss of dog headings support

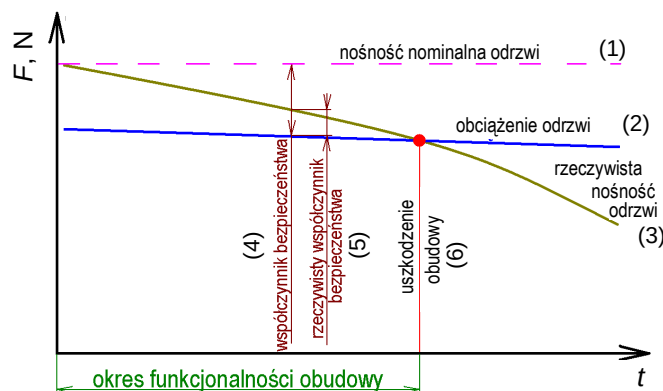
Abstract

Corrosion is unfavourable general phenomenon, affecting many ordinary areas of life, including support of mining excavations. It starts on a surface and gradually penetrates to deeper layers. Once started not retarded process of corrosion leads to total destruction of metal constructional elements. Losses caused by corrosive destruction are gigantic. Economic losses may be divided on direct and indirect ones. To the direct losses encounter costs of exchange of worn out devices as well as necessity of use of more resistant to corrosion materials. Indirect losses are associated with shutting down devices (and also mining excavations) as well as lowering of work safety (Baszkiewicz, Kamiński 1997; Wranglen 1985). In many cases they surpass the direct losses.

In the paper, results of conducted *in situ* tests of corrosive decrease of frames were presented, with particular consideration of the way of preparation of tested elements.

WPROWADZENIE

Spełnianie podstawowych zadań obudowy jest ściśle związane z parametrami wytrzymałościowymi i jest możliwe dopóki nośność obudowy jest większa od działającego na nią obciążenia. Znając parametry nośnościowe odrzwi i wartości spodziewanych obciążeń można zaprojektować obudowę spełniającą powyższy warunek. Jednak wielkości te nie zawsze są stałe w czasie. Dotyczy to szczególnie obudowy stalowej, której podporność zależy od wielu czynników, takich jak: kształt (także stan jej deformacji), własności wytrzymałościowe zastosowanych materiałów, poprawność zabudowy w wyrobisku oraz parametry przekrojowe zastosowanego profilu. Parametry te mogą się w istotny sposób zmieniać na skutek korozji. Sytuację taką zobrazowano na rysunku 1 (Rotkegel, Kowalski 2003).



Rys. 1. Zmiany parametrów w układzie obudowa–górotwór: t – czas, F – obciążenie, N – nośność

Fig. 1. Change of parameters in the support-rockmass system: t – time, F – load, N – load-bearing capacity, 1 – nominal load-bearing capacity of a frame, 2 – load of a frame, 3 – true load-bearing of a frame, 4 – safety coefficient, 5 – true safety coefficient, 6 – damage of support

Dokładne określenie przebiegu przedstawionych na rysunku krzywych jest trudne lub wręcz niewykonalne. Konieczne jest zatem monitorowanie układu obudowa – górotwór tak, aby możliwe było uniknięcie stanów awaryjnych – niestatecznych (zbliżenie się wartości nośności obudowy do wartości obciążeń na nią działających), odpowiadających współczynnikowi bezpieczeństwa bliskiego wartości 1. Potwierdzeniem konieczności monitorowania stanu obudowy i badania zjawiska korozji mogą być ostatnie zawały zaistniałe w wyrobiskach chodnikowych kopalń „Krupiński”, „Bytom III” i „Piast”, spowodowane właśnie przez korozję.

Określenie stanu skorodowania obudowy ma znaczenie nie tylko ze względu na bezpieczeństwo załóg górniczych, ale także aspekt ekonomiczny. Właściwe oszacowanie stanu skorodowania obudowy i uwzględnienie w obliczeniach wytrzymałości odrzwi oraz prowadzenie obserwacji i prognozowanie dalszego przebiegu korozji pozwalają na zakwalifikowanie obudowy do dalszej pracy lub do wzmocnienia, a w ostateczności do przebudowy. Postępowanie takie pozwala na unikanie sytuacji awaryjnych spowodowanych nadmiernym stopniem skorodowania poszczególnych elementów.

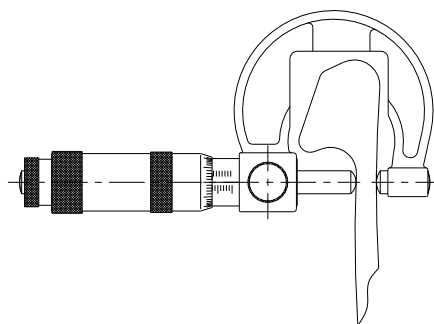
1. METODY POMIARU UBYTKU KOROZYJNEGO

Określenie stopnia skorodowania, a właściwie grubości pozostałego, nieskorodowanego materiału elementu obudowy niezabudowanego w wyrobisku nie nastręcza żadnych problemów. Pomiary takie wykonywane są sporadycznie, jedynie w przypadku elementów obudowy regenerowanej lub przez dłuższy czas składowanej w magazynach. Problemem jest natomiast pomiar grubości elementów obudowy zabudowanych w wyrobisku. Znane są dwie podstawowe grupy metod dokonywania takich pomiarów – metody bezpośrednie pomiaru grubości oraz metody pośrednie. Praktycznie we wszystkich tych metodach konieczne jest całkowite usunięcie produktów korozji w miejscu dokonywania pomiarów.

1.1. Metody pomiaru bezpośredniego

Bezpośrednie pomiary stopnia skorodowania polegają na pomiarze grubości elementu obudowy, na przykład ścianki kształtownika za pomocą typowych narzędzi i przyrządów pomiarowych. W niektórych przypadkach muszą być one nieco zmodyfikowane. Mimo, że badania te są proste, to mogą przysparzać znacznych trudności. Wynikają one z konieczności zapewnienia wystarczającego dostępu do wnętrza profilu KS/KO lub V, umożliwiającego zarówno oczyszczenie wewnętrznych powierzchni, jak i wprowadzenie narzędzi lub przyrządów pomiarowych. Kolejnym utrudnieniem jest właściwe oczyszczenie mierzonych powierzchni, szczególnie wewnętrznych. Tylko wtedy można mieć pewność, że grubość warstwy produktów korozji nie jest uwzględniana w pomiarach.

Do bezpośredniego pomiaru grubości ścianki profilu przydatny może być mikrometr z kulistymi powierzchniami pomiarowymi (typu MMZe) o zakresie pomiarowym 0–25 mm (Ciekanowski 1989; Czerwiński W., Czerwiński J. 1989) lub większym, z dodatkowymi wkładkami dystansowymi. W niektórych mikromierzach może być konieczne wykonanie dodatkowego wyprofilowania kabłąka, co nie wpływa istotnie na wymaganą dokładność pomiaru. Sposób ewentualnego wyprofilowania kabłąka przedstawiono schematycznie na rysunku 2.

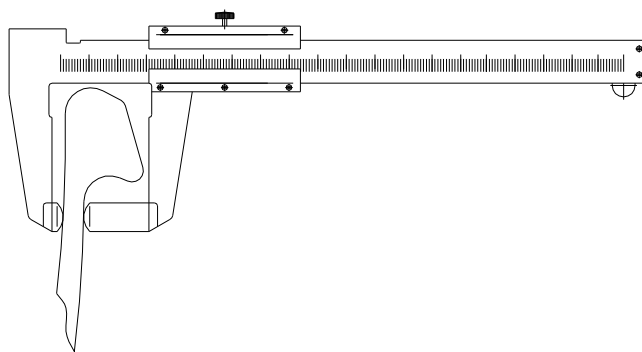


Rys. 2. Mikrometr z zaznaczonymi miejscami ewentualnego wyprofilowania kabłąka

Fig. 2. Micrometer with marked spots of possible bow profiling

W celu zwiększenia wygody i szybkości dokonywania pomiarów bezpośredniej grubości ścianki możliwe jest zastosowanie suwmiarki. Z uwagi na znacznie ograniczoną przestrzeń wygodniejsza jest suwmiarka jednostronna typu MAJ. Konieczne jest wyposażenie jej w specjalne kowadełka lub wkładki dystansowe, umożliwiające dokonanie pomiaru pod kołnierzem kształtownika. Powinny być one trwale połączone ze szczękami, a następnie zeszlifowane. W celu ułatwienia odczytu i uniknięcia błędów, przy odejmowaniu długości wkładek dystansowych, celowe jest zeszlifowanie zmodyfikowanych szczęk, nadając suwmiarce przy zsunięciu wymiar 50 lub 100 mm (rys. 3).

Inną prostą metodą szacowania stanu skorodowania obudowy może być zastosowanie dla każdego kształtownika specjalnych pakietów szablonów. Pomijając konieczność wykonania takich szablonów, pomiar na wewnętrznych powierzchniach kształtownika może okazać się utrudniony.



Rys. 3. Suwmiarka jednostronna ze zmodyfikowanymi szczękami

Fig. 3. One-side slide caliper with modified jaws

Jak wspomniano, metody bezpośredniego pomiaru grubości ścianki kształtownika zabudowanych odrzwi nie wymagają stosowania specjalistycznych narzędzi i przyrządów pomiarowych. Jednak ich stosowanie na większą skalę jest uciążliwe z powodu trudności w zapewnieniu dostępu do mierzonego obiektu – ścianki kształtownika. Wynikiem tego są pomiary obarczone dużą niepewnością. Zastosowanie tych metod na szerszą skalę jest możliwe jedynie w przypadku znacznych odcinków obudowy z kształtowników odwrotnie giętych.

1.2. Metody pomiaru pośredniego

Wśród pośrednich metod pomiaru stopnia skorodowania kształtownika (grubości ścianki) należy wymienić przede wszystkim metodę radiologiczną oraz ultradźwiękową. Jednak z uwagi na znaczną liczbę pomiarów oraz trudności z zabezpieczeniem załóg przed szkodliwym promieniowaniem praktyczne zastosowanie może mieć jedynie metoda ultradźwiękowa (Lewińska-Romicka 2001; Śliwiński 2001) z wykorzystaniem grubościomierzy. Przyrząd taki, wykorzystywany w badaniach, przedstawiono na fotografii 1.



Fot. 1. Grubociomierz ultradźwiękowy

Phot. 1. Ultrasonic thickness gauge

Ultradźwiękowe pomiary grubości obiektów są powszechnie wykonywane w czasie prowadzenia procesów technologicznych i podczas eksploatacji urządzeń, głównie ze względu na konieczność uwzględniania ubytków korozyjnych. W pomiarach takich jest wymagany jednostronny dostęp do mierzonych elementów. Pomiary grubości elementów z użyciem głowic z przetwornikami piezoelektrycznymi prowadzi się impulsową metodą echa (Lewińska-Romicka 2001; Śliwiński 2001). Zasada pomiaru polega na pomiarze czasu przejścia podłużnej fali ultradźwiękowej przez badany element obiektu. Grubość elementu jest obliczana z zależności

$$g = \frac{c_L(t - t_0)}{2} \quad (1)$$

gdzie:

- g – grubość obiektu,
- c_L – prędkość podłużnej fali ultradźwiękowej w materiale obiektu,
- t – czas przejścia podłużnej fali ultradźwiękowej,
- t_0 – składnik korekcyjny, umożliwiający uwzględnienie opóźnienia fali w warstwie ochronnej głowicy.

Ta metoda pomiarowa została pozytywnie zweryfikowana w wielu pracach naukowo-badawczych i wydaje się być najefektywniejszą.

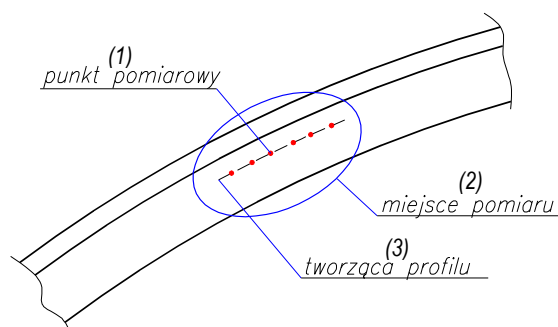
3. METODYKA POMIARÓW I OBRÓBKA DANYCH

W celu prawidłowej oceny stanu skorodowania obudowy konieczne jest określenie metodyki dokonywania pomiarów, natomiast sposób pomiaru jest uzależniony od przyjętej metody i użytych przyrządów lub narzędzi.

Generalnie pomiary ubytku korozyjnego są wykonywane w miejscach najbardziej skorodowanych. Odstępstwem może być skorodowanie przyspagowych końcówek łuków ociosowych. W przypadku równomiernego stopnia skorodowania całych drzwi pomiary grubości wykonuje się w miejscu reprezentatywnym dla drzwi. Należy mieć także na uwadze fakt, że przy szczelnej wykładce największe naprężenia występują w kluczu drzwi, a przy luźnej, także w połowie długości łuku ociosowego.

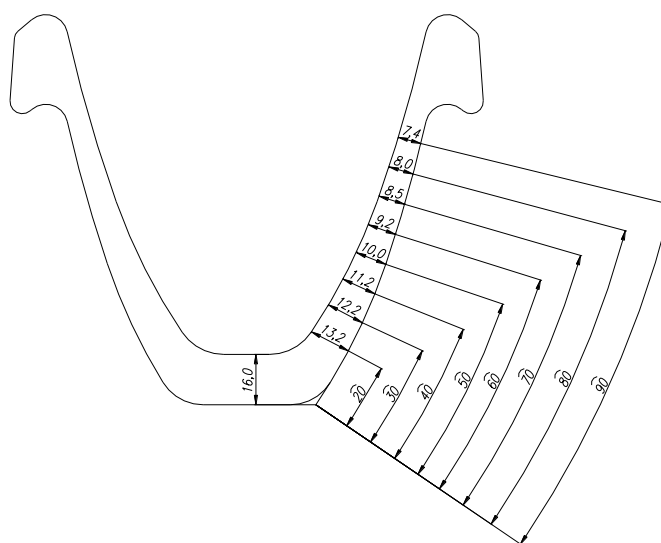
W miejscach pomiarów, w zależności od zastosowanej metody badań, jest konieczne odpowiednie przygotowanie elementów drzwi. Pomiary są wykonywane wielokrotnie, w każdym miejscu na jednej linii (w identycznej odległości od dna kształtownika), jak pokazano na rysunku 4. W przypadku pomiaru grubości kształtownika na jego dnie punkt pomiarowy jest zlokalizowany w połowie szerokości profilu – dna.

Uzyskane wyniki grubości uśrednia się i odnosi do zarysu nominalnego kształtownika. Na tej podstawie uzyskuje się ubytek korozyjny. Na rysunku 5 przedstawiono przykładowy zarys kształtownika V z naniesionymi grubościami nominalnymi mierzonymi w różnych miejscach.



Rys. 4. Punkty pomiarowe w danym miejscu pomiarowym

Fig. 4. The measuring points for a given measuring spot: 1 – measuring point, 2 – spot of the measurement, 3 – generating line of profile



Rys. 5. Grubości ścianki kształtownika V29

Fig. 5. Wall thickness of V29 profile

3.1. Przygotowanie elementów do pomiaru

Z założeń metody wynika wiele wymagań, jakie muszą być spełnione podczas wykonywania badań kształtowników. Dotyczy to przede wszystkim odpowiedniego przygotowania ich powierzchni. W miejscu pomiaru kształtownik musi być oczyszczony z warstwy produktów korozji, jak pokazano na fotografiach 2 i 3. Konieczne jest uzyskanie czystej powierzchni metalicznej. Przygotowana powierzchnia powinna być na tyle duża, aby było możliwe dokonanie kilku pomiarów, wzdłuż tworzącej kształtownika.



Fot. 2. Powierzchnia kształtownika V przygotowywana do pomiaru grubości ścianki (fot. M. Rotkegel)

Phot. 2. Surface of V-section prepared for measurement of wall thickness (phot. by M. Rotkegel)



Fot. 3. Powierzchnia kształtownika V przygotowywana do pomiaru grubości ścianki (fot. M. Rotkegel)

Phot. 3. Surface of V-section prepared for measurement of wall thickness (phot. by M. Rotkegel)

Przed wykonaniem pomiaru konieczne jest wykreślenie linii pomiarowej na odpowiedniej wysokości kształtownika oraz naniesienie substancji pozwalającej na akustyczne sprzężenie badanego obiektu z głowicą grubościomierza tak, aby na powierzchni badanego elementu nie następowało odbicie fali. Substancją tą może być wazelina techniczna, smar, a także woda. Na fotografii 4 przedstawiono przygotowywanie miejsc pomiaru, natomiast na fotografii 5 właściwy pomiar grubości kształtownika.

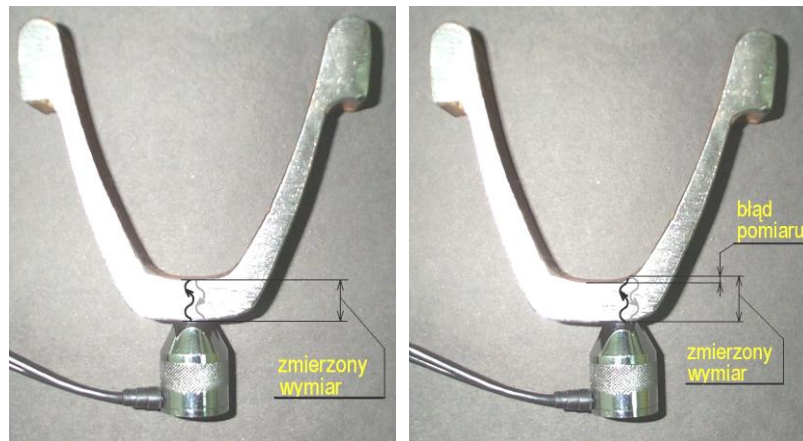
W czasie badań należy tak przykładać głowicę pomiarową, aby mieć pewność, że jest mierzona najkrótsza droga fali dźwiękowej. Szczególnie dotyczy to pomiarów grubości dokonywanych na dnie kształtownika V. Przykład właściwie i niewłaściwie wykonywanego pomiaru przedstawiono na fotografii 6.



Fot. 4. Wykreślenie linii pomiarowej i naniesienie substancji (fot. M. Rotkegel)
Phot. 4. Plotting of measuring line and substance spreading (phot. by M. Rotkegel)



Fot. 5. Pomiar grubości ścianki kształtownika V metodą pośrednią (fot. M. Rotkegel)
Phot. 5. Measurement of V-section wall thickness with the indirect method (phot. by M. Rotkegel)



Fot. 6. Właściwy (z lewej) i niewłaściwy (z prawej) pomiar grubości ścianki
Phot. 6. The proper one (on the left-hand side) and improper (on the right-hand side) measurement of wall thickness

3.2. Program komputerowy wspomagający proces pomiarowy

W celu usprawnienia obróbki danych został opracowany kalkulator – program komputerowy napisany w języku programowania Delphi. Program, po wprowadzeniu uzyskanych danych, automatycznie oblicza średnią z pomiarów grubości kształtownika i odnosi ją do grubości nominalnej. Zaprogramowano nominalne grubości wszystkich kształtowników V. Na podstawie obliczonego ubytku korozyjnego jest wyliczany wskaźnik plastycznego zginania skorodowanego kształtownika, a dalej procentowo nośność odrzwi. Dane można zapisać na dysku lub wydrukować, uzyskując raport z badań. Na rysunku 6 przedstawiono okno kalkulatora korozji.

lokalizacja wyrobiska

wyбір profilu i miejsca pomiaru

operacje wyjścia

okno komentarza

wyniki pomiarów

wyniki obliczeń

Rys. 6. Okno kalkulatora korozji – programu komputerowego

Fig. 6. Window of corrosion calculator - computer program

Przed przystąpieniem do wprowadzania wyników pomiarów do komputera wypełnia się pola edycyjne określające lokalizację wyrobiska. Następnie wybiera się wielkość kształtownika oraz miejsce dokonywania pomiarów (ramka – Profil i miejsce pomiaru). Po dokonaniu odpowiednich ustawień i zatwierdzeniu ich przyciskiem Zatwierdź zostaje uaktywniona ramka z wynikami pomiarów – Pomiary. Wyświetlana jest w niej między innymi nominalna grubość kształtownika w zadanym miejscu pomiarowym. Po tych czynnościach przystępuje się do wypełniania pól edycyjnych danymi z pomiarów dołowych. Po ich wprowadzeniu i przyciśnięciu przycisku Przelicz w ramce Wyniki jest podawana uśredniona grubość oraz ubytek korozyjny, na podstawie którego zostaje określona, w procentach, nośność odrzwi. Wyniki analiz można wydrukować lub zapisać na dysku – za pomocą przycisków odpowiednio DRUKUJ i ZAPISZ. Powrót do nastawy miejsca pomiarowego następuje po naciśnięciu przycisku Wymaż w ramce Pomiary.

PODSUMOWANIE

Stan techniczny obudowy, zwłaszcza stopień jej skorodowania, istotnie wpływa na parametry wytrzymałościowe elementów odrzwi, a przez to na ich nośność. Wynika z tego konieczność przeprowadzania okresowych kontroli stanu skorodowania obudowy w celu zapobiegania stanom awaryjnym i związanym z nimi niebezpieczeństwem wystąpienia zawałów.

Specyfika miejsca prowadzenia badań korozyjności obudowy wymusza opracowanie efektywnych metod oraz stosowanie właściwych przyrządów pomiarowych. Najbardziej przydatnym jest grubościomierz ultradźwiękowy. Potwierdzają to liczne badania przeprowadzone między innymi w: ZG „Bytom III” (Prusek i inni 2004), Lubelski Węgiel „Bogdanka”; w kopalniach: „Marcel”, „Murcki”, „Wujek”, „Śląsk” i „Wesoła”.

Literatura

1. Baszkiewicz J., Kamiński M. (1997): *Podstawy korozji materiałów*. Warszawa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
2. Ciekanowski B. (1989): *Poradnik ślusarza narzędziowego wzorcarza*. Warszawa, WNT.
3. Czerwiński W., Czerwiński J. (1989): *Poradnik ślusarza*. Warszawa, WNT.
4. Lewińska-Romicka A. (2001): *Badania nieniszczące. Podstawy defektoskopii*. Warszawa, WNT.
5. Prusek S., Rotkegel M., Stokłosa J., Malesza A. (2004): *Ocena stopnia skorodowania odrzwi obudowy chodnikowej na przykładzie ZG „Bytom III”*. Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie nr 9.
6. Rotkegel M., Kowalski E. (2003): *Wpływ stopnia skorodowania elementów odrzwi na nośność obudowy*. Prace Naukowe GIG. Seria Konferencje Nr 46.
7. Śliwiński A. (2001): *Ultradźwięki i ich zastosowania*. Warszawa, WNT.
8. Wranglen G. (1985): *Podstawy korozji i ochrony metali*. Warszawa, WNT.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Kazimierz Rułka

Jan Wachowicz, Klaudiusz Wypior

ANALIZA TERMICZNA MIESZANEK GUMOWYCH STOSOWANYCH DO WYROBU TAŚM PRZENOŚNIKOWYCH DLA GÓRNICTWA

Streszczenie

W artykule przedstawiono analizę termiczną próbek gumy wykonanych z kauczuków: butadienowo-styrenowego, nitylowego i chloroprenowego. Analiza obejmowała badania derywatograficzne i różnicowej kalorymetrii skaningowej w atmosferze tlenu oraz azotu. Na podstawie uzyskanych wyników opisano poszczególne etapy rozkładu termicznego próbek podczas ich ogrzewania.

Stwierdzono, że przebieg krzywych derywatograficznych zależy od rodzaju kauczuku zastosowanego do sporządzania gumy i zawartości związków chemicznych stanowiących środki uniepalniające. Guma wykonana na bazie kauczuku styrenowo-butadienowego (próbka A), nie zawierała w swym składzie dodatków uniepalniających i charakteryzowała się niskoenergetycznym, początkowym etapem rozkładu termicznego, natomiast kolejne etapy wiązały się z wydzielaniem dużej ilości ciepła. Pozostałe próbki charakteryzowały się wyraźnym egzotermicznym charakterem pierwszego etapu rozkładu termicznego, natomiast drugi etap był zwykle niskoenergetyczny, na co niewątpliwie miały wpływ dodatki uniepalniające. W trzecim etapie rozkładu, działanie dodatków uniepalniających było już znacznie osłabione, stąd wyraźnie egzotermiczny charakter tego etapu.

Dodatek substancji uniepalniających do kauczuku, który bez ich zastosowania może łatwo ulegać zapaleniu, spowodował obniżenie energii cieplnej wydzielanej w drugim etapie rozkładu termicznego. Zaobserwowano również znaczne poszerzenie zakresu temperatury, w której zachodził rozkład badanych próbek. Była to temperatura bliska 900°C. Podobne wnioski można wyciągnąć, analizując wyniki badań wykonanych techniką DSC.

Reasumując należy stwierdzić, że w przypadku badanych materiałów stwierdzono wyraźny wpływ składu chemicznego gum (głównie dodatków uniepalniających) na przebieg rozkładu termicznego. Dodatki te powodują zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego. Ponadto wzrost zawartości dodatków uniepalniających powoduje podwyższenie temperatury, w której próbka rozkłada się całkowicie.

Thermal analysis of rubber mixtures used in conveyor belts manufactured for mining

Abstract

In the paper, thermal analysis was presented of rubber samples made on a basis of rubbers: butadiene-styrene, nitrile and chloroprene. Analysis included derivatographic tests and differential scanning calorimetry in atmosphere of oxygen and nitrogen. On the basis of obtained results, individual stages were described of thermal decomposition of tested samples during their heating.

On the basis of obtained for the rubber thermal decomposition results' analysis, it was confirmed, that a course of derivatographic curves depends on a kind of caoutchouc used for preparing the rubber and on a content of chemical compounds used as flameproofing agents. Rubber obtained on the base of styrene-butadiene rubber (sample A) does not contain flameproofing additives in its composition and it characterises with low-energetic, initial stage of thermal decomposition, however the next stages are associated with emission of large quantity of heat. Remaining samples are characterised by clear

exothermic character of first stage of thermal decomposition, however second stage is usually low energetic, what is undoubtedly influenced by flameproofing additives incoming into their composition. Yet, in third stage of decomposition, an activity of flameproofing additives is weakened considerably, and this results in clearly exothermic character of this stage. On the basis of conducted tests, it can be stated that addition of flameproofing substances to rubber, which may easily undergo inflammation without use of them, caused lowering of thermal energy released in the second stage of thermal decomposition. Considerable extensions of range of temperatures were observed also for which decomposition of tested samples had taken place. In this case, it was the temperature close to 900°C. Similar conclusions may be withdrawn when analysing results of tests conducted with DSC technique.

Recapitulating, one should state that in the case of tested materials clear influence of chemical composition of resins was confirmed (mainly flameproofing additives) onto a course of thermal decomposition. These additives cause decreasing of the thermal decomposition rate. Moreover, increase of content of flameproofing additives causes rise of temperature in which the sample decomposes entirely.

WPROWADZENIE

Tworzywa sztuczne stosowane pod ziemią kopalń muszą spełniać zarówno warunki trudnopalności, jak i elektrostatyczności. Wydzielające się podczas ich rozkładu termicznego produkty powinny zawierać możliwie niewielką ilość składników toksycznych. Aby powyższe warunki zostały spełnione, tworzywa te należy modyfikować przez wprowadzenie odpowiednich dodatków. Modyfikacja składu chemicznego tworzyw nie powinna jednak powodować pogarszania ich właściwości użytkowych i w znaczący sposób wpływać na wzrost ceny.

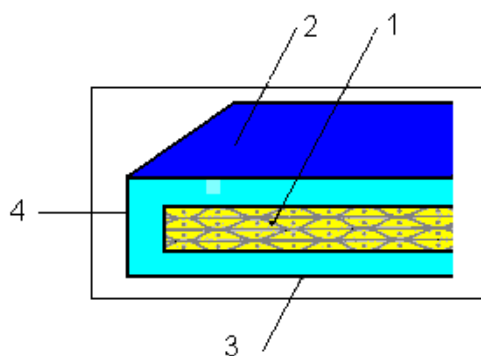
Prawie wszystkie tworzywa sztuczne są palne. Większość z nich w łatwy sposób zapala się i pali po usunięciu płomienia zapalającego. Należą do nich między innymi: poliolefiny, poliacetale, poliwinylacetale, poliamidy, poliuretany i inne. Niektóre polimery wykazują właściwości samogaśnięcia po usunięciu płomienia zapalającego. Są to między innymi twardy polichlorek winylu, poliwęglany, czy też żywice epoksydowe. Najmniejszą grupę stanowią tworzywa trudnopalne, zawierające polimery fluorowe, fenoplasty czy silikon. Pojęcie trudnopalności nie określa w sposób jednoznaczny właściwości tworzywa. Ocena trudnopalności jest dokonywana na podstawie pomiarów wykonywanych różnymi, często jednak nieporównywalnymi metodami badawczymi. Należy podkreślić, że praktycznie wszystkie tworzywa organiczne można spalić w temperaturze powyżej 750°C. Zasadnicza różnica pod względem właściwości palnych tworzyw sztucznych polega na ich podatności na zapłon i szybkości gaśnięcia po usunięciu płomienia zapalającego (Szlezyngier 1998).

Jedną z najczęściej stosowanych pod ziemią grup materiałów polimerowych są elastomery. Najpopularniejszy z nich to guma, chociaż w niewielkich ilościach są stosowane również silikon, poliuretany i inne tworzywa.

W niniejszym artykule zostały przedstawione wyniki badań wybranych rodzajów gumy, gdyż jej udział w wyposażeniu kopalni jest znaczny. Dotyczy to przede wszystkim taśm przenośnikowych, które nie tylko są stosowane w podziemiach kopalń w znacznych ilościach, lecz stanowią jeden z najmniej trwałych elementów

przenośnika taśmowego, podatny na zużycie i stwarzający potencjalne zagrożenie pożarowe oraz będący źródłem wydzielania toksycznych produktów rozkładu termooksydacyjnego (Antoniak 2004; Gładysiewicz 2003).

Ulegają one najszybszemu zużyciu na skutek kontaktu z transportowanym urobkiem, kontaktu z innymi elementami przenośnika taśmowego oraz z powodu zmiennych obciążeń i naprężeń. Budowę taśmy przenośnikowej najogólniej można sprowadzić do czterech elementów, zaznaczonych na rysunku 1. Są to: rdzeń, okładka nośna i bieżna oraz obrzeża. Materiałami stanowiącymi wypełnienie struktury rdzenia taśmy oraz służącymi do produkcji okładek i obrzeży są: guma i/lub polichlorek winylu (Hardygóra i inni 1999).



Rys. 1. Budowa wewnętrzna taśmy przenośnikowej: 1 – rdzeń, 2 – okładka nośna, 3 – okładka bieżna, 4 – obrzeże (Hardygóra i inni 1999)

Fig. 1. Internal layout of conveyor belts: 1 – core, 2 – bearing cover, 3 – running cover, 4 – edge (Hardygóra i inni 1999)

1. PRZEDMIOT BADAŃ

Materiały, które były przedmiotem badań stanowiły, specjalnie wykonane do tego celu w Fabryce Taśm Transporterowych „Stomil” Wolbrom S.A., mieszanki otrzymane z zastosowaniem trzech powszechnie wykorzystywanych w produkcji taśm przenośnikowych kauczuków:

- kauczuku styrenowo-butadienowego – **próbka A**,
- kauczuku nitrylowego – **próbki B**,
- kauczuku chloroprenowego i butadienowego – **próbki C**.

Do mieszanek tych wprowadzono substancje działające jako środki uniepalniające, w ilościach odpowiednio wzrastających, kolejno dla próbek oznaczanych liczbami 1, 2 i 3. Szczegółowe dane o składzie chemicznym próbek zestawiono w tablicach 1–3. Do mieszanki wykonanej na bazie kauczuku styrenowo-butadienowego nie dodano uniepalniaczy. Mieszanki tego rodzaju stosuje się zwykle do produkcji zwykłych taśm przenośnikowych.

Tablica 1. Skład chemiczny próbek typu A – dane producenta

SKŁADNIKI MIESZANKI	Próbka A
Kauczuk br	10
Kauczuk sbr	90,00
Zmiękcacz	20,00
Antyozonant	1,50
Kwas stearynowy	2,00
Tlenek cynku	4,00
Sadza aktywna	70,00
Środek przeciwstarzeniowy 1	1,00
Środek przeciwstarzeniowy 2	1,00
Siarka	1,60
CBS	1,50
TMTD	0,100
RAZEM (jednostek masy)	202,70

Tablica 2. Skład chemiczny próbek typu B – dane producenta

SKŁADNIKI MIESZANKI	Próbka B1	Próbka B2	Próbka B3
Kauczuk NBR	100,00	100,00	100,00
Zmiękcacz	12,00	12,00	12,00
Kwas stearynowy	1,00	1,00	1,00
Tlenek cynku	5,00	5,00	5,00
Sadza aktywna	36,00	36,00	36,00
Boran cynku	5,00	10,00	15,00
Trójtlenek antymonu	5,00	10,00	15,00
Wodorotlenek glinu	5,00	10,00	15,00
Tlenek decabromodwufenylu	4,00	8,00	12,00
Chloroparafina 70%	9,00	18,00	27,00
Roplast FN-1	5,00	10,00	15,00
PCV	45,00	45,00	45,00
Środek przeciwstarzeniowy 1	1,00	1,00	1,00
Środek przeciwstarzeniowy 2	1,50	1,50	1,50
siarka	1,60	1,60	1,60
CBS	1,80	1,80	1,80
TMTD	0,60	0,60	0,60
RAZEM (jednostek masy)	238,50	271,50	304,50

Tablica 3. Skład chemiczny próbek typu B – dane producenta

SKŁADNIKI MIESZANKI	Próbka C1	Próbka C2	Próbka C3
Kauczuk CR	90,00	90,00	90,00
Kauczuk BR	10,00	10,00	10,00
Kwas stearynowy	1,50	1,50	1,50
Tlenek cynku	4,00	4,00	4,00
Sadza aktywna	36,00	36,00	36,00
Tlenek magnezu	4,00	4,00	4,00
Boran cynku	2,25	4,5	9,00
Trójtlenek antymonu	2,25	4,5	9,00
Wodorotlenek glinu	4,5	9	18,00
Tlenek decabromodwufenylu	2,25	4,5	9,00
Chloroparafina 70%	6	12	24,00
Środek przeciwstarzeniowy 1	1,00	1,00	1,00
Środek przeciwstarzeniowy 2	1,00	1,00	1,00
Siarka	0,80	0,80	0,80
CBS	1,30	1,30	1,30
TMTD	0,100	0,100	0,100
RAZEM (jednostek masy)	166,95	184,20	218,70

2. ANALIZA TERMICZNA

Analiza termiczna mieszanek gumowych została wykonana z wykorzystaniem termograwimetrii i różnicowej kalorymetrii skaningowej. Technika zwana termograwimetrią polega na pomiarze masy próbki w określonej temperaturze. Zazwyczaj jest to ogrzewanie badanej próbki w kontrolowanej atmosferze, przy stałym przyroście temperatury. Wyniki pomiarów są ilustrowane wykresem zwanym termogramem, który przedstawia zależność masy próbki od temperatury, czyli sygnał TG oraz jej pierwszej pochodnej, czyli DTG (Rudnik, Dobkowski, Winiarska 1997). 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 możliwe jest wykonywanie pomiarów metodą 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 temperatur 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 temperatur zależy od szybkości pochłaniania lub wydzielania ciepła przez próbkę badanej substancji (Celina i inni 1998).

2.1. Badania derywatograficzne

Badania były wykonywane przy użyciu dwóch derywatografów: typu MOM OD 102 oraz typu Q 1500 D, produkcji węgierskiej, w atmosferze powietrza i azotu. Przebiegi krzywych DTA, DTG i TG zarejestrowane w atmosferze powietrza uzyskane za pomocą derywatografu typu MOM OD 102 przedstawiono na rysunkach 2–8. Badania wykonywano przy liniowym narosie temperatury. W przypadku aparatu MOM OD 102 wynosił on 9°C/min, a dla Q 1500 D – 10°C/min.

Analiza derywatograficzna próbek gumy typu A, B i C wykazała, że ich rozkład termiczny we wszystkich trzech przypadkach przebiegał w trzech zasadniczych etapach (tabl. 4). Zauważyć można jednak istotne różnice w przebiegu poszczególnych etapów. Różnice te były spowodowane zarówno typem mieszanki gumowej, jak rodzajem i ilością związków chemicznych zastosowanych jako środki uniepalniające.

Rozkład termiczny próbki gumy typu A (butadienowo-styrenowej)

Rozkład termiczny próbki gumy typu A, sporządzonej na bazie kauczuku butadienowo-styrenowego, rozpoczął się po nagrzaniu jej do temperatury 200°C. Pierwszy etap charakteryzował się niewielkim ubytkiem masy, wynoszącym zaledwie 3,5%. Etap ten zakończył się w temperaturze 300°C, a maksymalna szybkość rozkładu termicznego wystąpiła w temperaturze 260°C. Najbardziej gwałtowny przebieg rozkładu termicznego gumy typ A zachodził w drugim etapie. Szybkość rozkładu,

w temperaturze 420°C, osiągnęła największą wartość, jak również rozkładowi uległa największa część badanej próbki. Ostatni etap rozkładu termicznego miał charakter dopalenia zwęglonych pozostałości organicznych. Stwierdzono zmniejszenie szybkości rozkładu w stosunku do drugiego etapu, niemniej szeroki zakres temperatur trzeciego etapu (460–760°C) spowodował, że wydzielanie ciepła w tym etapie rozkładu było duże, co zostało uwidocznione na krzywej DTA. Rozkład termiczny próbki gumy typu A zakończył się w temperaturze 760°C (całkowity rozkład próbki).

Rozkład termiczny próbek gumy typu B (nitrylowych)

Zgodnie z opisem (tabl. 2), do badań przygotowano trzy rodzaje próbek gumy uzyskanych na bazie kauczuku nitrylowego (NBR). Próbki różniły się zawartością składników dodawanych w celu zmniejszenia palności gumy.

Badania derywatograficzne wykazały, że zawartość w mieszaninie gumowej związków uniepalniających nie ma wpływu na temperaturę początkową pierwszego etapu rozkładu termicznego. We wszystkich trzech przypadkach wynosiła ona 190°C. W przypadku próbek oznaczonych B1 i B2, pierwszy etap rozkładu termicznego zakończył się w temperaturze 280°C, natomiast w przypadku próbki B3 temperatura ta była nieco niższa i wynosiła 250°C. W pierwszym etapie zarejestrowano największą szybkość rozkładu termicznego w stosunku do pozostałych dwóch etapów. Ubytek masy próbek mieścił się w zakresie od 15 do 20%. Nie zauważono związku między ubytkiem masy, a zawartością środków uniepalniających. Podobna sytuacja wystąpiła w kolejnym etapie rozkładu. Jednakże w przypadku próbki zawierającej największą ilość związków uniepalniających stwierdzono, że proces ten przebiega w szerszym zakresie temperatury. Najważniejszym spostrzeżeniem dotyczącym tego etapu było wydzielanie się niewielkiej ilości ciepła, wyraźnie widoczne podczas analizy krzywych DTA. Etap ten, we wszystkich trzech przypadkach, charakteryzował się małym efektem egzotermicznym. W temperaturze 500–520°C rozpoczął się ostatni etap rozkładu, który zakończył się w temperaturze 890–900°C (pozostałość po rozkładzie, związana z zawartością związków mineralnych w uniepalniaczach, wynosiła od 5 do 9% – tabl. 5).

Rozkład termiczny próbek gumy typu C (chloroprenowych)

Próbki gumy typu C, były wykonane z mieszaniny kauczuku chloroprenowego i butylowego (9:1), podobnie jak w przypadku próbek typu B, różniły się jedynie zawartością związków uniepalniających. Taki sam był rodzaj kauczuku i podstawowe dodatki do mieszanek gumowych.

W przypadku próbek typu C, rozkład termiczny rozpoczął się w temperaturze 190–200°C i zakończył w temperaturze 340°C w przypadku próbek C1 i C2 oraz 300°C w przypadku próbki C3. Temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy, w pierwszym etapie rozkładu, malała wraz ze wzrostem stężenia środków uniepalniających. Ubytek masy na tym etapie rozkładu wahał się w granicach od 26 do 29% i nie miał związku ze zmianami składu chemicznego badanych próbek. Kolejny etap rozkładu termicznego, który przebiegał w temperaturze 340–490°C w przypadku próbek C1 i C2 miał podobny przebieg, natomiast duży dodatek uniepalniaczy

powodował obniżenie zakresu temperatur rozkładu do 300–430°C. Podobnie jak poprzednio, wzrost stężenia uniepalniaczy powodował obniżenie temperatury maksymalnej szybkości rozkładu. Ubytek masy ze wzrostem stężenia uniepalniaczy również był coraz mniejszy. Analiza krzywych DTA potwierdziła tę zależność. Zwrócono również uwagę na coraz mniejszą ilość ciepła wydzielanego przez próbki, kolejno C1, C2 i C3. Zakres temperatury trzeciego etapu rozkładu termicznego próbek C1 i C2 był podobny i wynosił odpowiednio: 490–880°C i 490–860°C, natomiast próbki C3 430–800°C. Taka sama była temperatura, w której szybkość rozkładu była największa (560°C). Ubytek masy w trzecim etapie rozkładu nie był uzależniony od zawartości uniepalniaczy w próbkach, wyraźnie jednak było widać wzrost pozostałości po rozkładzie w przypadku kolejno wzrastających stężeń uniepalniaczy. Świadczyło to, podobnie jak poprzednio, o zwiększającej się zawartości części mineralnych w składzie gum.

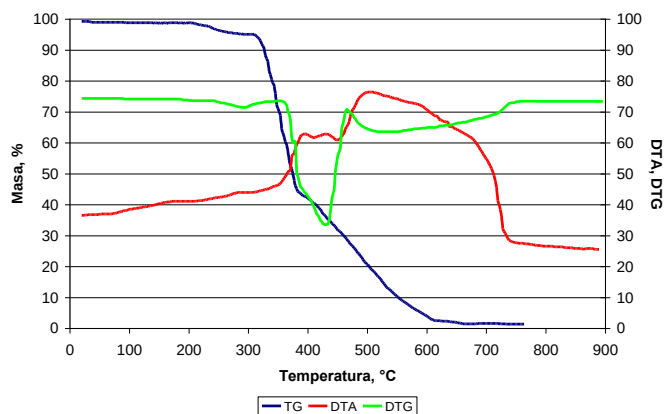
Tablica 4. Charakterystyka etapów rozkładu termicznego (masa próbki: 100 mg, atmosfera: powietrze)

Badane próbki	Zakresy temperatury °C	$T_{\max}/DTG$ °C	Ubytek masy %	Ubytek masy ogółem, %
A	200 – 300	260	3,5	3,5
	340 – 460	420	53,5	57
	460 – 760	510	43	100
B1	190 – 280	220	15	15
	280 – 510	420	34	49
	510 – 900	640 – 800	43	95
B2	190 – 280	210	20	20
	280 – 500	410	27	47
	500 – 890	650	45	92
B3	190 – 250	220	18	18
	250 – 520	410	31	49
	520 – 890	660	42	91
C1	200 – 340	280	26	26
	340 – 490	420	19	45
	490 – 880	560	49	94
C2	190 – 340	260	29	29
	340 – 490	410	17	46
	490 – 860	560	47	93
C3	190 – 300	220	28	28
	300 – 430	400	10	38
	430 – 800	560	54	92

Tablica 5. Ubytek masy próbek

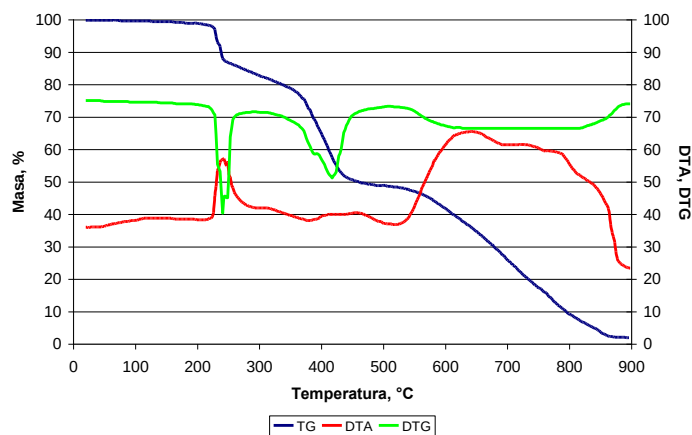
Badane próbki	Temperatura ubytku masy, °C							Pozostałość w temperaturze 900°C %
	1%	2%	5%	10%	20%	50%	75%	
A	230	250	360	370	390	440	570	0
B1	200	210	210	220	340	540	760	5
B2	200	210	210	210	290	580	740	8
B3	200	210	210	210	280	540	760	9
C1	220	240	270	280	300	550	700	6
C2	200	220	250	260	280	540	690	7
C3	200	210	210	220	240	530	660	8

Analizując uzyskane wyniki rozkładu termicznego badanych próbek stwierdzono, że na przebieg krzywych derywatograficznych miał wpływ rodzaj zastosowanego kauczuku i zawartość związków chemicznych zastosowanych jako środki uniepalniające (rys. 2–8). Próbka A wykonana na bazie kauczuku styrenowo-butadienowego nie zawierała dodatków uniepalniających i charakteryzowała się niskoenergetycznym początkowym etapem rozkładu termicznego, natomiast w kolejnych etapach wydzielaly się duże ilości ciepła. Pozostałe próbki charakteryzowały się wyraźnym egzotermicznym charakterem pierwszego etapu rozkładu termicznego, natomiast drugi etap był zwykle niskoenergetyczny, na co niewątpliwie mają wpływ zastosowane uniepalniacze. W trzecim etapie rozkładu, działanie uniepalniaczy było już znacznie osłabione, stąd wyraźnie egzotermiczny charakter tego etapu.



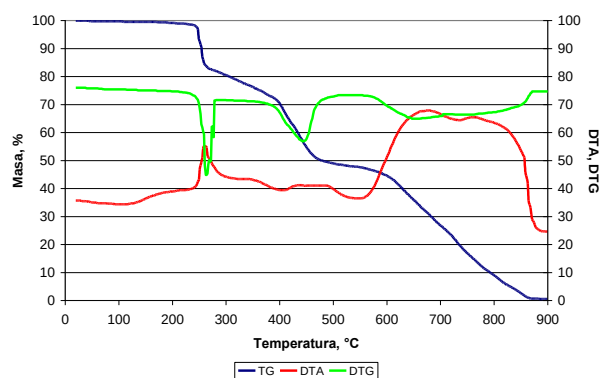
Rys. 2. Derywatogram – próbka A

Fig. 2. Derivatogram – sample A



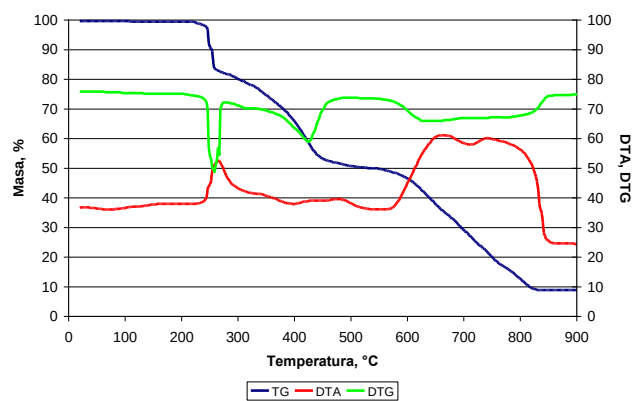
Rys. 3. Derywatogram – próbka B1

Fig. 3. Derivatogram – sample B1



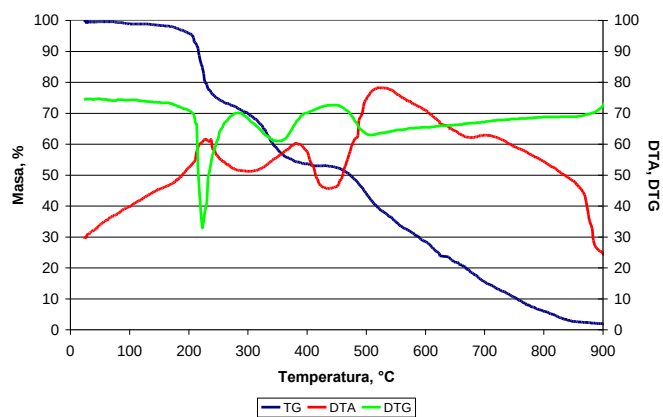
Rys. 4. Derywatogram – próbka B2

Fig. 4. Derivatogram – sample B2



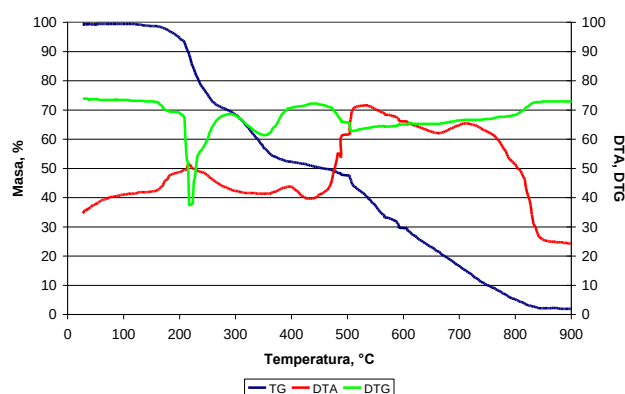
Rys. 5. Derywatogram – próbka B3

Fig. 5. Derivatogram – sample B3



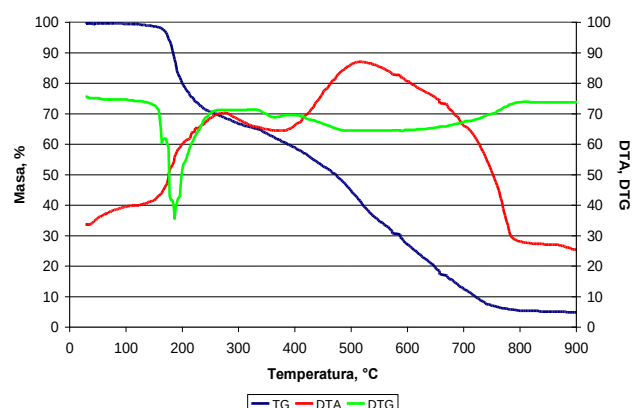
Rys. 6. Derywatogram – próbka C1

Fig. 6. Derivatogram – sample C1



Rys. 7. Derywatogram – próbka C2

Fig. 7. Derivatogram – sample C2



Rys. 8. Derywatogram – próbka C3

Fig. 8. Derivatogram – sample C3

W tabelicy 6 przedstawiono temperaturę próbek, w której stwierdzono największą szybkość pierwszego etapu rozkładu, podczas badań derywatograficznych przy użyciu aparatów typów: MOM OD 102 i Q 1500 D. Jak można było oczekiwać, zależy ona od rodzaju kauczuku bazowego użytego do sporządzania próbek. Najwyższą temperaturę DTG_{max} uzyskano w przypadku kauczuku chloroprenowego (próbki typu C). Niższe w przypadku kauczuku butadienowo-styrenowego (próbki typu A), a najniższe w przypadku kauczuku nitylowego (próbki typu B).

Tablica 6. Temperatura próbek zarejestrowana w punktach maksymalnej szybkości pierwszego etapu rozkładu, podczas badań derywatograficznych

Badana próbka	Temperatura uzyskana przy użyciu derywatografów, °C		Temperatura średnia °C
	MOM OD 102	Q 1500 D	
A	260	280	270
B 1	220	227	223,5
B 2	210	220	215
B 3	220	214	217
C 1	280	291	285,5
C 2	260	272	266
C 3	260	241	250,5

2.2. Badania kauczków bez dodatków uszlachetniających

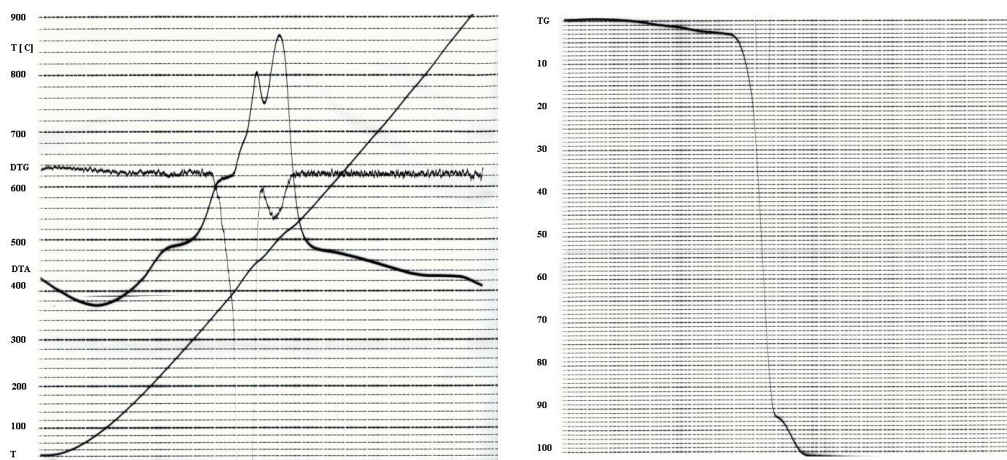
Aby dokładniej zbadać wpływ dodatków uniepalniających na rozkład termiczny badanych gum wykonano serię badań czystych kauczków, które stosowano do produkcji próbek. Wyniki tych badań przedstawiono w tablicach 7 i 8 i na rysunkach 9–11.

Tablica 7. Wyniki badań ubytku masy próbek kauczków

Badane próbki kauczuku	Temperatura ubytku masy, °C							Pozostałość w temperaturze 900°C %
	1%	2%	5%	10%	20%	50%	75%	
SBR	180	250	360	380	400	420	440	0
NBR	180	260	350	380	400	430	450	0
CR	190	220	260	300	330	390	500	0

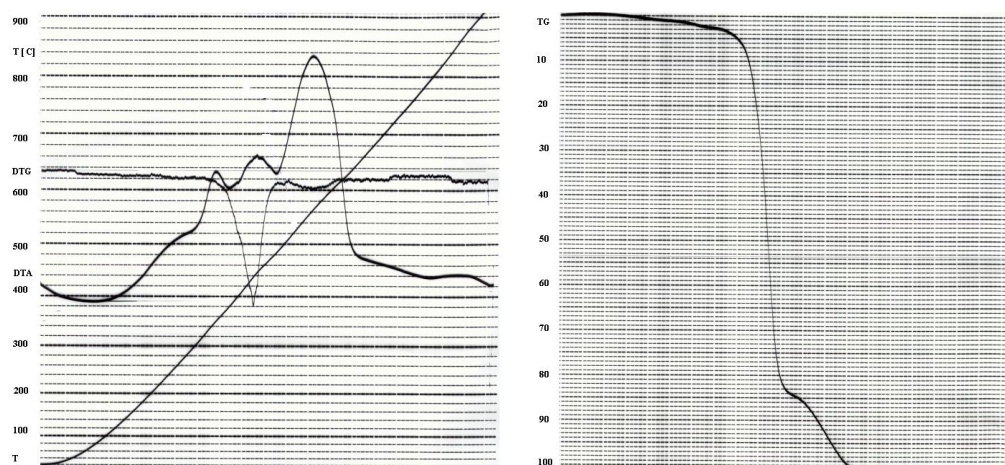
Tablica 8. Charakterystyka etapów rozkładu termicznego próbek kauczków
(masa próbki: 100 mg, atmosfera: powietrze)

Badane próbki	Zakresy temperatury °C	T_{max}/DTG °C	Ubytek masy %	Ubytek masy ogółem, %
SBR	20 – 340	–	3	3
	340 – 460	420	89	92
	460 – 520	490	8	100
	520 – 900	–	0	100
NBR	20 – 330	–	3	3
	330 – 480	440	81	84
	480 – 610	560	16	100
	610 – 900	–	0	100
CR	20 – 260	–	5	5
	260 – 380	340	43	48
	380 – 480	410	23	71
	480 – 660	490	29	100
	660 – 900	–	0	100



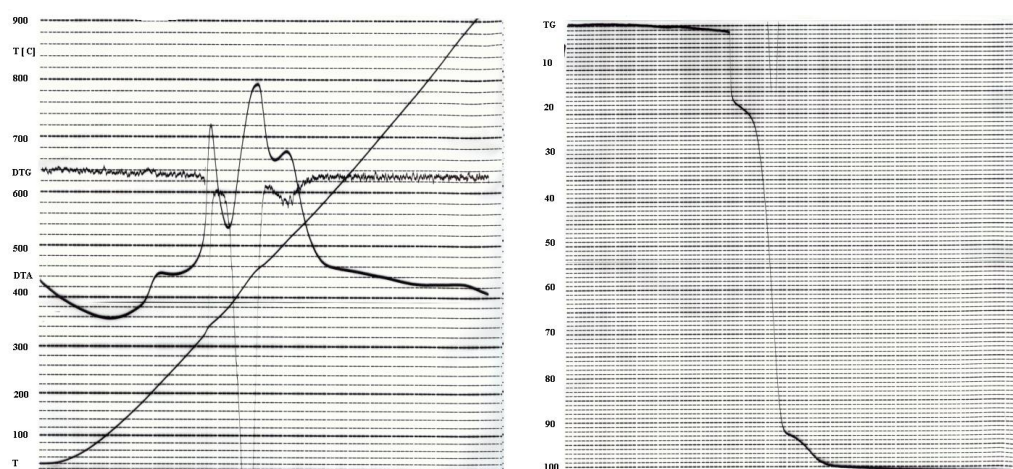
Rys. 9. Derywatogram kauczuku styrenowo-butadienowego

Fig. 9. Derivatogram of styrene-butadiene rubber



Rys. 10. Derywatogram kauczuku nitrylowego

Fig. 10. Derivatogram of nitrile rubber



Rys. 11. Derywatogram kauczuku chloroprenowego

Fig. 11. Derivatogram of chloroprene rubber

Czysty kauczuk SBR stosowany do produkcji próbek gumy typu A rozkładał się całkowicie nieco powyżej 500°C, podobnie jak guma wykonana na jego bazie. Zasadnicza część rozkładu kauczuku (92%) przebiegała jednoetapowo w przeciwieństwie do gumy z dodatkami. Wyraźnie uwidaczniał się niemal równy podział na dwa etapy rozkładu, które w sposób zasadniczy wpływały na degradację gumy. W przypadku kauczuku zaniknął pierwszy etap rozkładu, obserwowany po uzupełnieniu go o dodatki. Kolejny etap był bardzo intensywny, a największa ilość ciepła wydzielila się w ostatnim etapie, którego szybkość była stosunkowo mała. Dodatki stosowane do gumy typu A powodowały zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego próbki. Było to widoczne, zwłaszcza w temperaturze powyżej 400°C.

Analiza derywatogramu kauczuku NBR, stosowanego w produkcji próbek typu B, wykazała wyraźny wpływ niepalniaczy na rozkład termiczny. W przypadku czystego kauczuku, na krzywej DTA uwidoczniły się trzy znaczące piki egzotermiczne, przy czym pierwszy, zarejestrowany w niższej temperaturze, był najmniejszy, a ostatni, zarejestrowany w wysokiej temperaturze, odpowiadał stosunkowo dużej ilości wydzielonego ciepła. Zasadnicze działanie niepalniaczy w tym przypadku było najbardziej widoczne w drugim etapie rozkładu termicznego, który w przypadku kauczuku stanowił 81% całego rozkładu, natomiast po dodaniu niepalniaczy – stanowił zaledwie 34%. Dodatki niepalniające wpływały na zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego, co było szczególnie zauważalne podczas analizy rozkładu temperatury odpowiadającej ubytkom masy. W przypadku czystego kauczuku NBR, temperatura ta była niższa niż w przypadku próbek z dodatkami.

Próbka typu C była sporządzona w 90% z kauczuku chloroprenowego i w 10% z kauczuku butadienowego. W tym przypadku największe znaczenie miało więc porównanie derywatogramów kauczuku chloroprenowego i próbek typu C.

Podobnie jak poprzednio, czyste kauczuki rozkładały się znacznie szybciej niż próbki niepalnione. Zasadniczo, w przypadku czystego kauczuku, rozkład termiczny miał podobny charakter do charakteru rozkładu gum niepalnionych. Widoczna była trójetapowość procesu. Zauważono różnicę w temperaturze maksymalnej szybkości rozkładu w pierwszym etapie, która w przypadku czystych kauczuków zarówno chloroprenowego, jak i butadienowego, była wyższa niż zarejestrowano podczas badań gumy z dodatkami. Podobną zależność zauważono również w pozostałych badaniach. Należy równocześnie zwrócić uwagę, że początek rozkładu próbek kauczuków następował w nieco niższej lub, w przypadku próbek typu C, w prawie takiej samej temperaturze, co odpowiednich próbek gumy.

2.3. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Badania efektów cieplnych towarzyszących procesom zachodzącym podczas ogrzewania mieszanek gumowych wykonano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej z zastosowaniem aparatu typu DSC 7 Perkin Elmer, w atmosferze tlenu i azotu. Szybkość ogrzewania próbki wynosiła we wszystkich przypadkach 10°C/min.

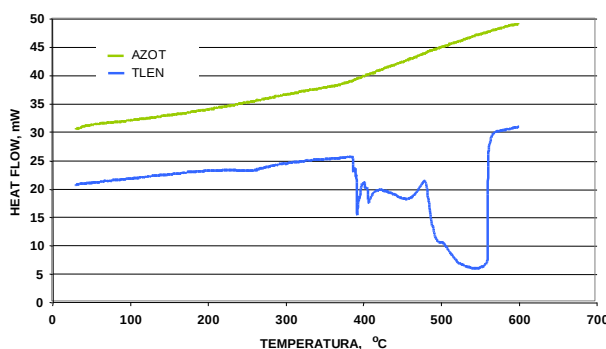
Aparat typu DSC 7 pozwala na rejestrację efektów cieplnych zachodzących w próbce, w stosunku do efektów cieplnych próbki odniesienia. W próbce odniesienia, z założenia nie zachodzą żadne reakcje. Na wykresach będących wynikiem badania, efekty cieplne egzotermicznych reakcji skierowane są w dół, natomiast efekty cieplne reakcji endotermicznych, w górę.

Próbka gumy typu A badana w atmosferze tlenu praktycznie do temperatury 400°C rozkładała się bez wydzielienia ciepła. Widoczny, bardzo mały efekt egzotermiczny, mógł być porównywalny z szumami linii bazowej. Zasadniczy rozkład przebiegał wieloetapowo i kończył się w temperaturze 560°C. Krzywa zarejestrowana podczas badań w atmosferze azotu nie wykazywała żadnych efektów termicznych, a jej przegięcie w górę ze wzrostem temperatury, było związane ze specyfiką aparatu.

Rozkład próbek typu B przebiegał wieloetapowo. Najniższa temperatura, w której został zarejestrowany pik świadczący o efekcie egzotermicznym, wynosiła

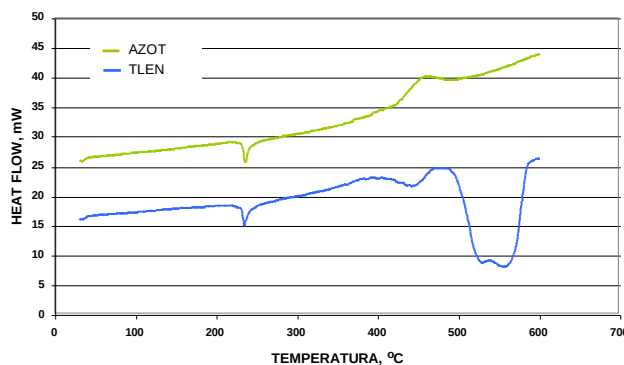
230–240°C. Należy zwrócić uwagę, że, efekt ten pojawił się zarówno podczas ogrzewania w atmosferze utleniającej, jak i obojętnej. Występował on w tym samym zakresie temperatury w przypadku wszystkich próbek typu B. Również w wyższej temperaturze przebieg rozkładu tych próbek był podobny. Powyżej 400°C wystąpił niewielki efekt egzotermiczny, a następnie endotermiczny. Pik endotermiczny był lepiej widoczny w przypadku badań w atmosferze azotu, nie pokrywał się on bowiem z innymi pikami. Ostatni etap rozkładu w atmosferze utleniającej rozpoczął się w temperaturze 480–490°C i był związany ze spalaniem zwęglonej pozostałości badanego materiału.

Krzywe uzyskane podczas badań materiałów z grupy C miały bardzo podobny przebieg. W temperaturze około 300°C wystąpił niewielki efekt egzotermiczny. Temperatura ta była tym niższa im więcej środków uniepalniających zawierała badana próbka. W temperaturze około 600°C zarejestrowano niewielki efekt endotermiczny, który był widoczny, zwłaszcza podczas badań w atmosferze azotu. Powyżej tej temperatury wystąpił rozległy pik egzotermiczny związany ze spalaniem zwęglonej pozostałości badanych próbek w atmosferze tlenu.



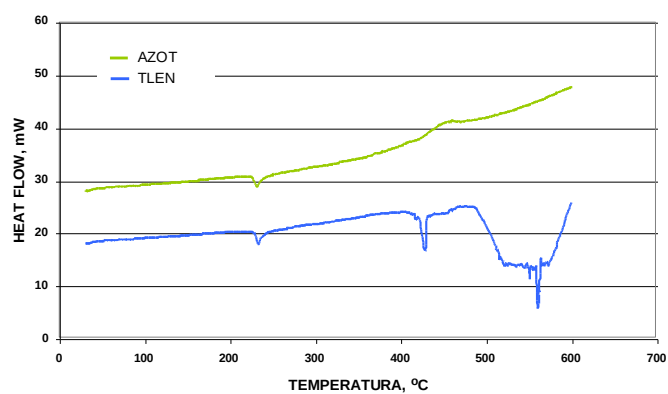
Rys. 12. Krzywa DSC – próbka A

Fig. 12. DSC curve – sample A



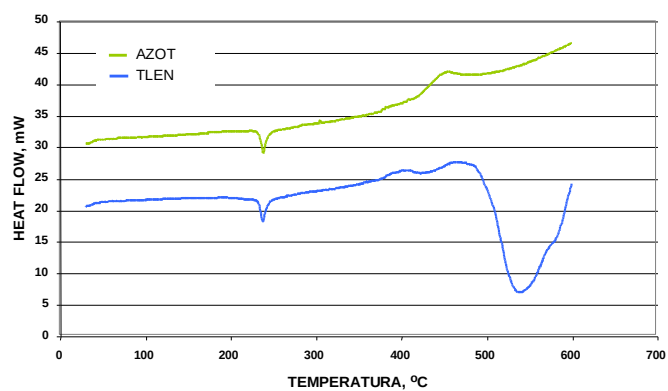
Rys. 13. Krzywa DSC – próbka B1

Fig. 13. DSC curve – sample B1



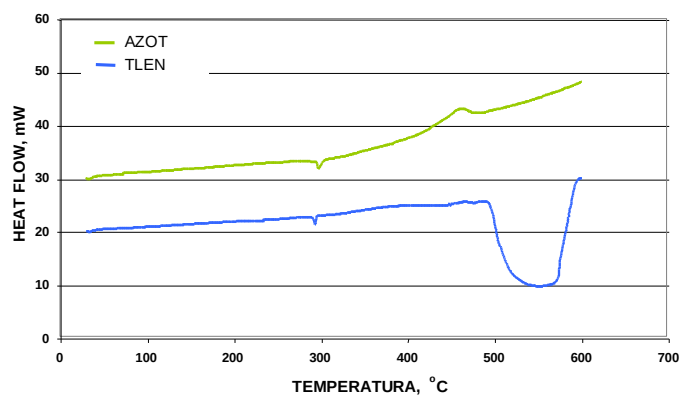
Rys. 14. Krzywa DSC – próbka B2

Fig. 14. DSC curve – sample B2



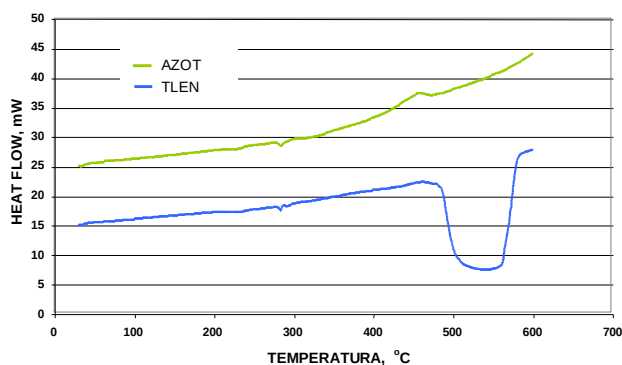
Rys. 15. Krzywa DSC – próbka B3

Fig. 15. DSC curve – sample B3



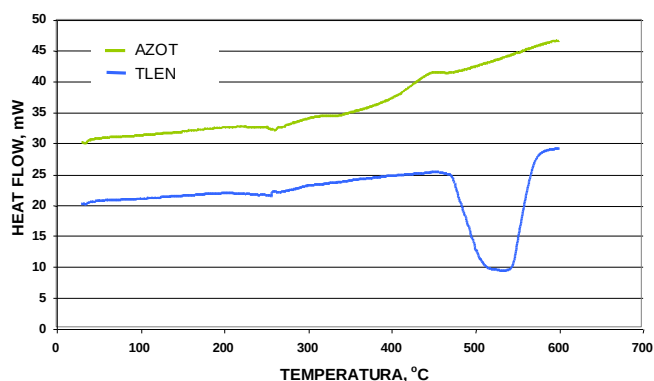
Rys. 16. Krzywa DSC – próbka C1

Fig. 16. DSC curve – sample C1



Rys. 17. Krzywa DSC – próbka C2

Fig. 17. DSC curve – sample C2



Rys. 18. Krzywa DSC – próbka C3

Fig. 18. DSC curve – sample C3

PODSUMOWANIE

Szczególne warunki pracy w kopalniach, związane z dużym zagrożeniem pożarowym, powodują, że konieczna jest znajomość zachowania się materiałów organicznych w podwyższonej temperaturze lub w warunkach pożaru. Jak wspomniano, materiały stosowane pod ziemią muszą spełniać zarówno wymagania trudnopalności, jak i ograniczonego wydzielania toksycznych gazów spalinowych oraz dymu. W związku z tym materiały organiczne należy odpowiednio modyfikować, przez dodatek różnych substancji chemicznych.

W niniejszym artykule omówiono analizę termiczną próbek gumy wykonanych z kauczuków: butadienowo-styrenowych, nitylowych i chloroprenowych. Analiza obejmowała badania derywatograficzne i różnicowej kalorymetrii skaningowej w atmosferze tlenu oraz azotu. Na podstawie uzyskanych wyników możliwe było opisanie etapów rozkładu termicznego badanych próbek podczas ich ogrzewania.

Analiza wyników badań derywatograficznych pozwala na stwierdzenie, że rozkład badanych materiałów przebiegał w trzech etapach. Etapy te w zależności od badanego materiału miały odmienny charakter. W przypadku gumy styrenowo-butadienowej, w pierwszym etapie rozkładu nie wydzielala się duża ilość ciepła, natomiast w dwóch kolejnych wydzielanie ciepła było intensywne. W badanym materiale nie było środków uniepalniających i dlatego proces utleniania przebiegał gwałtownie. Podobne wnioski wynikają z analizy krzywych uzyskanych podczas badań techniką różnicowej kalorymetrii skaningowej. Podczas ogrzewania próbki gumy butadienowo-styrenowej w atmosferze azotu nie stwierdzono występowania efektów cieplnych.

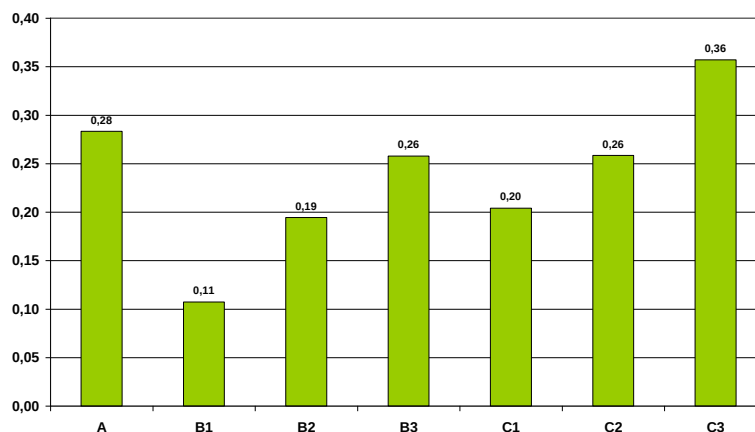
Próbki gumy wykonane na bazie kauczuku nitrylowego (oznaczone jako B1, B2 i B3) zawierały w swoim składzie dodatki uniepalniające. Dodatek tych substancji do kauczuku, (który bez ich zastosowania może łatwo ulec zapaleniu), spowodował zmniejszenie energii cieplnej, wydzielanej w drugim etapie rozkładu termicznego. Zaobserwowano również znaczne poszerzenie zakresu temperatury, w których zachodził rozkład badanych próbek. W tym przypadku była to temperatura bliska 900°C.

Podobne wnioski można wyciągnąć analizując wyniki badań wykonanych techniką DSC. W przypadku analizy termicznej wykonywanej w atmosferze azotu, zauważono ciekawe zjawisko w postaci egzotermicznego piku występującego w temperaturze około 200°C. Był on widoczny zarówno w badaniach derywatograficznych, jak i badaniach wykonywanych techniką DSC. Można przypuszczać, że obecność tego piku mogła być związana ze stwierdzonym w innych badaniach zjawiskiem powodującym samozagrzewanie startych elementów gumowych (Wypior 2006). Prace nad wyjaśnieniem tego spostrzeżenia są obecnie prowadzone w Głównym Instytucie Górnictwa.

Wyniki badań próbek gumy sporządzonej z kauczuku nitrylowego świadczą o możliwości znacznej poprawy bezpieczeństwa stosowania tego rodzaju gum w porównaniu z wyrobami gumowymi z kauczuku styrenowo-butadienowym (typu A), w szczególności bezpieczeństwa pożarowego. Mechanizm działania niektórych dodatków stosowanych do uniepalnienia mieszanek gumowych polega na odcięciu dopływu tlenu do strefy palenia. Powoduje to, jak wykazały badania (Wypior 2006), wzrost zawartości tlenku węgla w produktach rozkładu. Zjawisko to charakteryzowane jest w praktyce w postaci wskaźnika CO/CO₂. Dzięki temu jednak, jak wynika z analizy przebiegu krzywych DTA, efekt cieplny procesu termooksydacyjnego był mniejszy. Wiadomo bowiem, że ciepło tworzenia CO (26,42 kcal/mol) jest mniejsze niż CO₂ (94,04 kcal/mol) (Kuo 2005). Wzrost ilości dodatków uniepalniających wpływa również niekorzystnie na ilość chlorowodoru wydzielanego podczas palenia się materiałów (lub bromowodoru w przypadku zastosowania bromopochodnych jako dodatków uniepalniających). Jest to wyraźnie widoczne, zwłaszcza w przypadku próbek wykonanych na bazie kauczuku chloroprenowego. Jest to bowiem spowodowane dodatkową zawartością chloru w kauczuku bazowym. Stwierdzono, że w przypadku gumy otrzymanej na bazie kauczuku chloroprenowego, współczynnik CO/CO₂ jest jeszcze bardziej niekorzystny niż dla kauczuku nitrylowe-

go (rys. 12). Świadczy to o wysokim stopniu niepalnienia tego typu materiałów. Należy jednak podkreślić, że podczas pożaru, w którym znajdować się będą takie wyroby, wzrasta zagrożenie od powstającego w znacznie większych ilościach toksycznego tlenku węgla.

Reasumując, należy stwierdzić, że w przypadku badanych materiałów stwierdzono wyraźny wpływ składu chemicznego gum (głównie dodatków niepalniących) na przebieg rozkładu termicznego. Dodatki te powodują zmniejszenie jego szybkości. Ponadto, wzrost zawartości dodatków niepalniących prowadzi do podwyższenia temperatury, w której próbka rozkłada się całkowicie. W zależności od typu stosowanych dodatków niepalniących następują zmiany w stężeniu toksycznych substancji towarzyszących rozkładowi termooksydacyjnemu, które przeciwdziałają paleniu (HCl) lub są efektem tłumienia palenia (CO).



Rys. 19. Stosunek CO do CO₂ w produktach rozkładu termicznego gum (Wypior 2006)

Fig. 19. CO to CO₂ ratio in products of the thermal rubber decomposition (Wypior 2006)

W badaniach, których wyniki są omawiane w niniejszym artykule, porównano trzy typy mieszanek gumowych. Należy wspomnieć, że niezwykle ważne było znalezienie optymalnego składu mieszanki w aspekcie jej właściwości trudno palnych. Zastosowanie dużych ilości związków niepalniących (tabl. 2 i 3), powodowało zmniejszenie właściwości palnych, lecz równocześnie zwiększenie stężenia wydzielanych toksycznych substancji lotnych. Należy zatem zwrócić uwagę na rodzaj stosowanych niepalniaczy i wykluczać te, które doprowadzają w razie pożaru do nadmiernego zanieczyszczenia powietrza. Obecnie najbardziej ceniony jest pod tym względem wodorotlenek glinu, który uznaje się za najbezpieczniejszy środek niepalniący. Chętnie stosuje się również uwodniony trójtlenek glinu, którego działanie polega na odszczepieniu cząsteczek wody. Należy unikać stosowania chlorowcowodorów, które pomimo swej skuteczności, powodują zanieczyszczenie powietrza toksycznymi substancjami powstającymi podczas ich rozkładu. Coraz częściej wraca się również do stosowania innych niepalniaczy bezhalogenowych, do których należy między innymi boran cynku.

Biorąc pod uwagę skład chemiczny badanych materiałów oraz wyniki badań analizy termicznej i produktów rozkładu termicznego, można stwierdzić, że w przypadku konieczności stosowania gum o ograniczonych właściwościach palnych, kompromisowym rozwiązaniem jest stosowanie mieszanek gumowych bazujących na kauczuku nitrylowym. Brak chlorowca w składzie kauczuku nitrylowego ogranicza wydzielanie szkodliwych substancji, jak również wpływa, na wydłużenie czasu pracy elementów stalowych, narażonych na ich korozyjne działanie produktów rozkładu termooksydacyjnego.

Literatura

1. Antoniak J. (2004): *Przenośniki taśmowe Wprowadzenie do teorii i obliczenia*. Gliwice, Wydaw. Politechniki Śląskiej.
2. 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.
3. EEC Safety and Health Commission for the Mining and the other Extractive Industries. First Report on tests and criteria of flammability of conveyor belting with fabric care used in mines of coal in EC countries. Luxembourg 1974.
4. Gładysiewicz L. (2003): *Przenośniki taśmowe. Teoria i obliczenia*. Wrocław, Oficyna Wydaw. Politechniki Wrocławskiej.
5. Hardygóra M., Wachowicz J., Czaplicka-Kolarz K., Markusik S. (1999): *Taśmy przenośnikowe*. Warszawa, WNT.
6. III Szkoła Analizy Termicznej SAT'02 (2002): Materiały konferencyjne. Zakopane 10–12 kwietnia, 2002. Kraków, AGH.
7. Kuo K.K. (2005): *Principles of combustion*. New Jersey, John Wiley & Sons.
8. Rudnik E., Dobkowski Z., Winiarska A. (1997): *Analiza termiczna polimerów – nowe kierunki rozwoju i zastosowania*. *Polimery* 42, nr 5, s. 327–330.
9. Szlezyngier W. (1998): *Tworzywa sztuczne*. Tom 2, wyd. 2 popr. i rozsz. Rzeszów.
10. Szlezyngier W. (1999): *Tworzywa sztuczne*. Tom 3, wyd. 1. Rzeszów.
11. Williams P.T., Besler S. (1995): *Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components*. *Fuel* Vol. 74, No. 9, s. 1277–1283.
12. Wypior K. (2006): *Zjawisko samozagrzewania produktów ścierania górniczych taśm przenośnikowych aspekcie bezpieczeństwa pożarowego*. Katowice, GIG (Praca doktorska).
13. <http://pl.wikipedia.org>
14. <http://www.slownik-online.pl>

Recenzent: doc. dr hab. inż. Barbara Białecka

*Małgorzata Wysocka, Kazimierz Lebecki, Stanisław Chałupnik,
Bogusław Michalik, Krystian Skubacz*

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA METOD RADIOMETRYCZNYCH W BADANIACH WYRZUTÓW SKAŁ I GAZÓW

Streszczenie

W latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia podjęto próby wykorzystania wybranych metod radiometrycznych do wspomagania prognozy wystąpienia wyrzutów skał i gazów w walbrzyskich kopalniach węgla kamiennego (Lebecka i inni 1988, 1990, 1991). Przez analogię do metody przewidywania trzęsień ziemi na podstawie zwiększonego wydzielania radonu z wód podziemnych, postawiono hipotezę o zmienności emanacji radonu w pokładach zagrożonych wyrzutami. Opracowano metodę prowadzenia obserwacji zmian stężenia radonu w górotworze z wykorzystaniem aparatury, jaką w tym czasie dysponował Główny Instytut Górnictwa. Na podstawie wyników pomiarów stwierdzono, że zmiany stężenia radonu w górotworze zależą od poziomu zagrożenia wyrzutowego. Zaobserwowano, że przed wyrzutem następował gwałtowny spadek stężenia radonu, natomiast po wyrzucie stężenie stosunkowo szybko wzrastało. Związek między zmianami stężenia radonu a zagrożeniem wyrzutami, najlepiej uwidaczniał się, jeśli był przedstawiony w funkcji postępu przodka. Rezultaty badań były na tyle obiecujące, że rozpoczęto obserwacje zmian stężenia radonu w kopalniach miedziowych i węglowych w strefach zagrożonych tąpnięciami. W tym przypadku korelacja występowania obu zjawisk była mniej wyraźna.

Analiza wyników prowadzonych dotychczas badań, skłania do podjęcia obserwacji zmian stężeń radonu w górnośląskich kopalniach węglowych zagrożonych wyrzutami. W Głównym Instytucie Górnictwa znajduje się nowa, doskonalsza aparatura, umożliwiaiąca ciągłe pomiary radonu. Możliwe, że uda się opracować „radonowy wskaźnik wyrzutowości”, wspomagający inne metody przewidywania wystąpienia groźnych zjawisk geodynamicznych.

Possibility of application of radiometric methods in investigations of outbursts and tremors in Polish mines

Abstract

In 80's and 90's of twentieth century research activity toward an application of radiometric methods for supporting of outbursts' prediction in Lower Silesian mines has been undertaken. It was stimulated by an analogy to application of radon changes in water and soil gas for earthquakes, therefore a hypothesis was created, that similar phenomena may occur in coal seams before and during outbursts of gas and coal. In the Laboratory of Radiometry of the Central Mining Institute a technique of radon measurements in boreholes has been developed and applied for his purpose.

An analysis of results showed that changes of radon concentration in the strata were correlated with the level of an outburst's hazard. Prior to the outburst a rapid decrease of radon concentration was often observed, while radon level grew quickly after the release of gas and coal. The best correlation between radon changes and outbursts' occurrence obtained when radon changes were shown as a function of the heading advance. Results of these investigations were very promising, therefore investigations of possible connections of radon changes and tremors have been started in coal and copper mines in Poland. In this case results and correlation weren't very clear and significant. In the meantime, Lower Silesian collieries have been abandoned and no further investigations were possible.

Due to increase of outburst hazard in some of Upper Silesian coal mines is the inspiration for further investigations in these collieries. The Central Mining Institute has got a modern instrumentation for continuous measurements of radon concentration in the strata. Therefore we hope that it would be possible to develop a "radon outburst's indicator" to support other methods of prediction of very dangerous geodynamic phenomena.

WPROWADZENIE

Wyrzuty gazów i skał są jednym z poważniejszych zagrożeń występujących w górnictwie podziemnym. Wielokrotnie powodowały wielkie katastrofy górnicze, w których liczba ofiar śmiertelnych sięgała dziesiątek osób. Według Hargravesa (1983) nagły wyrzut węgla i gazu jest to gwałtowne wyrzucenie węgla ze świeżo odsłoniętej calizny przy eksploatacji lub rozcinianiu pokładów. Rozmiary cząstek wyrzucanego węgla są małe, na ogół jest to pył węglowy. Wyrzutom mogą towarzyszyć odgłosy od głośnych stuków do odgłosów walących się drzew i szumu wiatru. Wyrzuty są spowodowane istnieniem bardzo dużych ilości gazu (CO_2 lub CH_4) zaabsorbowanych na węglu. Wyrzut następuje w wyniku zaburzenia równowagi dynamicznej (stanu naprężeń) w górotworze. Może być to spowodowane eksploatacją węgla lub robotami górniczymi w samym pokładzie lub w pokładach przyległych. Przebieg zjawiska ma charakter bardzo gwałtowny: ciśnienie gazów o objętościach kilkudziesięciokrotnie większych od objętości wyrzuconego węgla jest tak duże, że powoduje czasami zniszczenie i wyrzucenie elementów obudów na znaczne odległości, a także zniszczenie systemów wentylacyjnych i ciężkiego sprzętu. Jeżeli w mieszaninie gazów występuje też metan, może dojść do jego zapalenia i wybuchu, co zwiększa skalę zniszczeń. Oczywiście więc jest, że górnicy znajdujący się w strefie katastrofy są narażeni na poważne obrażenia, a niejednokrotnie również na śmierć.

W Polsce wyrzuty występowały na Dolnym Śląsku. Do najpoważniejszego wypadku doszło w 1958 roku w kopalni „Nowa Ruda”. Uwolnionych zostało 750 000 m³ CO_2 i 5000 ton węgla. W wyniku wyrzutu zginęło pięciu górników. W kopalniach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego zjawisko wyrzutów metanu i skał występowało lokalnie i sporadycznie. Eksploatacja węgla na głębszych poziomach oraz w trudniejszych warunkach geologicznych powoduje, że wzrasta prawdopodobieństwo występowania tego rodzaju zjawisk również i w tym zagłębiu węglowym. W listopadzie 2005 roku w kopalni „Zofiówka”, należącej do Jastrzębskiej Spółki Węglowej S.A., nastąpił wyrzut metanu i skał, w wyniku którego życie straciło trzech górników, a czterech zostało rannych. W czasie wyrzutu do przestrzeni wyrobiska zostało przemieszczonych około 280 m³ mas skalnych powyrzutowych, a w pierwszych 2 godzinach wydzielilo się 10 tysięcy metrów sześciennych metanu.

Przyjmuje się, że zagrożenie wyrzutami gazów i skał występuje aktualnie w trzech kopalniach węgla kamiennego, tj.: „Zofiówka”, „Pniówek” i „Jas-Mos”, a także w części złoża soli w KS „Kłodawa” S.A. w Kłodawie (WUG 2006).

Innym, równie groźnym zjawiskiem towarzyszącym podziemnej eksploatacji węgla kamiennego i rud metali są wstrząsy górnicze. W górnośląskich kopalniach węgla kamiennego oraz w lubińskich kopalniach rud miedzi wstrząsy górnicze są jednym z poważniejszych zagrożeń indukowanych wydobywaniem surowców mineralnych. Każdego roku wstrząsy powodują znaczne straty materialne, a niejednokrotnie zostają ranni górnicy. Niestety również niemal każdego roku w tego rodzaju katastrofach giną ludzie.

W związku z powyższym postawiono pytanie, czy zjawiskom geodynamicznym, jakimi są wyrzuty gazów oraz wstrząsy górnicze, towarzyszą również zmiany stężeń radonu w górotworze i czy zmiany te mogą wskazywać na zbliżanie się tych zjawisk.

Analiza wyników badań prowadzonych w latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia skłania do podjęcia obserwacji zmian stężeń radonu w górnośląskich kopalniach węglowych zagrożonych wyrzutami. W Głównym Instytucie Górnictwa znajduje się nowa, lepsza aparatura, umożliwiająca ciągłe pomiary stężeń radonu. Możliwe, że uda się opracować wskaźnik wspomagający inne metody przewidywania wystąpienia groźnych zjawisk geodynamicznych. W przypadku potwierdzenia korelacji między występowaniem zjawisk geodynamicznych a zmianami stężenia radonu, możliwe będzie opracowanie „radonowego wskaźnika wyrzutowości”, wspomagającego prognozowanie wyrzutów i wstrząsów.

1. TEORETYCZNE PODSTAWY BADAŃ NAD WYKORZYSTANIEM ZMIAN STĘŻENIA RADONU JAKO WSKAŹNIKA ZJAWISK GEODYNAMICZNYCH

Powszechnie znany jest fakt, że zmiany intensywności wydzielania się radonu i helu towarzyszą zjawiskom sejsmicznym. Gwałtowne zmiany stężenia radonu w wodach źródeł i studni były wielokrotnie obserwowane przed trzęsieniami ziemi, poczynając od doniesienia Kisina (1982), opisującego obserwacje prowadzone przed trzęsieniem w Taszkencie w 1966 roku. Możliwość istnienia korelacji między wahaniami stężenia radonu w wodach a występowaniem zjawisk sejsmicznych były opisane w pozycjach literaturowych (Scholtz i inni. 1973; Rikitake 1976).

Zaobserwowano, że nie tylko zmiany stężeń radonu, ale również helu mogą towarzyszyć zjawiskom sejsmicznym (Nikolin i inni. 1972). Uważa się, że poziom stężenia helu w gazach może być uważany za wskaźnik naturalnej degazacji pokładów wyrzutowych.

Rozpoczynając badania założono, że ilość gazu wydzielanego z calizny w podziemnych wyrobiskach górniczych może być wskaźnikiem naprężeń górotworu, a tym samym wskaźnikiem zbliżających się wyrzutów lub wstrząsów (Lebecka 1988).

Zarówno hel, jak i radon są gazami szlachetnymi o dobrych właściwościach penetracyjnych. W warunkach kopalnianych mogą szybko przechodzić z górotworu do gazów otworowych i powietrza wentylacyjnego. Przydatność radonu do obserwacji zmian naprężeń w górotworze wynika z następujących właściwości tego gazu:

- małego potencjału sorpcyjnego, dzięki czemu radon jest słabo wiązany na węglu i może łatwo przechodzić w stan wolny (gaz niesorbowany),
- właściwości promieniotwórczych, które sprawiają, że można stosunkowo łatwo wykrywać nawet bardzo małe stężenia radonu, stosując odpowiednie metody detekcji.

Powyższe właściwości sprawiają, że do badań jest bardziej przydatny radon niż hel, którego analiza jest trudniejsza. W wielu przypadkach stężenia helu, mierzone w wyrobiskach kopalnianych, nieznacznie przekraczają próg czułości metod pomiarowych, co sprawia, że wyniki pomiarów obarczone są dużym błędem. Z tego względu obserwacje zmian stężenia helu nie są przydatne jako potencjalny wskaźnik zarówno wyrzutów skał i gazów, jak i wstrząsów górniczych.

2. SPOSÓB PROWADZENIA BADAŃ ORAZ METODYKA POMIARÓW STOSOWANA W POKŁADACH ZAGROŻONYCH WYRZUTAMI

Badania w różnych kopalniach Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego prowadzono w celu:

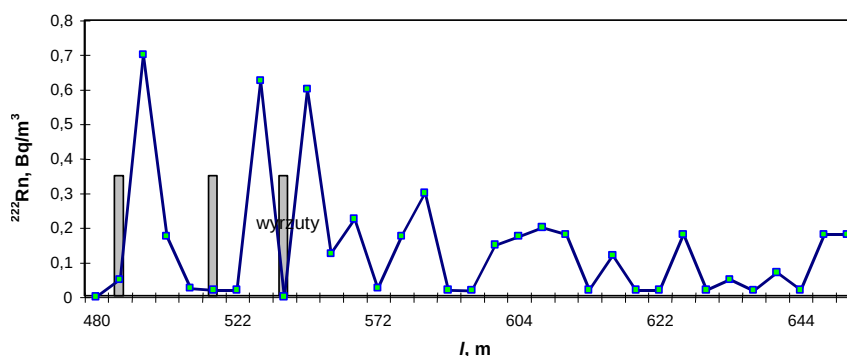
- obserwacji zmian stężeń radonu w otworach badawczych, wierconych w przodkach wyrobisk, w których występowało duże zagrożenie wyrzutowe,
- obserwacji zmian stężenia radonu w długich (do kilkudziesięciu metrów) otworach służących do odgazowania górotworu.

Pomiary stężenia radonu ^{222}Rn wykonywano za pomocą komór scyntylacyjnych Lucasa, które umożliwiają pomiary stężeń radonu już od kilku bekereli na metr sześcienny, co odpowiada około $10^{-17}\%$. Stężenia spotykane w kopalniach wahały się w granicach od kilku do kilkudziesięciu tysięcy bekereli na metr sześcienny, a więc są łatwo mieralne (Lebecka 1988).

Wiercono otwory wiertnicze w caliznie węglowej w przodkach aktualnie drażonych wyrobisk korytarzowych. Długość otworów wynosiła od 3 do 6 m. Gaz z otworów pobierano za pomocą małej pompki ręcznej wprost do komór Lucasa. Początkowo pobierano próbki gazów w sposób przypadkowy, aby zorientować się w zakresach stężeń radonu, jakie występują w wyrobiskach podziemnych wybranych kopalń. Po analizie wyników skoncentrowano się na wytypowanych wyrobiskach, w których wyrzuty następowały najczęściej. W kopalni „Thorez” wybrano dwa wyrobiska, w których spodziewano się wystąpienia wyrzutów.

2.1. Wyniki pomiarów zmian stężeń radonu

Wyniki pomiarów, to znaczy zmienność stężeń radonu, przedstawiano w funkcji postępu robót. Taki wybór był podyktowany faktem, że zjawisko wyrzutów skał i gazów zachodzi w górotworze naruszonym, a właśnie eksploatacja jest czynnikiem naruszającym stan naprężeń w górotworze. Roboty górnicze powodują zmiany naprężeń i stanu nasycenia gazami górotworu (rys. 1).



Rys. 1. Zmiany stężenia radonu w pokładach węgla kopalni „Thorez”: / – postęp ściany
Fig. 1. Changes of radon concentration and outbursts in “Thorez” Colliery: / – longwall advance

Kopalnia „Thorez”

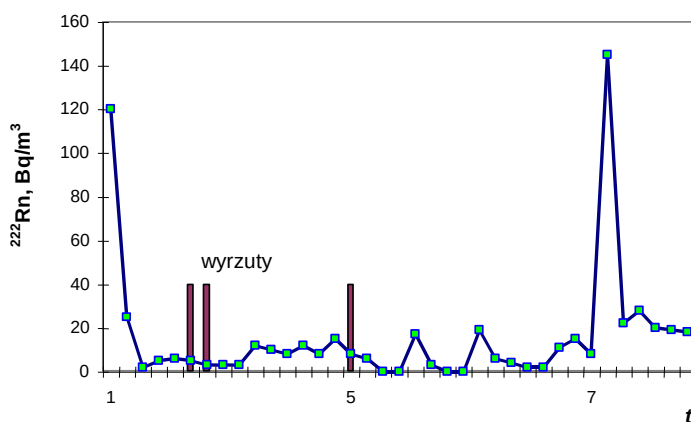
W kopalni „Thorez” mierzone stężenia radonu wahały się od 20 do około 700 Bq/m³. Zaobserwowano, że przed zbliżającym się wyrzutem stężenie było bliskie zeru. W okresie, w którym nie następował wybuch, zmiany stężenia radonu były niewielkie. Stwierdzono, że stężenia radonu w gazach znacznie zmieniały się w miarę postępu robót. Przed wyrzutami zaobserwowano znaczny spadek stężenia radonu i wyraźny wzrost po wyrzucie (rys. 1). Spadek stężenia gazu przed wyrzutami mógł być spowodowany zaciskaniem porów i szczelin w caliźnie węglowej w pobliżu przodka na skutek silnych naprężeń w górotworze poprzedzających wyrzut. Po wyrzucie stężenie radonu znacznie wzrastało, gdyż rozluźnienie szczelin i porów oraz powstawanie nowych szczelin ułatwiało emanację radonu ze skał.

Wyniki badań porównywano z rutynowo mierzonymi wartościami granicznych wskaźników zagrożenia wyrzutowego, czyli z ciśnieniem gazu i intensywnością desorpcji gazu. Stwierdzono, że nie ma korelacji między zmianami stężenia radonu, a wspomnianymi powyżej wskaźnikami.

Przeprowadzone w kopalni „Thorez” badania, mimo ograniczonej liczby pomiarów, dały nadzieję na opracowanie „radonowego wskaźnika wyrzutowości”.

2.2. Badania przyczynkowe

Obserwacje zmian stężenia radonu w gazach wydzielających się z długich otworów zostały podjęte w celu wyjaśnienia sposobu migracji radonu w górotworze zagrożonym wyrzutami. Badania prowadzono w kopalni „Nowa Ruda” (rys. 2). Wykorzystywane do badań otwory, służące do odgazowywania pokładów węgla, miały od około 50 do około 80 m długości i były wiercone ukośnie w kierunku nadległych pokładów węgla. Wykonywano wyrwykowe pomiary stężenia swobodnie wypływającego radonu. Równocześnie prowadzono pomiar natężenia wypływu gazu oraz stężenia CO₂.



Rys. 2. Zmiany stężenia radonu w warstwie łupków w kopalni „Nowa Ruda”: t – czas pomiaru

Fig. 2. Changes of radon concentration in shale and outburst in “Nowa Ruda” Colliery: t – measurement time

Na podstawie wyników powyższych badań podjęto próbę oszacowania zasięgu oddziaływania otworu oraz czasu dopływu radonu do otworu. Zasięg oddziaływania otworu obliczano dwoma sposobami:

- na podstawie wydatku wypływu radonu,
- na podstawie natężenia wypływu gazu oraz stopnia nasycenia górotworu gazem.

W obu przypadkach dokonano pewnych założeń upraszczających, ułatwiających matematyczny opis zachodzących zjawisk. Wyniki obliczeń były w obu przypadkach bardzo podobne i wynosiły 10,5 oraz 10,8 m. Wskazywały one, że radon migruje do otworu z odległości nie większej niż około 10 m od osi otworu.

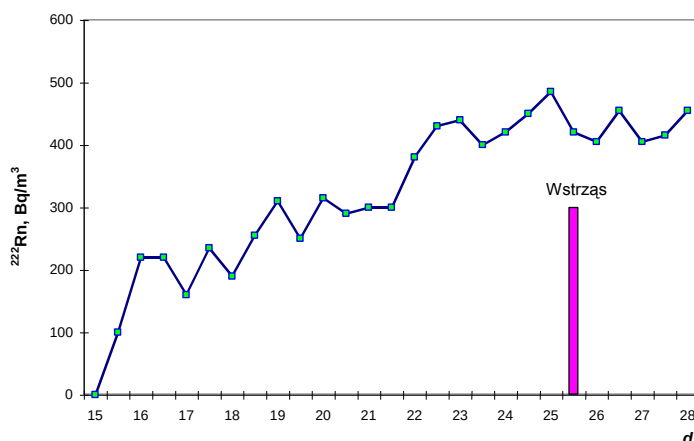
3. OBSERWACJE ZMIAN STĘŻEŃ RADONU W GAZACH SPOWODOWANYCH WSTRZĄSAMI GÓRNICZYMI ZWIĄZANYMI Z EKSPLOATACJĄ GÓRNICZĄ

Prowadzone były obserwacje zmian stężeń radonu w otworach wierconych w wyrobiskach dołowych kopalń węgla kamiennego i rud miedzi, w których występują wstrząsy górnicze, spowodowane działalnością górniczą. Podobnie, jak w przypadku badań prowadzonych w kopalniach zagrożonych wybuchami skał i gazów, prowadzono je w celu sprawdzenia, czy istnieje korelacja między zmianami stężenia radonu w górotworze a występowaniem wstrząsów. Pozytywny wynik badań dałby podstawy do opracowania modelu matematycznego opisującego zjawiska oraz wskaźnika wspomagającego prognozowanie wstrząsów.

Badania wykonano w trzech górnośląskich kopalniach węgla kamiennego oraz w jednej kopalni miedzi (Lebecka i inni 1995). Otwory, odchylone pod niewielkim kątem w stosunku do pionu, wiercono w stropie wyrobisk dołowych w łupkach, piaskowcach, dolomitach o różnej porowatości. W otworach umieszczano sondy BARASOL (produkcji francuskiej), umożliwiające wykonywanie semi-ciągłych pomiarów stężenia radonu. Przestrzegano zasady, by po zainstalowaniu sondy pomiarowej, otwór uszczelnić. Urządzenie umożliwiało wykonywanie pomiaru z częstotliwością raz na pół godziny. Gromadzone dane pomiarowe były czytywane raz na miesiąc. W czasie prowadzenia badań były zbierane dane dotyczące aktywności sejsmicznej wybranych rejonów kopalń oraz informacje dotyczące ogólnej sytuacji górniczej (szybkości eksploatacji, strzelań odprężających, zatrzymywania ścian itp.).

Wyniki badań w kopalniach zagrożonych wstrząsami nie pozwoliły na opracowanie algorytmu opisującego zjawisko i związku między wstrząsami a zmianami stężenia radonu. W jednej z kopalń, dzięki aktywnie prowadzonym działaniom prewencyjnym, nie wystąpił żaden poważniejszy (tzn. o energii powyżej 10^3 J) wstrząs sejsmiczny. W pozostałych kopalniach również aktywność sejsmiczna była mniejsza niż spodziewano się przed przystąpieniem do badań. Przykładowe wyniki obserwacji prowadzonych w kopalni węgla kamiennego przedstawiono na rysunku 3. Stężenie radonu w otworze przez cały okres obserwacji było małe i nie przekraczało 600 Bq/m^3 . Można było jednak zaobserwować, że przez okres kilkunastu dni wzrastało, a wstrząs nastąpił po spadku stężenia o około 100 Bq/m^3 . W tym przypadku trudno mówić

o wyraźnie widocznej korelacji między kierunkiem zmian stężeń radonu a energią wstrząsu i momentem, w którym on nastąpił. Wyniki uzyskane z pozostałych otworów były jeszcze mniej jednoznaczne.



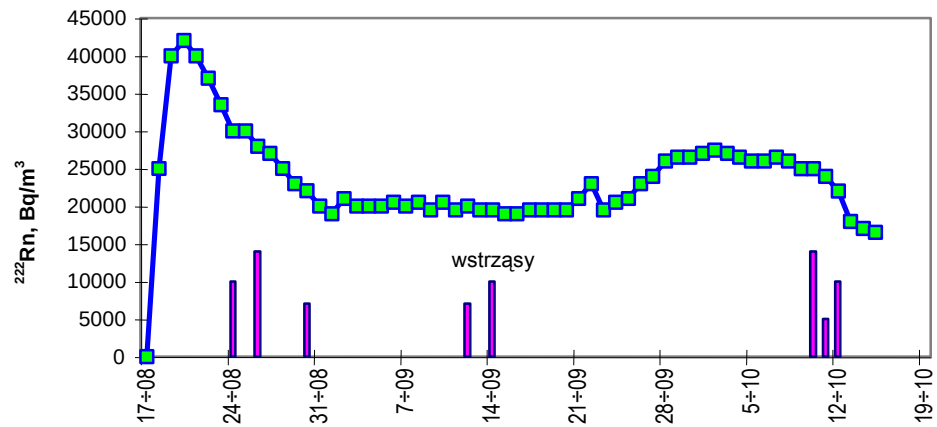
Rys. 3. Obserwacje zmian stężeń radonu w pokładzie zagrożonym tąpnięciami w kopalni węgla kamiennego:
d – kolejny dzień obserwacji

Fig. 3. Changes of radon concentration in the coal seam endangered by tremors in one of Upper Silesian coal mines:
d – subsequent day of observations

Bardziej obiecujące były wyniki obserwacji prowadzonych w kopalni miedzi „Rudna”. Na poligon badawczy wybrano jeden z rejonów na poziomie 100 m, charakteryzujący się dużą aktywnością sejsmiczną. Przed rozpoczęciem obserwacji występowały w omawianym rejonie wstrząsy o energii 10^6 J. W stropie wyrobisk, w dolomicie ponad łupkiem miedzionośnym wywiercono pięć otworów badawczych długości około 10 m. Zaobserwowano, że mimo niewielkich odległości między otworami, uzyskane wyniki pomiarów różnią się bardzo istotnie. Na przykład w jednym z otworów stężenia były stosunkowo małe, bo wahały się między 2000 a 2700 Bq/m³, a nieznaczne zmiany trudno było korelować z występującymi w tym okresie wstrząsami. W innym otworze, w którym obserwacje prowadzono równocześnie z wyżej opisanymi, stężenie radonu było znacznie większe. Po krótkim okresie narastania osiągnęło 40 000 Bq/m³, po czym nastąpił spadek stężenia radonu. W ciągu około dwóch tygodni stężenie radonu osiągnęło około 20 000 Bq/m³ (rys. 4). W tym czasie wystąpiły dwa wstrząsy o energii 10^4 i 10^7 J. Przez okres około 3 tygodni stężenie radonu było stabilne i utrzymywało się na poziomie 20 000 Bq/m³. Po tym czasie znowu zaczęło narastać, osiągając 30 000 Bq/m³. W ciągu następnych dwóch tygodni stężenie radonu zmalało prawie dwukrotnie. W tym czasie znowu wystąpiły dwa wstrząsy o energii 10^6 i 10^5 J. Przeanalizowano czynniki, wyróżniające otwór, w którym wyniki były najbardziej spektakularne. Stwierdzono, że ponad wszelką wątpliwość wpływ na migrację radonu mają:

- porowatość i szczelinowatość skał otaczających,
- zawodnienie.

Pewne znaczenie może mieć również kąt nachylenia otworu.



Rys. 4. Kolejne dni obserwacji zmian stężenia radonu w kopalni miedzi

Fig. 4. Changes of radon concentration and tremors in copper mine

Omawiany otwór wywiercono w strefie dolomitu kawernistego, charakteryzującego się specyficznymi właściwościami fizycznymi. W odróżnieniu od dominującego dolomitu zwięzłego, cechował się on dużą porowatością i kruchością, często był zawilgocony i rozkruszony. Właściwości skały ułatwiały zapewne migrację gazów, dzięki czemu transport radonu mógł w tej warstwie zachodzić na znaczną odległość. Spadek stężeń radonu przed wstrząsem był spowodowany zaciskaniem się szczelin wraz ze wzrostem naprężeń w górotworze.

Być może wszelkie obserwacje stężeń radonu do celów wspomagania prognozy zjawisk geodynamicznych powinny być prowadzone w skałach słabo zwięzłych, gdyż w nich sygnał radonowy może być przenoszony na większe odległości.

WNIOSKI

W okresie prowadzenia obserwacji, w gazach w pokładach węgla w Dolnośląskim Zagłębiu Węglowym mierzone stężenia radonu ^{222}Rn wahały się w szerokich zakresach od kilku do około 10 000 Bq/m³.

W wielu przypadkach odnotowano znaczny spadek stężenia radonu przed wyrzutem i wyraźny wzrost stężenia po wyrzucie, co dawało nadzieję na opracowanie „radonowego wskaźnika wyrzutowego”.

Stwierdzono, że związek między stężeniem radonu a sytuacją wyrzutową najlepiej uwidacznia się, jeśli stężenie radonu przedstawiane jest w funkcji postępu przodka.

Nie stwierdzono korelacji między obowiązującymi wskaźnikami zagrożenia wyrzutowego (tzn. ciśnieniem i desorpcją gazu) a stężeniami radonu.

Badania prowadzone w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym wykazały, że stężenia radonu w gazach wahają się w zakresach od kilkuset do ponad 40 000 Bq/m³.

Wyraźny związek między zmianami stężenia radonu a zjawiskami geodynamicznymi, jakimi są wstrząsy górnicze, zaobserwowano w kopalni miedzi „Rudna”. Podobnie, jak w przypadku wyrzutów gazów w kopalniach dolnośląskich zaobserwowano znaczny spadek stężenia radonu przed wstrząsem i wyraźny wzrost po wstrząsie.

Zawartość radonu w gazach w dużej mierze jest uwarunkowana sytuacją geologiczno-górnictw. Stwierdzono, że parametry fizyczne skał, takie jak stopień ich spękania, uszczelnienie i porowatość mają wpływ na szybkość i zasięg migracji radonu w górotworze. Warunki technicznych eksploatacji mające wpływ na migrację radonu, to zmiany szybkości postępu ścian, a szczególnie jej zatrzymania i uruchamiania oraz zmiany kierunków przewietrzania ścian, w których są prowadzone obserwacje.

Nie udało się dotychczas powiązać zmian stężenia radonu z występowaniem zjawisk geodynamicznych, takich jak wyrzuty gazów i skał oraz wstrząsy górnicze. Dotychczas prowadzone badania dostarczyły dużej liczby danych pomiarowych, jak również przyczyniły się do uściślenia opisu zjawisk, mających wpływ na transport radonu w górotworze. W przypadku kontynuowania badań, nabyte doświadczenia stanowią podstawę do lepszego ich zaprojektowania, polegającego między innymi na:

- poprzedzeniu pomiarów rozpoznaniem geologiczno-geofizycznym, pozwalającym na zlokalizowanie optymalnych poligonów badawczych,
- zastosowaniu multiparametrycznej metody pomiarowej umożliwiającej jednoczesny pomiar wielu parametrów (stężenie radonu, ciśnienie, temperatura i inne),
- zainstalowaniu równocześnie większej liczby detektorów, co umożliwiłoby porównywanie i uśrednianie danych.

Literatura

1. Hargraves A.J. (1983): *Instantaneous outbursts of coal and gas, a review*. Proceedings of Australian Institute of Mining and Metallurgy No 285, s. 1–37.
2. Kisin J.G. (1982): *Ziemiętrząszenia i podziemne wody*. Moskwa, Izd. Nauka.
3. Lebecka J. i inni (1988): *Zmiany stężenia radonu w gazach pokładów wyrzutowych*. W: *Zastosowania technik radiometrycznych w przemyśle, medycynie i ochronie środowiska*, T. 1. Warszawa, IchTiJ, s. 301–310.
4. Lebecka J. i inni (1995): *Changes of radon concentration in gases due to seismic events caused by mining*, Report of the EU Project No ERB CIPA CT 923025. Katowice, Główny Instytut Górnictwa.
5. Lebecka J., Mnich K., Lebecki K., Kobiela A. (1990): *Use of the measurements of the concentration of radon in gases in carboniferous strata for prediction of instantaneous outbursts of gas and rocks*. Proc. of Int. Symp. on Nuclear Techniques in Exploration and Exploitation of Energy and Mineral Resources. Vienna, IAEA.
6. Lebecka J., Wysocka M., Chałupnik S. (1991): *Radon monitoring for the prediction of mine outbursts*. Second Workshop on Radon Monitoring in Radioprotection Environmental and/or Earth Sciences. Trieste, World Scientific Publishing Co.Pye.Ltd., s. 299–306.
7. Nikolin V.J., Lysikov B.A., Katch W.J.T. (1972): *Prognoz wybrosopasnosti ugolnyh i porodnyh pastow*. Izd. Donbass.
8. Rikitake T. (1976): *Earthquake prediction developments in solid earth*. Geophysics 9, 357.

9. Scholtz C., Sykes L.R., Aggarwal Y.P. (1973): *Earthquake Prediction, a Physical Basis*, Science, Vol. 181, s. 803–810.
10. Wyższy Urząd Górniczy w Katowicach (2006): Materiały na posiedzenie Rady Ochrony Pracy w dniu 6.06.2006 r.

Recenzent: dr inż. Krystyna Stec

Witalij Skoropacki

ZALEŻNOŚCI ENERGETYCZNE PRZY ZAPEWNIENIU ISKROBEZPIECZEŃSTWA OBWODÓW ELEKTRYCZNYCH TYPU RC ZA POMOCĄ UKŁADÓW OCHRONNYCH O NIELINIOWEJ CHARAKTERYSTYCE WYJŚCIOWEJ

Streszczenie

Według dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 94/9/WE (ATEX 100A), poziom iskrobezpieczeństwa „ia”, nie może być uzyskany za pomocą stosowania sterowanych elementów półprzewodnikowych jako szeregowych ograniczników prądu. Stosowanie tych elementów natomiast jest dozwolone w postaci równoległych ograniczników napięcia jako zworników zacisków wyjściowych źródła zasilania. Układ ochronny obwodu iskrobezpiecznego, zbudowany na tej zasadzie, ma nieliniową charakterystykę wyjściową. Z tej przyczyny aktualne staje się badanie efektywności zapewnienia iskrobezpieczeństwa układów ochronnych o nieliniowej charakterystyce wyjściowej z wykorzystaniem zależności energetycznych w okresie przejściowym.

W artykule zostało przedstawione to zagadnienie w zakresie analizy wydzielania energii w kanale wyładowania elektrycznego wskutek komutacji awaryjnej typu w zwarciu w obwodzie RC. Do analizy tej energii wykorzystano kilka matematycznych modeli zmiany rezystancji kanału wyładowania – liniowej i nieliniowych.

Stwierdzono, że wydajność energetyczna procesu wyładowania, stanowiąca procentowy udział energii elektrycznej pochłanianej w kanale wyładowania w stosunku do pierwotnej energii zgromadzonej w kondensatorze, jest maksymalna dla liniowego modelu zmiany rezystancji kanału wyładowania elektrycznego oraz w początkowym okresie procesu wyładowania i przy minimalnej szybkości zmiany rezystancji kanału wyładowania elektrycznego. Efekt znaczącej redukcji energii pochłanianej w kanale wyładowania osiąga się w przypadku stosowania nieliniowego układu elektronicznego, zwierającego punkt iskrowego rozładowania kondensatora z jak najkrótszym opóźnieniem w stosunku do początku powstania procesu rozładowania, przy czym potencjalna wartość tej redukcji nie przewyższa 50% w przypadku stosowania progowych układów zabezpieczenia nadprądowego.

Wykazano, że rezystor szeregowo włączony w obwód rozładowania kondensatora staje się skutecznym, pod względem redukcji energii wydzielanej w kanale wyładowania, dla wartości tego rezystora powyżej 10 Ω , przy czym efekt redukcji nie jest stały dla kondensatorów o różnej pojemności. Z kolei, włączenie dodatkowego rezystora w przypadku zastosowania nieliniowego układu ochronnego zmniejsza w sposób wyraźny wartość energii elektrycznej wydzielanej w kanale wyładowania.

Istotne zmniejszenie tej energii osiąga się już przy wartości dodatkowego rezystora wynoszącej kilka omów. To oznacza, że zastosowanie nieliniowych układów ochronnych jest korzystniejsze niż z konwencjonalnych liniowych układów ochronnych, ponieważ w licznych przypadkach obecność takiego rezystora o dużej wartości koliduje z przeznaczeniem kondensatora, na przykład kiedy kondensator jest wykorzystywany jako element filtru wygładzającego.

Energy relations at assurance of spark-proofness of RC type electric circuits with the use of protective systems with non-linear output characteristics

Abstract

According to the directive of European Parliament and Council 94/9/WE (ATEX 100A), level "i_a" of sparkproofness, it can not be obtained with the use of applying of steered semiconducting elements as serial current limiters. However, applying of these elements is permissible in form of voltage parallel limiters, as short circuiting switches of output terminals of power supply. Protective system of sparkproof circuit, built according to this rule, possess a non-linear output characteristics. Because of this, efficiency

tests of sparkproofness assurance using energy relations for a transitory period become a live issue for the protective systems with non-linear output characteristics.

In the paper, this question was presented in the scope of analysis of energy releasing in channel of electric discharge resulting from emergency commutation of the short-circuit type in circuit *RC*. Some mathematical models of channel discharge resistance change, linear and non-linear, were used for analysis of this energy.

It was stated that an energetic efficiency of discharge process, constituting proportional part of electric energy absorbed in discharge channel in relation to prime energy accumulated in capacitor, is maximal for a linear model of resistance change of electric discharge channel, as well as in an initial period of discharge process and at minimal rate of resistance change of electric discharge channel. Effect of significant reduction of energy absorbed in the discharge channel is achieved in the case of applying of non-linear electronic system short-circuiting the point of sparkle discharge of capacitor within the shortest possible delay in relation to beginning of rise of the discharging process. At the same time, the potential value of this reduction is not higher than 50%, in the case of threshold systems applying for excess current protection.

It was shown, that resistor included in series in a capacitor discharging circuit becomes effective, with regard to reduction of energy releasing in channel of discharge, for values of its resistance above 10 Ω , and the effect of reduction is not constant for capacitors of different capacities. Subsequently, inclusion of an additional resistor diminishes significantly the value of electric energy releasing in the channel of discharge in the case of use of the non-linear protective system.

Essential decrease of this energy is achieved already at additional resistance value of few ohms. This means that use of non-linear protective systems is more advantageous than the use of conventional linear protective systems, because in numerous cases the presence of such a resistor of large value interferes with a capacitor destination, for example when the capacitor is used as an element of smoothing filter.

WPROWADZENIE

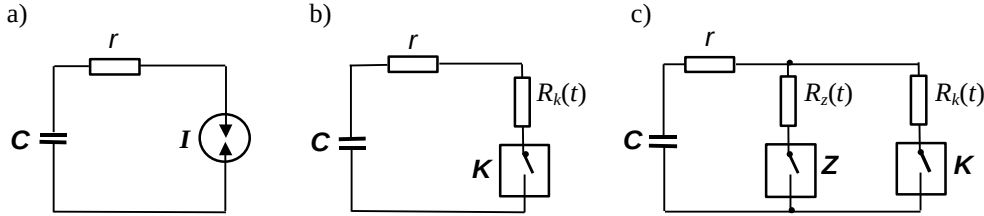
Wśród różnorodnych iskrobezpiecznych obwodów elektrycznych najbardziej rozpowszechnionymi są obwody *RLC*, których cechą charakterystyczną jest potencjalna zdolność do zapłonu mieszanin wybuchowych, tak przy wyładowaniu podczas komutacji awaryjnej typu rozwarcie, jak i przy zwarcu obwodu elektrycznego. Jednym ze sposobów zapewnienia iskrobezpieczeństwa tych obwodów jest energetyczna izolacja (odłączenie) źródła zasilania w chwili wystąpienia komutacji awaryjnej w obwodzie chronionym. Izolacja energetyczna jest dokonywana po przekroczeniu przez prąd w obwodzie elektrycznym wartości ustalonej warunkami iskrobezpieczeństwa, na przykład przy gwałtownym zmniejszeniu obciążenia z powodu zwarcia. Zapewnia to znaczące zwiększenie sprawności źródła zasilania i iskrobezpiecznej mocy oddawanej do obciążenia.

Według (IEC 60079-11 Ed. 5.0), poziom iskrobezpieczeństwa „i_a” nie może być uzyskany za pomocą sterowanych elementów półprzewodnikowych jako szeregowych ograniczników prądu. Stosowanie tych elementów jest natomiast dozwolone w postaci równoległych ograniczników napięcia jako zwierników zacisków wyjściowych źródła zasilania.

Z tej przyczyny aktualne staje się badanie efektywności zapewnienia iskrobezpieczeństwa układów ochronnych o nieliniowej charakterystyce wyjściowej z wykorzystaniem zależności energetycznych w okresie przejściowym. W artykule zostało przedstawione to zagadnienie w zakresie analizy wydzielania energii w kanale wyładowania elektrycznego wskutek komutacji awaryjnej, typu zwarcie w obwodzie *RC*. Do analizy tej energii wykorzystano kilka matematycznych modeli zmiany rezystancji kanału wyładowania – liniowej i nieliniowych.

1. ZALEŻNOŚCI ENERGETYCZNE PODCZAS ISKROWEGO ROZŁADOWANIA KONDENSATORA

Kondensator o pojemności C jest naładowany do napięcia U_{C_0} . Kondensator, jako pasywne źródło energii, w warunkach rzeczywistych charakteryzuje się własną rezystancją strat i rezystancją upływności. Załóżmy, że kondensator jest rozładowywany przez własną rezystancję strat r za pomocą iskiernika I (rys. 1a). W celu jej uproszczenia przedstawimy iskiernik w postaci szeregowego połączenia idealnego klucza i rezystancji kanału rozładowania $R_k(t)$ (rys. 1b).



Rys. 1. Układy rozładowania kondensatora

Fig. 1. Capacitor discharging circuits

Prąd rozładowania jest równy

$$i(t) = -\frac{U_{C_0}}{r + R_k(t)} e^{-t\delta(t)} \quad (1)$$

gdzie $\delta(t)$ jest współczynnikiem tłumienia

$$\delta(t) = \frac{1}{\sqrt{r + R_k(t)} C} \quad (2)$$

Wartość chwilowa aktywnej mocy $P_k(t)$, wydzielonej w kanale wyładowania elektrycznego, jest równa

$$P_k(t) = \frac{U_{C_0}^2 R_k(t)}{\sqrt{r + R_k(t)}^2} e^{-2t\delta(t)} \quad (3)$$

Jeżeli założy się, że $R_k(t) = \text{const} = R_k$, to energia W_k pochłaniana w kanale wyładowania elektrycznego jest równa

$$W_k = \int_0^{t_w} P_k(t) dt = \int_0^{t_w} \frac{U_{C_0}^2 R_k}{\sqrt{r + R_k}^2} e^{-\frac{2t}{\tau}} dt = \frac{U_{C_0}^2 R_k \tau}{2 \sqrt{r + R_k}^2} \left(1 - e^{-\frac{2t_w}{\tau}} \right) \quad (4)$$

gdzie:

$\tau = (r + R_k)C$ – stała czasowa obwodu wyładowania,

$0 - t_w$ – przedział czasu wyładowania elektrycznego.

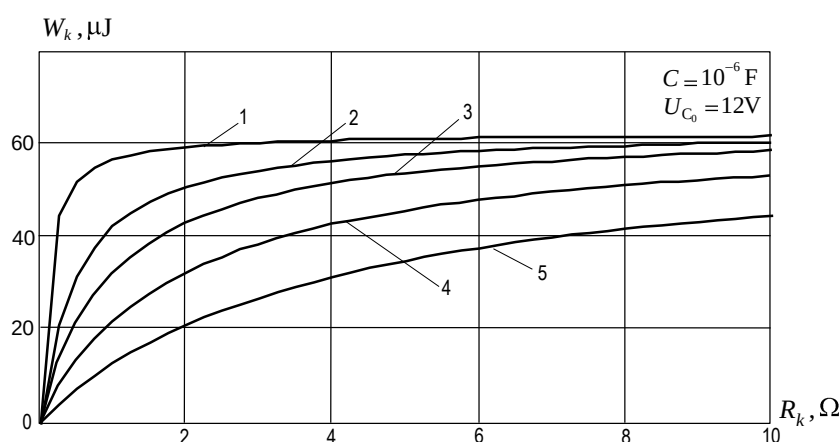
Ze wzoru (4) wynika, że dla idealnego kondensatora ($r = 0$) w skrajnym przypadku, tzn. przy $R_k \rightarrow \infty$, stała czasowa obwodu rozładowania $t_w \rightarrow \infty$, a energia W_k dąży do wartości energii zgromadzonej w kondensatorze, tzn. $W_k \rightarrow 0,5 U_{C_0}^2 C$.

Ponieważ energia zgromadzona w kondensatorze, jako pasywnym źródle energii elektrycznej, jest konieczna, to $t_w < \tau$. Uwzględniając najbardziej niekorzystny, pod względem iskrobezpieczeństwa, tryb rozładowania kondensatora, w celu uproszczenia analizy można założyć, że czas wyładowania elektrycznego jest równy stałej czasowej obwodu rozładowania, tzn. $t_w = \tau$.

Można więc zapisać

$$W_k = \frac{U_{C_0}^2 R_k \tau}{2 \sqrt{r^2 + R_k^2}} \left(1 - e^{-2} \right) = \frac{0,43 U_{C_0}^2 R_k C}{r + R_k} \quad (5)$$

Wyniki obliczenia zależności $W_k(R_k)$ dla kondensatora o pojemności $C = 10 \mu\text{F}$ i $U_{C_0} = 12 \text{ V}$ zilustrowano wykresami (rys. 2).



Rys. 2. Wykresy zależności wartości energii wyładowania W_k od rezystancji kanału wyładowania R_k :
1 – dla $r = 0,1 \Omega$; 2 – dla $r = 0,5 \Omega$; 3 – dla $r = 1 \Omega$; 4 – dla $r = 2 \Omega$; 5 dla $r = 4 \Omega$

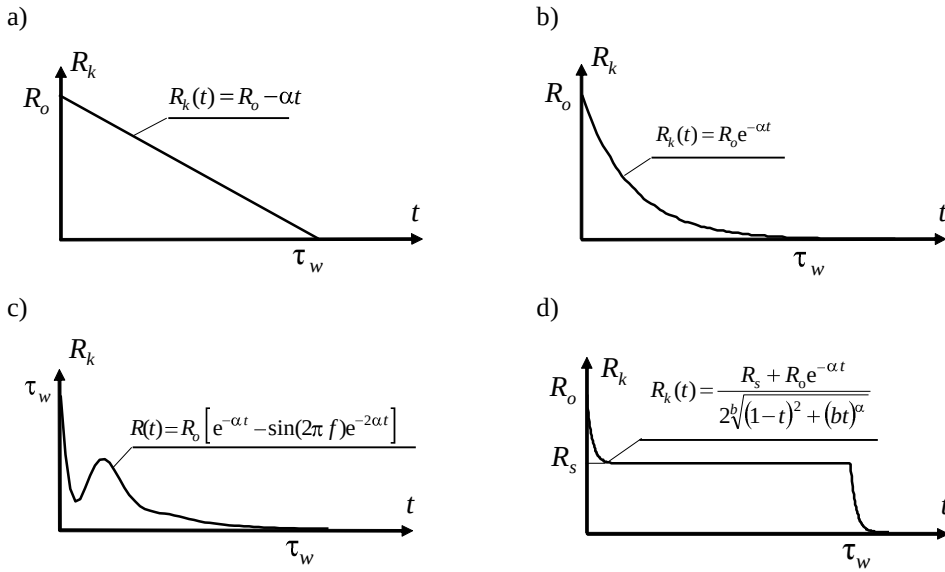
Fig. 2. Plots of dependence of discharge energy values W_k on the resistance R_k of discharge channel:
1 – for $r = 0,1 \Omega$; 2 – for $r = 0,5 \Omega$; 3 – for $r = 1 \Omega$; 4 – for $r = 2 \Omega$; 5 – for $r = 4 \Omega$

Z rysunku wynika, że przy założeniu najbardziej niekorzystnego pod względem iskrobezpieczeństwa procesu wyładowania elektrycznego, polegającego na tym że czas wyładowania jest równy stałej czasowej elektrycznego obwodu rozładowania, maksymalną wartość energii elektrycznej pochłanianej w kanale wyładowania osiąga się przy $R_k \gg r$, w odróżnieniu od zasady dopasowania rezystancji obciążenia do wewnętrznej rezystancji aktywnego źródła energii elektrycznej, celem odbierania maksymalnej energii przez obciążenie. W warunkach rzeczywistych $t_w < \tau$ ponieważ wyładowanie elektryczne zanika przy zmniejszeniu napięcia w punkcie wyładowania do określonej, progowej wartości niezbędnej do podtrzymania wyładowania.

Z kolei, rezystancja kanału wyładowania w rzeczywistości zmienia się w czasie. Oczywiście jest, że dla $0 \leq t \leq t_w$ obwód elektryczny znajduje się w stanie przejściowym, a przed powstaniem komutacji awaryjnej i po upływie czasu $t \geq t_w$ obwód jest w stanie ustalonym. Przy powstaniu zwarcia za pomocą klucza K (rys. 1b) prąd i napięcia w kanale rozładowania wynoszą

$$\left. \begin{aligned} I_k &= 0, & U_k &= U_{C_0}, & R_k &= \infty & \text{dla } t &= 0 \\ I_k &= I_k(t), & U_k &= U_k(t), & R_k &= R_k(t) & \text{dla } 0 \leq t \leq t_w \\ I_k &= 0, & U_k &= 0, & R_k &= 0 & \text{dla } t > t_w \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Charakter zmiany $R_k(t)$ dla $0 \leq t \leq t_w$ nie jest znany. Na rysunku 3 podano kilka możliwych wariantów przebiegu funkcji $R_k(t)$ w procesie wyładowania.



Rys. 3. Warianty przebiegu funkcji $R_k(t)$ w procesie wyładowania

Fig. 3. Variants of course of function $R_k(t)$ in the process of discharge

Przy liniowej zmianie rezystancji kanału wyładowania w czasie (rys. 3a), energia W_{k_1} pochłaniana w tym kanale jest równa

$$W_{k_1} = \int_0^{t_w} \frac{U_{k_1}^2(t) R_k(t)}{[r + R_k(t)]^2} \exp \left\{ -\frac{2t}{[r + R_k(t)]C} \right\} dt \quad (7)$$

gdzie $R_k(t) = R_0 - \alpha t$

W przypadku wykładniczego charakteru zmiany rezystancji kanału wyładowania (rys. 3b), energia W_{k_2} pochłaniana w kanale jest równa

$$W_{k_2} = \int_0^{t_w} \frac{U_{k_2}^2(t) R_k(t)}{[r + R_k(t)]^2} \exp\left\{-\frac{2t}{[r + R_k(t)]C}\right\} dt \quad (8)$$

przy czym w tym przypadku $R_k(t) = R_0 \exp(-at)$

W innych przypadkach (rys. 3 c i d)

$$W_{k_3} = \int_0^{t_w} \frac{U_{k_3}^2(t) R_k(t)}{[r + R_k(t)]^2} \exp\left\{-\frac{2t}{[r + R_k(t)]C}\right\} dt \quad (9)$$

gdzie $R_k(t) = R_0 \left[\exp(-\alpha t) - \sin(\pi f) \exp(-2\alpha t) \right]$.

$$W_{k_4} = \int_0^{t_w} \frac{U_{k_4}^2(t) R_k(t)}{[r + R_k(t)]^2} \exp\left\{-\frac{2t}{[r + R_k(t)]C}\right\} dt \quad (10)$$

gdzie $R_k(t) = R_0 [\exp(-\alpha t)] + R_s \sqrt{2b} \sqrt{-t^\alpha + t^\alpha}$.

We wzorach (7) – (10) $U_{k_i}(t)$ jest funkcją zmiany napięcia w punkcie wyładowania elektrycznego. Rozwiązanie całek (7) – (10) w sposób analityczny jest zagadnieniem niezwykle złożonym. Z tej przyczyny całki te obliczono w sposób numeryczny z wykorzystaniem aproksymacji rezystancji kanału wyładowania elektrycznego za pomocą funkcji schodkowej $f(\uparrow t)$. Funkcję schodkową, odpowiadającą funkcji $R_k(t)$, określa się jako (Osiowski 1981)

$$f(\uparrow t) = R_k(n) \quad \text{dla } n \leq t < n+1, \quad n = 0, 1, 2 \dots \quad (11)$$

przy czym $\uparrow t = n$ dla $n \leq t < n+1, \quad n = 0, 1, 2 \dots$

Funkcja schodkowa $f(\uparrow t)$ jest całkowicie określona, gdy jest znany ciąg $\{R_{k_n}\} = \{R_k(n)\}$ wartości funkcji $R_k(t)$ w punktach $t = n, \quad n = 0, 1, 2 \dots$. Można zapisać

$$\left. \begin{aligned} R_{k_0}(t) &= \text{const} = R_{k_0} && \text{dla } 0 \leq t \leq t_1 \\ R_{k_1}(t) &= \text{const} = R_{k_0} - a && \text{dla } t_1 \leq t \leq t_2 \\ &\vdots && \\ R_{k_n}(t) &= \text{const} = R_{k_0} - na && \text{dla } t_n \leq t \leq t_{n+1} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Przy zwiększaniu liczby możliwych wartości funkcji $R_k(t)$ drogą zwiększenia n , funkcja ułamkowa schodkowa zbliża się do funkcji aproksymowanej.

Wartości chwilowe aktywnej mocy $P_k(t)$ wydzielanej w kanale wyładowania elektrycznego są równe

$$U_{C_1} = U_{C_0} e^{-\frac{t}{\tau_1}} \Big|_{t=t_1} ; U_{C_2} = U_{C_1} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \Big|_{t=t_2} ; \dots ; U_{C_{(n-1)}} = U_{C_{(n-2)}} e^{-\frac{t}{\tau_{(n-1)}}} \Big|_{t=t_{n-1}},$$

$$\left. \begin{aligned} P_{k_1}(t) &= \frac{U_{C_0}^2 e^{-\frac{2t}{\tau_1}}}{(r + R_0 - a)^2} (R_0 - \alpha) & \text{dla } 0 \leq t \leq t_1 \\ P_{k_1}(t) &= \frac{U_{C_0}^2 e^{-\frac{2t}{\tau_1}}}{(r + R_0 - a)^2} (R_0 - \alpha) & \text{dla } t_1 \leq t \leq \\ &\vdots \\ P_{k_n}(t) &= \frac{U_{C_{n-1}}^2 e^{-\frac{2t}{\tau_n}}}{(r + R_0 - na)^2} (R_0 - n\alpha) & \text{dla } t_{n-1} \leq t \leq t_n \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

gdzie $\tau_1 = [r + (R_0 - \alpha)]C$, $\tau_2 = [r + (R_0 - 2\alpha)]C$, $\dots$, $\tau_n = [r + (R_0 - n\alpha)]C$.

Energia elektryczna W_k pochłaniana w tym kanale jest równa $W_k = \sum_{i=1}^n W_{k_i}$,

przy czym

$$W_{k_i} = \frac{U_{C_{i-1}}^2 (R_0 - i\alpha)}{(r + R_0 - i\alpha)^2} \int_{t_{i-1}}^{t_i} e^{-\frac{2t}{\tau_i}} dt, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad \text{dla } t_{i-1} \leq t \leq t_i \quad (14)$$

lub

$$W_{k_i} = \frac{U_{C_{i-1}}^2 (R_0 - i\alpha)C}{2(r + R_0 - i\alpha)} \left\{ e^{-\frac{2t_{i-1}}{(r+R_0-i\alpha)C}} - e^{-\frac{2t_i}{(r+R_0-i\alpha)C}} \right\}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad \text{dla } t_{i-1} \leq t \leq t_i \quad (15)$$

W tablicach 1–4 przedstawiono wyniki obliczeń wartości energii $W_k(\alpha)$, wydzielanej w kanale wyładowania elektrycznego oraz wydajności procesu wyładowania, $\eta(\alpha) = [2W_k / U_{C_0}^2 C] \cdot 100\%$, odpowiadającej procentowemu udziałowi energii elektrycznej pochłanianej w kanale wyładowania w stosunku do pierwotnej energii zgromadzonej w kondensatorze, w zależności od parametru α dla różnych przebiegów zmiany rezystancji kanału wyładowania.

Tablica 1. Wartości energii $W_k(a)$, wydzielanej w kanale wyladowania oraz wydajności $\eta(a)$ – w zależności od parametru a , przy zmianie rezystancji kanału wyladowania według funkcji przedstawionej na rysunku 3a

$U_{c_0} = 12 \text{ V}$ $r = 0,1 \Omega$ $R_0 = 10^5 \Omega$			$R_k(t) = R_0 - \alpha t$							
			$a, \Omega/s$							
			10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	10^8
C, F	10^{-6}	$W_k, \text{ J}$	$7,20 \cdot 10^{-5}$	$7,19 \cdot 10^{-5}$	$7,18 \cdot 10^{-5}$	$7,16 \cdot 10^{-5}$	$6,87 \cdot 10^{-5}$	$5,20 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$	$4,93 \cdot 10^{-6}$
		$\eta, \%$	99,9	99,9	99,7	99,5	95,4	72,3	29,9	6,84
	10^{-5}	$W_k, \text{ J}$	$7,20 \cdot 10^{-4}$	$7,16 \cdot 10^{-4}$	$7,19 \cdot 10^{-4}$	$6,87 \cdot 10^{-4}$	$5,20 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-4}$	$4,93 \cdot 10^{-5}$	$8,15 \cdot 10^{-6}$
		$\eta, \%$	99,9	99,9	99,5	95,4	72,3	29,9	6,84	1,13
	10^{-4}	$W_k, \text{ J}$	$7,19 \cdot 10^{-3}$	$7,16 \cdot 10^{-3}$	$6,87 \cdot 10^{-3}$	$5,20 \cdot 10^{-3}$	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$4,93 \cdot 10^{-4}$	$8,15 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$
		$\eta, \%$	99,9	99,5	95,4	72,3	29,9	6,84	1,13	0,16
	10^{-3}	$W_k, \text{ J}$	$72,0 \cdot 10^{-3}$	$69,0 \cdot 10^{-3}$	$59,2 \cdot 10^{-3}$	$21,9 \cdot 10^{-3}$	$4,93 \cdot 10^{-3}$	$8,15 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$1,21 \cdot 10^{-5}$
		$\eta, \%$	99,5	99,4	72,3	29,9	6,84	1,13	0,16	0,02

Tablica 2. Wartości energii $W_k(a)$, wydzielanej w kanale wyladowania oraz wydajności $\eta(a)$ – w zależności od parametru a , przy zmianie rezystancji kanału wyladowania według funkcji przedstawionej na rysunku 3b

$U_{c_0} = 12 \text{ V}$ $r = 0,1 \Omega$ $R_0 = 10^5 \Omega$			$R_k(t) = R_0 \exp(-\alpha t)$							
			$a, \Omega/s$							
			10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	10^8
C, F	10^{-6}	$W_k, \text{ J}$	$5,66 \cdot 10^{-5}$	$3,66 \cdot 10^{-5}$	$2,22 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$8,01 \cdot 10^{-6}$	$6,45 \cdot 10^{-6}$	$4,89 \cdot 10^{-6}$
		$\eta, \%$	78,6	50,9	30,8	20,1	14,4	11,1	8,96	6,80
	10^{-5}	$W_k, \text{ J}$	$3,66 \cdot 10^{-4}$	$2,22 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$8,01 \cdot 10^{-5}$	$6,46 \cdot 10^{-5}$	$4,89 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$
		$\eta, \%$	50,9	30,8	20,1	14,4	11,1	8,96	6,80	1,71
	10^{-4}	$W_k, \text{ J}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$8,01 \cdot 10^{-4}$	$6,47 \cdot 10^{-4}$	$4,90 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-5}$
		$\eta, \%$	30,8	20,1	14,4	11,1	8,96	6,81	1,73	0,19
	10^{-3}	$W_k, \text{ J}$	$14,0 \cdot 10^{-3}$	$10,0 \cdot 10^{-3}$	$8,01 \cdot 10^{-3}$	$6,45 \cdot 10^{-3}$	$4,90 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$
		$\eta, \%$	20,1	14,4	11,1	8,96	6,81	1,73	0,19	0,02

Tablica 3. Wartości energii $W_k(a)$, wydzielanej w kanale wyladowania oraz wydajności $\eta(a)$ – w zależności od parametru a , przy zmianie rezystancji kanału wyladowania według funkcji przedstawionej na rysunku 3c

$U_{c_0}=12\text{ V}$ $r=0,1\text{ }\Omega$ $R_o=10^5\text{ }\Omega$					$R_k(t)=R_o\left[\exp(-\alpha t)-\sin(\pi f)\exp(-2\alpha t)\right]$								
					$a,\Omega/\text{s}$								
					10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	10^8	
C, F	10^{-6}	$W_k,\text{ J}$	$f,\text{ Hz}$	10	$6,18\cdot 10^{-5}$	$3,82\cdot 10^{-5}$	$2,23\cdot 10^{-5}$	$1,45\cdot 10^{-5}$	$1,04\cdot 10^{-5}$	$8,01\cdot 10^{-6}$	$6,45\cdot 10^{-6}$	$4,90\cdot 10^{-6}$	
				100	$4,83\cdot 10^{-5}$	$4,56\cdot 10^{-5}$	$2,38\cdot 10^{-5}$	$1,45\cdot 10^{-5}$	$1,04\cdot 10^{-5}$	$8,01\cdot 10^{-6}$	$6,45\cdot 10^{-6}$	$4,90\cdot 10^{-6}$	
		$\eta,\text{ \%}$	$f,\text{ Hz}$	10	85,9	53,1	31,0	20,1	14,4	11,1	8,96	6,80	
				100	67,2	63,6	33,1	20,1	14,4	11,1	8,96	6,80	
	10^{-5}	$W_k,\text{ J}$	$f,\text{ Hz}$	10	$4,58\cdot 10^{-4}$	$2,35\cdot 10^{-4}$	$1,45\cdot 10^{-4}$	$1,04\cdot 10^{-4}$	$8,01\cdot 10^{-5}$	$6,45\cdot 10^{-5}$	$3,59\cdot 10^{-5}$	$1,23\cdot 10^{-5}$	
				100	$3,88\cdot 10^{-4}$	$2,35\cdot 10^{-4}$	$1,48\cdot 10^{-4}$	$1,04\cdot 10^{-4}$	$8,01\cdot 10^{-5}$	$6,45\cdot 10^{-5}$	$3,59\cdot 10^{-5}$	$1,23\cdot 10^{-5}$	
		$\eta,\text{ \%}$	$f,\text{ Hz}$	10	63,6	32,6	20,2	14,4	11,1	8,96	4,99	1,71	
				100	53,9	32,6	20,6	14,4	11,1	8,96	4,99	1,71	
	10^{-4}	$W_k,\text{ J}$	$f,\text{ Hz}$	10	$2,35\cdot 10^{-3}$	$1,48\cdot 10^{-3}$	$1,04\cdot 10^{-3}$	$8,01\cdot 10^{-4}$	$6,45\cdot 10^{-4}$	$4,90\cdot 10^{-4}$	$1,24\cdot 10^{-4}$	$1,41\cdot 10^{-5}$	
				100	$2,31\cdot 10^{-3}$	$1,46\cdot 10^{-3}$	$1,04\cdot 10^{-3}$	$8,01\cdot 10^{-4}$	$6,45\cdot 10^{-4}$	$4,90\cdot 10^{-4}$	$1,24\cdot 10^{-4}$	$1,41\cdot 10^{-5}$	
		$\eta,\text{ \%}$	$f,\text{ Hz}$	10	32,7	20,6	14,4	11,1	8,96	6,81	1,72	0,19	
				100	32,2	20,2	14,4	11,1	8,96	6,81	1,72	0,19	
	10^{-3}	$W_k,\text{ J}$	$f,\text{ Hz}$	10	$15,0\cdot 10^{-3}$	$10,0\cdot 10^{-3}$	$7,92\cdot 10^{-3}$	$6,45\cdot 10^{-3}$	$4,89\cdot 10^{-3}$	$1,25\cdot 10^{-3}$	$1,03\cdot 10^{-4}$	$5,07\cdot 10^{-5}$	
				100	$15,0\cdot 10^{-3}$	$10,0\cdot 10^{-3}$	$7,92\cdot 10^{-3}$	$6,45\cdot 10^{-3}$	$4,89\cdot 10^{-3}$	$1,25\cdot 10^{-3}$	$1,03\cdot 10^{-4}$	$5,07\cdot 10^{-5}$	
		$\eta,\text{ \%}$	$f,\text{ Hz}$	10	20,3	14,5	11,0	8,96	6,80	1,73	0,14	0,07	
				100	20,3	14,5	11,0	8,96	6,80	1,73	0,14	0,07	

Tablica 4. Wartości energii $W_k(a)$, wydzielanej w kanale wyładowania oraz wydajności $\eta(a)$ – w zależności od parametru a , przy zmianie rezystancji kanału wyładowania według funkcji przedstawionej na rysunku 3d

$U_{c_0} = 12 \text{ V}$ $r = 0,1 \text{ } \Omega$ $R_o = 10^5 \text{ } \Omega$ $R_s = 10^4 \text{ } \Omega$		$R_k(t) = R_o[\exp(-\alpha t)] + R_s \sqrt{2k} \sqrt{(-t)^2 + \alpha t}$								
		$a, \Omega/\text{s}$								
		10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	10^8	
C, F	10^{-6}	$W_k, \text{ J}$	$5,64 \cdot 10^{-5}$	$6,42 \cdot 10^{-5}$	$6,49 \cdot 10^{-5}$	$6,58 \cdot 10^{-5}$	$6,58 \cdot 10^{-5}$	$6,58 \cdot 10^{-5}$	$6,58 \cdot 10^{-5}$	$6,58 \cdot 10^{-5}$
		$\eta, \%$	78,3	89,2	90,2	91,4	91,4	91,4	91,4	91,4
	10^{-5}	$W_k, \text{ J}$	$5,21 \cdot 10^{-4}$	$6,31 \cdot 10^{-4}$	$6,45 \cdot 10^{-4}$	$6,46 \cdot 10^{-4}$	$6,49 \cdot 10^{-4}$	$6,49 \cdot 10^{-4}$	$6,49 \cdot 10^{-4}$	$6,49 \cdot 10^{-4}$
		$\eta, \%$	72,4	87,6	89,6	89,8	90,2	90,2	90,2	90,2
	10^{-4}	$W_k, \text{ J}$	$4,43 \cdot 10^{-3}$	$5,93 \cdot 10^{-3}$	$6,06 \cdot 10^{-3}$	$6,09 \cdot 10^{-3}$	$6,09 \cdot 10^{-3}$	$6,13 \cdot 10^{-3}$	$6,15 \cdot 10^{-3}$	$6,15 \cdot 10^{-3}$
		$\eta, \%$	61,6	82,4	84,2	84,6	84,6	85,2	85,4	85,4
	10^{-3}	$W_k, \text{ J}$	$4,08 \cdot 10^{-2}$	$4,91 \cdot 10^{-2}$	$5,05 \cdot 10^{-2}$	$5,19 \cdot 10^{-2}$	$5,23 \cdot 10^{-2}$	$5,23 \cdot 10^{-2}$	$5,24 \cdot 10^{-2}$	$5,24 \cdot 10^{-2}$
		$\eta, \%$	56,6	68,2	70,1	72,2	72,6	72,7	72,8	72,8

Można stwierdzić, że symulacja kanału wyładowania elektrycznego z wykorzystaniem funkcji liniowej $R_k(t) = R_o - \alpha t$ zapewnia maksymalną wartość energii elektrycznej pochłanianej w kanale wyładowania, tzn. najbardziej niekorzystny, pod względem iskrobezpieczeństwa, proces przejściowy.

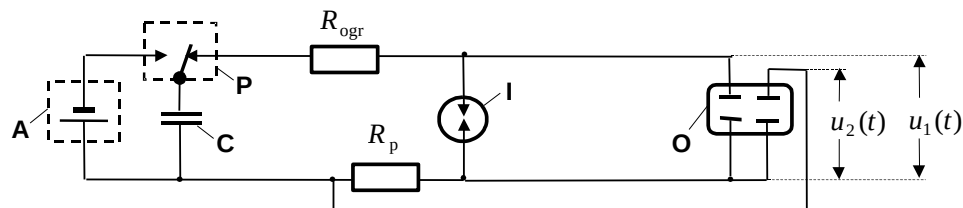
Wydajność energetyczna procesu wyładowania η , odpowiadająca procentowemu udziałowi energii elektrycznej pochłanianej w kanale wyładowania w stosunku do pierwotnej energii zgromadzonej w kondensatorze, jest maksymalna dla modelu liniowego zmiany rezystancji kanału.

Badania charakteru i parametrów wyładowań prowadziło wielu naukowców, a pierwsze modele matematyczne przestrzeni międzyelektrodowej w procesie wyładowania elektrycznego stworzyli Kravtchenko (Kravtchenko i inni 1976) i Grzywak (1969). W modelu liniowym przestrzeni międzyelektrodowej (Osiowski 1981) przyjęto założenie, że prąd w czasie rozwierania maleje, natomiast w modelu przedstawionym w publikacji (Kravtchenko i inni 1976) – że w okresie przerywania prądu powierzchnia styku zmniejsza się liniowo do zera.

Można stwierdzić, że symulacja rezystancji kanału wyładowania elektrycznego podczas zwarcia w obwodzie RC, za pomocą funkcji liniowej, w stopniu maksymalnym jest zbliżona do realnego procesu wydzielania energii w tym kanale, zapewnia najprostsze obliczenia inżynierskie w analitycznej ocenie iskrobezpieczeństwa i będzie wykorzystana w dalszych rozważaniach.

Należy również podkreślić, że przy rozładowaniu kondensatora energia elektryczna W_k pochłaniana w kanale wyładowania jest maksymalna w przypadku małej szybkości zmiany rezystancji tego kanału, w początkowym okresie procesu wyładowania, tzn. kiedy $R_k(t) \gg r$. A więc, rezystancja własnych strat kondensatora ma nieistotny wpływ na wartość energii pochłanianej w kanale wyładowania. Energię tę można zmniejszyć za pomocą szeregowego włączenia rezystora ograniczającego. Wartość tego rezystora powinna być określana w każdym konkretnym przypadku, w zależności od pojemności kondensatora C, jego przeznaczenia i napięcia U_{c_0} . Na przykład, włączenie szeregowego rezystora o wartości od 0,1 do 10 Ω nie zmniejsza w sposób wyraźny wartości energii oddawanej do kanału wyładowania elektrycznego kondensatorem o pojemności 100 μF . W tym przypadku

istotne zmniejszenie tej energii osiąga się dla dodatkowego rezystora o wartości powyżej kilkudziesięciu Ω . Potwierdziły to pomiary eksperymentalne wykonane z wykorzystaniem dwukanałowego cyfrowego oscyloskopu Tektronix TDS5032B (rys. 4).



Rys. 4. Schemat pomiaru energii elektrycznej wydzielanej w kanale wyładowania: ŻŻ – źródło zasilania, UO – układ ochronny, I – iskiernik, O – oscyloskop, A – akumulator, P – przełącznik, C – kondensator

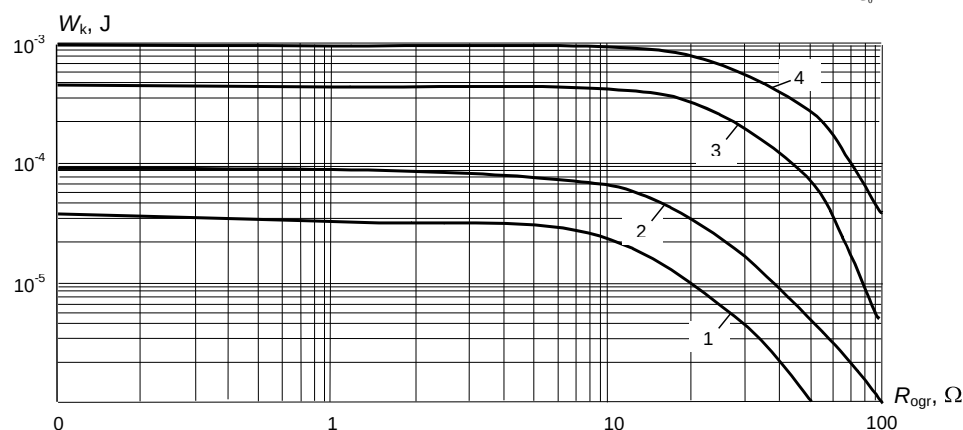
Fig. 4. Layout of measurement of electric energy releasing in a channel of discharge: ŻŻ – power supply, UO – protective system, I – spark gap, O – oscilloscope, A – accumulator, P – switch, C – capacitor

Wartość energii elektrycznej W_k wydzielonej w kanale wyładowania elektrycznego jest równa

$$W_k = \frac{1}{R_p} \int_0^{\tau_w} u_1(t) u_2(t) dt \quad (16)$$

gdzie R_p – wartość rezystora pomiarowego (pożądana jest możliwie najmniejsza, wynikająca z maksymalnej czułości oscyloskopu).

Na rysunku 5 przedstawiono krzywe charakteryzujące zależność wartości energii W_k wydzielonej w kanale wyładowania elektrycznego od wartości rezystora ograniczającego R_{ogr} , dla różnych pojemności kondensatora C i wartości napięcia naładowania U_{C_0} .



Rys. 5. Energia wydzielana w kanale wyładowania elektrycznego W_k dla różnych wartości rezystora ograniczającego R_{ogr} : 1 – $C = 100 \mu F$, $U_{C_0} = 12 V$; 2 – $C = 1000 \mu F$, $U_{C_0} = 12 V$; 3 – $C = 1000 \mu F$, $U_{C_0} = 12 V$; 4 – $C = 1000 \mu F$, $U_{C_0} = 24 V$

Fig. 5. Energy releasing in a channel of electric discharge W_w for different values of restrictive resistor R_{ogr} : 1 – $C = 100 \mu F$, $U_{C_0} = 12 V$; 2 – $C = 1000 \mu F$, $U_{C_0} = 12 V$; 3 – $C = 1000 \mu F$, $U_{C_0} = 12 V$; 4 – $C = 1000 \mu F$, $U_{C_0} = 24 V$

3. ZALEŻNOŚCI ENERGETYCZNE PODCZAS ISKROWEGO ROZŁADOWANIA KONDENSATORA W OBECNOŚCI UKŁADU OCHRONNEGO TYPU ZWIERNIK

Jeżeli założy się, że kondensator jest rozładowywany przez równoległe połączone klucz K , symulujący punkt komutacji awaryjnej (zwarcie) i drugi klucz Z (zwiernik), symulujący układ ochronny o nieliniowej charakterystyce wyjściowej (rys. 1c), to przy takim uproszczeniu prąd rozładowania jest równy

$$i(t) = -\frac{U_{C_0}}{R_r(t)} e^{-\delta(t)t} \quad (17)$$

gdzie $R_r(t)$ – rezystancja sumaryczna obwodu rozładowania kondensatora

$$R_r(t) = r + \frac{R_k(t)R_z(t)}{R_k(t) + R_z(t)} \quad (18)$$

a współczynnik tłumienia $\delta(t)$ jest równy $\delta(t) = 1/R_r(t)C$.

Celowe jest, aby większa część energii elektrycznej zgromadzonej w kondensatorze C była wydzielona na rezystancji $R_z(t)$. Wartość tej energii jest zależna od stosunku $\eta = R_k(t)/R_z(t)$ i od czasu zadziałania układu ochronnego τ_o , licząc od chwili zadziałania klucza K , tzn. od chwili powstania komutacji awaryjnej.

A priori można stwierdzić, że w przypadku kiedy $R_k(t) = R_z(t)$, to wartości energii wydzielonej na rezystancji $R_k(t)$ i $R_z(t)$ są równe, tzn. że wartość energii wydzielonej w kanale wyładowania elektrycznego będzie o połowę mniejsza w porównaniu z przypadkiem rozładowania kondensatora bez układu ochronnego w postaci zwiernika Z (rys. 1b).

W rzeczywistości nie jest możliwe natychmiastowe zadziałanie układu ochronnego w chwili powstania komutacji awaryjnej, tzn. że klucz Z , symulujący zwiernik, zawsze będzie realizował zwarcie z opóźnieniem τ_o , w stosunku do klucza K . Przyczyna występowania opóźnienia τ_o wynika z fizyki działania półprzewodnikowego klucza jako zwiernika, który przechodzi w stan nasycenia w chwili przekroczenia na rezystorze pomiarowym wartości spadku napięcia progu zaporowego złącza bramka – katoda (tzw. napięcia wyzwalamącego) elementu półprzewodnikowego, tranzystora lub tyrystora. W warunkach rzeczywistych dla większości elementów półprzewodnikowych wartość napięcia wyzwalamącego mieści się w zakresie od 0,4 do 1,5 V w temperaturze otoczenia 20°C.

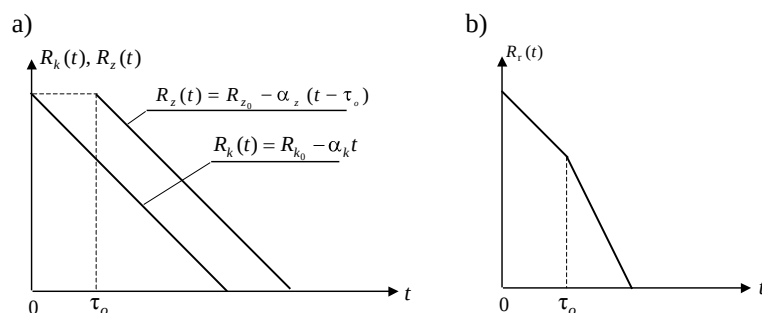
Napięcie w kanale rozładowania $U_k(t)$ podczas wyładowania elektrycznego zmienia się jako

$$U_k(t) = \frac{U_{C_0} R_k(t) R_z(t)}{r[R_k(t) + R_z(t)] + R_k(t) R_z(t)} \exp \left[-t\delta(t) \right] \quad (19)$$

Energia W_k pochłaniana w kanale wyładowania elektrycznego jest równa

$$W_k = U_{C_0}^2 \int_0^{t_w} \frac{R_k(t) R_z^2(t)}{2[R_k(t) + R_z(t)] + R_k(t) R_z(t)} \exp[-2t\delta(t)] dt \quad (20)$$

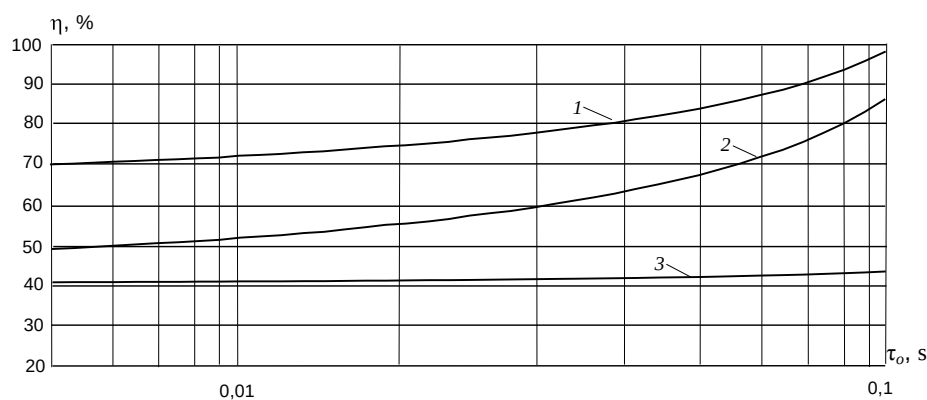
Jeżeli założyć się, że $R_k(t) = R_{k_0} - \alpha_k t$ i $R_z(t) = R_{z_0} - \alpha_z(t - \tau_o)$ (rys. 4a), wtedy można zapisać (rys. 6b)



Rys. 6. Symulacja przebiegów funkcji $R_k(t)$, $R_z(t)$ i $R_r(t)$ w procesie wyładowania elektrycznego
Fig. 6. Simulation of courses of functions $R_k(t)$, $R_z(t)$ and $R_r(t)$ in the process of electric discharge

$$\left. \begin{aligned} R_r(t) &= R_k(t) = R_{k_0} - \alpha_k t & \text{dla } 0 < t \leq \tau_o \\ R_r(t) &= \frac{(R_{k_0} - \alpha_k t)[R_{z_0} - \alpha_z(t - \tau)]}{(R_{k_0} - \alpha_k t) + [R_{z_0} - \alpha_z(t - \tau)]} & \text{dla } \tau_o < t \leq \tau_w \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Na rysunku 7 przedstawiono wykresy charakteryzujące zależność wydajności procesu wyładowania η od parametru τ_o , dla $R_{k_0} = R_{z_0} = 10^5 \Omega$, $\alpha_k = \alpha_z = 10^5 \Omega/s$ oraz dla różnych pojemności kondensatora C .



Rys. 7. Zależność wydajności procesu wyładowania elektrycznego η od parametru τ_o :
 1 – dla $C = 10^{-7} \text{ F}$, 2 – dla $C = 10^{-6} \text{ F}$, 3 – dla $C = 10^{-5} \text{ F}$

Fig. 7. Dependence of efficiency η of the process of electric discharge on a parameter τ_o :
 1 – for $C = 10^{-7} \text{ F}$, 2 – for $C = 10^{-6} \text{ F}$, 3 – for $C = 10^{-5} \text{ F}$

Wynika stąd, że w przypadku większej pojemności kondensatora C wartość opóźnienia τ_o nie ma istotnego wpływu na wydajność procesu wyładowania elektrycznego, jeżeli $\tau_o \ll t_w$. Przy tym wartość energii wydzielonej w kanale wyładowania elektrycznego nie przewyższa 50% wartości energii zgromadzonej w kondensatorze.

Należy podkreślić, że stosowanie dodatkowego rezystora, szeregowo włączonego w obwód rozładowania kondensatora, w przypadku zastosowania nieliniowego układu ochronnego, nie zmniejsza w sposób wyraźny wartości energii oddawanej do kanału wyładowania elektrycznego. Istotne zmniejszenie tej energii osiąga się w przypadku zastosowania dodatkowego rezystora o wartości powyżej kilkudziesięciu Ω . To oznacza, że stosowanie nieliniowych układów ochronnych jest korzystniejsze od konwencjonalnych liniowych układów ochronnych, ponieważ w licznych przypadkach obecność takiego rezystora koliduje z przeznaczeniem kondensatora, na przykład kiedy kondensator jest wykorzystywany jako element filtra wygładzającego.

PODSUMOWANIE

W odróżnieniu od zasady dopasowania impedancji obciążenia do wewnętrznej impedancji aktywnego źródła energii elektrycznej, w celu uzyskania maksymalnej sprawności przekazywania energii, przy iskrowym rozładowaniu kondensatora maksymalna wartość energii elektrycznej pochłanianej w kanale wyładowania (tzn. w przestrzeni międzyelektrodowej) osiąga się, kiedy wartość rezystancji kanału wyładowania wielokrotnie przewyższa wewnętrzną rezystancję strat kondensatora.

Wydajność energetyczna procesu wyładowania, stanowiąca procentowy udział energii elektrycznej pochłanianej w kanale wyładowania w stosunku do pierwotnej energii zgromadzonej w kondensatorze, jest maksymalna na początku procesu wyładowania przy minimalnej szybkości zmian rezystancji kanału wyładowania, a także dla liniowego modelu zmiany rezystancji kanału wyładowania elektrycznego.

Rezystor szeregowo włączony w obwód rozładowania kondensatora staje się skuteczny, pod względem redukcji energii pochłanianej w kanale wyładowania, przy wartości powyżej dziesięciu omów, przy czym efekt redukcji nie jest stały dla kondensatorów o różnej pojemności. Stosowanie dodatkowego rezystora natomiast, szeregowo włączonego w obwód rozładowania kondensatora, w przypadku zastosowania nieliniowego układu ochronnego, zmniejsza w sposób wyraźny wartość energii oddawanej do kanału wyładowania elektrycznego. Istotne zmniejszenie tej energii osiąga się już dla wartości dodatkowego rezystora kilka omów. To oznacza, że zastosowanie nieliniowych układów ochronnych jest korzystniejsze niż konwencjonalnych liniowych układów ochronnych, ponieważ w licznych przypadkach obecność takiego rezystora o dużej wartości koliduje z przeznaczeniem kondensatora, na przykład kiedy kondensator jest wykorzystywany jako element filtra wygładzającego.

Znaczący efekt redukcji energii pochłanianej w kanale wyładowania osiąga się w przypadku stosowania nieliniowego układu elektronicznego, zawierającego punkt iskrowego rozładowania kondensatora z jak najkrótszym opóźnieniem w stosunku do rozpoczęcia procesu rozładowania. Potencjalna wartość tej redukcji nie przewyższa 50% w przypadku stosowania progowych układów zabezpieczenia nadprądowego.

Literatura

1. Grzywak A. (1969): *Obwody iskrobezpieczne w układach automatyki górniczej*. Praca Nauk.-Bad. Gliwice, ZKMPW.
2. IEC 60079-11 Ed. 5.0: *Electrical apparatus for explosive gas atmospheres*. Part 11: Intrinsic safety “i”.
3. Kravtchenko V.S., Sierov V.I., Jerygin A.T., Pogorelski A.E. (1976): *Iskrobezopasnost eliektriczeskich ciepiej*. Moskwa, Izdatielstwo „Nauka”.
4. Osiowski J. (1981): *Zarys rachunku operatorowego*. Warszawa, Wydaw. Naukowo-Techniczne.

Recenzent: dr inż. Stanisław Trzcionka

Adam Smoliński, Natalia Howaniec, Krzysztof Stańczyk*

METODY BADANIA REAKTYWNOŚCI WĘGLA W PROCESACH SPALANIA I ZGAZOWANIA

Streszczenie

Światowa produkcja energii elektrycznej bazuje na zastosowaniu paliw stałych, płynnych i gazowych. W Polsce, zajmującej czołowe miejsce pod względem produkcji węgla kamiennego w Europie, 65% zapotrzebowania energetycznego zaspokajane jest z wykorzystaniem tego właśnie surowca. Węgiel kamienny poddawany jest przeróbce głównie w procesach spalania i zgazowania. Na całym świecie nieustannie dąży się do udoskonalania technologii wytwarzania energii elektrycznej przez poprawę sprawności instalacji przemysłowych, przy jednoczesnym uwzględnieniu aspektów środowiskowych, takich jak na przykład redukcja zanieczyszczeń powietrza w wyniku minimalizacji emisji gazów cieplarnianych, powstających w procesie spalania. Głównym produktem procesu zgazowania węgla jest gaz syntezowy, znajdujący wiele zastosowań przemysłowych, zwłaszcza w syntezie chemicznej (w ubiegłym stuleciu była to głównie synteza produktów chemicznych do wytwarzania paliw silnikowych). Zarówno w przypadku spalania, jak i zgazowania węgla, pierwszym etapem procesu jest, trwająca ułamki sekundy, piroliza, czyli proces termicznego rozkładu węgla, której produktami są średniokaloryczny gaz, ciekłe węglowodory oraz stała pozostałość – karbonizat. Jednym z parametrów charakteryzujących węgiel oraz powstający w wyniku jego pirolizy karbonizat, pod względem efektywności zastosowań w procesach przemysłowych, jest reaktywność. Określa ona zdolność węgla lub produktów jego przetworstwa do przemian termochemicznych w procesach spalania bądź zgazowania i jest zależna od wielu czynników, między innymi od: zawartości części lotnych, popiołów, stopnia uwęglenia wyjściowego węgla oraz warunków przeobrażeń fizykochemicznych, jakim podlega węgiel podczas pirolizy. Brak jest obecnie znormalizowanych metod badania reaktywności węgla lub otrzymanych z niego karbonizatów z uwagi na różnorodność warunków prowadzenia procesów i stosowanych metod zgazowania i spalania węgla oraz brak prostej metodyki laboratoryjnej. W artykule, na podstawie danych literaturowych, opisano metody badania reaktywności węgla lub karbonizatów z zastosowaniem: analizatorów termogravimetrycznych (TGA), reaktorów DTR (Field's Drop Tube Reactor), reaktorów ze złożem stałym (Fixed Bed Reactor), reaktorów ze złożem fluidalnym (Fluidized Bed Reactor – FBR), bomb kalorymetrycznych, reaktorów WRB (Wire Mesh Reactor) oraz reaktorów HRR (Hot Rod Reactor), ze wskazaniem zalet i wad każdej z nich.

Methods of coal reactivity determination in combustion and gasification processes

Abstract

The world's power production is based on solid, liquid and gaseous fuels. In Poland, being the leading European hard coal producer, 65% of energy needs depends on this solid fuel. Hard coal is processed mainly in combustion and gasification systems. The world's trend is the continuous upgrading of power production technologies by improvements in the effectiveness of the industrial systems, while taking into account the environmental aspects, like e.g. reduction of green house gases emission from combustion systems. The main product of gasification is synthesis gas, widely applied in industry, especially in industrial synthesis (during the last century mainly in the synthesis of chemical products for

* smolin@gig.katowice.pl

engine fuels production). The first stage of both: the gasification and combustion processes is pyrolysis – lasting fractions of a second process of thermal decomposition of coal, resulting in production of medium calorific gas, liquid hydrocarbons and solid residue – chars. One of the parameters describing coal and its chars in terms of their effectiveness in industrial processes is their reactivity. The reactivity determines an ability of coal and coal processing products to undergo thermochemical transformations in combustion and gasification processes and depends on many factors, like chemical composition of coal and chars: content of volatiles, ashes and carbon, as well as the terms under which the physical and chemical changes during pyrolysis take place. The reactivity is not tested on a standardized basis, mainly because of the wide variety of reaction terms and methods of combustion and gasification used and lack of simple laboratory testing method. In the paper, short characteristics of reactors depicted in the literature as used in reactivity testing, such as: thermogravimetric analyzers (TGA), Field's Drop Tube Reactors (DTR), Fixed Bed Reactors, Fluidized Bed Reactors (FBR), Calorimetric Bombs, Wire Mesh Reactors (WMR) and Hot Rod Reactors (HRR) are presented.

1. DEFINICJA I KRÓTKA CHARAKTERYSTYKA REAKTYWNOŚCI

Pod pojęciem reaktywności węgla rozumie się jego zdolność do reakcji z substratem, takim jak: para wodna, tlen lub dwutlenek węgla. Reaktywność określa szybkość reakcji i decyduje o sprawności procesu spalania lub zgazowania, a co za tym idzie o rodzaju ubocznych produktów procesu (możliwości wykorzystania odpadów poprocesowych, emisji tlenków azotu z procesu spalania itp.), stanowi więc parametr niezwykle przydatny z uwagi na projektowanie i eksploatację przemysłowych układów spalania i zgazowania węgla (Stańczyk 1989). Jest ona mierzona szybkością przebiegu reakcji w ściśle ustalonych warunkach, tzn. określa zdolność węgla lub karbonizatu do przemian termochemicznych w procesach spalania lub zgazowania (Shaw, Beamish, Rodgers 1997)

$$R = \frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} \quad (1)$$

gdzie m_0 i m określają odpowiednio masę początkową i masę chwilową próbki, natomiast $\frac{dm}{dt}$ określa ubytek masy przy stopniu konwersji węgla równym 50%. Reaktywność R jest wyrażana w $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$, mg^{-1} lub h^{-1} . Stopień konwersji X , podawany w procentach, wyraża się następującym wzorem

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0} 100 \quad (2)$$

Bardzo często są stosowane inne określenia reaktywności, takie jak zależność stopnia konwersji węgla lub karbonizatu od czasu, zależność stopnia konwersji węgla od temperatury (w warunkach nieizotermicznych) oraz temperatury spalania (temperatura początkowego ubytku masy węgla, temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy węgla oraz temperatura całkowitego ubytku masy węgla). Reaktywność jest określana także na podstawie pomiaru stężenia gazów powstających w procesach spalania lub zgazowania węgla (Essenhight 1981; Luo i inni 2001).

Na reaktywność ma wpływ wiele czynników. Piroliza, będąca pierwszym etapem zgazowania węgla, ma duży wpływ na reaktywność powstającego karbonizatu ze względu na zachodzące podczas niej zmiany w jego składzie elementarnym: zmniejszenie zawartości tlenu i wodoru, przy wzrastającej zawartości węgla oraz ubywaniu heteroatomów, takich jak azot i siarka, od których jest uzależnione tworzenie się miejsc aktywnych na powierzchni karbonizatu.

W wyniku ogrzewania węgla zmienia się jego powierzchnia wewnętrzna. Zmiany te związane są bezpośrednio z rodzajem badanego węgla (węgle wydymające, niewydymające, pęczniejące), jak i ze stopniem jego uwęglenia. Powstawaniu karbonizatu towarzyszy wzrost powierzchni właściwej ziarna na skutek tworzenia się porów w czasie usuwania części lotnych, a następnie zmniejszanie się powierzchni na skutek kurczenia się ziaren. Otrzymany karbonizat ma większą powierzchnię właściwą niż węgiel, jednak odznacza się mniejszą reaktywnością, gdyż jej wartość zależy przede wszystkim od powierzchni aktywnej, która jest bezpośrednio dostępna w procesie spalania bądź zgazowania.

Możliwe jest określenie zależności między reaktywnością otrzymanego karbonizatu a stopniem uwęglenia węgla. Im niżej uwęglony węgiel wyjściowy tym reaktywność otrzymanego z niego karbonizatu jest większa.

Takarada, Tamai i Tomita (1985) stwierdzili, że dla karbonizatów otrzymanych z węgla, w których zawartość węgla pierwiastkowego C jest większa od 78%, obserwowana reaktywność jest stosunkowo niska. Nie bez znaczenia pozostaje wpływ zawartości części nieorganicznych w węglu na reaktywność karbonizatów otrzymywanych z lignitów i subbitumitów, których odmineralizowanie prowadzi do zmniejszenia reaktywności ich karbonizatów. W przypadku węgla kamiennych takiej zależności nie obserwuje się (Linares-Solano, Mahajan, Walker 1979; Van Heek, Muhlen 1985).

Kolejnym czynnikiem wpływającym na reaktywność karbonizatu jest temperatura pirolizy, której wzrost powoduje zmniejszenie reaktywności, na skutek większego uporządkowania płaszczyzn elementarnej jednostki struktury węgla i związanym z tym zmniejszeniem liczby heteroatomów, a co za tym idzie zmniejszeniem liczby miejsc aktywnych. Różnice w reaktywnościach karbonizatów maleją wraz ze wzrostem konwersji. Przy konwersji równiej 50% i większej karbonizaty otrzymane w różnej temperaturze wykazują zbliżoną reaktywność. Tłumaczy się to faktem posiadania przez nie w przybliżeniu tej samej liczby miejsc aktywnych i takiej samej porowatości.

Czas reakcji pirolizy, w podobny sposób jak temperatura, zmniejsza reaktywność karbonizatu. Stwierdzono zmniejszenie reaktywności karbonizatu w ciągu pierwszych kilku minut reakcji w wysokiej temperaturze (1000°C), a następnie stabilizację jej wartości na najniższym poziomie przez dłuższy czas trwania pirolizy (Van Heek, Muhlen 1985).

Z kolei atmosfera, w której powstają karbonizaty, nie ma w zasadzie wpływu na ich reaktywność (Sharma, Sulimma, Van Heek 1986), w przeciwieństwie do szybkości ogrzewania i rozmiarów ziaren karbonizatu. Okazało się, że im większa szybkość ogrzewania i im mniejszy rozmiar ziarna, tym reaktywność karbonizatu jest większa.

Tłumaczy się to faktem powstawania, przy dużych prędkościach ogrzewania, licznych pęknięć w ziarnach karbonizatu, co powoduje zwiększenie koncentracji miejsc aktywnych oraz brak reakcji następnych.

2. METODY BADANIA REAKTYWNOŚCI

Obecnie brak jest znormalizowanych metod badania reaktywności węgla lub produktów jego przetwórstwa, ze względu na różnorodność warunków prowadzenia procesów spalania i zgazowania, brak prostej metodyki laboratoryjnej oraz praktycznej metody interpretacji wyników prowadzonych testów.

W celu zapewnienia porównywalności wyników pomiarów reaktywności węgla i produktów ich przetwórstwa, prowadzonych różnymi metodami i w różnych warunkach procesowych (obróbka wstępna węgla: na przykład wstępne utlenienie, temperatura, czas, atmosfera, ciśnienie, prędkości ogrzewania w procesie pirolizy/spalania/zgazowania itd.) proponuje się (Żelkowski 2001) stosowanie jednakowo zdefiniowanych warunków określanych jako:

1) intensywność spalania

$$u = \frac{dm_C}{dt} = A_t q, \text{ kg/s} \quad (3)$$

gdzie:

u – ubytek masy czystego węgla, kg/s;

m_C – masa czystego węgla, kg;

A_t – powierzchnia reakcji, m².

2) szybkość spalania powierzchniowego q [kg/m²s], będąca miarą ubytku palnej masy na jednostkę powierzchni reakcji, zależną od szybkości reakcji chemicznej q_{kin} (reaktywności paliwa, warunków spalania, stężenia tlenu P_{O_2} [Pa] i temperatury T [K] w strefie reakcji) oraz szybkości reakcji dyfuzji tlenu do powierzchni reakcji q_{dyf} . Z założenia równości między szybkościami reakcji q , q_{kin} i q_{dyf} wynika zależność:

$$q_{dyf} = k_D (P_{O_2(gaz)} - P_{O_2(A)}) \frac{m_C}{m_{O_2}} \text{ i } q_{kin} = \sqrt{P_{O_2(A)}} K_{kin} \quad (4)$$

$$q_{kin} = K_{kin} \sqrt{P_{O_2(gaz)} - \frac{q_{dyf}}{k_D}} \quad (5)$$

gdzie:

$$K_{kin} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right);$$

k_D – współczynnik dyfuzji, kg/m²·s·Pa;

k_0 – współczynnik stałej szybkości reakcji chemicznej, kg/m²·s·Pa;

$P_{O_2,g/A}$ – ciśnienie parcjale tlenu odpowiednio: w fazie gazowej/na powierzchni ziarna, Pa;

E – energia aktywacji, kJ/mol;

K_{kin} – stała szybkości reakcji chemicznej, $kg/m^2 \cdot s \cdot Pa$; stałe kinetyczne k_0 i E obliczone na podstawie danych eksperymentalnych określają reaktywność badanej próby.

3. UKŁADY DO BADAŃ REAKTYWNOŚCI WĘGLI LUB PRODUKTÓW PROCESÓW ICH PRZETWÓRSTWA

Wśród najczęściej stosowanych układów do pomiaru reaktywności, których krótką charakterystykę podano poniżej, są wymieniane: analizator termograwimetryczny (TGA), reaktor DTR (*Field's Drop Tube Reactor*), reaktor ze złożem stałym (*Fixed Bed Reactor*), reaktor ze złożem fluidalnym (*Fluidized Bed Reactor – FBR*), bombę kalorymetryczną, reaktor WRB (*Wire Mesh Reactor*) oraz reaktor HRR (*Hot Rod Reactor*).

Analizator termograwimetryczny – TGA

Na podstawie analizy termograwimetrycznej określa się zmiany masy próbki, zachodzące podczas jej równomiernego ogrzewania, na skutek reakcji rozkładu, utraty substancji lotnych, bądź w wyniku reakcji z otaczającą atmosferą (Carpenter, Skorupska 1993; Shaw, Beamish, Rodgers 1997; Szczepaniak 1996). Na analizie termograwimetryczną nie mają wpływu przemiany fazowe, związane z topnieniem próbki bądź krystalizacją, a więc te przemiany, które nie powodują zmiany jej masy. Na szybkość zmiany masy decydujący wpływ ma temperatura, z której wzrostem jest związany wzrost szybkości zachodzących zmian chemicznych. W przypadku ciał stałych częściej mówi się o stopniu przereagowania α , który w przypadku reakcji pierwszego rzędu można opisać następująco

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_{kin}(1 - \alpha) \quad (6)$$

gdzie:

K_{kin} – stała szybkość reakcji w danej temperaturze,

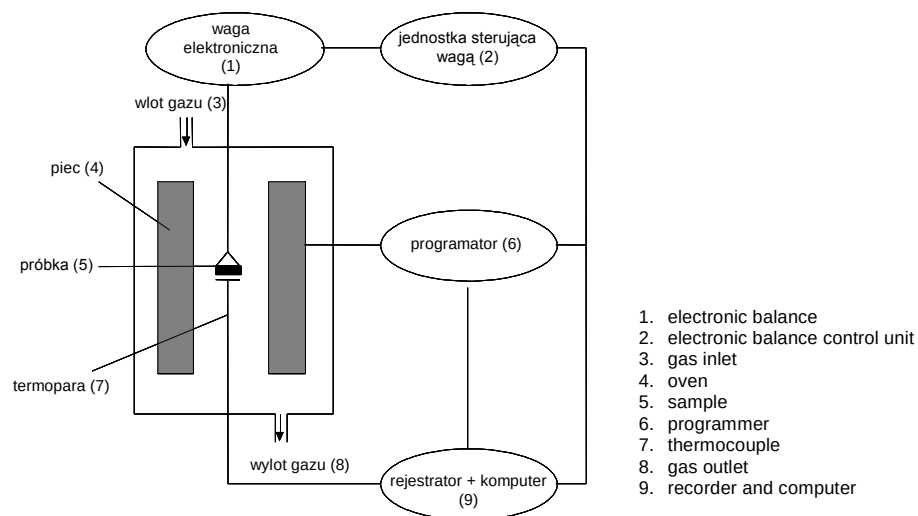
$(1 - \alpha)$ – ilość próbki pozostałej po reakcji.

Jest to równanie Arrheniusa, które wiąże ze sobą stałą szybkość reakcji, energię aktywacji i temperaturę. Przedstawiając to równanie w postaci logarytmicznej otrzymuje się zależność liniową

$$\ln K_{kin} = \ln k_0 - \left(\frac{E}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (7)$$

Z powyższych równań wynika, że wzrost temperatury powoduje wykładniczy wzrost stałej szybkości reakcji. Próbka poddawana analizie termograwimetrycznej jest ogrzewana najczęściej z szybkością $10^\circ C/min$. Nie jest przy tym możliwe określenie

dokładnej temperatury rozkładu, w związku z czym zwykle jest podawany zakres temperatury, w którym dana zmiana zachodzi. Schemat klasycznego analizatora termograwimetrycznego przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat klasycznego analizatora termograwimetrycznego – TGA

Fig. 1. Schematic diagram of classic Thermogravimetric Analyzer

Shaw, Beamish i Rodgers (1997), przedstawiając możliwości użycia metody termogravimetrycznej do badań reaktywności karbonizatu, zwrócili szczególną uwagę na parametry, które muszą zostać spełnione, by pomiar reaktywności był nie tylko poprawny, ale i umożliwiał porównywanie reaktywności karbonizatów otrzymanych z różnych węgli (Carpenter, Skorupska 1993; Smykatz-Kloss 1974). Wśród tych parametrów wymieniali: masę próbki, wielkość badanych ziaren, rodzaj gazów reakcyjnych oraz temperaturę badania reaktywności węgla. Parametry te muszą być stałe i niezmiennie dla wszystkich badanych próbek węgla.

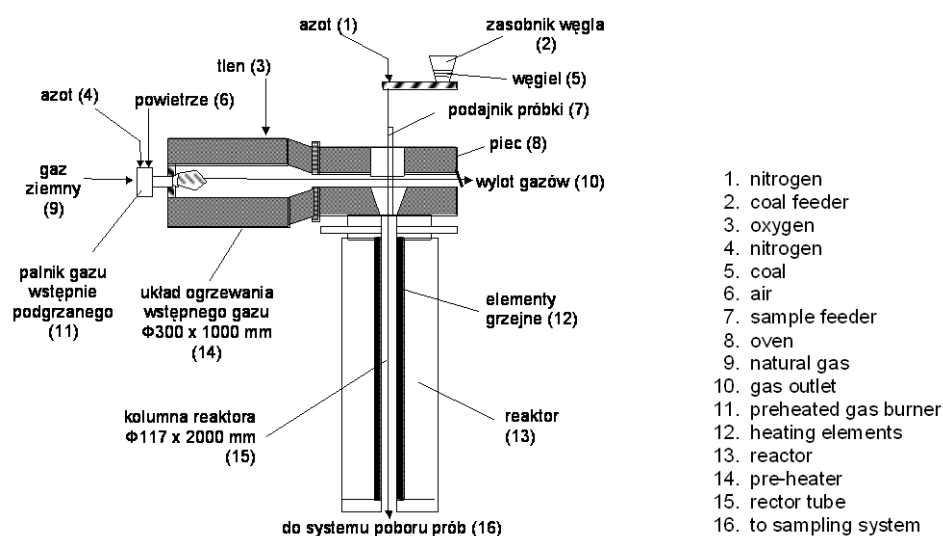
Zgodnie z pracami Hippo i Walkera (1975), wraz ze zmniejszaniem masy próbki, obserwowano wzrost reaktywności, przy czym jej wartość była stała w zakresie od 2 do 6 mg i zmniejszała się wraz ze wzrostem masy próbki powyżej 6 mg.

Sposób postępowania w celu zbadania reaktywności karbonizatów otrzymanych z badanych węgla metodą TGA można znaleźć w pracy Shawa, Beamisha i Rodgersa (1997). Był on następujący: w tygielku platynowym umieszczano $15,50 \pm 0,01$ mg węgla. Następnie próbkę ogrzewano w atmosferze azotu do temperatury 110°C z prędkością ogrzewania $50^\circ\text{C}/\text{min}$. Próbka była pozostawiana w tej temperaturze przez 5 min, w celu usunięcia wilgoci, której zawartość w próbce obliczono z różnicy masy próbki wyjściowej i po suszeniu. Drugi etap badania polegał na ogrzewaniu próbki, z szybkością $50^\circ\text{C}/\text{min}$ w atmosferze azotu, do temperatury 900°C , w której próbka była pozostawiana przez 10 min, co zapewniało usunięcie części lotnych. Pozostałość o stałej masie (karbonizat) była następnie schładzana do temperatury

500°C, po czym do pieca wprowadzano gazy reakcyjne: powietrze lub dwutlenek węgla. Badanie reaktywności przy użyciu suchego powietrza prowadzono w temperaturze 500 i 900°C, natomiast w przypadku dwutlenku węgla w temperaturze 900 i 1100°C. Zmiany masy mierzono w funkcji czasu. Zawartość popiołu była równa masie pozostałości w tygielku po całkowitym przereagowaniu próbki z gazem. Procedura ta pozwalała na przeprowadzenie przybliżonej analizy technicznej oraz zbadanie reaktywności węgla podczas jednego testu. Oba testy (z suchym powietrzem i dwutlenkiem węgla) doprowadziły do otrzymania takiej samej ilości popiołów pozostających w tygielku po reakcji (współczynnik korelacji wynosił 0,98). Testy z próbkami węgla były poprzedzone testem, w którym zostały wykonane wszystkie opisane wyżej kroki dla pustego tygielka. Wartości danych uzyskane w tym teście były odejmowane od odpowiednich wartości otrzymanych w testach z próbkami węgla. Maksymalny ubytek węgla z karbonizatu oraz maksymalna zawartość wilgoci i substancji lotnych w węglu były określane na podstawie różnicowej krzywej termogravimetrycznej (DTG), będącej pierwszą pochodną krzywej TGA, gdyż wielość i nakładanie się reakcji zachodzących w próbce podczas ogrzewania utrudniały określenie zakresu temperatury i strat masy podczas poszczególnych reakcji.

Reaktor DTR

Reaktor DTR jest zbudowany z pionowej, elektrycznie ogrzewanej komory spalania, zasilanej gazem o określonej zawartości tlenu, podgrzewanym wstępnie do temperatury panującej w komorze spalania (rys. 2). Do górnej części komory w sposób ciągły jest wprowadzany węgiel (koks)/karbonizat o określonym uziarnieniu 63–125 µm. Produkt spalania opada na dno komory, skąd jest pobierany do analizy.



Rys. 2. Schemat reaktora typu Field's Drop Tube Reactor – reaktor DTR

Fig. 2. Schematic diagram of Field's Drop Tube Reactor

Wyniki pomiaru reaktywności mierzonej w DTR w stałej temperaturze i przy stałym stężeniu tlenu są podawane w postaci zmian współczynnika spalania

$$X = \frac{m_{0C} - m_{tC}}{m_{0C}} = \frac{\Delta m_C}{m_{0C}}, \text{ kg/kg} \quad (8)$$

lub zmian ilości palnej masy pozostałej: $U = 1 - X$ w czasie, gdzie:

m_{tC} – masa czystego węgla po czasie t , kg;

Δm_C – ubytek masy czystego węgla, kg;

m_{0C} – masa początkowa czystego węgla, kg.

Przy zastosowaniu różnych czasów zatrzymania otrzymuje się krzywą charakterystyki spalania (zależności współczynnika spalania od czasu) (Żelkowski 2001).

Zmiana współczynnika spalania $\frac{dX}{dt}$ zależy od szybkości spalania powierzchniowego q i powierzchni reakcji A [m²] w odniesieniu do początkowej masy próbki m_{0C}

$$\frac{dX}{dt} = q \frac{A}{m_{0C}} \quad (9)$$

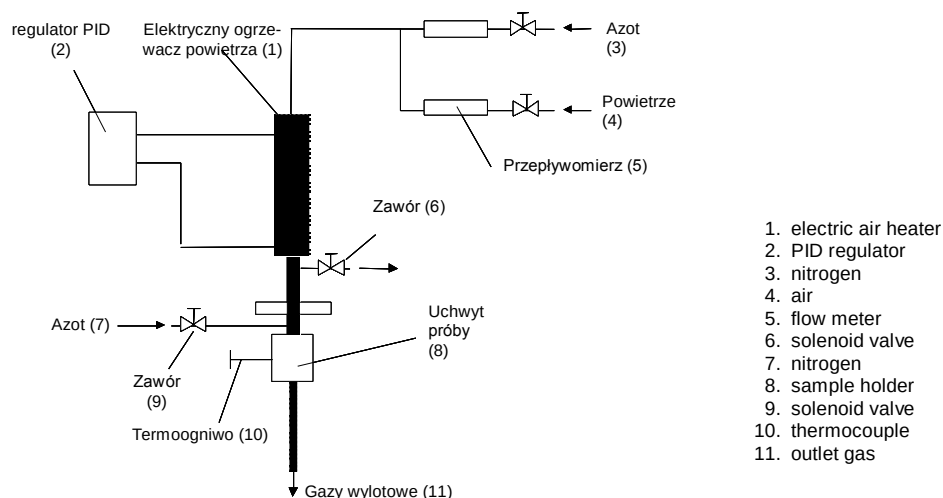
Dokładne określenie powierzchni A jest trudne z uwagi na jej zmienność, dlatego często określanie stałych kinetycznych reakcji (reaktywności) prowadzone jest na podstawie charakterystyki spalania w pierwszych etapach reakcji, kiedy powierzchnia ziarna jest prawie równa jego powierzchni początkowej oraz z uproszczeniem, przy interpretacji wyników i ich wykorzystywaniu do opisywania kolejnych etapów reakcji, polegającym na założeniu, że reakcja przebiega na zewnętrznej powierzchni ziaren.

Zaletą metody jest przejrzystość warunków testu, możliwość stosowania dużych prędkości ogrzewania i określania kinetyki reakcji w wysokiej temperaturze (istotne przy określaniu reaktywności na potrzeby zastosowań przemysłowych karbonizatów). Stosowanie metody wiąże się jednak z koniecznością powtarzania oddzielnych testów dla każdej temperatury i stężenia tlenu, z wysokimi kosztami aparaturowymi, ograniczeniami w zakresie uziarnienia badanych próbek oraz dużym błędem pomiarowym, zwłaszcza w przypadku próbek o małej zawartości popiołów. Utrudnione jest też określenie zmian szybkości przebiegu reakcji w czasie oraz temperatury i czasu trwania reakcji (Luo i inni 2001).

Reaktor ze złożem stałym

W reaktorze ze złożem stałym (rys. 3) procedura badania reaktywności jest następująca: próbka o określonej masie i uziarnieniu (2 g, $d = 1,4\text{--}2$ mm) jest spalana w atmosferze gazu o temperaturze 800°C. Temperatura próbki jest mierzona za pomocą trzech termoogniw. Tlen jest dostarczany w mieszaninie powietrza z azotem, podawanej do strefy reakcji przewodem z zaworem odcinającym. Istnieje możliwość zatrzymania reakcji w dowolnej chwili przez zamrożenie próbki strumieniem azotu. Temperatura próbki jest rejestrowana w odstępach 10 ms. Krzywa zmian temperatury w czasie oraz dane z analizy chemicznej próbki stanowią podstawę do obliczeń bilansów masy

i energii dla dowolnego przedziału czasu, a w konsekwencji – do obliczenia masy pozostałości po procesie spalania. Wartość obliczona jest porównywana z wartością mierzoną (pomiar masy pozostałości po spalaniu po zakończeniu testu). W przypadku, gdy różnica wyników jest większa od 5%, test jest powtarzany. Zaletą tej metody jest możliwość stosowania stosunkowo prostego reaktora oraz określania reaktywności paliwa nawet o niewielkiej zawartości popiołu (Żelkowski 2001).



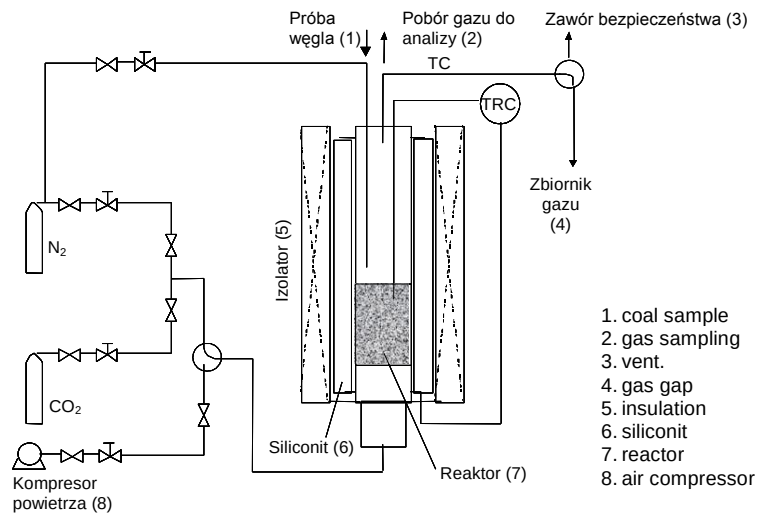
Rys. 3. Schemat reaktora typu Fixed Bed Reactor (reaktor ze złożem stałym)

Fig. 3. Schematic diagram of Fixed Bed Reactor

Özdemir i Żelkowski (1998) opisali również układ z zastosowaniem reaktora ze złożem stałym i retorty Jenkera, w której jest prowadzona wstępna piroliza węgla, co powinno zapobiegać oddziaływaniu efektów homogenicznego spalania lotnych produktów pirolizy na wyniki pomiaru reaktywności węgla. Proces w reaktorze ze złożem stałym jest prowadzony w sposób podobny do wyżej opisanego: wstępnie podgrzany gaz jest przepuszczany przez pojedynczą warstwę próbki o uziarnieniu 1–2 mm, powodując jej podgrzanie, zapłon i spalanie. Przepływ masy i wlotowa temperatura gazu utrzymywane są na stałym poziomie. Temperatura próbki T [K] jest rejestrowana w sposób ciągły w odstępach co 10 ms. Masa pozostałości po reakcji jest określana grawimetrycznie po zakończeniu eksperymentu. Powierzchnię próbki A [m²] oblicza się jako iloczyn średniej powierzchni ziarna próbki i ilości ziaren w próbce.

Reaktor ze złożem fluidalnym – FBR

Reaktor ze złożem fluidalnym – FBR (rys. 4), opisywany m.in. przez Luo i in-nych (2001), umożliwia określanie reaktywności karbonizatów w wysokiej temperaturze, przy małych lub dużych prędkościach ogrzewania oraz prowadzenie procesu zgazowania *in situ* po procesie karbonizacji próbki. Zmiany szybkości reakcji określone są na podstawie zmian składu gazowych produktów reakcji w czasie.



Rys. 4. Schemat reaktora typu Fluidized Bed Reactor (reaktor FBR)

Fig. 4. Schematic diagram of Fluidized Bed Reactor

Reaktor wraz ze złożem jest wykonany z aluminium, co umożliwia stosowanie temperatury do 1873 K. Temperatura eksperymentu i prędkość ogrzewania są programowane za pomocą regulatora temperatury, a pomiar temperatury jest prowadzony z użyciem termoogniwa. Próbkę węgla (o uziarnieniu: 0,5–0,6 mm) jest wprowadzana za pomocą aluminiowego przewodu o średnicy 5 mm do górnej części reaktora w strumieniu gazu nośnego – azotu, a następnie rozprowadzana. Karbonizacja węgla jest prowadzona w atmosferze azotu przez 10 min, po czym następuje etap zgazowania karbonizatu w mieszaninie azotu i dwutlenku węgla. Gazowy produkt reakcji jest poddawany analizie chromatograficznej w celu określenia szybkości reakcji na podstawie szybkości tworzenia się tlenku węgla f_{CO} [mol/s] (wg reakcji: $CO_2 + C = 2CO$) z równania

$$\frac{dX}{dt} = \frac{M_C f_{CO}}{2m_{0C}} \quad (10)$$

gdzie:

M_C – masa molowa węgla, g/mol;

m_{0C} – zawartość węgla w karbonizacie, obliczana na podstawie tworzenia się CO z równania

$$m_{0C} = \int_0^{\infty} \frac{f_{CO} M_C}{2} dt \quad (11)$$

Wartość konwersji węgla X jest określana jako

$$X = \int_0^t \frac{f_{CO} M_C}{2m_{0C}} dt \quad (12)$$

Szybkość reakcji U_C [$g/m^2 \cdot s$] jest określana jako szybkość ubytku węgla na jednostkę powierzchni zewnętrznej ziaren

$$U_C = \frac{k_m (P_{CO_2, \text{emulsja}} - P_{CO_2, \text{pow.}}) \dot{M}_C}{RT} = k_C P_{CO_2, \text{pow.}}^n \quad (13)$$

gdzie:

k_m – współczynnik transportu masy dla CO_2 z emulsji do powierzchni zewnętrznej ziaren,

$P_{CO_2, \text{emulsja}}/P_{CO_2, \text{pow.}}$ oznaczają odpowiednio stężenie CO_2 w emulsji/na zewnętrznej powierzchni ziaren,

n – rzędowość reakcji,

k_C – współczynnik szybkości ubytku węgla, obejmujący dyfuzję w porach i reakcje na powierzchni wewnętrznej ziaren, który może być wyrażony za pomocą współczynnika reakcji wewnątrz ziaren k_k , $g/s \cdot m^2 \cdot Pa$

$$k_C = \xi k_k$$

gdzie ξ [-] oznacza współczynnik reakcji na powierzchni wewnętrznej.

Bomba kalorymetryczna

Bomba kalorymetryczna została opisana przez Peraltę i innych (2001) jako prosty układ laboratoryjny do badania tendencji zmian reaktywności mieszanin węglowych, w zależności od ich składu, przydatny w eksploatacji elektrowni, stosujących kotły opalane pyłem węglowym. Układ ten może być dodatkowo wyposażony w aparaturę do pomiarów zmian temperatury i ciśnienia w czasie reakcji. Analizatory TGA oraz reaktory DTF nie zapewniają bowiem możliwości obserwacji synergistycznych efektów oddziaływania części lotnych i produktów stałych reakcji (niemożliwych do przewidzenia na podstawie składu i charakterystyki spalania pojedynczych składników mieszaniny węglowej), pochodzących od różnych składników badanej, wejściowej mieszaniny węglowej.

Testom poddawano próbki węgla i mieszanin węglowych o uziarnieniu 63–106 μm i masie 1 g (przy braku ograniczeń, co do uziarnienia próbek), dla których wykonywano również analizę chemiczną. Do badań stosowano standardową bombę kalorymetryczną, eksploatowaną przy ciśnieniach niższych niż stosowane przy określaniu wartości kalorycznych węgla (ciśnienie tlenu wynosiło 0,8–1,5 MPa), co zapewniało częściowe spalanie próbki, w stopniu zależnym od własności węgla/mieszaniny węgla i interakcji między składnikami mieszaniny węglowej. Po zakończeniu testu ważono pozostałość po spalaniu i obliczano współczynnik spalania X według wzoru

$$X = \left(1 - \frac{100 - \Delta m - \text{pop}_{\text{pocz}}}{m_{0C}} \right) 100 \quad (14)$$

gdzie:

Δm – strata masy próbki, %;

pop_{pocz} – zawartość początkowa popiołów w próbce, % wag.;

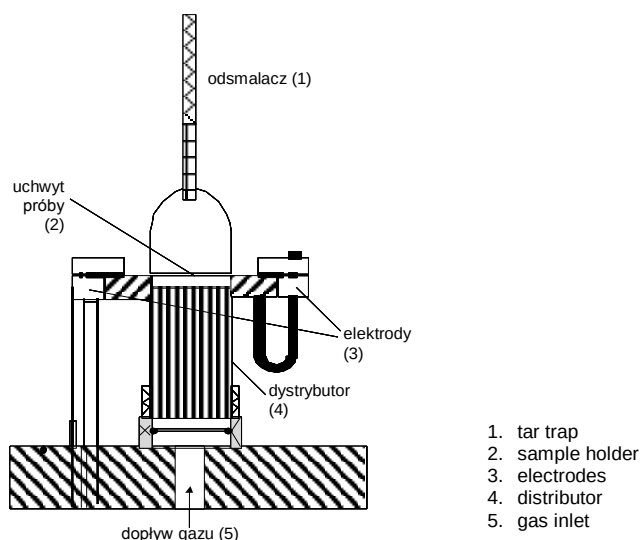
m_{0C} – zawartość początkowa części palnych w próbce, tj.: części lotnych i węgla związanego, % wag.

Test powtarzano dwukrotnie przy powtarzalności wyników do $\pm 1,5\%$. Zaobserwowano zbieżność wyników oceny względnej reaktywności składników mieszanin węglowych badanych proponowaną metodą oraz w testach na skalę przemysłową.

Reaktor WMR

Reaktor WMR służy do badania reaktywności węgla i pozostałości z niskotemperaturowych (950–1050°C) procesów zgazowania węgla parą wodną do produkcji gazów zasilających turbiny gazowe. Stanowi on alternatywę w stosunku do TGA, który, mimo niezaprzeczalnej zalety, jaką jest możliwość prowadzenia ciągłej rejestracji zmian strat masy w czasie (z dobrą powtarzalnością wyników), może dawać wyniki nie w pełni miarodajne, z uwagi na mniejsze niż w przemysłowych reaktorach fluidalnych prędkości ogrzewania próbki, pozostawianie części próbki na tyglu analizatora oraz częściowy przepływ gazu poza piecem. Wpływ efektów procesu pirolizy na wynik badań reaktywności węgla w procesie zgazowania jest eliminowany często przez prowadzenie testów dwuetapowo: w małym reaktorze fluidalnym, w którym jest przeprowadzana piroliza węgla, a następnie w TGA, w którym jest określana reaktywność karbonizatów. Istotne znaczenie dla reaktywności karbonizatów mają jednak same warunki prowadzenia pirolizy (stwierdzone różnice w reaktywności karbonizatów, pochodzących z tej samej próbki węgla, w procesie zgazowania w zależności od warunków prowadzenia pirolizy wynosiły nawet do 30%). W testach reaktywności w procesie zgazowania parą wodną w temperaturze 1000–1300°C karbonizatów wytworzonych *in situ* uzyskano sześciokrotnie większe wartości niż w przypadku karbonizatów przygotowanych *ex situ* (z pirolizą poza TGA) (Essenhigh 1981).

W reaktorze WMR (rys. 5) pojedyncza warstwa próbki węgla (5–6 mg uziarnienie 106–150 μm) jest ogrzewana na siatce wykonanej ze stali nierdzewnej lub molibdenowej (przy prędkościach ogrzewania do 5000 K/s; z temperaturą maks. odpowiednio 1000 i 1500°C), podłączonej do dwóch elektrod chłodzonych wodą. Uchwyt, w którym jest umieszczana próbka stanowi jednocześnie grzejnik oporowy. W strefie reakcji znajdują się dwa termooogniwa mierzące zmianę temperatury z częstotliwością 100 s^{-1} w części siatki, w której znajduje się próbka i dostarczające sygnał do systemu sterowania przepływem prądu układu ogrzewania siatki. W czasie eksperymentu strumień gazu (hel, azot, wodór, dwutlenek węgla lub para wodna) przepływa przez część siatki, na której znajduje się próbka, co zapewnia dobre warunki kontaktu w układzie ciało stałe – gaz, umożliwia odpędzanie lotnych produktów reakcji i zapobiega zachodzeniu między nimi reakcji wtórnych (Lim i inni 1995; Messenböck, Dugwell, Kandiyoti 1999).



Rys. 5. Schemat reaktora typu Wire-Mesh Reactor (reaktor WMR)

Fig. 5. Schematic diagram of Wire-Mesh Reactor

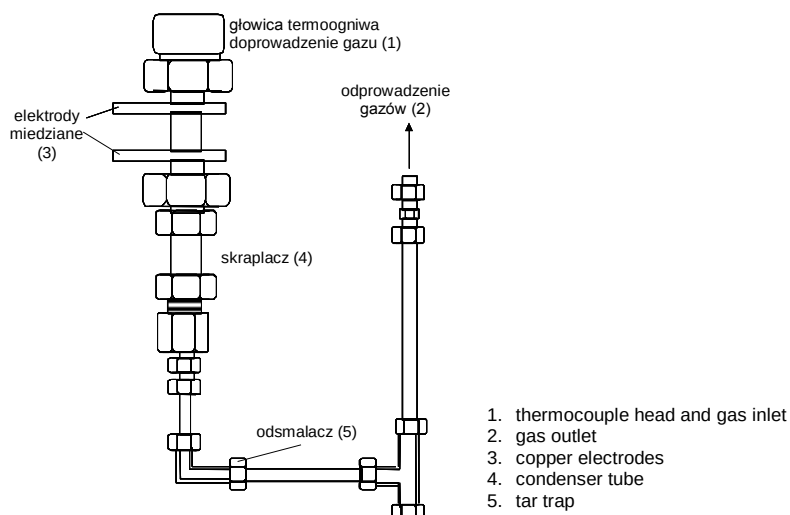
W opisywanych badaniach (Messenböck, Dugwell, Kandiyoti 1999) oznaczano reaktywność węgla i karbonizatów w procesie zgazowania parą wodną i dwutlenkiem węgla w zależności od ciśnienia i czasu reakcji. Stopień zgazowania określano odejmując straty masy podczas testu pirolizy od strat masy określonych dla testu zgazowania (przy takich samych wartościach prędkości ogrzewania 1000°C/s, temperatury maks. 1000°C, czasu zatrzymania 0–60 s i ciśnienia 1–3,0 MPa, testy różniły się stosowanym gazem: w przypadku pirolizy był to hel, w przypadku zgazowania: dwutlenek węgla lub mieszanina pary wodnej z helem).

Podczas testów stwierdzono odkładanie smoły w formie niskoreaktywnych karbonizatów w reakcjach prowadzonych w wyższych ciśnieniach, przy czym efekt ten zanikał przy dłuższych czasach reakcji, podczas których obserwowano jednostajny wzrost strat masy. W testach prowadzonych pod ciśnieniem atmosferycznym wartość reaktywności w procesie zgazowania zmniejszała się jednostajnie z czasem. W podwyższonych ciśnieniach natomiast reaktywności z przedziału 1–10 s były niższe niż z przedziału 10–20 s, co wskazywało na hamowanie reakcji zgazowania przez smoły ulegające – w miarę upływu czasu reakcji – rozkładowi.

Reaktor HRR

W badaniach (Lim i inni 1995) określano reaktywność węgla w procesie zgazowania oraz reaktywność produktów uzyskanych podczas spalania dla procesu ABGC (*air-blown gasification cycle*), opracowanym w British Coal, w którym produkty reakcji (70–80% wag.) spalania–pirolizy–zgazowania, zachodzących w reaktorze w tych samych proporcjach w temperaturze 940–980°C i pod ciśnieniem 2–3 MPa, podlegają następnie spalaniu w złożu fluidalnym (CFBC – *circulating fluidized bed combustor*). Porównywano reaktywności węgla i produktów zgazowania otrzymane przy zastosowa-

niu reaktorów WMR i HRR, w celu uzyskania wartości granicznych reaktywności (maks. dla WMR i min dla HRR) w odniesieniu do warunków panujących w ABGC (uziarnienie wsadu < 3 mm, warunkujące szybką pirolizę drobnego materiału i mniejsze prędkości ogrzewania większych ziaren, reakcje wtórne między produktami pirolizy oraz odkładanie smoły wewnątrz cząstek). Podobnie jak w WMR, o charakterystyce opisanej powyżej, w HRR (rys. 6) również istnieje możliwość odpędzania produktów reakcji przez gaz przepływający przez próbkę (masa 50 mg, uziarnienie 106–150 μm) przy mniejszych jednak, niż w przypadku WMR, prędkościach ogrzewania próbki (maksymalnie 10°C/s) i zachodzeniu reakcji wtórnych, uwarunkowanych głębokością złoża. Reaktor ten jest zbudowany z cylindrycznego zbiornika ciśnieniowego, pracującego przy podobnych wartościach parametrów eksploatacyjnych, jak w przypadku WMR: temperatura maksymalna 1000°C i ciśnienie maksymalne 3 MPa.



Rys. 6. Schemat reaktora typu Hot Rod Reactor (reaktor HRR)

Fig. 6. Schematic diagram of Hot Rod Reactor

Reaktywność węgla w procesie zgazowania określano z różnicy straty masy (ilości wydzielonych części lotnych) próbek poddawanych pirolizie w atmosferze helu i zgazowywanych dwutlenkiem węgla, z zachowaniem takich samych pozostałych warunków reakcji (temperatury i ciśnienia). Testy prowadzono dla czterech wartości ciśnienia: 0,1–3 MPa i dwóch wartości temperatury 850 i 1000°C w reaktorach WMR i HRR. Reaktywność spalania produktów reakcji określano izotermicznie w TGA.

W temperaturze 850°C proces pirolizy zachodził znacznie wydajniej w reaktorze WMR, przy takim samym, zgodnym z przewidywaniami, hamującym wpływie wzrostu ciśnienia na przebieg procesu w obydwu reaktorach. Proces zgazowania w danej temperaturze zaobserwowano jedynie w reaktorze WMR, a jego wydajność zwiększała się ze wzrostem ciśnienia dwutlenku węgla.

W temperaturze 1000°C obserwowano podobne tendencje, przy generalnie większych wartościach reaktywności zgazowania, szczególnie widocznych w przypadku

WMR: 11,4% wag./min dla 0,25 MPa i 121,8% wag./min dla 3 MPa (dla porównania w przypadku HRR wartości te wynosiły: 22,8% wag./min dla 1 MPa i 53,4% wag./min dla 3 MPa).

W reaktorze WMR zbadano również wpływ dwóch różnych prędkości ogrzewania próbki na wartości reaktywności, charakterystycznych dla opisywanych reaktorów, przy dwóch różnych ciśnieniach (0,25 i 2 MPa). Przy mniejszym ciśnieniu uzyskano mniejsze wartości reaktywności zgazowania przy prędkości ogrzewania próbki 10°C/s niż przy 1000°C/s, ale większe niż dla pirolizy przy 1000°C/s. Przy podwyższonym ciśnieniu różnice te zmniejszały się do wartości błędu pomiarowego.

Ponadto, stwierdzono wyraźnie większe wartości reaktywności produktów pirolizy i zgazowania, realizowanych w temperaturze 1000°C w reaktorze WMR niż w reaktorze HRR oraz wyraźnie większe reaktywności produktów pirolizy niż zgazowania dla danego reaktora, związane z konwersją i ubytkiem materiału reaktywnego (dla reaktora HRR różnice między reaktywnością spalania produktów pirolizy i zgazowania były mniejsze niż w przypadku reaktora WMR, w związku z mniejszą wartością stopnia zgazowania). Wpływ ciśnienia na reaktywność spalania produktów reakcji był niewielki (ujemny) w badanym przedziale wartości (1,5–3 MPa).

PODSUMOWANIE

Jednym z parametrów charakteryzujących węgiel lub otrzymany z niego karbonizat jest reaktywność, która określa zdolność węgla lub produktów jego przetwórstwa do przemian termochemicznych w procesach spalania bądź zgazowania. Badanie reaktywności węgla jest problemem złożonym, o czym świadczy brak znormalizowanej metody jej badania, mimo jej niezaprzeczalnej przydatności w projektowaniu i eksploatacji układów przemysłowych. Związane jest to zarówno z brakiem prostej metodyki laboratoryjnej, jak i z różnorodnością warunków, w jakich są prowadzone procesy spalania bądź zgazowania węgla lub karbonizatu.

W artykule dokonano przeglądu najczęściej stosowanych układów do pomiaru reaktywności, ze wskazaniem ich zalet i wad. W każdym z przedstawionych sposobów badania reaktywności węgla lub otrzymanego z niego karbonizatu bazowano na procesie spalania bądź zgazowania próbki o określonej masie, pomiarze temperatury i stężenia tlenu, bądź innego gazu aktywnego w strefie reakcji, a następnie na obliczaniu szybkości ubytku masy w próbce. Dla stosowanych układów pomiaru reaktywności podano przykładowe parametry reakcji i sposoby prowadzenia badań. Jako układ najczęściej stosowany przedstawiono analizator termograwimetryczny, w którym do badań reaktywności wykorzystuje się pomiar prędkości ubytku masy, pomiar temperatury spalania lub też pomiar stężenia gazowych produktów wyżej wymienionych procesów. Przy braku standaryzacji pomiarów reaktywności rodzaj stosowanego reaktora zależy w głównej mierze od celu i związanej z nim, wymaganej dokładności testów oraz możliwości laboratoryjnych. W artykule zwrócono również uwagę na zalecenia stosowania jednakowo zdefiniowanych warunków prowadzenia procesu (takich, jak np. intensywność spalania/zgazowania), umożliwiających dokonywanie porównań reaktywności różnych węgla lub otrzymanych z nich karbonizatów.

Literatura

1. Carpenter A.M., Skorupska N.M. (1993): *Coal combustion – analysis and testing*. London Coal Research, IEA.
2. Essenhigh R.H. (1981): *Fundamentals in Coal Combustion in Chemistry of Coal Utilization*. Second Supplementary Vol. 1191, Martin A. Elliot Ed. New York, John Wiley&Sons.
3. Hippo E., Walker P. Jr. (1975): *Reactivity of heat-treated coals in carbon dioxide at 900 °C*. Fuel Vol. 54, No 4.
4. Lim J.Y., Chatzakis I.N., Megaritis A., Cai H.Y., Dugwell D.R., Kandiyoti R. (1995): *Gasification and char combustion reactivities of Daw Mill coal in wire-mesh and hot-rot reactors*. Fuel Vol. 76, No 13, s. 1327–1335.
5. Linares-Solano A., Mahajan O.P., Walker P.L. (1979): *Reactivity of heat-treated coals in steam*. Fuel No 58, s. 327–332.
6. Luo C., Watanbe T., Nakamura M., Uemiya S., Kojima T. (2001): *Development of FBR measurement of char reactivity to carbon dioxide at elevated temperatures*. Fuel Vol. 80, s. 233–243.
7. Messenböck R.C., Dugwell D.R., Kandiyoti R. (1999): *CO₂ and steam – gasification in a high-pressure wire-mesh reactor: the reactivity of Daw Mill coal and combustion reactivity of its chars*. Fuel Vol. 78, s. 781–739.
8. Mondal K., Piotrowski K., Dasgupta D., Hippo E., Wiltowski T. (2005): *Hydrogen from coal in a single step*. Ind. Eng. Chem. Res. No 44, s. 5508–5517.
9. Özdemir M., Żelkowski J. (1998): *New applications of the fixed bed reactor to the measurement of coal reactivity under dynamic combustion conductions*. Energy convers. Mgmt Vol. 39, No 16–18, s. 1891–1898.
10. Peralta D., Paterson N.P., Dugwell D.R., Kandiyoti R. (2001): *Coal blend performance during pulverised-fuel combustion: estimation of relative reactivities by a bomb-calorimeter test*. Fuel No 80, s. 1623–1634.
11. Sharma D.K., Sulimma A., Van Heek K.H. (1986): *Comparative studies of pyrolysis of coal in inert gas, steam and hydrogen under pressure*. Erdöl & Kohle Erdgas Petrochemie Vol. 39, Issue. 4, s. 173–176.
12. Shaw K.J., Beamish B.B., Rodgers K.A. (1997): *Thermogravimetric analytical procedures for determining reactivities of chars from New Zealand coals*. Thermochemica Acta Vol. 302, s. 181–187.
13. Smykatz-Kloss W. (1974): *Differential Thermal Analysis – applications and results in mineralogy*. Berlin, Springer-Verlag.
14. Stańczyk K. (1989): *Wpływ warunków hydropirolizy węgla na reaktywność karbonizatu w procesach spalania i zgazowania*. Wrocław, Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej (Praca doktorska).
15. Szczepaniak W. (1996): *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. Warszawa, PWN.
16. Takarada T., Tamai Y., Tomita A. (1985): *Reactivities of 34 coals under steam gasification*. Fuel No 64.
17. Van Heek K.H., Muhlen H. (1985): *Aspects of coal properties and constitution important for gasification*. Fuel No 64.
18. Żelkowski J. (2001): *Some aspects of measurement, interpretation and practical use of results from solid fuel reactivity studies*. Energy No 26, s. 1185–1195.

Recenzent: doc. dr hab. inż. Barbara Białecka