

MONITORIZAREA ATMOSFEREI LA ABATAJELE PAN. 5A ȘI PAN. 6 DE LA E.M. LIVEZENI PRIN UTILIZAREA METODEI DE ANALIZĂ GAZ-CROMATOGRAFICĂ

chim. Maria Prodan - INCD INSEMEX

ing. chim. Irina Nălboc - INCD INSEMEX

drd. chim. Andrei Szöllösi-Moța - INCD INSEMEX

drd. ing. Cristian Tomescu – student PhD eng.- INCD INSEMEX

Rezumat:

Articolul se înscrie în problematica combaterii combustiei spontane a cărbunilor și a focurilor de mină care constituie sursa de aprindere a mediului inflamabil din minele de carbune.

Gazele inflamabile rezultate din procese de combustie spontană a cărbunilor și din focuri de mină sunt constituite din metan, hidrogen, oxid de carbon și alte hidrocarburi saturate și nesaturate, ultimele două fiind rezultate din procesele de piroliză/ardere a cărbunelui, precum și din reacțiile secundare (reducerea dioxidului de carbon la oxid de carbon; reacția apa-gaz, care are loc când apa sau vaporii de apă vin în contact direct cu cărbune incandescent).

Pentru combaterea combustiiilor spontane și a focurilor de mină se procedează la izolarea abatajelor, cu diguri și inertizare cu azot. Pentru a monitoriza compoziția chimică a aerului de mină atât din abataje cât și din spatele digurilor se folosește metoda de analiză gaz-cromatografică, elaborată și utilizată pe un gaz-cromatograf tip Clarus 500, special configurat în acest scop.

Cunoașterea exactă și monitorizarea compoziției chimice pentru aerul subteran, respectiv din spatele digurilor are o importanță deosebită pentru securitatea lucrătorilor și securitatea zăcămintelor de cărbuni și redarea în circuitul productiv al abatajului izolat.

Cuvinte cheie: cromatografia de gaze, indici de foc, monitorizare, aer de mină

Introducere

Necesarul global de energie crește constant. Creșterea este exponențială și se datorează creșterii populației și dezvoltării economice a țărilor industrializate. Sursa primordială de energie o reprezintă combustibilii fosili. În acest sens, cărbunele este integrat în strategiile concepute și implementate în scopul promovării dezvoltării energiei durabile atât în zona Comunității Europene pe cât și pe plan mondial.

La exploatarea subterană a zăcămintelor naturale, pentru desfășurarea armonioasă a procesului de producție, una din condițiile de bază este asigurarea permanentă a unei atmosfere de lucru cât mai apropiată de atmosfera de suprafață. Controlul permanent informativ în subteran alături de controlul în laborator al stării atmosferei de mină, trebuie să se efectueze având în vedere necesitatea cunoașterii riguroase a compoziției aerului de mină în situațiile specifice activității.

Metoda gaz-cromatografică de analiză se aplică pentru determinarea concentrațiilor de hidrocarburi alifatiche saturate (metan, etan, propan, butan, etc.) și nesaturate (etilenă, acetilenă) hidrogenului și oxidului de carbon din atmosfera

lucrărilor miniere subterane, active, inactive și închise având o limită de determinare de 0,0001% pentru fiecare component.

Obiectul încercărilor îl constituie de probele de amestec de gaze prelevate din atmosfera lucrărilor miniere subterane active, inactive și închise.

Prelevarea probelor se efectuează conform standardelor în vigoare. În vederea determinării concentrațiilor de gaze și hidrocarburi se stabilesc locurile de măsurare .

În industria extractivă locurile de măsurare sunt:

- în lucrările miniere aerisite sub depresiunea generală a minei;
- în lucrările miniere aerisite prin intermediul instalațiilor de aeraj parțial;
- în zonele închise cu construcții de izolare (*diguri*) prin intermediul conductelor de colectare probe de gaz.

În lucrările miniere aerisite fie sub depresiunea generală a minei, fie prin intermediul instalațiilor de aeraj parțial, prelevările de probe în vase colectoare se fac în diferite puncte din secțiunea acestor lucrări (la frontul de lucru, spre spațiul exploatat, la tavan).

În cazul *zonelor închise* sau inaccesibile, prelevările de probe în vase colectoare se fac prin intermediul furtunelor, care se cuplează între țevile sau forajele existente și vasul de colectare.

Probele prelevate din lucrările miniere subterane sunt înregistrate, codificate și analizate cu ajutorul gaz-cromatografului.

1. Combustia spontană a cărbunilor, focurile

Focurile apărute în lucrările miniere subterane sau în cariere și focurile de la suprafața minelor care pot pune în pericol securitatea personalului sau continuitatea procesului de producție, sunt considerate focuri de mină, care pot fi endogene sau exogene.

Focuri de mină endogene sunt considerate acele focuri care apar ca urmare a autoaprinderii substanței minerale utile.

Focuri exogene sau incendii sunt considerate acele focuri care apar datorită unor cauze externe.

Fenomenul de autoaprindere/combustia spontană a cărbunilor se produce la temperatura ambiantă. Oxigenul din aer reacționează cu materia organică și se formează compuși de reacție. Viteza de reacție este mică la început și nu poate fi detectată cu mijloacele normale de investigație.

În faza avansată a procesului de autooxidare la temperaturi ridicate se produce piroliza masei cărbunoase care formează produsele volatile cu temperatură de aprindere mai mică decât a cărbunelui respectiv. Dacă capacitatea de transfer a căldurii în exterior este inferioară celei de degajare prin reacție se produce o creștere continuă a temperaturii masei de cărbune și implicit a vitezei de reacție.

Combustiile spontane sunt fenomene extrem de complexe, de natură fizică fizico-chimică și chimică. Acestea sunt legate de oxidarea substanțelor minerale (reacție exotermă) și sunt generate de lipsa unui echilibru între căldura produsă prin oxidare și căldura disipată.

2. Monitorizarea concentrației aerului de mină

Concentrațiile chimice determinate ale componentelor atmosferei subterane servesc la evaluarea evoluției combustiei spontane cu ajutorul indicilor de foc.

Astfel sunt cercetați și evaluați indicii de foc (Graham, Respirație, Etilenă și Acetilenă), prin analiza rezultatelor măsurătorilor, determinărilor de laborator și a observațiilor din teren.

Pentru supravegherea proceselor de evoluție sau involuție a combustiei spontane în practica minieră se utilizează indici de foc cu ajutorul cărora

se pot stabili măsurile corespunzătoare de prevenire și combaterea focurilor de mină, acestea având la bază variația concentrației componentelor din gazele de ardere. Numărul indicilor de foc utilizați în practică a crescut prin folosirea variației concentrațiilor și a altor gaze, pe lângă oxigen, oxid de carbon și dioxid de carbon.

2.1 Măsurile tehnice privind sistemul de control al fronturilor de lucru

În vederea cunoașterii în timp util a riscului de producere a proceselor de autoîncălzire și autoaprindere se monitorizează compoziția atmosferei și atmosfera lucrărilor miniere active, cât și cea specifică zonelor închise:

- Se determină concentrațiile de gaze CO, CO₂, O₂ pentru calcularea indicelui Graham și de respirație, concentrația hidrocarburilor, precum și a temperaturii în abataje.

- Se determină indicele de foc (indice Graham), etilenă, acetilenă și a temperaturilor pentru zonele de foc îndiguite, pentru stabilirea oportunității redeschiderii.

După obținerea valorilor concentrațiilor de gaze provenite din zonele închise sau din lucrările miniere curente care sunt sub influența combustiei spontane, este necesară interpretarea acestora cu ajutorul indicelui de foc.

2.2 Indici de foc folosiți în România

2.2.1. Indicele Graham R_1

$$R_1 = \frac{+ \Delta CO}{- \Delta O_2} \cdot 100$$

Unde: ΔCO reprezintă creșterea concentrației de CO față de nivelul de referință

ΔO_2 reprezintă scăderea concentrației de O₂ față de cantitatea inițială de O₂ din gazul proaspăt (20,9% vol.)

Interpretarea indicelui Graham

$R_1 < 0,4$ – situație normală

$R_1 \geq 0,4$ – începutul fenomenului de autoaprindere

$R_1 = 2-3$ limita inferioară a procesului de autoaprindere

$R_1 = 25$ foc endogen

2.2.2. Indicele de respirație R_2 :

$$R_2 = \frac{+ \Delta CO_2}{- \Delta O_2} \cdot 100$$

Unde: ΔCO_2 reprezintă creșterea concentrației de CO_2 față de nivelul de referință

ΔO_2 reprezintă scăderea concentrației de O_2 față de cantitatea inițială de O_2 din gazul proaspăt (20,9% vol.)

Interpretarea indicelui de respirație:

$R_2 \leq 60$ situație normală

$R_2 > 60$ semnalizează existența unui fenomen de combustie spontană, unde CO , CO_2 și O_2 sunt concentrațiile de gaz în % volum, măsurate la ieșirea în aval de focarul de oxidare.

2.2.3. Indicele de etilenă % C_2H_4

$C_2H_4 \geq 0,001\%$ vol. existența unui proces de autoaprindere

$C_2H_4 \geq 0,06\%$ vol. foc endogen

2.2.4. Indicele de acetilenă % C_2H_2

C_2H_2 urme proces de autoîncălzire

$C_2H_2 \geq 0,0001\%$ proces de autoaprindere

2.3. Monitorizarea evoluției compoziției chimice a aerului de mină la E.M. LIVEZENI

Echipamentul de măsurare utilizat pentru determinări:

Gazcromatograf tip: Clarus 500 configurat cu doi detectori și trei coloane cromatografice.

A) Detectorul cu conductibilitate termică (TCD) este un detector universal, este nedistructiv. Principiul de funcționare se bazează pe diferența de conductibilitate termică între component și eluent. Prin celula de referință trece numai gazul purtător, iar prin celula de măsurare trece gazul purtător cu componentele probei eluate de pe coloane.

Pentru o funcționare optimă a detectorului cu conductivitate termică sunt necesare următoarele:

- Curentul de încălzire din punte trebuie menținut constant

- Variațiile debitului de gaz să nu fie mai mari de $\pm 0,5\%$

- Ambele celule ale detectorului cu conductivitate termică au un grad înalt de geometrie

- Detectorul va fi menținut la temperatură constantă

B) Detectorul cu ionizare în flacără (FID), este un detector folosit pentru substanțele organice (hidrocarburi) ce are aplicație de bază la cromatografele de gaze deoarece îmbină o sensibilitate ridicată cu robustețea. Detectorul cu ionizare în flacără este de circa 1000 de ori mai sensibil decât un detector cu conductivitate termică.

Principiul detectorului se bazează pe măsurarea conductivității electrice unei flăcări de hidrogen plasată între doi electrozi. Substanțele de analizat sunt transportate în flacără cu un gaz purtător unde sunt ionizate termic datorită aportului de căldură din flacără. În felul acesta în câmpul electric dintre cei doi electrozi apare un curent ionic măsurabil care este înregistrat în funcție de timp de un înregistrator sub formă unor vârfuri cu aplicații în analiza chimică calitativă.

Intensitatea semnalului electric al detectorului este liniară și proporțională cu conținutul de hidrocarbură într-un domeniu foarte larg de concentrație, cu aplicații în analiza cantitativă.

Gazele utilizate pentru determinările gaz-cromatografice: hidrogen, argon, aer (toate gazele fiind de puritate gaz-cromatografică).

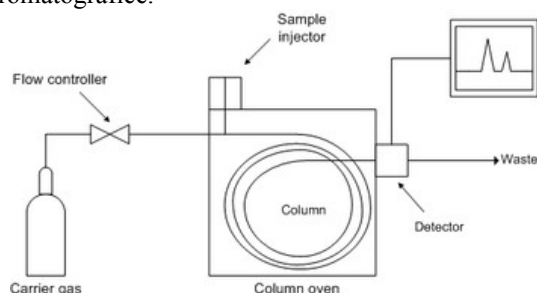
Colonele cromatografice utilizate: două coloane cu umplutură și o coloană capilară.

- Coloană cu umplutură din oțel inoxidabil pentru cromatograf de gaze, tipul de umplutură: sită moleculară

- Coloană cu umplutură din oțel inoxidabil pentru cromatograf de gaze, Tipul de umplutură: Hayesep Q

În componența gazcromatografului, se include și sistemul de valve care pot modifica traseul de transport al probei.

Momentul deschiderii și închiderii acestor valve este important în modul de dezvoltare a metodei cromatografice.



Material de referință certificate utilizat: Amestec gaz etalon

Definirea condițiilor de operare a procedurii de încercare:

Determinările au fost efectuate în laborator unde fluctuațiile de temperatură din interior au fost în jur de 1°C, comparativ cu temperatura de etalonare a Cromatografului de gaze. Fluctuațiile barometrice sunt în jur de 0,0847 MPa.

În timpul desfășurării procesului de combustie spontană apar gazele standard (CO₂, CO, O₂) și hidrocarburile alifactice (CH₄, C₂H₆, C₃H₈ etc.) care constituie tabloul gazos al aprecierii stadiului de evoluție al procesului.

Lucrarea conține monitorizarea atmosferei a 2 abataje.

Monitorizarea s-a realizat pentru două abataje frontale cu banc subminat de la E.M. Livezeni.

2.3.1 Abatajele frontale Pan. 5A, str. 3, bl. VI și Pan. 6, str. 3, bl. VI

Descriere:

Abatajele sunt situate în blocul VI din câmpul minier Livezeni. Accesul la aceste capacități de producție se poate face prin puțul auxiliar nr. 3 – incinta Maleia prin orizont 350 și 475 sau puțul de aeraj nr. 2 orizont 475.

Aerajul fronturilor de lucru ale abatajelor se face sub depresiunea generală a minei, iar proiectele de aeraj se întocmesc în conformitate cu RSSM CNH și a legii 319/2006 privind Securitatea și Sănătatea în Muncă.

Metoda de exploatare aplicată este cu banc subminat la strate de înclinare medie, $\alpha_{\text{strat}} = 5 \div 22^\circ$. Se exploatează stratul 3 cu următoarele caracteristici:

	Pan 5A, banc subminat	Pan 6, banc subminat
Grosimea stratului	7 m	12,5 m
Înclinarea stratului	208 grade	14 grade
Înclinarea stratului pe direcție	405 grade	3 grade
Înălțimea abatajului	2,5 m	2,5 m
Înălțimea bancului subminat	8 m	10 m
Lungimea frontului de lucru	50 m	70 m
Lungimea panoului	395 m	310 m

Determinările și analiza gaz-cromatografică s-au derulat pe parcursul a trei luni (31.05.2010 – 25.08.2010) în urma prelevării eșantioanelor de aer de mină și prelucrate conform Procedurilor de Încercare existente și acreditate RENAR în cadrul Laboratorului de Încercări Mediu din INCD-INSEMEX Petroșani.

Rezultatele măsurătorilor sunt redată în tabelul 1:

Nr. crt.	Locul de măsurare	Data colectării	Concentrații de gaze %						Indici de foc	
			O ₂ %	CO%	CO ₂ %	CH ₄ %	C ₂ H ₄ %	C ₂ H ₂ %	Indice Graham	Indice Respiratie
1	Pan 5 Coloana 60	31.05.'10	19.90	0.0028	0.30	0.56	0	0	0.26	28.85
2	Pan 5 Coloana 45-50 spatiu exploatat	17.06.'10	10.7	0.003	3.10	1.45	0.000407	0	0.03	30.4
3	Pan 5 Coloana 45-50 spatiu exploatat	30.06.'10	20.4	0.0009	0.6	0.3	0	0	0.17	111.11
4	Pan 5 Coloana 10 sp. expl	08.07.'10	15.90	0.00385	2.00	1.17	0	0	0.08	40.00
5	Pan 5 Coloana 20 sp. expl.	21.07.'10	20.6	0.0004	0.1	0.3	0	0	0.12	-
8	Pan 5	12.08.'10	17.80	0.00215	1.6	0.69	0	0	0.14	51.00

	Coloana 30									
6	Pan 5 Coloana 40	25.08.'10	20.15	0.0014	0.4	0.36	0	0	0.18	50.00
7	Pan 6 Coloana 90	13.08.'10	17.40	0.0070	1.2	1.15	0	0	0.2	34.30
9	Pan 6 Coloana 90	24.08.'10	19.00	0.0039	0.65	0.7	0	0	0.20	34.21

Constatări în urma determinărilor:

Eșantioanele de probă de aer au fost colectate din spațiul exploatat al abatajelor cu banc subminat în locurile unde prin măsurători directe s-a depistat prezența oxidului de carbon.

- Variația concentrației de CO s-a situat între valorile 0.0004 și 0.007 % vol determinat cu ajutorul gaz-cromatografului.
- Variația concentrației de CO₂ s-a situat între 0,1 – 3,1 % vol
- Indicii de foc Graham (R₁) și Respirație (R₂) s-au situat între valorile:
 - R₁=0,03÷0.26 și R₂=28,8÷111,1 pentru panoul 5A, stratul 3, bl. VI;
 - R₁=0,2 și R₂=34.2÷34.3 pentru panoul 6 stratul 3, bl. VI.
- Indicii de etilenă (% C₂H₄) și acetilenă (% C₂H₂) s-au situat între valorile:
 - C₂H₄ = 0,000407 și C₂H₂ = 0 pentru panoul 5A;
 - C₂H₄ = 0 și C₂H₂ = 0 pentru panoul 6

În urma evaluării rezultatelor determinate prin metoda gaz-cromatografică și din interpretarea indicilor de foc s-a constatat:

- Apariția unui fenomen de autoîncălzire cu tendință de regres pentru panoul 5A, stratul 3, bl. VI, evidențiat de indicele de etilenă;
- Fenomen de autooxidare pentru panoul 6 stratul 3, bl. VI, pus în evidență de concentrația maximă de CO de 0,007 % vol.

3. CONCLUZII

3.1 În prezent cât și în viitorul apropiat sursa primordială de energie o reprezintă combustibilii fosili, în primul rând cărbunele, ce se regăsește în planul dezvoltării energiei durabile din toate zonele mondiale.

3.2 Combustia spontană reprezintă un factor de risc major în procesul de exploatare și depozitare al cărbunelui.

3.3 Evoluția fenomenului complex al combustiei spontane se prognozează cu ajutorul indicilor de foc ce se bazează pe variația concentrației componentilor aerului de mină.

3.4 În România se utilizează indicii de foc : Graham, Respirație, Concentrația etilenei, Concentrația acetilenei.

3.5 Creșterea preciziei prognozării evoluției combustiei spontane, s-a realizat cu ajutorul gaz-cromatografului.

3.6 Monitorizarea atmosferei zonelor active de la abatajele frontale din Pan. 5A, str. 3, bl. VI și Pan. 6, str. 3, bl. VI de la E.M. Livezeni a ajutat la stabilirea prognozării evoluției combustiei spontane apărute la nivelul abatajelor și stabilirea măsurilor de combatere a acestor combustii. În urma analizelor rezultatelor s-a constatat apariție fenomenelor de autoîncălzire (pan 5A) respectiv autooxidare (pan 6).

Bibliografie:

“Prevenirea combustiiilor spontane la extragerea cărbunilor prin metoda de exploatare cu banc subminat”- Matei I., Cioclea D., Toth I., Gligot C., Voioiu N., Purcaru S..

“Determinarea bilunara a indicilor de foc (Graham, Respiratie, Etilena, Acetilena) la abatajul cu banc subminat din Panoul 5A, str.3, bl. VI si Panoul 6, str.3, bl. VI, EM LIVEZENI” – drd. ing. Tomescu C., ing. Morar M., ing. Chiuzan E., ing. Boanta C., drd. Szollosi-Mota A., Chim. Prodan M.

*** “Instrucțiuni de lucru IL-33 pentru Cromatograf Perkin Elmer Clarus 500”

“Chimie analitica și instrumentală”- Nascu H. I., Jantschi L.

