

**Certifikace výrobků a systému managementu rozdíly a společné znaky** Ěg. Tomáš Dorazil, Ing. Sylva Kazárová, WUÚ Ostrava [3-9]

**Poznatky z kontrol OIP**

Ing. Radomír Kočib Bc., OIP Ostrava [10-19]

**Výsledky experimentálního ověření výbušnosti vybraných průmyslových prachů v podmínkách pokusné štoly / ve Štramberku**

Ing. Jakub Zdebski, WUÚ Ostrava [20-29]

**Nebezpečí výbuchu sprejových sušáren** Ing. Miloš Pěšák, Ph.D., RSBP, Ostrava [30-40]

**Protivýbuchová ochrana odsávacích zařízení**

Lucie Carová, RSBP, Ostrava [41-49]

**„Vybrali jste správně?... aneb jak eliminovat nebezpečí výbuchu výběrem vhodného elektrického zařízení“**

Ing. Zdeněk Kinšt, Generi Šumperk [50-67]

**Nebezpečí vzniku výbuchu a požáru uhlí a vrstev nanočástic uhelného prachu v šachtách Doc.**

Kaljakin C.A, prof. Moroz O.K., Bulgakov J.F. (DonNTU-TU-Doněck, Ukrajina [68-80])

**Statická elektřina v praxi**

Ing. Zdeněk Svoboda [81-87]

**Nové požadavky norem na nevýbušná el. zařízení a zkušenosti z provozu - revizí** Ing. Jan

Pohludka, FTZÚ Ostrava [88-98]

**Stanovení PTCH (požárně-technických charakteristik) na vybraných zařízeních (MIKE 3 ■ Kuhner)**

Ing. Ladislav Mokoš WUÚ Ostrava [99-112]

**Ochrana před bleskem - vyhledávání rizik v prostředí s nebezpečím výbuchu z pohledu soudního znalce a revizního technika**

Ing. Jiří Kutáč, soudní znalec, David Černocho [113-139, nečíslováno]

**Management rizik v projektech pro nebezpečná prostředí**

Ing. Edmund Pantůček, PHOENIX CONTACT [140-149, nečíslováno]

**ČSN EN 60079-30-1, ČSN EN 60079-30-2 Elektrická zařízení pro výbušnou plynnou atmosféru - Elektrické odporové doprovodné ohřevy; řešení a praxe**

Ing. František Nétek, BARTEC, Kralupy n. Vltavou [150-154]

**Zajištění bezpečnosti při pohybu osob a materiálu v průmyslovém prostředí s nebezpečím výbuchu**

Martin Sýkora, EX TECHNIK, Ostrava [155-159]

**Výkonové transformátory z hlediska bezpečnosti provozu**

Ing. Leoš Valenta, Ing. Ivan Černý, ENERTIS, s.r.o. [160-165]

**Vydavatel IRIS ELEKTRO s.r.o. ISBN 978-80-904180-7-3 Vytiskeno z dodaných podkladů**

Kaljakin S.A. (doktor technických věd, profesor)  
Bulgakova Ju.F. (doktor technických věd, profesor)  
Moroz O.K. (kandidát technických věd,  
profesor Doněcká národní technická  
univerzita

## **NEBEZPEČÍ VZNIKU VÝBUCHU A POŽÁRU UHLÍ A SEDIMENTOVANÝCH NANC UHELNÉHO PRACHU V DOLECH**

V tomto článku je uvedena kritická analýza základních otázek nebezpečí vzniku požáru a výbuchu uhlí prachu v dolech a studie teplotně chemických ukazatelů uhelné hmoty. Je prokázáno, že je při působení záporné tep makromolekul uhelná hmota nestabilní a náchylná k rozkladu, Nanočástice, které se vyskytují při rozkladu uhlí, jsou schopny samo vznícení, což může vyvolat samovznícení uhlí a nebezpečí náhlého výbuchu prachu vzdušné smi dolech.

Základní pojmy: uhlí, uhelný prach, nanočástice, teplotní podmínky při tvorbě uhelné hmoty, kys metastabilita, samovznícení, pyroforické vlastnosti, výbuch.

**Úvod.** Ukazatel pracovních úrazů v uhelných dolech na Ukrajině je v 21. století stále \ statistických údajů Ministerstva uhelného průmyslu Ukrajiny a Státní průmyslové bezpečnostn ochrany zdraví při práci a důlní inspekce se v uhelných dolech v průběhu let 2000 až 2009 v havárií. Celkový počet smrtelných úrazů v ukrajinském báňském průmyslu je v průměru 2,0 až 2 mil. tun těžného uhlí. Většina smrtelných úrazů se stala v důsledku výbuchu plynu a uhelného 22 %) při požárech (cca 3 %) a průtržích uhlí, hornin a plynu (cca 4 %). Havárie v do led způsobené požáry, výbuchem plynů, prachů a náhlým uvolněním uhlí či horniny, tvoří cca 50 počtu havárií. Prevence a potlačení výbuchů, požárů a bezpečnost na pracovišti v uhelných všeobecně prioritním národním problémem.

**Studie prokázaly,** že je úroveň smrtelných úrazů v hlubinných uhelných dolech dlouhodobě vysoká při roční těžbě uhlí cca 80 mil.t. Delší dobu byl největší počet smrtě v uhelném průmyslu v Číně (5000 až 7000 horníků za rok). V roce 2006 čínská vláda schválí průzkumný program (Asian Development Bank) a plán zpracování strategie pro zvýšení v uhelných dolech.

Na realizaci programu pro průzkum a přípravu odborníků bylo uvolněno 600 mil. US zajištění bezpečnosti v uhelných dolech se skládá z ze 3 částí:

- předběžná analýza a hodnocení aktuálního stavu,
- prehled a analýza mezinárodních zkušeností,
- zpracování strategie a hodnocení faktorů, které ovlivňují bezpečnost v uhelných dolech.

v čínských dolech byly zpracovány a zavedeny efektivní způsoby protipožární a pro ochrany. V Číně se v poslední době díky zavedení moderních systémů pro ochranu proti ' požárům v uhelných dolech počet výbuchů a požárů prudce snížil. Proto můžeme říci, že j protipožárního a proti výbuchového boje je možno řešit pouze kvalitním zabezpečením bezpečí dolech.

**Cílem této práce** je průzkum nebezpečí vzniku požáru a výbuchu uhlí, prachovzdui hodnocení nebezpečí nanočástic uhelného prachu v důlních dílech.

**Podklady pro sledování výskytu** uhelného prachu v hlubinných dolech je spojen s m intenzitou těžby, způsoby ražby v uhelné sloji a s vlastnostmi uhlí (nebezpečí výbuchu uheli obsah plynu v uhlí, vlhkost). bezpečnosti průmyslu důležitou roli hraje prašná koncentrace ve vzduchu, ve vzta horníků a k nebezpečí vzniku výbušného prostředí v důlních dílech. j

Nebezpečí vzniku výbuchu prachovzdušné směsi v dolech je určováno procentuální uhelného prachu a intenzitou zdroje iniciace. j

«Vlitaní/ nhcnVi nrurhu ve vzduchu v porubu. kde se uhlí těží intenzivně, se 1

vá 5 až 10 % celkového množství dobývaného uhlí o různé velikosti prachových částic [3]. Při í, které má intenzitu 2,5 t/min, se hodnota specifického uvolňování prachu (Cy) v oblasti orgánu dobývacího stroje může pohybovat od 125 kg/t.min do 250 kg/t.min. Ve slojích h průřezem uhlí a plynu může prašnost v porubech a přípravných dílech dosahovat hodnot až hodnoty vývinu prachu v procesu dobývání uhlí můžeme převést na koncentraci prachu ©ně dobývacího stroje. Například, pro uhelnou sloj 1,5 m, s průřezem porubu cca 4 m<sup>2</sup>, rychlostí uchu kolem stroje cca 4 m.s<sup>-1</sup>, v pracovní zóně kolem razícího stroje je koncentrace uhelného3 čundu

**C,, = 87... 174 g.m' , v průřezových slojích až 350 g.m' :**

$$C_n = \frac{C}{60-1,5-4-4} = \frac{C}{1440}, \text{ g.mt}^3.$$

koncentrace uhelného prachu v pracovní zóně dobývacího stroje je nebezpečná z hlediska itože je vyšší než spodní mez výbušnosti uhelného prachu (C,,.k,, ). vislosti s tímto stupeň nebezpečí výbuchu uhelného prachu a plynu v důlních dílech má být edem na celkovou koncentraci uhelného prachu, vyskytující se v pracovní zóně kombajnu, a t usazeného prachu na stěnách porubů a otvírek. Usazené vrstvy jsou nebezpečné z hlediska ýh požárů, které vznikají samo vznícením uhelného prachu. Kromě toho, při ražbě a těžbě Jí hornin a zvyšuje se podíl nanočástic v uhelném prachu. Tyto nanočástice mají velkou pnergií, jsou pyroforické a v důlním díle se lehce dostávají do vzosu. Z hlediska výbuchu a 5ho prachu vyžadují tyto faktory co nejpřesnější hodnocení důlního prostředí, lný prach s nebezpečím výbuchu lze považovat prach s obsahem prchavých látek nad 10%. šnosti je poměrně široký. Ve směsi se vzduchem jde o koncentrace od 15 do 3000 g.m<sup>3</sup>. „ výbuchu uhelného prachu probíhá ve třech fázích:«vá vlna způsobí turbulentní nerovnoměrné rozvíření usazeného prachu, který se v prostředí áchází. Množství prachu určuje parametry vzniklé směsi. -m ohřátého vzduchu a plamene v rázové vlně dojde ke vzplanutí rozvířeného uhelného prachu, „chází pyrolýza a zplynění uhelných částic, ze kterých se uvolňují hořlavé plyny. Tyto plyny chem tvoří výbušnou směs, která může vlivem vysoké teploty vzplanout, hořívání částic uhelného prachu dochází současně k vývinu zplodin nedokonalého hoření, tzn. su uhelnatého, který může při přechodu do prostředí důlního díla s obsahem čerstvého vzduchu'ovémto mechanismu výbuchu uhelného prachu v důlním díle se předpokládá, že zdrojem , 'é určitý objem hořící metanovzdušné směsi. Při přechodu hoření metanovzdušné směsi ve <á rázová vlna, která prach rozvíří a vytvoří tak proud vysokoteplot-ních produktů výbuchu, 'í na pyrolýze uhelných částic a vzplanutí hořlavých plynů uvolněných z pra-chu. ije nutno konstatovat, že ve všeobecně uznávané teorii mechanismu výbuchu uhelného prachu ' orů, které byly experimentálně potvrzeny. ozpor se týká úlohy rázové vlny při vzplanutí prachovzdušné směsi. V rámci výzkumu byly ve MakNII provedeny zkoušky zapálení metanovzdušné směsi (koncentrace CH<sub>4</sub> od 8 do 10%) a "ení prachovzdušné směsi (koncentrace uhelného prachu 300 g.m<sup>3</sup>, uhelná sloj ms, obsah ©k minimálně 33 %). K zápalu byly použity otevřené nálože výbušniny IV třídy amonit T-19. lo zjištěno, že k zápalu prachovdušné směsi došlo při použití nálože amonitu T-19 o hmotnosti oži 406 g k zápalu nedošlo. K zápalu metanovzdušné směsi došlo při použití nálože 25 g, při zápalu nedošlo. Zároveň s tím bylo zjištěno, že při výbuchu metanovzdušné směsi o objemu „5 m<sup>3</sup> dojde k zapálení prachovzdušné směsi. Přičemž počáteční tlak v čele rázové vlny ponující metanovzdušné směsi byl okolo 1,2-10<sup>6</sup> Pa, a počáteční tlak v čele rázové vlny při né amoniové nálože byl 4\6-10<sup>7</sup>Pa. To je téměř 40 krát více než při použití metanovzdušné se tedy k závěru, že zapálená prachovzdušná směs je mnohem méně citlivá k působení rázové metanovzdušná. A zároveň výbuch určitého objemu metanovzdušné směsi snadněji vyvolává

výbuch prachovzdušné směsi než amonitová nálož stejné energie. Takže pokud by se jako limitní považovala nálož amonitu T-19 o hmotnosti 450 g, této náloži výbušninou odpovídá podle energie vý objem metanovzdušné směsi roven  $0,487 \text{ m}^3$ , tj. 2,9 krát více než kritický objem metanovzdušné vyvolávající výbuch prachovzdušné směsi při zkoušce. Z toho vyplývá, že pouze rázovou vlnu, puš<sup>1</sup> prachovzdušnou směs nebezpečnou výbuchem, není možno považovat za hlavní faktor vyvolávaj výbuch. Proto se pozastavíme nad působením plynných produktů výbuchu výbušninou i metáno<sup>1</sup> směsi na výbušnou směs prachu a vzduchu. Agresivitu působení produktů výbuchu zdroje, který zp<sup>4</sup> zapálení prachovzdušné směsi, budeme charakterizovat entalpií (množstvím energie na 1 mol plynných produktů výbuchu amonitu T-19 a jemu rovnocenného objemu metanovzdušné směsi.

Výpočet ukazuje, že entalpie produktů výbuchu amonitu je rovna  $H_2 = 107,5 \text{ kJ.m}$  metanovzdušné směsi (9,5%  $\text{CH}_4$ ) jde pouze o  $73,05 \text{ kJ.moT}^1$ , což je značně méně než u amonitu. N<sup>1</sup> produkty hoření a výbuchu metanovzdušné směsi vyvolávají vznícení prachovzdušné směsi snadněj plynné produkty výbuchu amonitu. Při hoření nálože amonitu T-19 v uhelné vrstvě ve zkušeb s výbušnou prachovzdušnou směsí, došlo i k vznícení této vrstvy. Tuto metodu zpracovali V.I. Zenin Manžos. Ukázalo se, že vyhoření 100 g nálože amonitu T-19 způsobí vznícení prachovzdušné směsi, pozorováno, že v případě hoření výbušninou je potřeba menší množství nálože, aby prachovzdušné vzplanula. Takže zapálení prachovzdušné směsi způsobí zápalná nálož amonitu T-19 493 g a doho<sup>1</sup> nálož o hmotnosti méně než 100 g. Tudíž, významnou roli při zapálení prachovzdušné směsi hraje ~ vznikajících plynných produktů zdroje výbuchu, které jsou odpovědné za vzplanutí prachu. N<sup>1</sup> zkoušky ve zkušební štole byly proto zaměřeny na výzkum vlivu složení produktů výbuchu výbušnin.

Byla pozorována schopnost zapálení prachovzdušné směsi s použitím amonitu PŽV-20. Teni amonitu má nulovou kyslíkovou bilanci a jeho plynné produkty výbuchu obsahují prakticky pouz: uhličitý, dusík a páry vody. Zároveň s touto výbušninou byla zkoušena výbušnina podobného složení- změně poměru obsahu dusičnanu amonného a trinitrotoluenu měla jedna výbušnina zápornou kys<sup>1</sup> bilanci ( $K_{6i} - 3,74\%$ ) a druhá výbušnina měla kladnou kyslíkovou bilanci ( $K_{62} = + 1,84\%$ ). Je znám výbušninou se zápornou kyslíkovou bilancí v produktech výbuchu spolu s produkty úplné oxidace ob\* oxidy dusíku a vodíku a výbušninou s kladnou kyslíkovou bilancí obsahují dusíku a kyslíku. Nálož P která zapálila prachovzdušnou směs, měla hmotnost 493 g. Výbušnina s kladnou a zápornou kysl bilancí měla hmotnost mezní nálože podstatně menší, pouze 224 g, tj. více než dvakrát menší. To pouk na to, že plyny vzniklé při výbuchu (vodík, kyslík, oxid uhelnatý a dusnatý) zápalného zdroje mají v<sup>1</sup> mechanismus zapálení daleko větší než změna entalpie a teploty produktů výbuchu.

Druhý rozpor s teorií a zkouškou zapálení prachovzdušné směsi i prachu spočívá v p<sup>o</sup> ~ inhibitorů soli na plynné produkty, které vznikají při pyrolýze a zplyňování uhelného prachu p~ vzplanutí se vzduchem. Je známo, že chloridy kovů dobře inhibují reakci oxidace při za; metanovzdušné směsi a vodíku ve směsi se vzduchem. Avšak, ve zprávě [5] je experimentálně dokázá chlorid sodný při zapálení prachovzdušné směsi tuto směs neinhubuje. Navíc do současnosti nejsou ■" efektivní inhibitory hoření a výbuchu prachovzdušné směsi, kromě rozprášené vody. Pokusy inhi prachovzdušnou směs pomocí prášků známých solných inhibitorů metanu a jiných uhlovodíků n kladný výsledek. Pro ukončení hoření prachu je zapotřebí do prachovzdušné směsi aplikovat přesně solného inhibitoru jako při práškování (poprašování) uhelného prachu inertním břidlicovým prachem, ukazuje na to, že při hoření prachu buď neprobíhá pyrolýza uhlí s uvolněním známých uhlovodíků, v tomto stádiu procesu se z uhlí uvolňují dočasné produkty s neobsazenými valenčními vrstva" znamená radikály, které zabraňují solným inhibitorům působit na povrch uhelných částic. Tyto dva mechanismu hoření a výbuchu prachovzdušné směsi dovolují uvést domněnku, že při hoření a výb uhelného prachu je nezbytné počítat s chemickým působení uhelných části a kyslíku na povrchu č" s chemickou aktivitou narušených makromolekul uhlí při jejich vzájemném působení s okolním prostředím.

Ve prospěch této domněnky je možno uvést třetí fakt, který je v rozporu s obecně přijatou t zkouškami hoření uhelného prachu. Spočívá v tom, že interval koncentrace výbušnosti prachu se vzdu

muže být od 15-ti do 3000 g.m<sup>1</sup>, ale toto rozpětí výše uvedený mechanismus vysvětlit. V případě velmi imného prachu s obsahem prchavých látek okolo 40-ti % je dosaženo spodní hranice výbušnosti při koncentraci přibližně 15 g.m<sup>3</sup>. Avšak, pokud by se pro tuto koncentraci uhlí přičítal maximální objem plynů prchavých látek, které vznikají při jeho zplyňování, poté je dosaženo pouze 6 litrů nebo 0,6 % na 1 m<sup>3</sup> raduchu. Při takovéto koncentraci ani jeden ze známých hořlavých plynů není výbušný. Analogický rozpor I pozorován při hoření prachu se vzduchem o koncentrací odpovídající horní hranici výbušnosti. V tomto případě se uvolňuje pouze tolik hořlavých plynů, že se v jejich směsi se vzduchem nenachází dostatek wslíku (méně než 9,5 % O<sub>2</sub>) pro udržení hoření a výbuchu. A tudíž je očividné, že je nutno zvolit nový gístup pro objasnění procesů probíhajících při hoření a výbuchu uhelného prachu ve směsi se vzduchem. I Je obecně známo, že ukazatelem chemické aktivity uhlí je konstanta rychlosti sorpce kyslíku [6, 7]. pto oxidace uhlí představuje složitý proces, který se skládá ze souhrnu velkého množství mikroskopických ldií. Na základě výsledků zkoušek bylo stanoveno následující.

1 1. Všechna uhlí při pokojové teplotě pohlcují kyslík ze vzduchu. Tento proces je nevratný

Pohlčený @slík nemůže být z uhlí odstraněn fyzikální metodou. Z toho plyne, že kyslík pohlčený uhlím se s ním váže jemicky.

I 2. Rychlost pohlcování kyslíku uhlím je úměrná koncentraci kyslíku v plynném okolí.

I 3. Zvýšení rychlosti pohlcování kyslíku uhlím vykazuje s vyšší teplotou exponenciální závislost. Pochlaz

I 4. Chemická sorpce kyslíku uhlím vede k tvorbě komplexů povrchových oxidů, které představují llou řádu chemických sloučenin. Tyto komplexy se mohou rozkládat při vyšších teplotách za současného pniku aktivních center na povrchu částic uhelné látky.

I 5. Analytické studie uhlí prokázaly přítomnost skupin peroxidů na povrchu částic uhelné látky, cožIsvědčuje o průběhu procesů chemické sorpce při prvním styku uhlí se vzdušným kyslíkem.

I Na základě výše uvedených faktů je předloženo následující schéma víceetapové oxidace uhlí

edušným kyslíkem, které probíhá ve třech etapách:

I - první stádium (nizkoteplotní), do 100°C, vjeho průběhu vznikají na povrchu uhelných částic

©mplexy peroxidů, respektive hydrogenperoxidů -O-O-H;

I - druhé stádium (středněteplotní), do 150°C, je charakterizováno rozkladem komplexů peroxidů as\*drogenperoxidů za současného vzniku volných radikálů, které způsobují řetězovou reakci radikálů, která i projevuje exotermicky a vede k samovznícení uhlí;

I - třetí stádium (vysokoteplotní), více než 150°C, je charakterizováno vytvářením sloučenin, které seBzpadají a vznikají plynné produkty, zejména oxid uhličitý a uvolňuje se velké množství tepla, což vede ke labilnímu hoření uhlí.

I Na základě výše uvedeného vysvětlení získává v poslední době předložená hypotéza samovzníceníIstic uhlí stále větší počet zastánců. Tato hypotéza objasňuje samovznícení uhlí vlivem působení produktů Bzpadu peroxidových skupin. Zároveň vytváření sloučenin peroxidového charakteru je typické pro všechny luhy uhlí, ale k samovznícení uhlí dochází pouze v jednotlivých případech a za zvláštních podmínek, ©kusíme se -tedy poskytnout přesnější schéma mechanismu vznícení uhlí a výbuchu prachovzdušné směsi. Itohoto důvodu zaměříme pozornost na následující otázky, které dle našeho mínění mohou dát důkladnější osvětlení mechanismu vzplanutí, hoření uhlí a výbuchu uhelného prachu. I První se opírá o důvěrně známá fakta - pohlcování kyslíku uhlím a vytváření aktivních komplexů[obsahem kyslíku, která se mohou rozpadat a iniciovat samovznícení uhlí. Avšak dodnes nebylo určeno, Iký hmotnostní nebo procentuální poměr uhlí a vzdušného kyslíku je třeba, aby samovznícení probíhalo amovolně a přešlo ve stabilní hoření uhlí. Je zcela zřejmé, že pokud není dostatek kyslíku pro oxidaci uhlí, walé hoření je nemožné a samovznícení uhasíná. I

---

ravděpodobně není vyvoláno samozahříváním, ale lavinovým nárůstem radikálů na povrchu částic uhlí a ijich rychlými reakcemi s uhlovodíky. Rychlost rozvětvení řetězového procesu se projevuje rychlostí

Druhá otázka se týká upřesnění řetězové reakce radikálů při oxidaci, ke které dochází při rozpadu eroxidových skupin na povrchu částic uhlí a iniciují jeho samovznícení. V tomto případě vznícení uhlí změní množství aktivních center, která jsou nositeli řetězců dočasných reakcí při oxidaci. Přičemž rozvětvení řetězců musí být větší než rychlost přerušení (oddělení) řetězců na povrchu uhlí. V tom případě koncentrace aktivních center a rychlost jejich rozšíření se současným zvýšením prudce narůstá, a aktivní centra na povrchu částice vlivem vzájemného heterogenního působení: Proto rychlost řetězového vznícení částic uhlí závisí jak na teplotě reakce, tak i na velikosti povrchu.

Teplota roste s hodnotou tepelného efektu exotermické reakce oxidace. Projevuje termochemická reakce, která není do současnosti dostatečně prozkoumaná ve vztahu vlivu teplot uhlíkových makromolekul v souvislosti s tepelným efektem.

Otázka třetí vyplývá z předchozí otázky. Schopnost hořet a hodnota uvolněného tepla uhlíkových částic se neprojevují pouze jako parametry reakce hoření, ale i jako pyroforické uhlíkové částice, které se projevují při proudění vzduchu nebo kyslíku v usazeném prachu v důlní zřejmé, že při současném řetězovém a tepelném mechanismu vznícení uhlíkových částic v proudu mohou být samo vznícení i výbuch prachu vzdušné směsi jak spontánní, způsobené pouze rozměry i a obsahem kyslíku, tak i spojené s aktivitou organických makromolekul uhlí. Obzvláště důležitá otázka vzhledem k nanočásticím uhlí, které vznikají při rozrušování uhlíkových slojí.

Rozeberme tyto tři otázky.

Uhlí je, stejně jako jakákoliv jiná hořlavá látka, charakterizováno mezní koncentrací, jejíž hranicí není hoření možné. Mezní koncentrace kyslíku, pod níž nedochází k hoření, tuhé nazývá kyslíkový index - KI. Tento ukazatel umožňuje popsat jak nebezpečí výbuchu rozvířeného prachu, tak i jeho požární bezpečnosti vzhledem k usazenému prachu v důlním díle.

Pro uhlí platí obecný vzorec  $C_aH_eN_cO_dS$ . Jeho hoření a výbuch vyjadřuje následující rovnice:  $C_aH_eN_cO_dS + K_c O_w N_{(sw)} \rightarrow aCO_2 + \sim H_2O + 2iSO_2$   $\Delta H_{NI} = -588 \text{ kJ/mol}$

Pro stechiometrickou rovnici oxidace se koeficient  $K_c$  stanoví dle vzorce:

$$K_c = \frac{(2a + 2i + \dots) - d \cdot v}{ni}$$

kde a, b, c, d, i - počet atomů uhlíku, vodíku, dusíku, kyslíku, síry v makromolekule 1 kg uhlí, 0,422 a 1,588 - obsah atomů kyslíku a dusíku ve vzduchu.

V souladu s [8] platí, že pokud je znám stechiometrický koeficient reakce oxidace uhlí se  $K_c$  a spodní mez koncentrace výbušnosti prachu  $C_{HKn}$ , poté je možno stanovit kyslíkový index: rovnice:

$$KM = 12,94 - 8,78 \exp[-0,0001 \cdot (C_{HKn} - iU_c)^{2,4803}] \text{, \%} \quad (2)$$

Na základě mnoha pokusných výbuchů ve zkušební štolě v MakNII byla stanovena závislost\* meze koncentrace uhlíkového prachu na složení uhlí:

$$C_{H.K.n.} = 53 > 3 \exp(-0,045U_c) + 1,4 \exp(-0,032z_y) - 3_y \text{, r/m}^3 \quad (3)$$

kde  $V_z$  - podíl prchavých látek v uhlí, %;  
 $3_y$  - popelnatost uhlí, %.

Na základě rovnic (1), (2), (3) byl proveden výpočet  $KM$  a  $K_c$  pro uhlí se středním chemickým stářím uhlíkové látky, které bylo určeno na základě hodnot analýzy uhlí odebraného z slojí v oblasti Donbasu. Tyto hodnoty byly převzaty ze studie [9] a výsledky výpočtů jsou zobrazeny v obrázku 2.

Výpočty naznačují, že uhlí různého stupně metamorfózy se KI prakticky



tepla v soustavě se rovná:

$$q^+ - Q' W, \quad (4)$$

Rychlost přenosu tepla v dané soustavě se určuje pomocí následujícího vzorce:

$$q = a \cdot \gamma (J - T), \quad (5)$$

kde,  $a$  - součinitel přestupu tepla;

$S$  a  $V$  - plocha a objem soustavy.

Kinetika se řídí rovníci:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{p C_v} (q^+ - q), \quad (6)$$

kde  $p$ ,  $C_v$  - hustota a tepelná kapacita látky v soustavě.

Dle N. N. Semenovova na hranici tepelného vzplanutí, které má teplotu  $q^+(T) = q(T)$  se mezní teplota samo vznícení stanovuje takto [10]:

$$T = A \cdot e^{\frac{E}{2R}} \quad (7)$$

kde  $R$  - plynová konstanta;

kde  $R$  - plynová konstanta;

$E$  — aktivační energie.

Pokud v soustavě „vzduch-uhlí-hořlavý plyn“, která má určitý kritický objem, kde je obsah kyslíku větší nebo roven kyslíkovému indexu KI hořlavých látek, a teplota exotermické reakce  $Q > E$  je větší než aktivační energie oxidace uhlí, v této soustavě vznikne samovznícení uhlí a výbuch. Podmínky výbuchu v soustavě jsou vymezené horní a dolní mezí výbušnosti hořlavých látek.

Je zřejmé, že rychlost uvolnění tepla v této soustavě je závislá na chemických faktorech: rychlosti rozkladu a oxidaci uhelné hmoty a energie  $Q$ , která se uvolňuje v důsledku reakce, a přenos tepla závisí pouze na fyzikálních parametrech: tepelné kapacitě, hustotě a rozměrech soustavy. Stanovení fyzikálních parametrů není obtížné, ale je složité stanovení chemických parametrů, respektive energie, která se uvolňuje při rozkladu uhlí. Tyto komplikace souvisí s tím, že přesné údaje o slučovacím teple molekul uhlí během katageneze a jeho přeměny v podmínkách úložných hloubek nejsou do současné doby známy. Bez přesné znalosti hodnoty teploty výskytu molekul uhlí nelze stanovit reakční teplo rozkladu uhlí a nanoprachových částic, a posoudit tak nebezpečí požáru a výbuchu prachovzdušné směsi.

Není možné stanovit produkt reakce destrukce a proměny uhelné hmoty, a také tepelný efekt reakce  $Q$  v průběhu proměny uhelné hmoty v úložných hloubkách. Nicméně je možné experimentálně provést reakci rozkladu uhlí, například v kalorimetrické bombě, kde se spaluje uhlí v čistém kyslíku s tepelným jevem hoření  $Q_{cz}$ , kdy se vyskytnou  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ . V tomto případě se teplo vývinu makromolekul uhlí definuje jako rozdíl mezi tepelným jevem spalování  $Q_{cz}$  a celkovým teplem výskytu produktů spalování uhlí -  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  -  $qp$

$$Q_{o\acute{o}p} = Q_{cg} - \sum_{i=1}^n q_i \quad (8)$$

kde  $rij$  - počet molů  $i$ -produktu reakce.

Nicméně postup pro stanovení skutečných teplotních parametrů, nutných pro vznik uhelné hmoty v černém uhlí je složitý. Tyto komplikace jsou spojené s tím, že čistá látka není z černého uhlí oddělena.

Hypoteticky si představíme makromolekulu uhelné hmoty Makromolekulu uhelné hmoty si hypoteticky představíme jako seskupení základních uhlovodíkových



sloučenin  $C_aH_b$ ,  $C_aH_bN_c$ ,  $C_aH_bO_d$ ,  $C_aH_bS$ . I když se pro seskupení základních organických sloučenin tohoto druhu, které počítají se strukturou a složením uhelné látky, stanoví spalovací teplo v kalorimetrické bombě, můžeme předpokládat, že teplota spalování uhlí bude i při určité směsi a poměru v uhlí adekvátní obsahu v látce  $C, H, N, O, S$ . Tento způsob je popsán v [11] pro stanovení slučovací entalpie uhlí. Pro upřesnění problematiky stanovení teploty spalování uhlovodíkových sloučenin uvedeme pojem kyslíkového koeficientu -  $K_a$ .

Tento kyslíkový koeficient je definován jako množství kyslíku, které chybí pro spalování jednotky hmotnosti uhlovodíku  $C_aH_bN_cO_dS_i$ .

Tento koeficient se stanoví dle vzorce:

$$(9) \quad M_b \quad 2$$

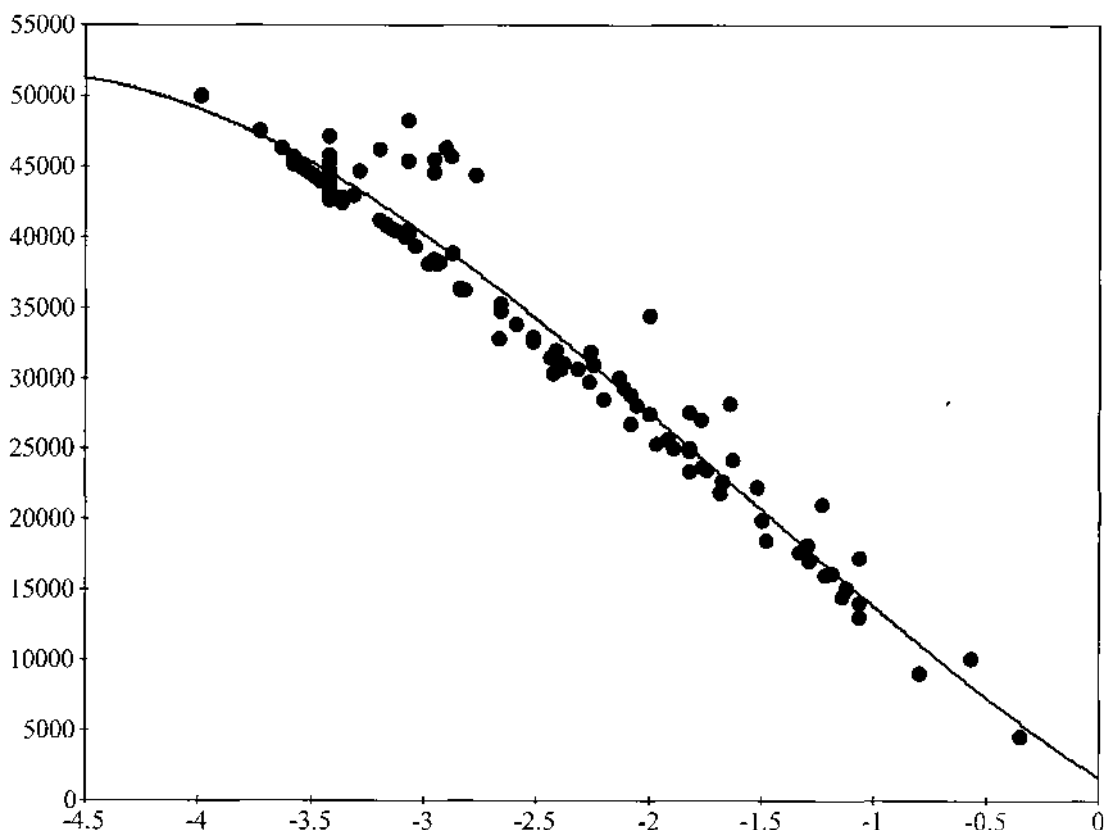
kde  $M_b$  - molekulární hmotnost uhlovodíku.

Dle teorie energetické charakteristiky výbušnin závisí na hodnotě kyslíkového koeficientu výbušnin [12]. Pro tyto účely byla na základě experimentálních zkoušek stanovení kalorimetrické teploty spalování uhlovodíku dle [13] provedena analýza závislosti teploty spalování  $Q_{cz}$  na  $K_0$ . Celkem je zanalyzováno 107 sloučenin podle hodnot termochemických tabulek JANAF. Dle této analýzy je stanoveno, že kalorimetrická teplota spalování uhlovodíku dobře koreluje s kyslíkovým koeficientem uhlovodíku. Tato empirická závislost teploty spalování uhlovodíku na kyslíkovém koeficientu při vodní páře znázorňuje graf, který je uveden na obr. č. 2.

$$Q_{cz} = 1636,11 - 10527,75 K_0 + 2115,283 K_a^2 + 445,158 K_0^3, \text{ kJ/kg}, \quad (10)$$

Korelační koeficient  $|r| = 0,977$ .

Přesnost výpočtů teploty spalování uhlovodíku dle vzorce (10) je cca 2% v porovnání s experimentální hodnotou v kalorimetrické bombě.



Obr.č. 1. Graf závislosti teploty spalování uhlovodíku v kalorimetrické bombě na kyslíkovém koeficientu  $K_0$ .

Podle vzorce (10) je možné analyticky stanovit teplotu spalování makromolekul čisté uhelné hmoty a dle vzorce (8) vypočítat teplotu výskytu makromolekuly uhelné látky. Výpočty teploty výskytu molekul základních typů uhlí a fullerenu  $C_{70}$ , jsou uvedené v tabulce č. 4.

Tabulka č. 4 - Výsledky výpočtů teploty výskytu uhlí a fullerenu  $C_{70}$

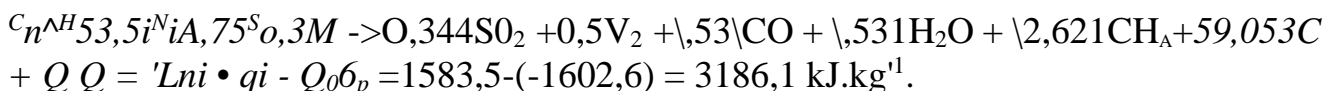
Druh uhlí	Obecný vzorec uhelné látky, atom					$Q_{cr}$ , kJ/kg	$S(niq)$ , kJ/kg	$K_0$	$Q_{obp.}$ , kJ/kg
	C	H	N	O	S				
Б	54,45	60,51	1,141	15,0	0,91	27804,23	29012,8	-2,0156	-1208,57
Д	65,77	51,59	1,142	7,125	1,75	33700,47	32638,1	-2,4594	+ 1062,3
Г	68,44	53,57	1,071	5,875	0,719	34829,9	33622,2	-2,548	+ 1207,6
Ж	71,68	53,57	1,0	3,75	0,344	36388,53	34785,8	-2,673	+ 1602,6
К	73,77	47,62	0,857	1,5	0,94	37302,2	35065,8	-2,748	+ 2236,3
OC	74,02	44,64	0,857	2,25	0,531	36801,17	34682,5	-2,7067	+ 2118,6
A	78,02	18,25	0,571	1,31	0,469	35993,64	33047,4	-2,641	+ 2946,2
$C_{70}$	83,33	-	-	-	-	36314,71	32791,2	-2,667	+ 3523,5

$Q_{cr}$

Výsledky v tabulce č.4 znázorňují, že se zvýšením chemické zralosti uhlí se teplota výskytu molekul uhelné hmoty stává více zápornou (v termochemii entalpie výskytu produktů má záporné znaménko). Toto potvrzuje hypotézu o metastabilitě uhlí a poukazuje, že metastabilita uhlí se může hodnotit podle teploty výskytu. Nejvhodnější strukturou makromolekuly uhelné hmoty zralého uhlí je tedy struktura uhlovodíků, které jsou nestabilní sloučeniny polycyklických aromatických uhlovodíků, které mají zápornou teplotu výskytu.

Tyto výsledky umožňují vyhodnotit teplotu reakce rozkladu uhelné hmoty v místech seskupení uhelného prachu, v slojích s nebezpečím výbuchu uhlí a v prostředí se zvýšeným horninovým tlakem. V tomto prostředí pod vlivem mechanicko-chemické aktivace se uhelná hmota rozkládá, přičemž se uvolňuje teplo a plynné produkty rozkladu.

Například, pro uhly typu Ž sloji  $\{j\}$  v šachtě A.F.Zasjad'ka platí rovnice reakce rozkladu:



Tepelný efekt reakce při adiabatickém rozkladu čisté uhelné hmoty uvolňuje velké množství energie srovnatelné s energií výbuchu kondenzovaných výbušnin. Toto dokazuje, že dle své chemické povahy makromolekuly uhelné hmoty jsou metastabilní látky, které jsou schopné samovolného rozkladu, což způsobuje náhlé výrony uhlí a plynu, samo vznícení uhlí a zvyšuje pyroforické vlastnosti nanočástic uhelného prachu.

Pyroforické vlastnosti - jsou schopnost samovznícení tuhé hořlavé látky v rozmělněném stavu v proudu vzduchu bez působení vnějšího zdroje tepla. Pyroforické vlastnosti uhelné hmoty jsou vyvolané exotermickou reakcí na povrchu částic a zahříváním uhlí do teploty, která způsobí samovznícení. V tomto případě je teplo přímo úměrné ploše částice a její zahřívání závisí na tepelné kapacitě a hmotnosti částice, respektive nepřímo úměrné její rozměrům. Teplotu kulaté částice s ustálenou teplotou je pak možné zjistit z vzorce:

$$\frac{2S}{V} = \frac{A}{V} \cdot \frac{A}{C_v} \cdot AT$$

nebo

$$AT = \frac{Q}{r^* \cdot C_v} \quad (12)$$

kde  $AT$ - přírůstek teploty při zahřívání částic v exotermické reakci,

$$AT = T_e - T_0, \quad T_s - \text{teplota vzplanutí,}$$

$A_H$  — povrch částice s termickou reakcí,

$r_H$  - poloměr částic.

Studie, které se prováděly pomocí metody elektronovo-mikroskopického zkoumání uhelných částic u různě přeměněného uhlí, prokázaly na povrchu částic přítomnost povlaku, který se vyskytuje při styku uhlí s kyslíkem ve vzduchu [14]. Při zmenšení rozměrů částic roste podíl objemu povlaku, rychlost se mění v průměru od 100 do 150 nm. Pokud v tomto povlaku na povrchu uhlí peroxidy iniciují reakce, které vyvolávají rozklad a oxidaci uhelné látky, potom se uvolňuje energie, a dle vzorce (12) lze přírůstek teploty částice hodnotit.

Předpokládáme-li, že síla povlaku uhelné částice se rovná  $A = 150$  nm, potom se poloměr částice rovná  $r_H = 6A = 900$  nm (0,9 mk), teplota částice uhlí při rozkladu v povlaku se rovná:

$$T = T_c + \Delta T, \text{ } ^\circ K.$$

U v

Pro uhlí typu Ž se tepelná kapacita  $C_v$  při  $T = 500 \dots 600$  °K rovná  $2,8$  kJ/kg.K, a energie rozkladu uhlí nanočástice se definuje uvolněnou energií, která závisí na teplotě výskytu makromolekuly uhelné hmoty ( $Q = 1602,6$  kJ/kg). Teplota nanočástice uhlí při vstupní teplotě  $T_0 = 300$  °K se tedy bude rovnat minimálně:

$$r \ll a \gg \text{ } !*ow \quad \ll k. 900 \quad 2,8$$

Je prokázáno, že se uhelné částice, které mají poloměr 1 mikron, v případě rozkladu uhelné látky pod vlivem záporného tepla výskytu uhelné molekuly zahřívají na teplotu, při které je možné samovznícení nanočástic. Dalším důležitým závěrem je, že se při rozkladu uhelné hmoty uvolňují hořlavé plyny, které se také po samovznícení uhelných částic vznítí, a jejich směs exploduje. Při zkoumání podmínek vznícení a výbuchu uhlí jsou zdůvodněny a upřesněny mechanismy samovznícení uhelného prachu a výbuchu, které jsou vytvořené při rozkladu uhlí. Patří mezi ně následující ustanovení.

v Uhelný prach ve směsi se vzduchem je více náchylný ke vzplanutí působením produktů spalování a výbuchu hořlavých plynů, než rázové vlny při výbuchu kondensovaných výbušnin. Toto poukazuje na to, že se částice uhelného prachu rozkládají a při absorpci kyslíku na jejich povrchu hoří.

v Existuje mezní koncentrace kyslíku v prachovzdušné směsi, při které spalování uhlí není možné. Tato koncentrace je charakterizována tzv. kyslíkovým indexem uhlí.

v Obsah kyslíku v makromolekulách uhelné hmoty střední chemické zralosti je ve výši 3,6 % až 11,4 %, zároveň jemné částice absorbují kyslík ze vzduchu. Při výbuchu a hoření uhelného prachu do reakce vstoupí nejen kyslík ze vzduchu, ale také kyslík z uhlí. Celkový obsah kyslíku v prachovzdušné směsi musí být minimálně 12,94 %.

v Jedním z tepelných chemických ukazatelů jsou teplotní podmínky, při kterých se tvoří makromolekuly uhelné hmoty. Uhlí střední chemické zralosti mají záporné teplotní podmínky, při kterých se tvoří molekuly uhelné hmoty, a při rozkladu se uvolňuje další energie, která se používá při rozkladu a spalování uhlí. Uhelná hmota se jeví jako metastabilní, která je schopná samovolného rozkladu.

v Při rozkladu uhlí se uvolňuje velké množství hořlavých plynů a nanočástic chemický modifikovaného uhlí, které se můžou shromažďovat v uhelných vrstvách. Tento systém „uhelná látka - hořlavé plyny - vzduch“ je nestabilní a při samovolném zahřívání nanočástic uhlí je schopen samovznícení a výbuchu.

v Nanočástice uhelného prachu s poloměrem cca 1 mikron jsou pyroforické a jsou schopné samovznícení, vzhledem k tomu, že při rozkladu makromolekuly uhelné hmoty, které vznikají při záporných teplotních podmínkách, se uvolňuje energie, která je schopna zahřívát částice uhlí až do výše 800.. 900 °K.

## Závěr

Při provedení kritické analýzy a zkoumání tepelných chemických ukazatelů uhelné hmoty bylo zjištěno, že nebezpečí výbuchu a požáru uhlí a usazeného prachu je spojen s metastabilitou makromolekul uhelné hmoty a s možností výskytu pyroforických nanočástic uhelného prachu. V uhelných dolech se současnou technologií těžby uhlí a při použití moderních zařízení s ochranou proti výbuchu a požáru vždy existuje nebezpečí samovolného požáru nebo výbuchu prachovzdušné směsi. Další průzkumy je třeba směřovat na zpracování speciálních inhibitorů reakce rozkladu uhelné hmoty a absorpci kyslíku ve vrstvách usazeného uhelného prachu.

## Literatura

v Bulgakov Ju.F., Způsoby zjištění příznaků potenciálních havarijních situací v uhelných dolech / Bulgakov Ju.F., Alekseenko S.A., Muravějnik V.I., Sachlislamova I.A. // Вісті Донецького гірничого інституту. — 2010. - č. 2. - str. 85-90.

v Ksenofontova A.I. Teorie a praxe boji proti prachu v uhelných dolech / Ksenofontova A.I., Burčakov A.S. - M.: Nedra, 1965. - 238 str.

v Mamajev V.I. Prevence výbuchů plynovzdušné směsi / Mamajev V.I., Ibrajev Ž.A., Ligaj V.A., Šeredekin D.M., Jacenko I.S. - M.: Nedra, 1990. - 159 str.

v Pomerancev V. V. Samovznícení a výbuch přírodních paliv / Pomerancev V.V., Sagalova S.G., Reznik V.A., Kušnarenko V.V. - L.: Energie. Leningrad. 1978. - 144 str.

v Kašuba O.I. Průzkum působení přísad chloridu sodného na výbušnost uhelného prachu / Kašuba O.I., Manžos Ju.V. // Impulzní zpracování materiálů. Věd.články NGU. - Dněpropetrovsk: NGU, 2005. - str. 90-93

v Přírodní nebezpečí v dolech, způsoby jejich kontroly a zabránění / Karpov E.F., Klebanov F.S., Firganek B. a další. Redakce Klebanova F.S. - M.: Nedra, 1981. - 481 str.

v Kučer R.V. Struktra zkamenělých uhlí a jejich oxidační schopnost / Kučer R.V., Kompanec V.A., Butuzova L.F. - Kijev: Naukova dumka, 1980. - 168 str.

v Kaljakin S.A. Nebezpečí výbuchu hořlavých plynů a nanočástic prachu, které vznikají v uhelné hmotě a způsoby boje proti výbuchům v uhelných dolech / Kaljakin S.A., Kostěnko V.K., Zavalova E.L. // Вісті Донецького гірничого інституту. - 2012. - č. 1. - str. 122-131.

v Sevkopljaj V.N. Hodnocení struktury a technologických charakteristik uhlí dle údajů derivatografie a pyrolýzy / Sevkopljaj V.N., Ljaščuk S.N., Butuzova L.F. // Chemie tuhých paliv. 2004. - č. 5. - str. 68-75.

v Zelděrovič Ja.B. Matematická teorie spalování a výbuchu / Zeldovič Ja.B., Barenblatt G.I., Librovič V.B., Machviladze G.M. - M.: Nauka, 1980. - 478 str.

v Pinčuk V.A. Struktura, vlastností a entalpie vzniku organické hmoty černého uhlí na Ukrajině / Pinčuk V.A., Ševčenko G.L., Zivolup S.G. // Hutnická teplotecnika: sb.věd. tr. NMetAU. - Dněpropetrovsk. PP „Grek O.S.“ - 2010. - str. 157-164.

v Avakjan G.A. Výpočet energetických a výbušných charakteristik výbušnin / Avakjan G.A. - M.: Akademie generálního štábu, 1964. - 106 str.

v Stull D.R. JANAF Thermochemical Tables, Second edition / D.R. Stull, H. Prophet. - U.S. Natl. Bur. Stand, 1971.

v Romaněnko S.B. Prachová dynamika v uhelných šachtách / Romaněnko S.B., Ruděnko Ju.F., Kostarenko V.N. — M.: „Hornictví“, 2011. -256 str.

У статті наведено критичний аналіз основних положень пожежевибухонебезпечності вугілля і його щитоподібних відкладень у виробках і дослідження термохімічних показників вугільної речовини. Встановлено, що вугільна речовина є нестабільним з'єднанням, схильним до саморозкладення, внаслідок негативної теплоти утворення вугільних макромoleкул. Утворені при руйнуванні вугілля наночастинки вугільного пилу пірофорні і можуть самозайматися в місцях їх скупчення. В результаті уточнено механізм самозаймання вугілля і спонтанних вибухів пилогазового середовища у вугільних шахтах.

**Ключові слова:** вугілля, вугільний пил, наночастинки, теплота утворення вугілля, кисневий індекс, метастабільність, самозаймання, пірофорність,

## **вибух.**

The article presents a critical analysis of the main provisions of flammable and explosion safety of coal dust and its depositions in the workings and performance of thermochemical studies of coal. Found that the coal substance is unstable compound prone to self-destruction, due to the negative heat of formation of coal macromolecules. The resulting fracture of coal dust nanoparticles pyrophoric and they can flame by themselves in their places of accumulation. As a result, the mechanism of spontaneous combustion of coal and spontaneous explosions of dust-gas medium in the coal mines was clarified in this article.

**Keywords: coal, coal dust, nanoparticles, the warmth of formation of coal, oxygen index, metastability, spontaneous combustion, pyrophoric, explosion.**