

На правах рукописи



УВАРОВА Варвара Александровна

**Методологические основы контроля
пожароопасных и токсических свойств
шахтных полимерных материалов**

**05.26.03 – Пожарная и промышленная безопасность
(в горной промышленности)**

Автореферат

**диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**

Москва 2016

Работа выполнена в Акционерном обществе «Научный центр ВостНИИ по безопасности работ в горной промышленности» (АО «НЦ ВостНИИ»). Адрес: 650002, г. Кемерово, ул. Институтская, 3.

Научный консультант: **Фомин Анатолий Иосифович**, доктор технических наук, Акционерное общество «Научный центр ВостНИИ по безопасности работ в горной промышленности» (АО «НЦ ВостНИИ»), отдел подготовки и аттестации научных кадров, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты: **Каледина Нина Олеговна**, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), кафедра «Безопасность и экология горного производства» Московского горного института, профессор кафедры.

Подображин Сергей Николаевич, доктор технических наук, Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору (Ростехнадзор), отдел по надзору за открытой угледобычей и обогащению углей, ведущий эксперт.

Кравчук Игорь Леонидович, доктор технических наук, Челябинский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт горного дела Уральского отделения Российской академии наук, директор.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский государственный индустриальный университет» (ФГБОУ ВПО СибГИУ), г. Новокузнецк.

Защита состоится «25» мая 2016 г. в 11–00 часов на заседании диссертационного совета Д 355.001.01 при ЗАО «Научно–технический центр исследований проблем промышленной безопасности» (ЗАО НТЦ ПБ) по адресу: 105082, г. Москва, Переведеновский пер., д. 13, стр. 14.
Тел. (495) 620–47–50; e–mail: gra@safety.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ЗАО «Научно–технический центр исследований проблем промышленной безопасности» (<http://disser.safety.ru>), а также на сайте Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации (<http://vak.ed.gov.ru>).

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) направлять по адресу: 105082, г. Москва, Переведеновский пер., д. 13, стр. 14, Гражданкину А.И.

Копии отзывов можно присылать на e–mail: gra@safety.ru.
Автореферат разослан « » 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



А.И. Гражданкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Предотвращение несчастных случаев, крупных аварий и катастроф с человеческими жертвами, минимизация их последствий являются в настоящее время важными направлениями в обеспечении промышленной безопасности угольных шахт и других предприятий угольной промышленности. Эта проблема сейчас стоит на первом месте и в профилактической работе по снижению факторов пожарной и токсической опасности на угольных шахтах.

Для предприятий угольной промышленности (УП), ведущих добычу подземным способом, безопасность производства работ во многом определяется применением новых технологий в области аэрологической безопасности угольных шахт, изоляции выработанного пространства, упрочнения неустойчивых горных пород. Данные технологии включают в себя применение различных синтетических полимерных материалов и изделий на их основе. Это полимерные пены и смолы как основа для возведения перемычек, снижения пылеобразования; полимерные сетки для укрепления кровли; анкерная крепь из полимерных композитов и многое другое. Общая масса синтетических полимеров в горной выработке, включая конвейерные ленты, может достигать десятков тонн.

Переход к использованию современных полимерных материалов взамен традиционных, таких как дерево, бетон, железобетон, осуществляется в последние годы растущими темпами, поскольку полимеры в условиях агрессивной среды угольных шахт имеют высокие эксплуатационные характеристики, благодаря которым достигается значительная экономическая эффективность их применения.

Проблема внедрения полимерных материалов на опасных производственных объектах, какими являются угольные шахты, осложняется тем, что синтетические полимеры потенциально пожароопасны и обладают способностью выделять в рудничную атмосферу при применении их в технологических процессах подземной угледобычи токсичные вещества и канцерогены.

Другой немаловажной проблемой является то, что в связи с изменением российского законодательства требования к пожарной и токсической безопасности полимерных материалов для угольных шахт значительно снижены. Обязательная сертификация таких материалов не предусмотрена, гигиенические сертификаты отменены, нет технических регламентов на полимерную продукцию, отсутствуют запретительные меры со стороны Ростехнадзора по допуску некачественной продукции на предприятия угольной промышленности.

Вышесказанное требует формирования новых подходов к контролю пожарной и токсической безопасности при применении синтетических материалов как важнейшей составной части промышленной безопасности угольных шахт, оценке их влияния на возникновение аварийных ситуаций в случае пожара и загазованности горных выработок. Значимость контроля пожаро-

опасных и токсических свойств полимеров обусловлена широким применением этих материалов практически во всех сферах подземного производства, а также величиной возможной угрозы при неправильной оценке их безопасности.

Степень разработанности темы исследования

Крупный вклад в исследования пожароопасных и токсических свойств полимерных материалов внесли Семенов Н.Н., Щеглов П.П., Корольченко А.Я., Трушкин Д.В., Демидов П.Г., Иличкин В.С., Берлин А.А., Шафран Л.М., Симонов В.А., которые создали научные основы для развития знаний о горении полимеров, токсическом воздействии продуктов горения на организм человека и совершенствовании способов контроля параметров пожарной и токсической безопасности в условиях производства. Академик Семенов Н.Н., ученые Демидов П.Г., Берлин А.А. разработали физико-химические основы горения, в том числе и полимерных материалов. Щеглов П.П., Корольченко А.Я., Трушкин Д.В., Демидов П.Г., Иличкин В.С., Барботько С.Л., Голиков Н.И., Хасанов И.Р., Смирнов Н.В., Голованов В.И., Константинова Н.И., Пузач С.В., Пузач В.Г., Кошмаров Ю.А., Голиков А.Д., Меркушина Т.Г., Молчадский О.И., Нагановский Ю.К., Де Рис, Д. Сполдинг, Ф.Томас, Д. Квинтиери, Д. Драздейл исследовали параметры процесса горения полимеров применительно к проблемам пожарной безопасности, разработали основные методы измерения и критерии безопасности. Учеными ФГБУ ВНИИПО МЧС России, НИУ МГСУ и ФГУП ВИАМ, Академии ГПС МЧС России, Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России были проведены большие исследования, разработан и введен ряд нормативных документов и стандартов. Токсикологическая оценка синтетических и полимерных материалов для угольной промышленности содержится в трудах Суханова В.В., Путилиной О.Н., Земляковой Л.Ф., Тепловой Т.Е. Основы разработки методов контроля пожарных и токсических свойств полимеров применительно к предприятиям угольной промышленности были заложены учеными ВостНИИ – Миллером Ю.А., Хавовой В.И., Ворошиловым С.П., Грачевой Т.М., Недосекиной Н.М.

Несмотря на глубину и обширность выполненных теоретических и экспериментальных работ, особую актуальность для обеспечения современных требований промышленной безопасности приобретает создание научно обоснованной методологии контроля пожароопасных и токсических свойств полимерных веществ и материалов, предназначенных для использования на угольных шахтах. В основе концепции разработки методологии контроля должен лежать принцип оценки безопасности применения полимеров еще на стадии разработки и проектирования технологического процесса подземного производства.

Объект исследования. Синтетические полимерные материалы, используемые в подземных выработках угольных шахт (далее – шахтные полимерные материалы, полимерные материалы, синтетические полимеры).

Предмет исследования. Пожароопасные и токсические свойства шахтных полимерных материалов.

Цель работы. Разработка методологии контроля пожарных и токсических характеристик полимерных материалов для обеспечения безопасного применения в технологиях подземной добычи угля.

Идея работы. Минимизация возможности возникновения пожара и токсичных газовыделений при использовании полимерных материалов в условиях подземных горных выработок угольных шахт путем превентивного контроля их пожароопасных и токсических свойств.

Задачи исследований. Исходя из анализа состояния вопроса и поставленной цели, при выполнении работы решались следующие задачи:

1. Выявить источники опасности применения полимеров в технологиях подземной угледобычи, провести всесторонний анализ существующих норм и правил по контролю пожароопасных и токсических свойств полимерных материалов, оценить соответствие стандартных методов испытаний современным требованиям промышленной безопасности угольных шахт.

2. Сконструировать лабораторную установку для определения комплекса параметров термоокислительного разложения и горения (далее – термодеструкция) и исследовать свойства шахтных полимерных материалов по показателям пожарной и токсической опасности. Определить качественный и количественный составы продуктов горения полимеров, дать токсикологическую оценку и выявить перечень веществ для прогноза аддитивного токсического эффекта. Провести морфологический и физико–химический анализ дисперсной фазы продуктов горения.

3. Создать расчетный метод для классификации полимерных материалов по степени токсичности продуктов горения. Обосновать выбор «эталонного» вещества для прогноза аддитивного эффекта индивидуальных компонентов газовой смеси. Разработать нормативы безопасности, исходные данные и условия для построения математической модели, формулу вычисления критерия токсичности продуктов горения.

4. Разработать показатель для оценки дымообразующей способности шахтных полимерных материалов, характеризующий динамику дымообразования и количество дыма, генерируемого материалом в процессах тления и горения.

5. Исследовать кинетику газовыделения при смешивании и отверждении компонентов жидких полимерных смол. На основе теоретических исследований создать математическую модель для прогноза степени загазованности горной выработки при использовании полимеров в физико–химических технологиях воздействия на неустойчивые горные породы. Провести шахтные эксперименты, определить граничные характеристики для математического моделирования, проанализировать и сопоставить полученные данные с результатами лабораторных и теоретических исследований.

6. Сформулировать принципы прогнозирования и разработать методологию превентивного контроля пожароопасных и токсических характеристик

шахтных полимерных материалов, включающую их классификацию, алгоритмы идентификации и испытаний, методы измерения, оценку и критерии допуска к эксплуатации в угольных шахтах по параметрам безопасности.

Методы и методология исследований.

Методологическую и теоретическую основы исследований диссертационной работы составили труды ученых в области теории горения, токсикологии, а также научные разработки, посвященные методам испытаний полимерных материалов на пожарную и токсическую опасность.

Использовались методы анализа и обработки научно–технической информации; методы математической статистики при обработке и анализе экспериментальных данных; лабораторные исследования, включающие комплекс физико–химических методик (хроматографических, спектрометрических, фотоколориметрических, дериватографических); стандартные методы определения пожароопасных свойств полимеров; математическое моделирование процессов термодеструкции, газо– и дымовыделения.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Для оценки аддитивного токсического эффекта продуктов горения шахтных полимерных материалов необходимым условием является измерение удельных масс выделившихся газов: оксида углерода, диоксида серы, оксидов азота, формальдегида, хлористого водорода, цианистого водорода.

2. В качестве расчетного показателя для классификации полимерных материалов по степени токсичности продуктов горения может использоваться критерий K_{gCO} как сумма значений удельных масс летучих токсичных продуктов горения однонаправленного действия, приведенных к удельной массе оксида углерода (СО) путем соотношения величин предельно допустимых концентраций веществ $ПДК_i$ в воздухе рабочей зоны с $ПДК_{CO}$.

3. Интегральный показатель величины дымообразования R_u является дополнительным критерием для оценки дымообразующей способности шахтных полимерных материалов, характеризующим динамику дымообразования и количество дыма, генерируемого материалом в процессе термодеструкции.

4. Степень загазованности горной выработки при физико–химическом воздействии на горные породы можно определить на основе теоретической зависимости кинетики газовыделения $G_i(t)$ токсичных веществ от параметров технологического процесса при смешивании и отверждении полимерных смол, моделируя в лабораторных условиях динамику газовыделения для реальной горной выработки и вычисляя затем прогнозные концентрации $C_i(t)$ этих веществ в рудничной атмосфере.

5. Методология превентивного контроля пожароопасных и токсических свойств синтетических полимеров, применяемых в угольных шахтах, базируется на классификации материалов по физико–химическим характеристикам и группам продукции, являющейся основой выбора методик измерений, алгоритма испытаний, установления критериев безопасности для допуска материалов к эксплуатации.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций обеспечиваются:

– базированием на строго доказанных и корректно используемых выводах фундаментальных и прикладных наук, что подтверждает непротиворечивость разработанных автором теоретических моделей уже известным научным положениям;

– использованием общепринятых методов, сертифицированных измерительных приборов и аттестованных испытательных установок; корректностью выбора исходных данных и условий для построения моделей;

– значительным объемом лабораторных экспериментов (более 200 испытаний пожароопасных свойств полимерных материалов) и натуральных исследований наличия и состава токсичных газов в рудничной атмосфере (более 1000 на 20 предприятиях угольной промышленности Кузбасса);

– совпадением результатов оценки класса токсичности продуктов горения, полученных по авторской методике, с результатами, представленными другими испытательными лабораториями по определению этого показателя;

– положительными результатами практического использования разработанного метода для испытаний и сертификации полимерных материалов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено и подтверждено токсикологическими исследованиями, что для прогноза аддитивного токсического эффекта продуктов горения шахтных полимерных материалов необходимым условием является измерение удельных масс оксида углерода, диоксида серы, оксидов азота, формальдегида, хлористого водорода, цианистого водорода, выделившихся при термодеструкции. Создана оригинальная экспериментальная установка для исследования характеристик пожароопасности, а также состава токсикантов в продуктах горения. Определены морфологические и физико-химические свойства дисперсной фазы продуктов горения.

2. Впервые теоретически обоснован и разработан новый критерий токсичности продуктов горения (ТПГ) – K_{gCO} , а также реализован на практике расчетный метод оценки ТПГ веществ и материалов, основанный на приведении величин удельных масс токсичных продуктов горения к величине массы оксида углерода (СО) путем соотнесения с величинами предельно допустимых концентраций $ПДК_i$ этих веществ в воздухе рабочей зоны. Метод разработан для номенклатуры шахтных полимеров.

3. Научно доказана необходимость ввода дополнительного критерия для оценки склонности к дымообразованию шахтных полимерных материалов – интегрального показателя $R_{и}$, характеризующего динамику дымообразования и количество дыма, генерируемого материалом в процессе термодеструкции. Создана и внедрена методика измерения динамических параметров дымообразования, адаптированная для твердых, жидких и сыпучих веществ.

4. Установлены теоретические закономерности протекания процесса газовыделения $G_i(t)$ токсичных веществ (фенол, формальдегид, стирол, диизоцианат, оксид пропилена, триэтиламин, оксид углерода, метанол,

эпихлоргидрин и др.) при смешивании и отверждении полимерных смол. Разработан лабораторный метод оценки токсической опасности новых технологий физико–химического воздействия на уголь и горные породы. Определен комплекс исходных данных для математического моделирования динамики газовой выделенности, позволяющий сделать прогноз загазованности реальной горной выработки на стадии проектирования технологии угледобычи.

5. Сформулированы принципы прогнозирования и превентивного контроля параметров пожарной и токсической безопасности шахтных полимерных материалов. Разработана и проведена классификация материалов и изделий по группам продукции, разработаны новые расчетные и экспериментальные методы измерения и оценки этих параметров, алгоритмы идентификации, испытаний, критерии допуска их к эксплуатации.

Личный вклад автора состоит:

- в проведении статистического анализа состояния и причин отравлений горняков при крупных авариях на угольных шахтах, анализе существующих нормативных документов, методик по контролю пожарной и токсической опасности полимерных материалов и порядку допуска к эксплуатации на предприятиях угольной промышленности;

- в разработке ряда новых методов измерений пожароопасных и токсичных свойств шахтных полимерных материалов, перечня веществ для прогноза аддитивного токсического эффекта смеси летучих продуктов горения, исследовании морфологических и физико–химических свойств дисперсной фазы продуктов горения;

- в обосновании выбора оксида углерода в качестве «эталонного» вещества при построении математической модели расчета аддитивной токсичности, в разработке нового критерия K_{gCO} и формулы вычисления для оценки токсичности продуктов горения;

- в обосновании ввода интегрального показателя дымообразования R_{II} как дополнительного критерия оценки склонности шахтных полимерных материалов к дымообразованию, разработке метода и формулы вычисления;

- в научной проработке методов и принципов проведения исследований, установлении теоретических зависимостей параметров кинетики газовой выделенности при смешивании и отверждении компонентов эмульсий, суспензий, дисперсий, клеев и масс формовочных на основе полимеризационных смол;

- в математическом моделировании динамики газовой выделенности и разработке программного комплекса «Токсика Q» для прогноза загазованности горных выработок при применении технологий физико–химического упрочнения горных пород;

- в разработке методологии контроля материалов для угольных шахт по параметрам пожарной и токсической безопасности, основанной на предложенной автором классификации шахтных полимерных материалов.

Научное значение работы состоит в разработке и научном обосновании методологии контроля пожароопасных и токсических свойств шахтных

полимерных материалов путем выявления наиболее значимых факторов опасности при применении их в технологиях подземной угледобычи и установлении теоретических закономерностей протекания процессов термодеструкции, газо– и дымовыделения.

Практическая значимость работы заключается в разработке методического обеспечения контроля пожарной и токсической безопасности шахтных полимерных материалов: классификации по группам; установлении критериев безопасности; разработке новых и обосновании выбора имеющихся методик измерений параметров пожарной и токсической безопасности; определении алгоритма проведения идентификации и испытаний материалов, а также порядка допуска для эксплуатации в угольных шахтах.

Реализация работы. Полученные результаты и выводы диссертационной работы использованы при разработке нормативных методических документов для испытаний полимерных материалов в составе Органа по сертификации продукции горного машиностроения АО «НЦ ВостНИИ» («Порядок проведения испытаний полимерных изделий и материалов на соответствие требованиям нормативной документации по параметрам пожарной, токсической и электростатической безопасности», «Положение о порядке проведения экспертизы безопасности полимерной продукции для допуска к применению на предприятиях горной промышленности»).

Получено свидетельство ФБУ ГРЦСМИ в Кемеровской области об аттестации «Методики (метода) измерений показателя токсичности продуктов горения веществ и материалов» (свидетельство № 084.02.00280–2009.2014). Методика зарегистрирована в Федеральном реестре методик под номером ФР.1.31.201418129 и прошла апробацию при проведении более двухсот испытаний шахтных полимерных материалов.

Разработаны и составлены справочные каталоги пожароопасных и токсических свойств полимерных веществ и материалов, применяемых на предприятиях угольной промышленности.

Внесены предложения по включению дополнений в Федеральный закон от 21.07.1997 № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов», в программу стандартизации «Развитие угольной промышленности» по разработке национального стандарта «Материалы и изделия для угольных шахт. Порядок контроля пожарной и токсической безопасности».

Апробация работы. Основные положения работы докладывались и получили одобрение на заседаниях и семинарах Ученого совета НЦ Вост НИИ, на конференциях «Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности» (08–11.10.13, г. Кемерово), «Неделя горняка» (27–31.01.14, г. Москва), II Всероссийской научно–технической конференции «Современная техника и технологии: проблемы, состояние и перспективы» (18–19.12.13, г. Рубцовск), IV Международной научно–практической конференции «Перспективы инновационного развития угольных регионов России» (01–14.03.14, г. Прокопьевск), X Международ-

ной научно–практической конференции «Безопасность жизнедеятельности предприятий в промышленно развитых регионах» (28–29.11.13, г. Кемерово), XXI Международной специализированной выставке «Уголь России и Майнинг», V Международной специализированной выставке «Охрана, безопасность труда и жизнедеятельности» (03–06.06.14, г. Новокузнецк), Международном Российско–Казахстанском симпозиуме «Углекислотная экология Кузбасса» в рамках «Кузбасского Международного угольного форума – 2014» (05–08.10.14, г. Кемерово), XV Международной научно–практической конференции СИБРЕСУРС 2014: Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири (06–07.11.14, г. Кемерово).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликованы 23 печатные работы в журналах ВАК, 12 статей в других журналах и сборниках, получены два патента, одно свидетельство на полезную модель, имеются одна заявка на изобретение, одна зарегистрированная компьютерная программа.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести разделов и заключения, изложенных на 300 страницах машинописного текста, включая 55 рисунков, 33 таблицы, список использованных источников из 191 наименования и приложение.

В работе использованы результаты плановых научно–исследовательских работ: НИР 1691194000, НИР 16.1032.001.02, НИР № 2002–02–186 и др., выполненных НЦ ВостНИИ с 1993 по 2003 гг.

Автор выражает глубокую благодарность д–ру техн. наук Фомину А.И., д–ру техн. наук Ли А.А., д–ру техн. наук Ермолаеву А.М., д–ру техн. наук Павлову А.Ф., д–ру техн. наук Прокопенко С.А., канд. техн. наук Филатову Ю.М., канд. техн. наук Баскакову В.П., канд. техн. наук Голоскокову С.И. за постоянное внимание к работе на всех ее этапах и творческое обсуждение результатов, а также всем сотрудникам лаборатории борьбы с пылью и пылевзрывозащиты АО «НЦ ВостНИИ» за помощь в проведении экспериментов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Содержание диссертационной работы, представленное в автореферате, состоит из исследования состояния вопроса и изложения последовательности защищаемых научных положений.

1. Состояние вопроса.

В первом разделе освещены проблемы, связанные с обеспечением пожарной и промышленной безопасности при применении полимеров в технологиях подземной угледобычи, а также проведен анализ последствий крупных аварий с участием пожара и взрыва и влияния их поражающих факторов на жизнь и здоровье горняков.

Важнейшей социальной задачей и стратегическим приоритетом России в угледобывающей отрасли, наряду с решением экономических и техниче-

ских проблем, является повышение уровня промышленной безопасности при ведении горных работ и сохранение жизни и здоровья горняков.

Внутренней проблемой горной отрасли, в частности угольных шахт, сегодня является значительное ухудшение условий разработки угольных месторождений. Средняя глубина отработки пластов подземным способом, например, за последние 10 лет увеличилась с 380 до 402 м, усложнив технологическое обеспечение процессов производства. Доля шахт, опасных по взрывам метана, угольной пыли и горным ударам, возросла с 28 до 51 %.

В целях повышения безопасности на угольных шахтах России в последние десятилетия активно идет внедрение инновационных технологий на основе синтетических полимеров для упрочнения горного массива; физико-химического воздействия на угольные пласты с целью борьбы с внезапными выбросами угля, газа и пылеобразованием; возведения перемычек и придания им газо- и гидроизоляционных свойств.

Большой вклад в развитие основ применения композиций полимерных материалов и физико-химических технологий в горном деле внесли ученые ИГД им. А.А. Скочинского – Васильев В.В., Томашев Н.Н., Левченко В.И., Давыдов В.В.; ДонУГИ – Кара В.В., Сальников В.К.; КНИУИ – Мусин А.М., Ямпольский М.М.; МГИ – Васючков Ю.Ф.; КузНИУИ – Томашевский Л.П., Чернявский Е.М.; ВНИИГидроуголь – Завертайло В.Ф.; НИИОГР – Дунаевская М.П., Стрелкова И.В., Гиззатуллина М.Ю. и другие. За рубежом вопросами изучения и внедрения полимеров в технологические процессы подземной добычи угля занимались специалисты ФРГ, Японии, Китая, Чехии и других стран (Майер Ф., Кайзер И., Глезман О., Ленц Т., Суми К. и др.).

Основными направлениями использования синтетических полимеров в технологических процессах на горнодобывающих предприятиях являются: транспортирование горной массы (конвейерные ленты, скребки и ролики); упрочнение горного массива, аэро- и гидроизоляция, герметизация выработок, набрызг-технологии (полимерные и полимерцементные смолы, пены, клеи, гели, арматура, анкеры, шахтные сетки); применение в качестве средств защиты от износа, коррозии и динамических нагрузок (футеровки, уплотнения, подшипники, опоры, оболочки для водяных заслонов, химических ампул анкерного крепления, предохранительных взрывных устройств, бронированных экранированных кабелей, шахтерские каски); в системах водоснабжения, канализования, вентиляции выработок (водоводы, канализационные трубы и воздухопроводы); для борьбы с угольной, породной пылью, в целях предотвращения эндогенных пожаров (смачивающие и связывающие составы, антипирогены, ингибиторы).

Анализ российских нормативных документов, регламентирующих требования к пожарной и токсической безопасности материалов и изделий, показал, что возникает серьезная проблема при допуске материалов, веществ и полимерных технологий в угольные шахты.

В настоящее время в связи с изменением российского законодательства значительно снижены требования к пожарной и токсической безопасности

материалов, используемых на угольных предприятиях. Например, в новой редакции «Правил безопасности в угольных шахтах» (2014 г.) оставлен лишь один пункт требований из трех, декларируемых в прежней редакции.

Статья 146 Федерального закона № 123–ФЗ содержит перечень продукции, подлежащей обязательной сертификации по пожарной безопасности. В этот перечень попадают конвейерные ленты, но остальные вещества и материалы, предназначенные для применения в угольных шахтах, в данный перечень не входят. Требования к показателям пожарной и токсической безопасности разнятся в каждом отдельно взятом нормативном документе. Существующие документы не гармонизированы между собой и зачастую противоречат друг другу.

Общая масса полимерных материалов в подземных горных выработках может достигать десятков тонн. Для заполнения купола нарушенной кровли требуется 45–50 кг/м³ полиуретановой смолы. В упрочняющих технологиях методом анкерного крепления масса полимера, содержащегося в химических ампулах, составляет на отрезке выработки длиной 100 м более 500 кг, а суммарная длина таких выработок в шахте – десятки километров. В технологиях упрочнения трещиноватых пород полимерными смолами масса нагнетаемого состава достигает 40–60 кг на один метр горной выработки.

В то же время качество и безопасность этих полимерных материалов не контролируются, тем самым не обеспечивается безопасность горнорабочих, контактирующих с этой продукцией.

Уровень токсичного газовыделения при применении полимерных материалов на угольных шахтах не является контролируемым параметром и не нормируется. Тем не менее, при установке анкерного крепления, а также при отверждении жидких компонентов полимерных смол в процессе возведения перемычек, физико–химического упрочнения горной массы в воздух могут выделяться стирол, фенол, формальдегид, диизоцианаты, оксид и диоксид углерода, водород и другие вредные и опасные вещества. Причем оксид и диоксид углерода, а также водород являются в угольных шахтах индикаторными газами для определения начинающегося эндогенного пожара, что затрудняет раннюю диагностику процесса самовозгорания угля.

Некоторые методы испытаний, регламентированные государственными стандартами и другими нормативными документами, в настоящее время морально устарели и требуют переработки. Например, метод экспериментальной токсикометрии для определения токсичности продуктов горения, замена которого на расчетный метод давно является актуальной.

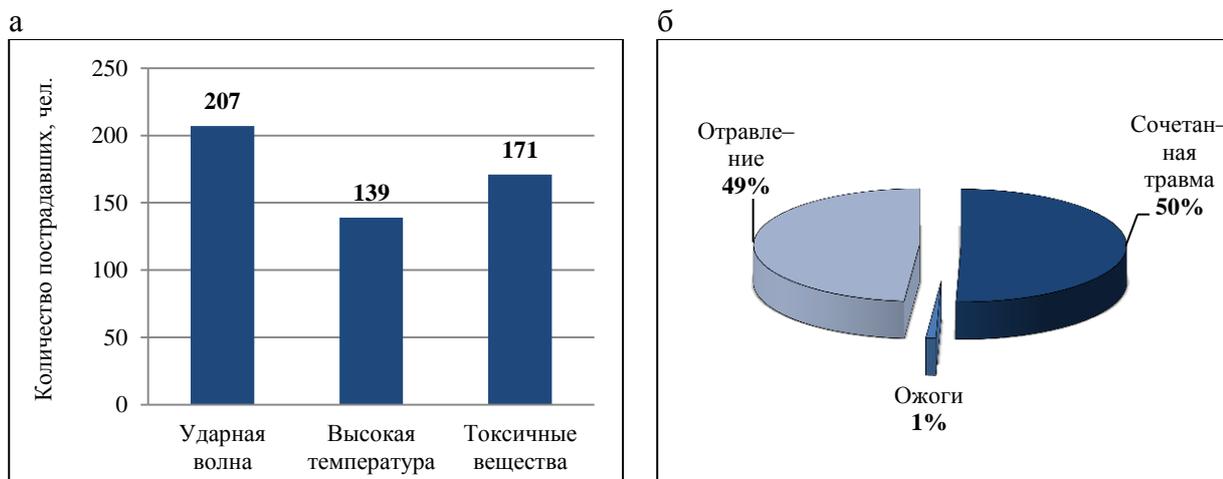
Таким образом, в настоящее время отсутствует методология осуществления процедуры оценки пожаробезопасности и токсической безопасности полимерных материалов, изделий, технологий, устанавливающая общие нормы и требования к испытаниям материалов и изделий для использования в подземных выработках угольных шахт, содержащая критерии пожарной опасности полимерных материалов и изделий, методы их определения, порядок допуска к эксплуатации.

2. Для оценки аддитивного токсического эффекта продуктов горения шахтных полимерных материалов необходимым условием является измерение выделившихся газов: оксида углерода, диоксида серы, оксидов азота, формальдегида, хлористого водорода, цианистого водорода.

Для доказательства этого положения были исследованы поражающие факторы при крупных пожарах на шахтах, основные показатели пожароопасности, определены токсиканты в составе продуктов горения, выявлены ведущие токсические компоненты при их комбинированном воздействии.

Одной из главных задач в выработке стратегии безопасности на угледобывающих предприятиях является выявление причин массовой гибели людей с целью минимизации последствий крупных аварий с последующим определением мер по предотвращению таких случаев. Автором был проведен анализ причин групповых несчастных случаев при крупных авариях с участием пожара и взрыва на угольных шахтах Кузбасса («Первомайская», «Комсомолец», «Распадская», «Тайжина», «Есаульская», «Листвяжная», «Зыряновская», «Ульяновская» и др.). Изучены 14 актов расследования таких аварий, проведен анализ 245 актов судебно-медицинских исследований трупов и 96 актов расследований несчастных случаев с горняками, пострадавшими в авариях. Была определена степень воздействия на горнорабочих поражающих факторов пожара и взрыва при крупных авариях.

Распределение поражающих факторов взрыва и пожара по воздействию на горняков показано на рисунке 1 а. Выявлено, что подверглись воздействию токсичных веществ (отравление продуктами горения и взрыва) 171 человек (50 %), ударной волны – 207 (61 %) и высокой температуры – 139 (41 %), причем некоторые пострадавшие одновременно испытали воздействие нескольких факторов. На круговой диаграмме (рисунок 1 б) показана доля отравлений в общем количестве смертей горняков при пожарах и взрывах на шахтах Кузбасса.



а – воздействие поражающих факторов;

б – доля отравлений в общей смертности горняков

Рисунок 1 – Поражающие факторы при крупных авариях на угольных шахтах Кузбасса

Из рисунка видно, что смерть по причине ожогов составляет только 1 %, тогда как случаи смерти от сочетанных травм – 50 % и отравления токсичными газами – 49 % распределяются почти поровну.

Гибель людей в условиях пожаров от отравления, как указано в заключениях судебно–медицинских экспертов, вызвана воздействием оксида углерода (СО), а также происходила вследствие интоксикации другими высокотоксичными соединениями. Причиной появления этих веществ в продуктах горения могут быть, наряду с углем, полимерные материалы, присутствующие в горных выработках и применяемые в технологических процессах горного производства.

Помимо крупных аварийных ситуаций, загазовывание рудничной атмосферы токсичными веществами, сажой и дымом происходит и в обычном технологическом режиме работы шахты: при нагреве оболочек электрокабелей, конвейерных лент; при отверждении жидких компонентов полимерных смол в процессах физико–химического воздействия на уголь, горные породы и возведения перемычек из полимерных материалов.

Процесс термической деструкции полимеров схематично представлен на рисунке 2. Это совокупность гетерогенных химических реакций и фазовых превращений, сопровождающихся обычно поглощением тепла и потерей массы за счет выделения летучих продуктов.

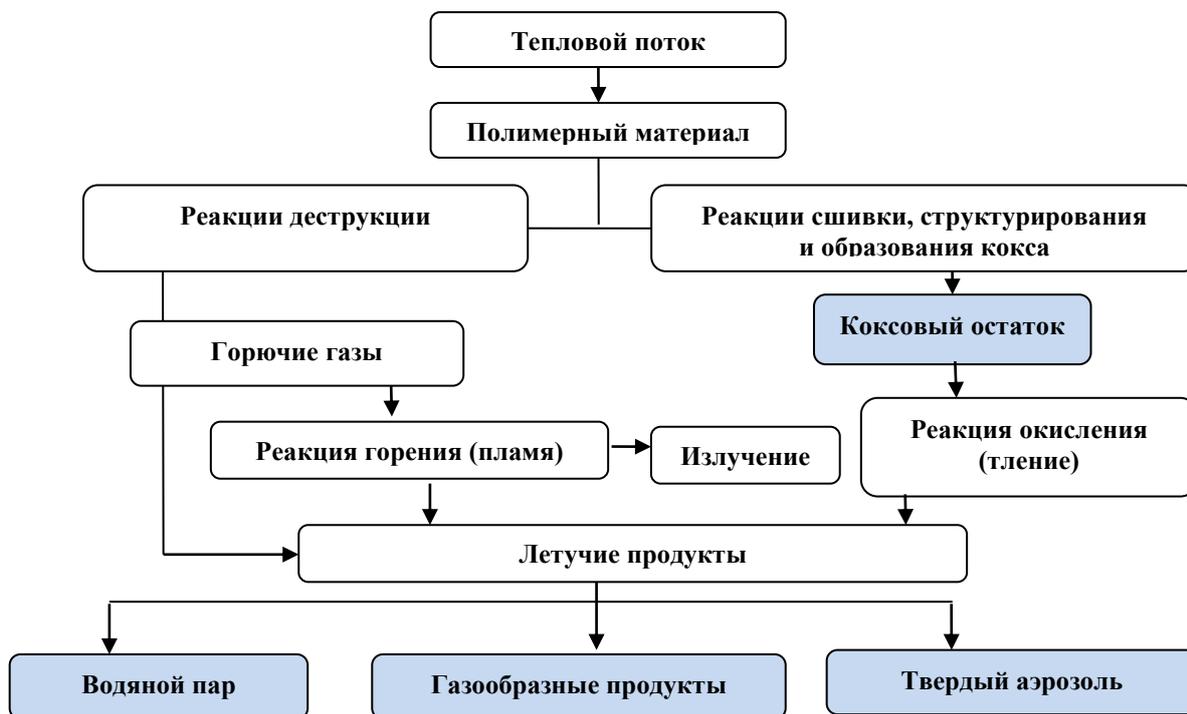


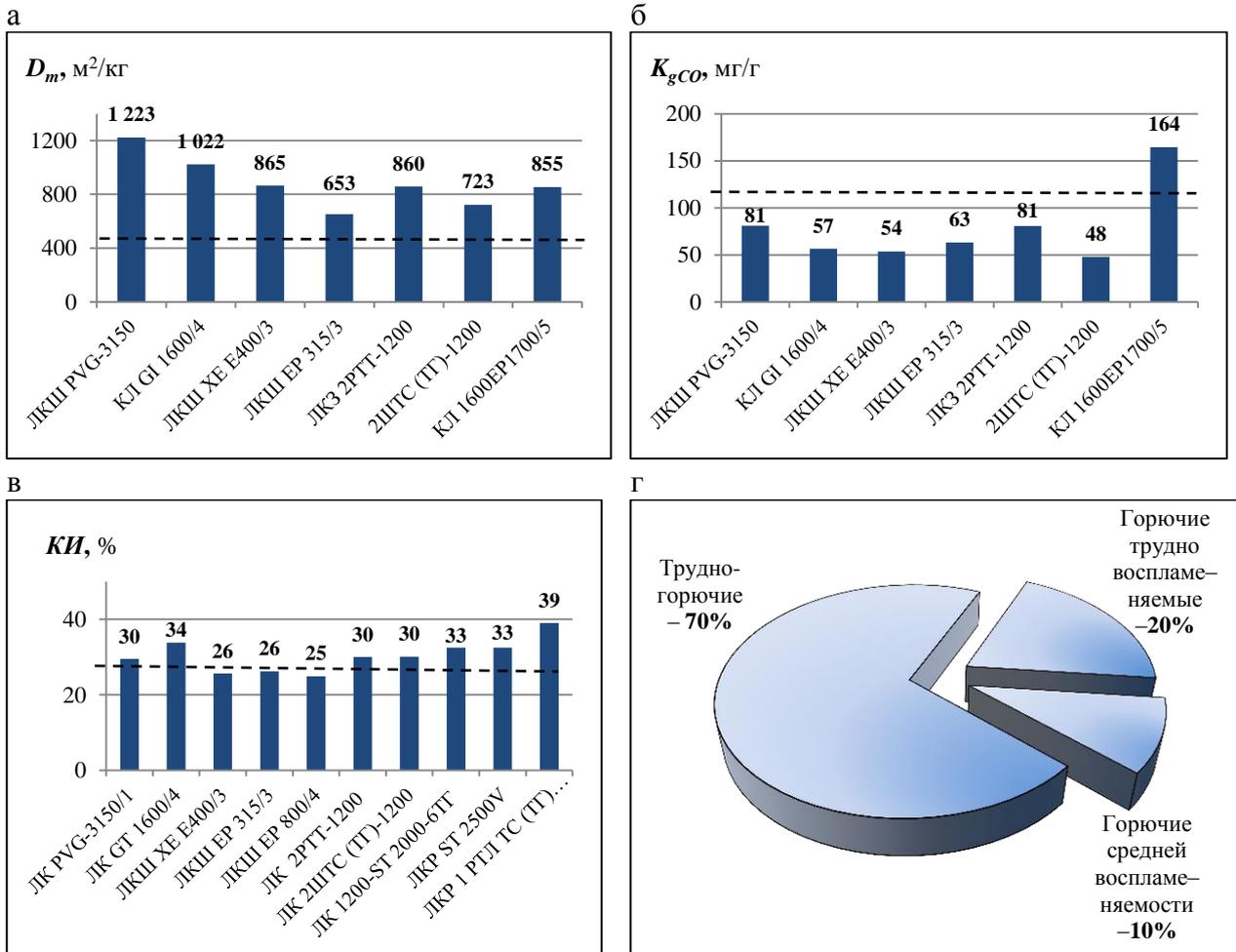
Рисунок 2 – Схема процесса горения полимерных материалов

Из рисунка 2 видно, что летучими продуктами термодеструкции (тления и горения) материала являются: газообразные продукты, аэрозоль в виде твердой дисперсной фазы дыма и водяного пара. Нелетучими продуктами являются коксовый остаток, который образуется в результате сшивки и струк-

турирования полимера, а в случае композитных материалов – минеральные негорючие субстанции.

Были исследованы следующие основные пожарные характеристики: горючесть, то есть способность материала загораться, поддерживать и распространять процесс горения; дымовыделение при горении и воздействии пламени; токсичность продуктов горения и пиролиза – разложения вещества под действием высоких температур.

В качестве примера на рисунке 3 представлены результаты исследований опытных образцов шахтных конвейерных лент в виде гистограмм и диаграммы. Пунктирной линией обозначен установленный норматив.



а – коэффициент дымообразования D_m ; б – критерий ТПГ K_{gCO} ;
в – кислородный индекс KI ; г – распределение по группе горючести
Рисунок 3 – Показатели пожароопасности шахтных конвейерных лент

Результаты исследований опытных образцов других материалов вошли в состав каталога пожароопасных свойств полимерных материалов, разработанного автором. Установлена зависимость численных значений показателей пожарной и токсической опасности от вида материала (изделия), его рецептуры (химического состава), агрегатного состояния. Значения критерия ТПГ K_{gCO} колеблются от 7,2 до 328,5 мг/г, коэффициента дымообразования D_m – от 255 до 2072 м²/кг, кислородного индекса KI – от 26,4 до 46,4 %. По груп-

пе горючести эти материалы относятся в основном к трудногорючим (трудногораемым), а также горючим трудно– и средневоспламеняемым.

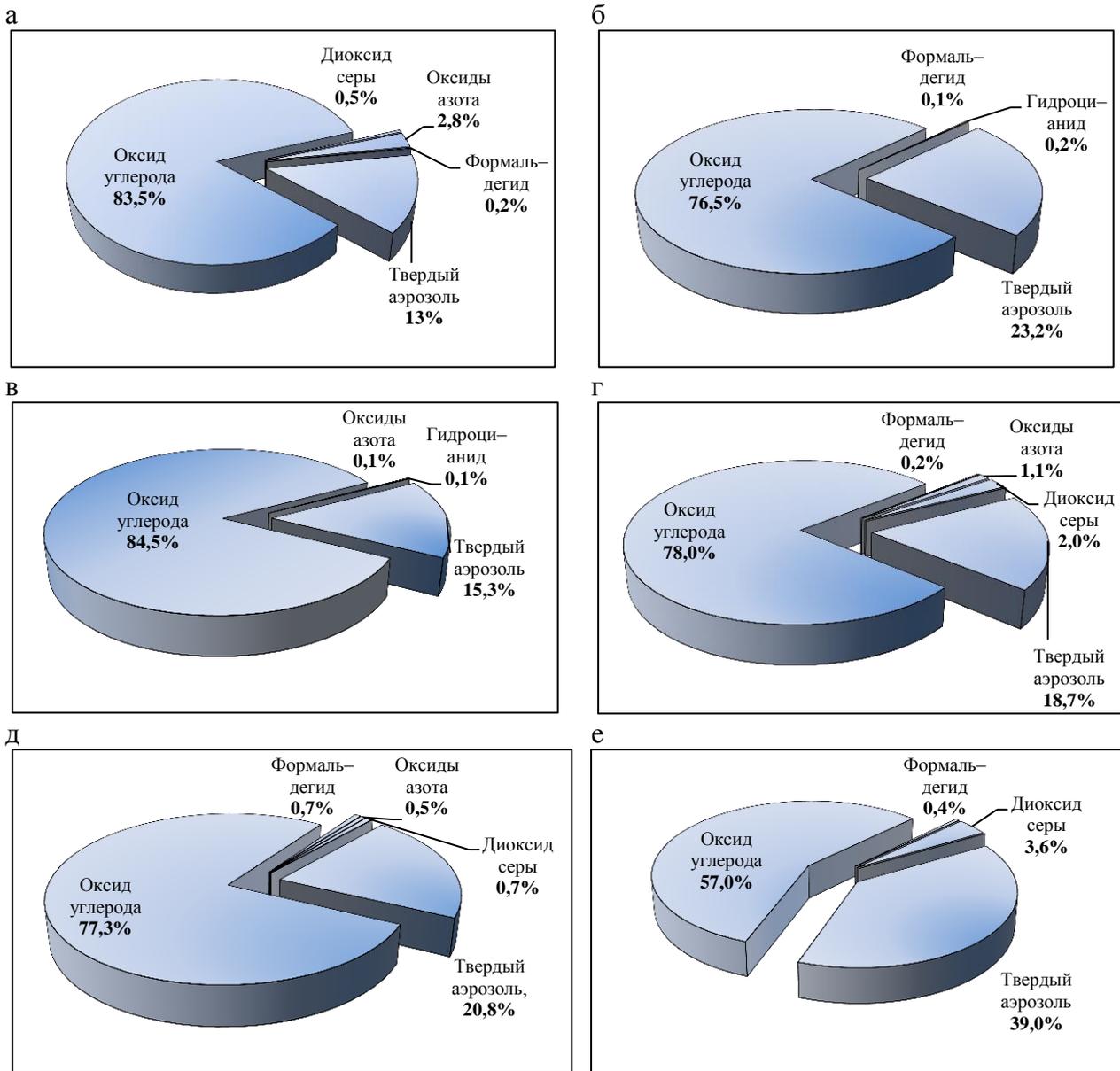
Особое внимание при проведении исследований было уделено токсичности продуктов горения полимеров как важнейшему поражающему фактору при пожарах. Под токсичностью обычно понимают степень вредного воздействия химического вещества на живой организм. Количественно ее определяют часто как меру несовместимости вещества с жизнью организма.

Анализ литературных данных показал, что современные методы исследований позволяют идентифицировать в продуктах горения полимеров сотни химических соединений. Так, в продуктах термического разложения поливинилхлорида обнаружено 75 компонентов, древесины – более 200 компонентов, определяющих общую токсичность газовой среды. Среди них аллергены, канцерогены и вещества острого действия, обладающие эффектом суммации вредного воздействия на организм.

С целью ограничить круг веществ, потенциально значимых для оценки токсичности газовой смеси, был проведен большой массив исследований процессов тления и горения шахтных полимерных материалов (более 200 образцов). Результаты лабораторных экспериментов по качественному и количественному анализу продуктов термодеструкции полимерных материалов отражены на круговых диаграммах (рисунок 4), где показано содержание летучих токсичных веществ, и в разработанном автором каталоге токсических свойств полимерных веществ и материалов, применяемых на угольных шахтах. Как видно из рисунка 4, массовая концентрация оксида углерода (СО) составляет 57–85 % (4–300 мг/г материала) от общего количества вредных летучих веществ.

Токсикологические исследования показывают, что вне зависимости от аналитической группы синтетического полимера в продуктах его термодеструкции стабильно присутствует оксид углерода как одно из основных вредных веществ, оказывающих токсический эффект на организм человека. Были выявлены также другие наиболее массово представленные и токсически значимые газы, определяющие токсичность продуктов термодеструкции полимеров и характеризующиеся к тому же высокой биологической активностью: цианиды, оксиды азота и серы, формальдегид, хлористый водород. Эти токсиканты в зависимости от особенностей действия на организм (однонаправленность) могут усиливать токсическое действие друг друга, обладая эффектом аддитивности (суммации). Остальные вещества, находящиеся в газовой смеси, имеют столь малые токсические эффекты и массу (менее предела обнаружения современными средствами измерения), что их влиянием на общую токсичность смеси можно пренебречь.

Например, диоксид углерода (углекислый газ) массово значимо представлен в продуктах горения (до 800 мг/г), но имеет ПДК= 27000 мг/м³, поэтому его влияние на общую токсичность очень мало. То же самое можно сказать о метане (ПДК=7000 мг/м³) и алифатических углеводородах (ПДК=900 мг/м³).

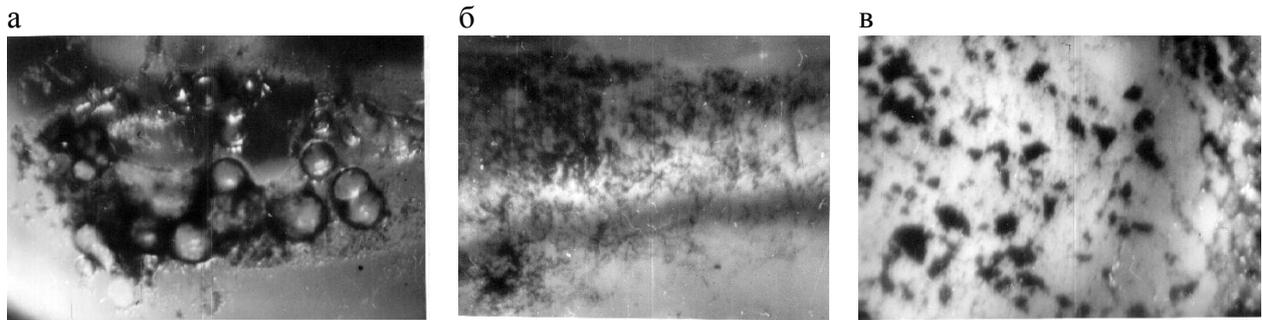


а – полиуретановая смола; б – эластомер уретановый; в – сетка шахтная;
г – полиэтилен ПЕ; д – арматура стеклопластиковая; е – лента конвейерная 2ШТС-ТГ
Рисунок 4 – Доля токсичных газов в продуктах термодеструкции

Такие вещества, как дигидросульфид, хлор, карбонилдихлорид, аммиак, гидроксibenзол, стирол, фенол и др., в продуктах горения шахтных полимеров выявлены не были, что связано с их разложением при температурах от 400 до 700 °С с образованием других веществ. Альдегиды представлены формальдегидом, который обнаруживался во всех газовых смесях продуктов термодеструкции.

Аэрозоли термического разложения полимерных материалов (рисунок 5) – дисперсные системы с газовой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой. Был проведен морфологический анализ аэрозолей с использованием микроскопа: определены цвет, форма и размеры частиц, которые составляют от 1 до 100 мкм. Физико-химические исследования аэрозолей разложения полимерных материалов показали, что все они имеют кислую ре-

акцию среды. Например, рН для шахтной конвейерной ленты находится в пределах 3,5–3,7; для оболочек электрокабелей 4,5–5,1. Поверхность аэрозолей является сорбентом, на котором конденсируются токсичные газы, поэтому при пожаре они являются источником дополнительной опасности для работников шахт, попадающих в аварийные ситуации, так как оказывают токсическое, раздражающее и прижигающее действие. Общая масса m_a аэрозолей термодеструкции достигает 2–10% от массы материала. Твердый аэрозоль имеет фиброгенное и канцерогенное действие на организм человека.



а – продукты возгонки капроновых прокладок ленты, $T=200^{\circ}\text{C}$; б – твердые сажистые частицы – продукты горения резиновых обкладок, прослоек ленты, $T=800^{\circ}\text{C}$; в – твердые сажистые частицы – продукты горения резиновых обкладок, прослоек ленты, $T=1000^{\circ}\text{C}$

Рисунок 5 – Аэрозоли термического разложения полимерных материалов

В результате расследования ряда аварий и в лабораторных экспериментах было выявлено, что хлопьевидные аэрозоли при горении конвейерных лент снижают ресурс фильтрующих самоспасателей на 10–20 %, закупоривая пути фильтрации воздуха и увеличивая перепад давления на фильтре в 2–3 раза от установленного норматива, что представляет опасность для горняков при эвакуации из зоны пожара.

Итоги совместной исследовательской работы с участием НЦ ВостНИИ, Кемеровской государственной медицинской академии, Кемеровского областного центра гигиены Госсанэпиднадзора (ныне Роспотребнадзор) показывают, что необходимым условием для оценки аддитивного токсического эффекта продуктов горения шахтных полимерных материалов является измерение удельных масс выделившихся газов: оксида углерода, оксидов азота, диоксида серы, формальдегида, хлористого и цианистого водорода.

В таблице 1 представлены данные вещества, их предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны и особенности воздействия на организм человека.

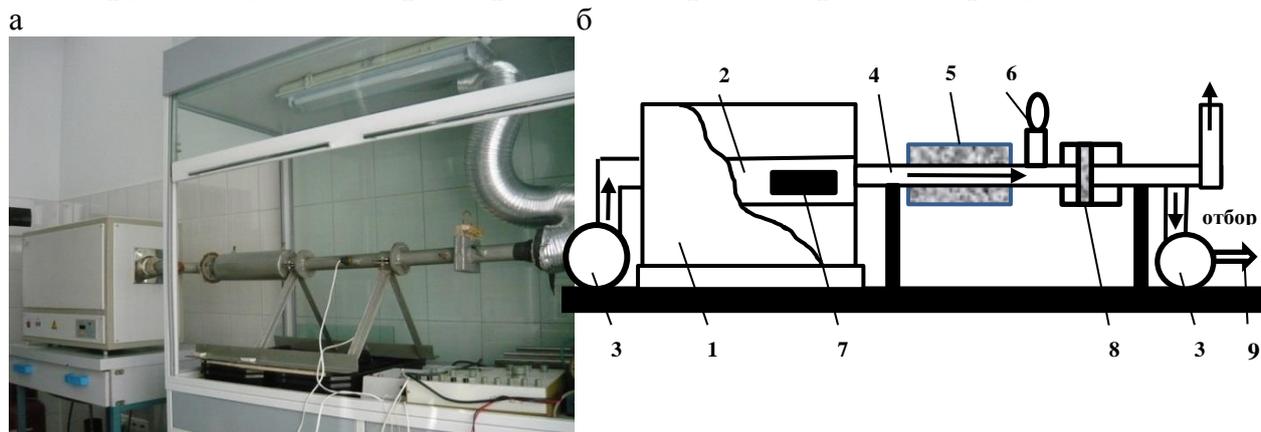
Доказано, что аддитивный токсический эффект продуктов разложения и горения полимерных материалов при их комбинированном воздействии может быть основой для разработки критерия оценки потенциальной опасности полимерного материала в условиях пожара по уровню токсичности его продуктов горения.

Таблица 1– Основные токсиканты в продуктах термодеструкции

Номер по ГН 2.2.5.1313–03	Вещество	Формула	ПДК, мг/м ³	Агрегатное состояние в воздухе	Класс опасности	Особенности действия на организм
5	Оксиды азота /в пересчете на NO ₂ /	N _x O _x	5	Пар	3	Острое
2057	Углерод оксид (оксид углерода, угарный газ)	CO	20	Пар	4	Острое
1793	Сера диоксид (диоксид серы, сернистый газ)	O ₂ S	10	Пар	3	Острое
2108	Формальдегид	CH ₂ O	0,5	Пар	2	Острое Аллергическое
592	Гидроцианид (цианистый водород)	CHN	0,3	Пар	1	Острое
591	Гидрохлорид (хлористый водород)	ClH	5	Пар	2	Острое

3. В качестве расчетного показателя для классификации полимерных материалов по степени токсичности продуктов горения может использоваться критерий K_{gCO} как сумма значений удельных масс летучих токсичных продуктов горения однонаправленного действия, приведенных к удельной массе оксида углерода (CO) путем соотношения величин предельно допустимых концентраций веществ $ПДК_i$ в воздухе рабочей зоны с $ПДК_{CO}$.

Физической моделью процесса термодеструкции полимерных материалов явилась разработанная автором и запатентованная установка «Термодес», имитирующая условия проветриваемой горной выработки (рисунок 6).



а – фото установки; б – схема проведения термодеструкции;

1 – печь с регулируемой температурой от 100 до 1000 °С; 2 – керамическая камера сгорания в виде цилиндра; 3 – побудитель тяги; 4 – труба для удаления продуктов сгорания; 5 – охладитель отходящих газов; 6 – измеритель светопропускания; 7 – исследуемый образец; 8 – фильтры для улавливания аэрозольной фазы; 9 – патрубок для отбора газовой и аэрозольной фаз (стрелками показано направление движения воздушной струи)

Рисунок 6 – Установка «Термодес»

Выбор минимальной и максимальной температур деструкции полимерных материалов производился с использованием дериватографа Q–1500D системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей. Испытания проводились в динамическом режиме в диапазоне температур от 200 до 1000 °С со скоростью 5 град/мин. Одновременно определялись изменение массы Δm , % (TG) и скорость изменения массы (DTG). Результаты исследований представлены на графике (рисунок 7).

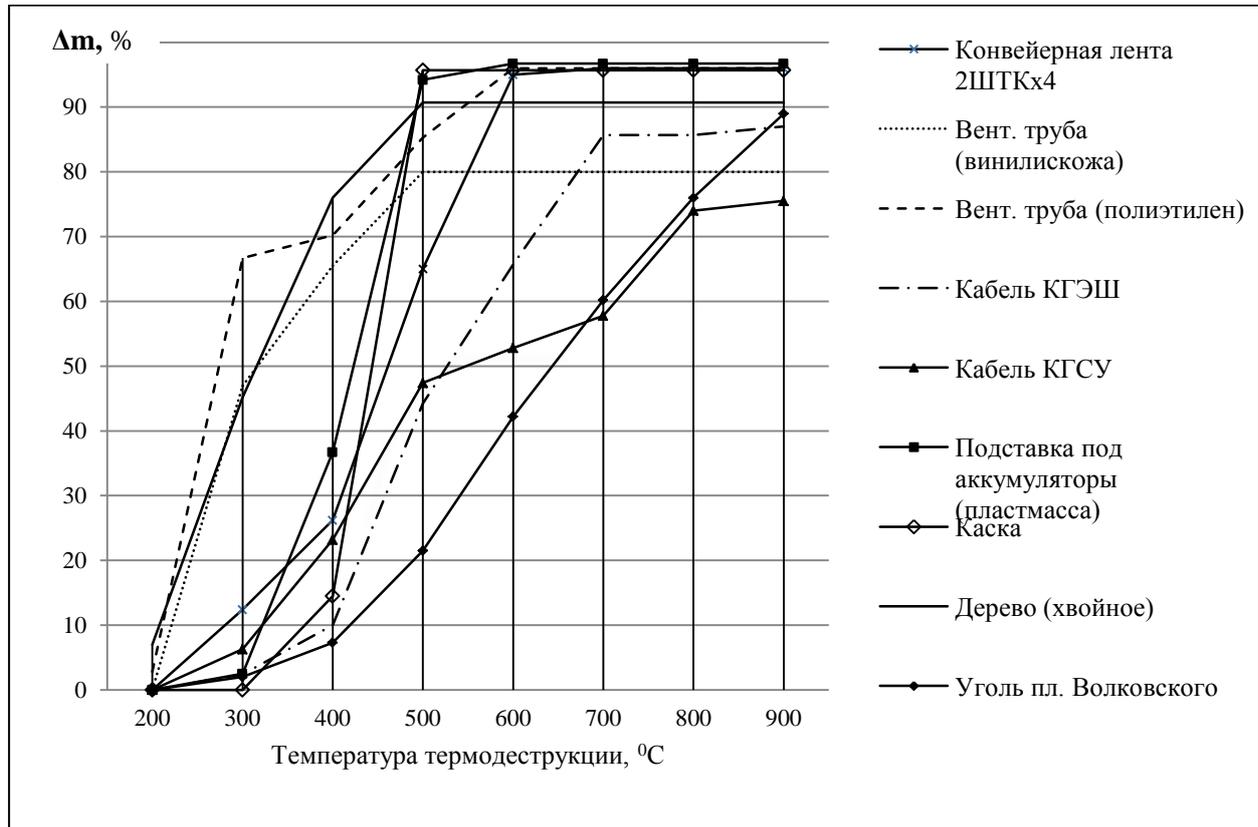


Рисунок 7 – Исследование фазовых переходов при термодеструкции

Анализ результатов экспериментов показывает, что термическая деструкция большинства шахтных полимерных материалов начинается при температуре T_0 от 200 до 400 °С, а заканчивается при температуре T_k от 500 до 700 °С. При этом деструкция изделий на основе пластмассы, полиэтилена, резины и деревянной крепи начинается при температурах 200–300 °С, заканчивается при 400–500 °С, а материала электрокабелей и конвейерной ленты соответственно начинается при 300–400 °С, заканчивается при 600–700 °С. Несколько выше максимальная температура термодеструкции угля (700–900 °С).

Важным аспектом применения дериватографии является также процедура идентификации веществ и материалов как часть системы мероприятий, обеспечивающих пожарную безопасность.

В целом анализ данных по выделению вредных газов и твердого аэрозоля при термодеструкции шахтных материалов (конвейерные ленты, электрокабели, вентиляционные трубы, дерево, пластмассы и др.) показал, что их

концентрация в горной выработке при термодеструкции может превышать допустимые пределы в сотни и тысячи раз.

В результате многолетних исследований, направленных на создание расчетной методики определения показателя ТПГ материалов, был обоснован выбор оксида углерода (СО) в качестве «эталонного» вещества для оценки аддитивной токсичности газовой смеси, а также использование ПДК веществ в воздухе рабочей зоны как норматива, характеризующего вклад индивидуальных компонентов в аддитивную токсичность.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что токсичность продуктов горения возрастает при суммации вклада СО и вкладов других токсичных газов (для конвейерных лент от 2 до 75 %, для вентиляционных труб от 16 до 30 %, для пластмасс от 2 до 57 %). На рисунке 8 на примере полиуретановой смолы показан вклад токсичных газов в аддитивную токсичность газовой смеси.

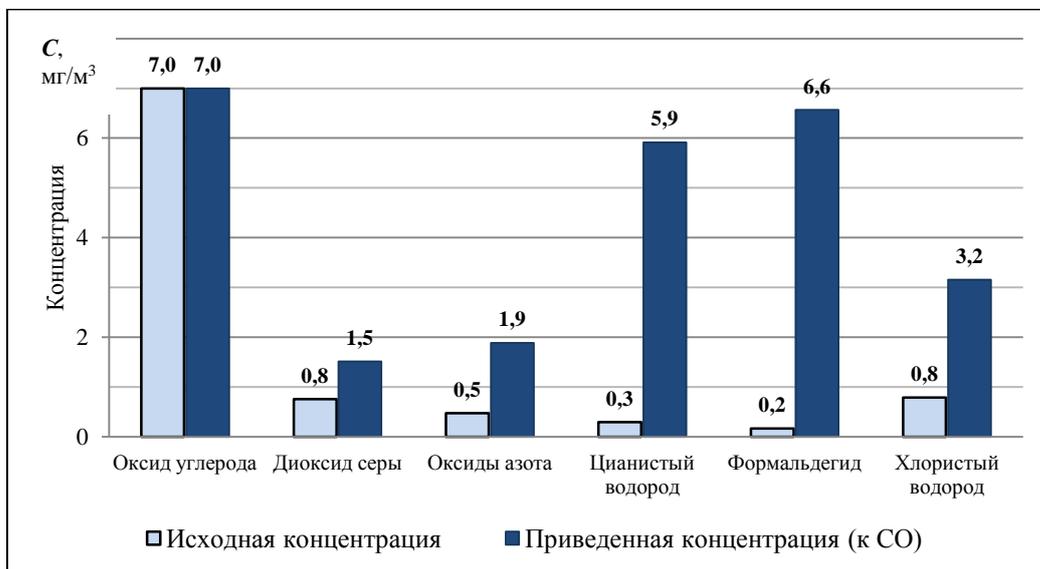


Рисунок 8 – Токсичные компоненты в продуктах термодеструкции полиуретановой смолы

Из рисунка 8 видно, что наиболее массово представленным компонентом является оксид углерода (СО). Остальные компоненты также вносят свой вклад в токсичность соразмерно своим предельно допустимым концентрациям. Например, если исходная концентрация оксидов азота составляет $0,5 \text{ мг/м}^3$, то при приведении к СО она увеличивается до $1,9 \text{ мг/м}^3$. Следовательно, чем ниже предельно допустимая концентрация вещества, тем больший вклад это вещество вносит в общую токсичность.

Сущность расчетного экспресс-метода оценки токсичности продуктов горения материалов заключается в измерении концентраций токсичных летучих веществ, выделяющихся в процессе горения (термодеструкции) образца, и определении на этой основе степени токсичности продуктов горения. Летучие компоненты, полученные в результате термодеструкции образца, оценивают на однонаправленность действия, определяют их массы и приводят их к

значению СО как компонента, обладающего наиболее выраженным токсическим эффектом. Эту приведенную массу принимают за критерий токсичности продуктов горения материала K_{gCO} . В качестве математической модели для его определения и оценки аддитивного воздействия на организм человека летучих продуктов, присутствующих в газовой смеси и обладающих односторонним действием, автором предложена формула

$$K_{gCO} = M_{CO} + M_1 \frac{ПДК_{CO}}{ПДК_1} + M_2 \frac{ПДК_{CO}}{ПДК_2} + \dots + M_i \frac{ПДК_{CO}}{ПДК_i}, \quad (1)$$

где K_{gCO} – критерий токсичности, мг/г;

M_{CO} – удельная масса СО, мг/г;

$M_1; M_2, \dots, M_i$ – удельные массы токсичных газов, мг/г;

$ПДК_{CO}$ – предельно допустимая концентрация СО для воздуха рабочей зоны, мг/м³;

$ПДК_1, ПДК_2, \dots, ПДК_i$ – предельно допустимые концентрации вредных веществ для воздуха рабочей зоны, мг/м³.

Классификация материалов по значению критерия токсичности принята в соответствии с ГОСТ 12.1.044–89 (п. 4.20.4.2). В зависимости от значения K_{gCO} , мг/г, выделяют следующие классы опасности материалов:

$0 \leq K_{gCO} \leq 40$ – материалы малоопасные;

$40 \leq K_{gCO} \leq 120$ – умеренноопасные;

$120 \leq K_{gCO} \leq 360$ – высокоопасные;

$360 \leq K_{gCO}$ – чрезвычайно опасные.

Удельную массу токсичных летучих веществ M_i , мг/г, образовавшихся при термической деструкции материала, определяют по формуле

$$M_i = \frac{C_i \cdot V_0}{m_0}, \quad (2)$$

где M_i – удельная масса i -того вещества, мг/г;

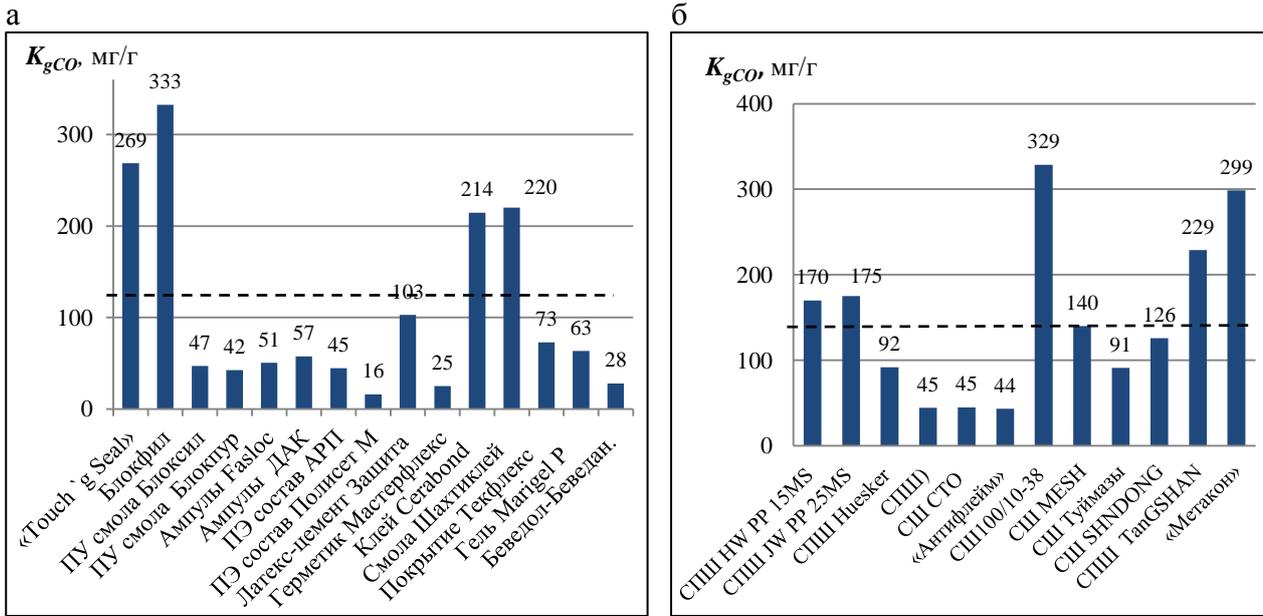
C_i – концентрация i -того вещества, мг/м³;

V_0 – объем газовой смеси, м³;

m_0 – исходная масса образца, г.

На рисунке 9 представлены гистограммы значений критерия ТПГ K_{gCO} , определенных расчетным методом для опытных образцов полимерных материалов. Пунктирной линией обозначен установленный норматив.

Полный цикл испытаний проводят за 3–4 часа. Для сравнения скажем, что биологический метод с использованием затравки лабораторных животных занимает две недели. Были получены результаты испытаний материалов двумя методами: методом экспериментальной токсикометрии и расчетным методом в испытательных лабораториях «СЭУ ФПС ИПЛ по Новосибирской области», «ИИБС МГСУ», испытательном центре «Судебно-экспертное учреждение федеральной противопожарной лаборатории» по республике Башкортостан.



а – полимерные смолы; б – сетки шахтные
Рисунок 9 – Критерий токсичности продуктов горения K_{gCO}

Проведена оценка применимости расчетного метода на практике (пример сравнения в таблице 2). Значения в таблице показывают совпадение оценок класса опасности, определенного двумя альтернативными методами.

Таблица 2 – Сравнительная оценка определения двумя методами класса опасности материалов по показателю токсичности продуктов горения

Материал	Температура де-струкции, °С	Расчетный метод		Метод экспериментальной токсикометрии		
		критерий токсичности K_{gCO} , мг/г	класс опасности материала	время экспозиции животных, мин	показатель токсичности CH_{CL50} , г·м ⁻³	класс опасности материала
Пена монтажная двухкомпонентная полиуретановая	600	268,7	Высоко-опасный	30	34,3	Высоко-опасный
Форполимер уретановый	600	212,0	Высоко-опасный	30	16,6	Высоко-опасный
Сетка шахтная полимерная	600	91,3	Умеренно-опасный	30	80	Умеренно-опасный

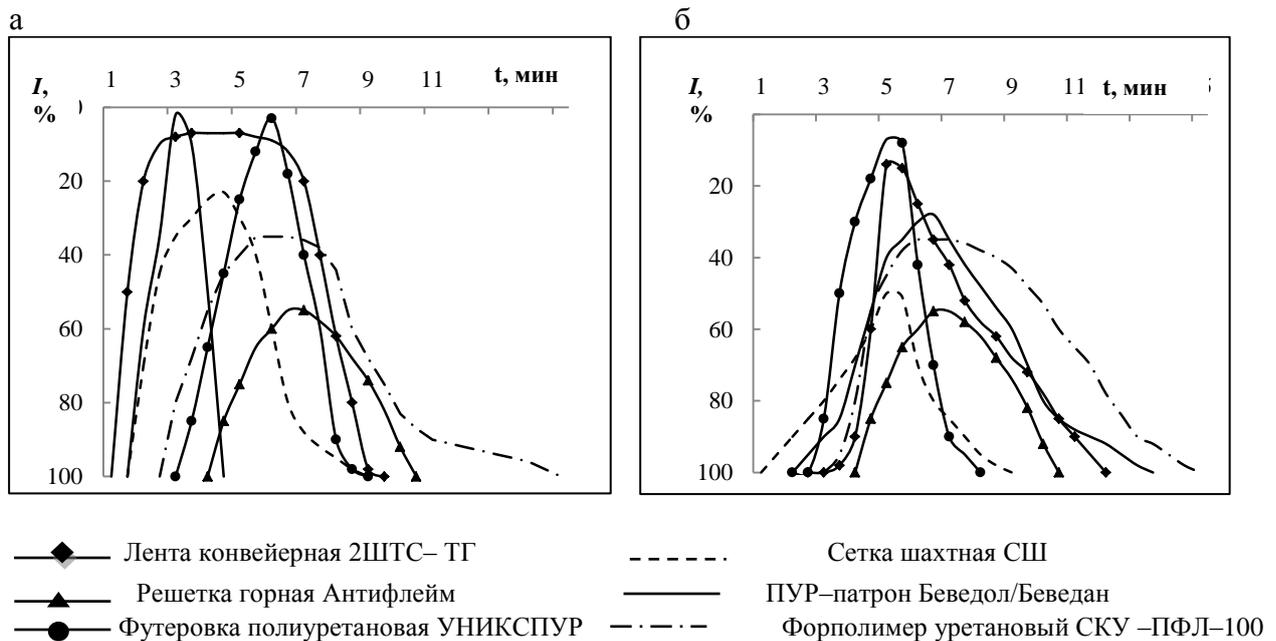
Расчетный метод защищен патентом, он исключает проведение экспериментальной токсикометрии с использованием животных, а также обеспечивает повышение достоверности оценки класса опасности полимерных материалов по показателю токсичности продуктов горения за счет использования общепринятых нормативов (ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны). В 2014 г. было получено свидетельство об аттестации «Методики (мето-

да) измерений показателя токсичности продуктов горения веществ и материалов» № 084.02.00280–2009.2014 (ФБУ ГРЦСМИ в Кемеровской области), номер в Государственном реестре методик ФР.1.31.2014.18129.

4. Интегральный показатель величины дымообразования $R_{\text{д}}$ является дополнительным критерием для оценки дымообразующей способности шахтных полимерных материалов, характеризующим динамику дымообразования и количество дыма, генерируемого материалом в процессе термодеструкции.

Для совершенствования методологии определения дымообразующей способности полимерных материалов были проведены лабораторные эксперименты с целью исследования динамических характеристик процесса дымообразования материалов, рекомендуемых к использованию на предприятиях подземной добычи угля.

Характерные экспериментальные кривые (рисунок 10), полученные при термодеструкции образцов таких материалов на установке «Термодес» (рисунок б), показывают, что при одном и том же значении минимального светопропускания время процесса дымообразования для разных материалов может длиться от 5 до 15 мин и более (масса образца 2 г).



а – горение; б – тление

Рисунок 10 – Экспериментальные кривые, отражающие динамику изменения величины светопропускания при термодеструкции полимеров

Соответственно материалы генерируют в процессе термического разложения разное количество дыма, хотя основной показатель – значение минимального светопропускания у них может быть одинаков.

На основании результатов экспериментов, вычисления с помощью разработанной программы для ЭВМ «Дым» (рисунок 11) и обобщения полученных данных обоснован основной принцип (сущность) предлагаемого способа

определения дымообразующей способности полимерных материалов, который заключается в измерении и оценке светопропускания газового потока в процессе термодеструкции исследуемых и эталонных образцов за время t_i и сравнении их с коэффициентом D_m , определенным для аналогичных образцов в статическом режиме.

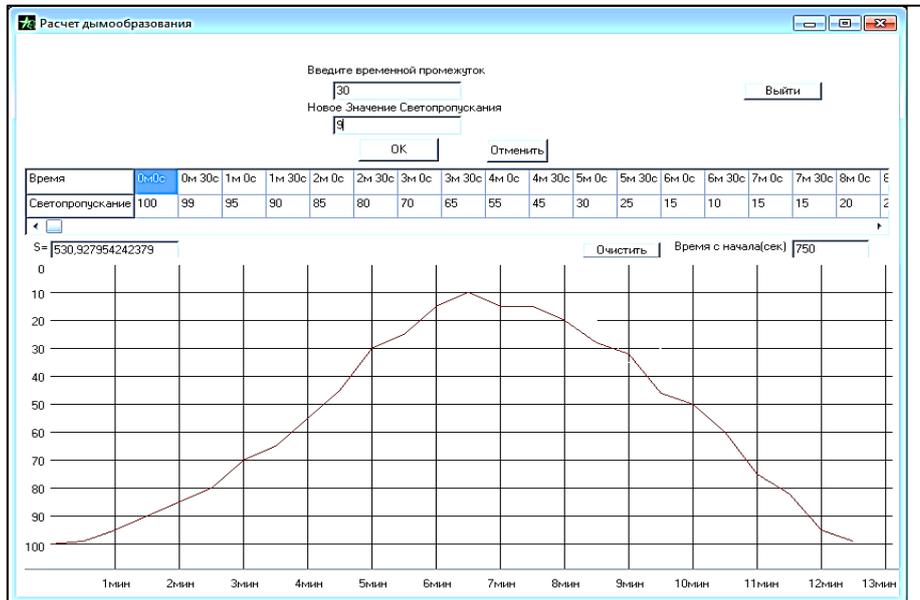


Рисунок 11 – Интерфейс программы «Дым»

Интегральный показатель величины дымообразования R_u характеризует интенсивность дымообразования и общее количество дыма, образующегося в процессе термического разложения образца в промежутке времени между началом и окончанием дымовыделения.

Показатель R_u , m^2/kg , вычисляют по формуле, предложенной автором

$$R_{и} = \frac{m_{обр.} \int_{t_0}^{t_{обр.}} I_{обр.}}{m_{эт.} \int_{t_0}^{t_{эт.}} I_{эт.}} D_{m \text{ эт.}} , \quad (3)$$

где $m_{обр.}$, $m_{эт.}$ – массы образца исследуемого материала и эталона, г;

t_0 – время начала измерения, мин;

$t_{обр.}$, $t_{эт.}$ – время окончания исследования образца и эталона, мин;

$I_{обр.}$, $I_{эт.}$ – значения светопропускания в каждый момент времени от t_0 до $t_{обр.}$ и от t_0 до $t_{эт.}$, полученные при термодеструкции образца исследуемого материала и эталона, %;

$D_{m \text{ эт.}}$ – коэффициент дымообразования эталона, m^2/kg .

Для сравнительного анализа статического и динамического методов определения дымообразующей способности материалов были проведены испытания материалов двумя методами и определены параметры светопропускания. Из гистограммы (рисунок 12) видно, что для некоторых материалов (Шахтиклей, Беведол–Беведан, ТВГШ, стеклопластик) величины D_m и R_u практически совпадают, а для других материалов (Cerabond, 2ШТС (ТГ), Полиэтилен ПЕ) отличаются в 1,2–3 раза, что связано с длительным процессом

выделения дыма после достижения величины минимального светопропускания.

Таким образом, дополнительным критерием, который определяет время распространения дыма и опасное воздействие дыма из зоны очага пожара на другие области, является интенсивность дымообразования, определяемая интегральным показателем R_u .

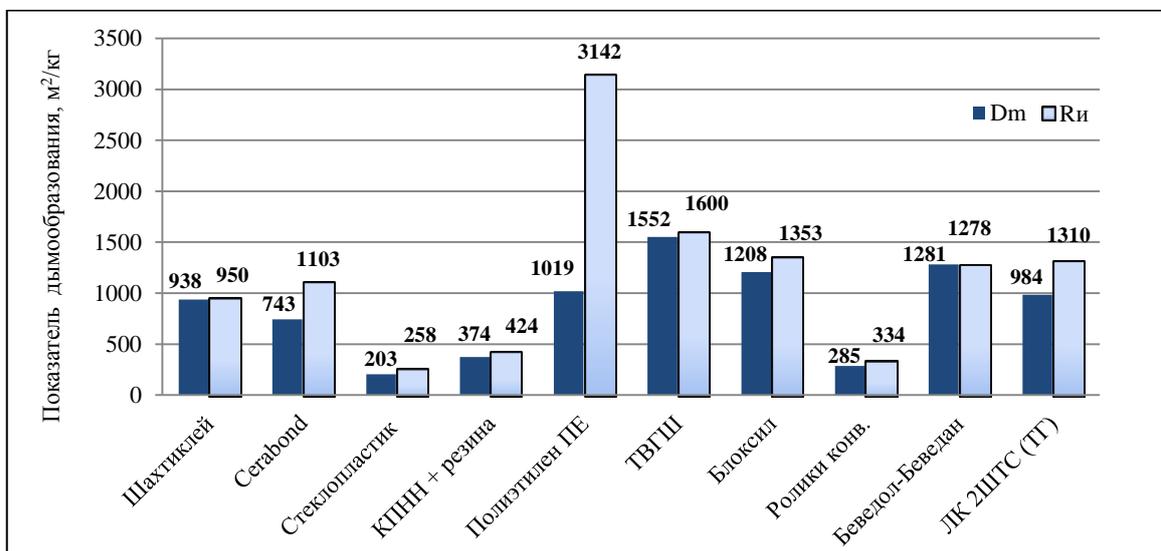


Рисунок 12 – Показатели дымообразования D_m и R_u

В новом Европейском стандарте EN 13823 степень образования дыма учитывается путем введения индекса SMOGRA (Smoke index Growth Rate), m^2/c , который трактуется как скорость дымообразования и определяется на макрообразцах. В то же время область применения этого метода (SBI) и метода ISO 5660–1 («конического калориметра») ограничена крупногабаритными строительными изделиями и конструкциями, тогда как показатель R_u определяют при помощи установки «Термодес» на образцах твердых, жидких и сыпучих материалов массой от 1 до 10 г, что оптимально для номенклатуры шахтных полимеров. Разработанный показатель дополнительно характеризует количество дыма, генерируемого материалом в процессе термодеструкции.

5. Степень загазованности горной выработки при физико-химическом воздействии на горные породы можно определить на основе теоретической зависимости кинетики газовыделения $G_i(t)$ токсичных веществ от параметров технологического процесса при смешивании и отверждении полимерных смол, моделируя в лабораторных условиях динамику газовыделения для реальной горной выработки и вычисляя затем прогнозные концентрации $C_i(t)$ этих веществ в рудничной атмосфере.

При ведении подготовительных и очистных работ в зоне неустойчивых пород большое распространение получили физико-химические методы укрепления пород путем химического анкерования и нагнетания пенополи-

уретановых, карбамидоформальдегидных, фенолформальдегидных и полиэфирных скрепляющих составов и композиций. Это технологии, включающие полимерные смолы, пены, гели, эмульсии, суспензии и другие химические составы. На шахтах Кузбасса, Карагандинского угольного бассейна, Крайнего Севера и других угледобывающих районов широко применяют набрызг-технологии и защитные покрытия – Текфлекс, Геофлекс, Геолит, Випурфлекс, Капцем КТ, Шахтизол, Шахтиклей, Защита, вспенивающиеся смолы – Карбофил, Випур, полиуретановую смолу Беведол–Беведан, фенолформальдегидные смолы – Блокфил, Карбофил, Mariflex S с отвердителями, наполнителями, антипиренами. Полимерные и полимерцементные ампулы – ПУР–патрон, ДАК, АРП, АМД, Fasloc и прочие используются для химического крепления анкеров в горном массиве.

Характерной особенностью этих технологий является то, что растворы из полимеризационных смол различного химического состава доставляются в горную выработку в жидком виде и процесс их смешивания происходит непосредственно на рабочих местах горняков. На основании литературных данных (ЦНИЭИуголь) и результатов опытно–промышленных испытаний в условиях шахт Донецкого и Кузнецкого угольных бассейнов автором исследована кинетика токсичных газовыделений при деструкции полимерных смол. В комплексе лабораторных испытаний установлено, что при использовании полимерных технологий в рудничную атмосферу выделяются как исходные компоненты полимерного состава, так и вещества, образующиеся при их взаимодействии.

Был произведен ряд экспериментов со смолами КФ–МТ и МФФ–М, ППУ–328, ППУ–329, опытными образцами композиций Беведол–Беведан и другими по определению динамики газовыделения при смешивании, нагнетании смол в горный массив, а также в процессе их отверждения. Результаты экспериментов в виде графиков и гистограмм демонстрируют этот процесс для пенополиуретановых (рисунок 13) и карбамидоформальдегидных (рисунок 14) смол.

Обработка результатов и определение теоретической зависимости газовыделения G_i от времени t были произведены автором методом математической регрессии. Исследованы линейная, полиномиальная, логарифмическая зависимости. Установлено, что наиболее корректно процесс газовыделения оксида пропилена при отверждении смолы ППУ–328 (рисунок 13 а) описывается полиномиальной функцией второй степени с корреляционным отношением, равным 0,9811, по формуле

$$G_1 = -0,00005t^2 - 0,0028t + 0,0038; R^2 = 0,9811. \quad (4)$$

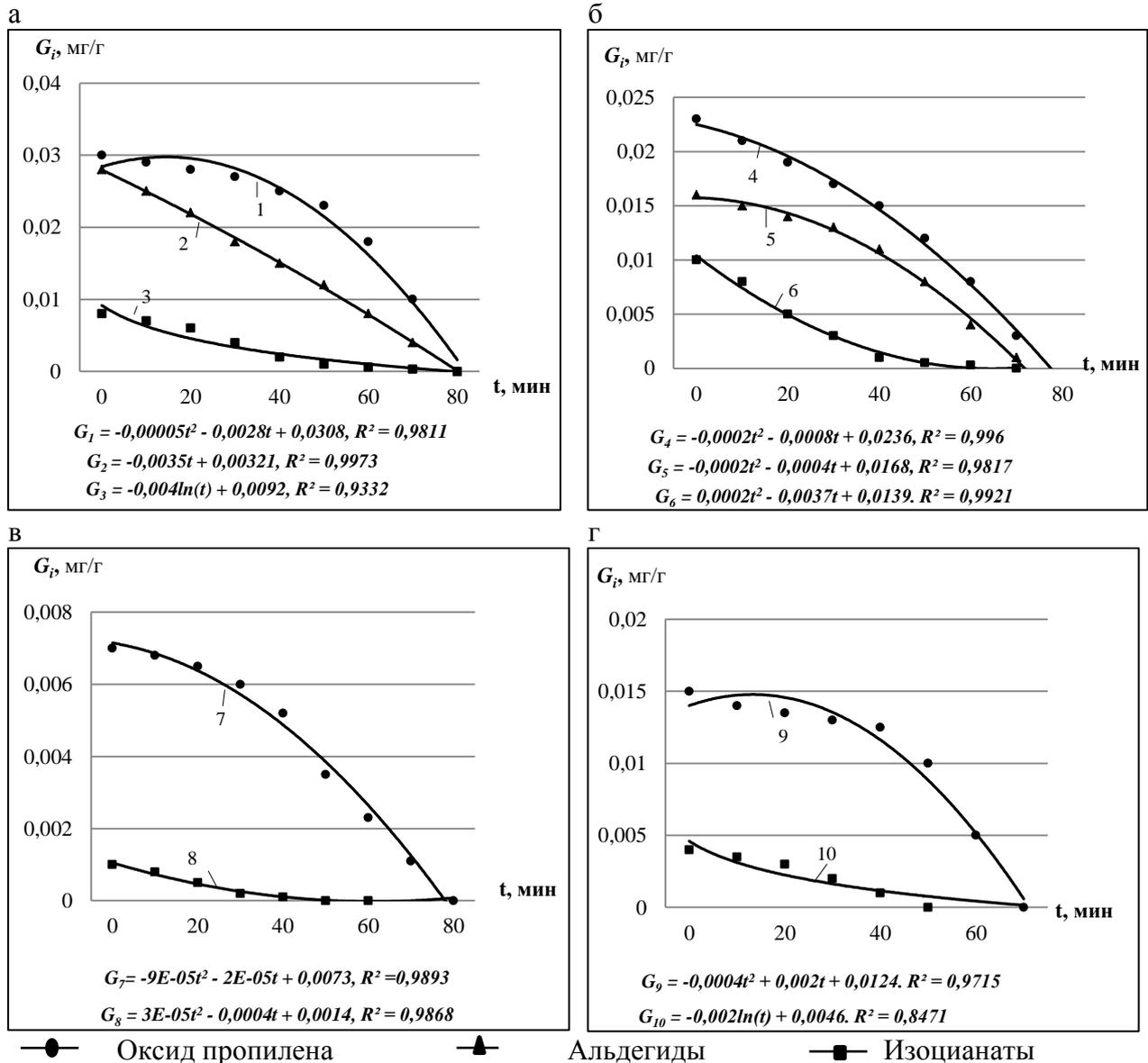
Процессу газовыделения альдегидов при отверждении смолы этой же марки присуща линейная зависимость, которая описывается формулой

$$G_2 = -0,0035t - 0,00281; R^2 = 0,9973. \quad (5)$$

Для изоцианатов характерна логарифмическая зависимость по формуле

$$G_3 = -0,004\ln(t) - 0,0092; R^2 = 0,9332. \quad (6)$$

На рисунках 13 б–г показаны результаты аналогичных исследований по определению функций $G_{4-10}(t)$ для смол марки ППУ–329, Беведол–Беведан–У и Беведол–Беведан–Н.



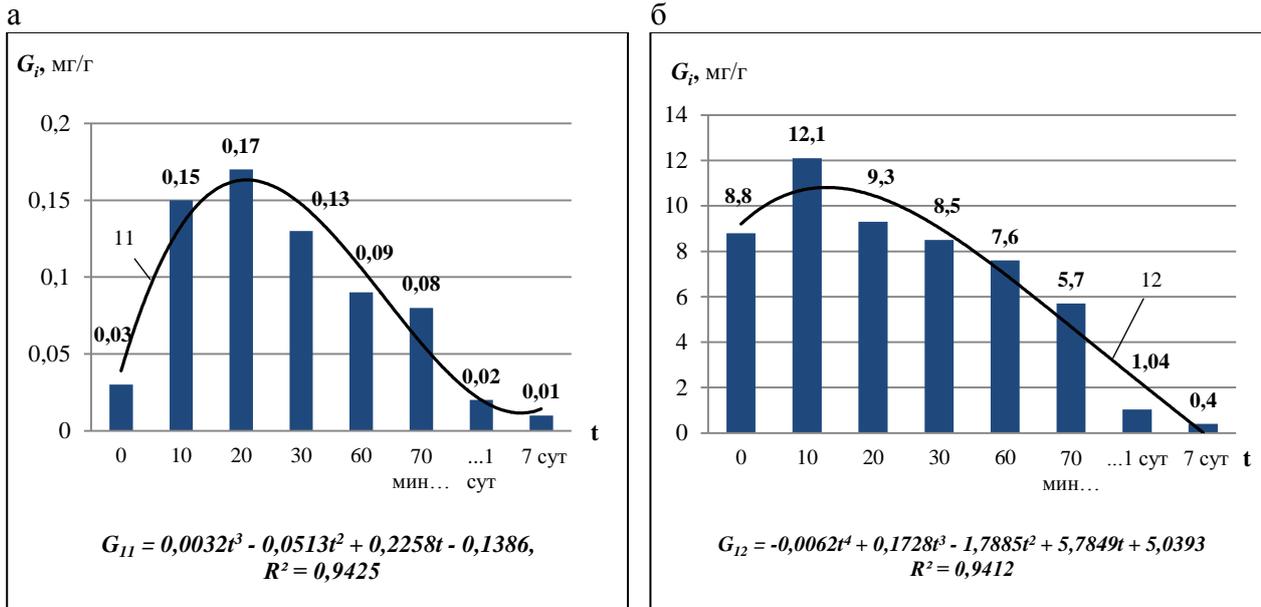
а – смола ППУ–328; б – смола ППУ–329;

в, г – состав смол Беведол–Беведан ускоренный и нормальный

Рисунок 13 – Динамика газовой выделения для пенополиуретанов различных марок

На рисунке 14 показана динамика газовой выделения формальдегида и метанола при отверждении карбамидоформальдегидной смолы. В момент отверждения материала выделение токсичных веществ возрастает в несколько раз (формальдегида в пять раз, метанола в 1,3 раза).

После окончания процесса отверждения их выделение уменьшается, а через сутки становится ниже, чем из неотвержденной смолы. Уровень выделенного формальдегида по сравнению с моментом отверждения снижается почти в восемь раз, метанола – в 12 раз.



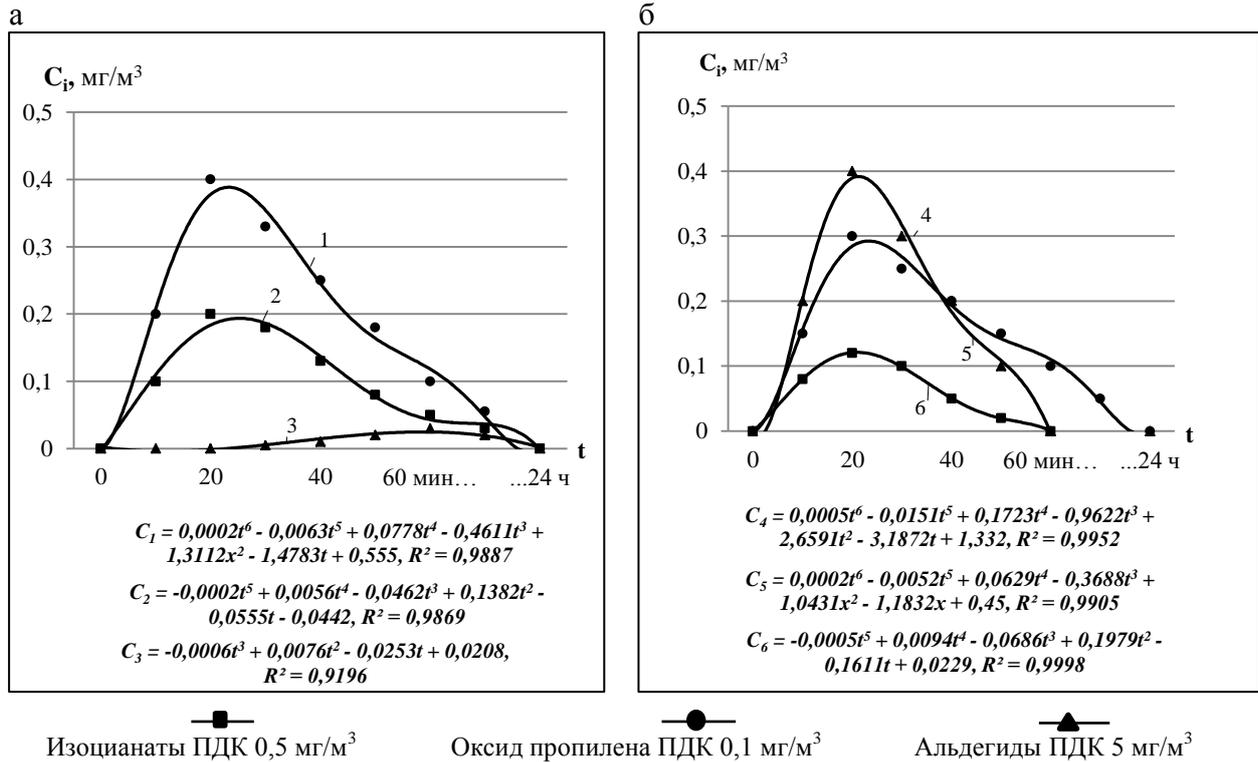
а – выделение формальдегида; б – выделение метанола
 Рисунок 14 – Динамика газовыделения при отверждении карбамидоформальдегидной смолы

На рисунке 15 показана динамика изменения концентрации вредных веществ в воздухе, которая также наиболее корректно описывается полиномиальной зависимостью 2–6–й степеней C_1 – C_6 от времени t_i для операций приготовления раствора (рисунок 15 а) и нагнетания пенополиуретана в горный массив (рисунок 15 б).

Измерения были выполнены при производственных испытаниях пенополиуретанов для упрочнения горного массива в условиях шахты. При интенсивной вентиляции выработки (500–600 м³/мин) и расходе сырья в смену 900–1000 л (темп нагнетания 2–6 л/мин) концентрации изоцианатов, альдегидов (рисунок 15) не превышали уровня предельно допустимых концентраций (0,5 и 5 мг/м³ соответственно), в то же время уровень выделения оксида пропилена превышал норматив (0,1 мг/м³) в четыре раза.

Опытно–промышленные исследования состава рудничной атмосферы были проведены при изготовлении растворов и использовании в технологических процессах полимеров на рабочих местах горных предприятий, а также в ходе аттестации рабочих мест на 20 угольных предприятиях Кузбасса: на 6037 рабочих местах с числом работающих на них – 14912 человек.

Исследования выявили зависимость загазованности токсичными веществами от вида полимерной технологии, времени отверждения полимерной смеси, массы исходного материала, скорости проветривания, длины и сечения горных выработок. Концентрации фенола и формальдегида в воздухе могут достигать 30,0 ПДК; стирола – 1,3; эпихлоргидрина – 8,0; изоцианатов – 1,2; толуола – 1,2; диметилэтанолamina (ДМА) – 1,0; метанола – 11,0; оксида и диоксида углерода – до 1,2; бутанола – 6,0; оксида пропилена до 4.



а – при приготовлении раствора; б – при нагнетании пенополиуретана в горный массив
Рисунок 15 – Динамика изменения концентрации вредных веществ в рудничной атмосфере

На основании этих исследований автором была разработана методика измерения удельного газовыделения при смешивании и отверждении компонентов полимерных материалов, которая заключается в следующем. В герметичный сосуд помещают емкость с компонентами полимерного состава, смешивают в течение 30 с. По истечении 0,1; 1; 4; 24 и 48 ч отбирают газовые пробы для качественного и количественного анализа. Анализ газовых проб осуществляют на хроматографе, фотоэлектроколориметре, газоанализаторе.

Скорость газовыделения $G_i(t)$, мг/(г · ч), рассчитывают по формуле

$$G_i(t) = \frac{C_i \cdot V_0}{m_0 \cdot \Delta t} \quad (7)$$

где C_i – концентрация i -того газообразного компонента, определенная в лабораторном эксперименте, мг/м³;

V_0 – объем газовой смеси, м³;

m_0 – исходная масса материала, г;

Δt – время газовыделения, ч.

С целью расчета параметров газо- и дымообразования полимеров, моделирования процесса горения полимеров и расчета токсичных газовыделений в условиях подземной горной выработки при участии автора был создан программный комплекс для ЭВМ «Токсика Q» на языке C++, ОС: Windows XP/Vista/7 (рисунок 16), на который получено свидетельство о государствен-

ной регистрации программы. Она внесена в Реестр программ для ЭВМ (регистрационный № 2014616116 от 11.06.14).

В состав программы входят: блок вычисления результатов измерений и блок отчета по результатам испытаний. Используемые в программном комплексе методы расчета математически обоснованы и проверены в условиях стендовых лабораторных исследований процессов термодеструкции полимерных материалов. Моделирование процесса газовой выделенности на основе лабораторных экспериментов с использованием программы «Токсика Q» позволяет рассчитать ожидаемое количество вредных веществ в рудничной атмосфере при заданных параметрах технологического процесса с учетом параметров проветривания, геометрических размеров подземной горной выработки (ПГВ) и количества полимерного материала на 1 м ее пространства.

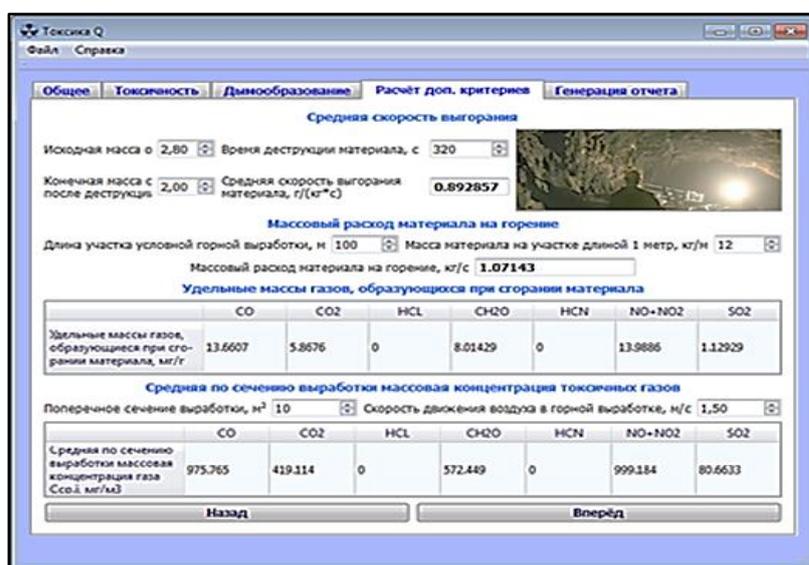


Рисунок 16 – Интерфейс программы «Токсика Q»

Разработанный программный комплекс реализует следующие расчетные параметры газовой выделенности для условий ПГВ: критерий токсичности продуктов горения – K_{gCO} ; коэффициент дымообразования – D_m ; среднюю скорость выгорания материала – n_v ; массовый расход материала на горение в ПГВ – N_g ; скорость газовой выделенности i -того токсичного газа, образовавшегося при сгорании (смешивании и отверждении) 1 кг материала – $G_i(t)$; среднюю по сечению ПГВ массовую концентрацию i -того токсичного газа $C_i(t)$ в рудничной атмосфере, $мг/м^3$, которую рассчитывают по формуле, предложенной автором

$$C_i(t) = \frac{K \cdot G_i(t) \cdot l \cdot q}{S \cdot V_B}, \quad (8)$$

где K – размерный коэффициент;

$G_i(t)$ – скорость газовой выделенности i -того токсичного газа, полученная в лабораторном эксперименте, $мг/(г \cdot ч)$;

l – длина ПГВ, м;

q – масса материала на участке ПГВ длиной 1 м, $кг/м$;

S – поперечное сечение ПГВ, м²;

$V_с$ – скорость движения воздуха в ПГВ, м/с.

Математическая модель параметров газо– и дымовыделения, реализованная в программе для ЭВМ «Токсика Q», позволила автоматизировать работы по вычислению значений и оценке параметров пожаро– и токсической опасности материалов и прогнозировать степень загазованности при применении полимерных технологий для реальных условий подземного производства, ускорить обработку больших массивов данных, повысить производительность труда при расчетах в 10 раз.

6. Методология превентивного контроля пожароопасных и токсических свойств синтетических полимеров, применяемых в угольных шахтах, базируется на классификации материалов по физико–химическим характеристикам и группам продукции, являющейся основой выбора методик измерений, алгоритма испытаний, установления критериев безопасности для допуска материалов к эксплуатации.

В целях обеспечения пожарной и промышленной безопасности угольных шахт автором разработана и методологически обоснована система превентивного контроля соответствия требованиям безопасности продукции, содержащей полимеры, в которой установлены процедуры идентификации материалов, испытаний, подтверждения соответствия, приемки и ввода в эксплуатацию этой продукции на опасных производственных объектах, какими являются предприятия угольной промышленности.

На рисунке 17 представлена организационная схема контроля и регулирования процесса обеспечения безопасного применения полимерной продукции, предназначенной для использования на предприятиях УП.

Целью системы контроля является исключение попадания на горное предприятие синтетических полимерных материалов и продукции с неподтвержденными показателями пожарной и токсической безопасности.

Основополагающими принципами, определяющими подход к безопасности, являются:

- превентивность контроля: оценка безопасности применения полимеров на стадии разработки и проектирования технологического процесса подземного производства;

- перенос центра ответственности за безопасность полимерной продукции с государственных контролирующих органов на предприятия–изготовители и предприятия–потребители этой продукции;

- объективность, системность и достоверность контроля на основе требований к компетентности испытательных лабораторий (центров) как части системы аккредитации РФ;

- первоочередное значение жизни и здоровья людей над результатами их производственной деятельности.

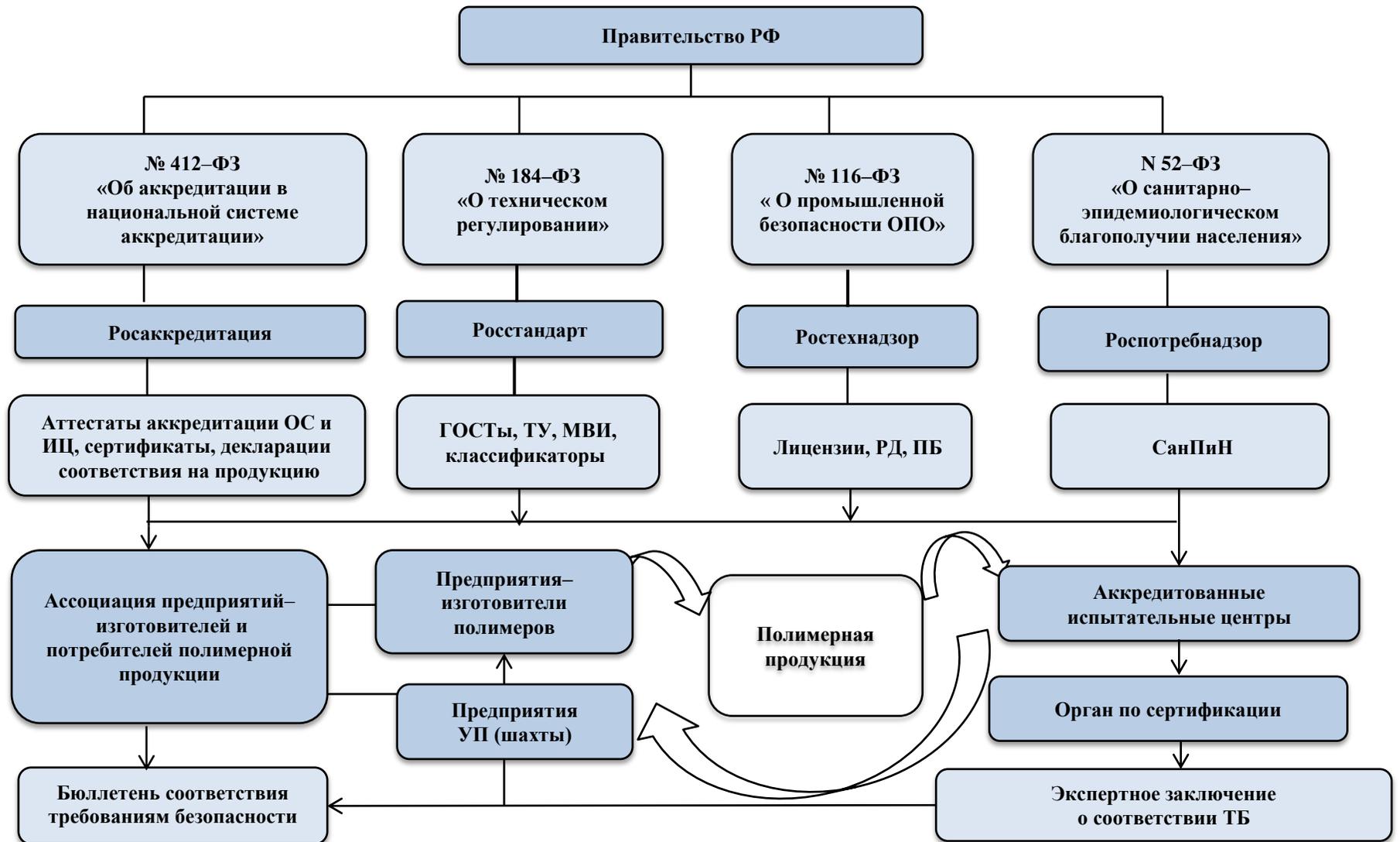


Рисунок 17 – Организационная схема контроля пожарной и токсической безопасности полимерной продукции

Функции системы контроля. Система, структура которой дана на рисунке 18, включает в себя следующие функции:

- **нормирование:** принятие законов и создание нормативно утвержденной документации;
- **измерение:** испытания полимерной продукции по параметрам безопасности;
- **оценка:** классификация и установление соответствия по критериям и нормативам безопасности;
- **информирование:** открытый доступ к сведениям о безопасной продукции представителей предприятий–изготовителей, предприятий–потребителей, а также государственных служб и агентств.



Рисунок 18 – Структура системы контроля пожарной и токсической безопасности полимерной продукции

Функция нормирования. Правительство РФ проводит государственную политику в части промышленной безопасности в лице ряда государственных служб и агентств, действующих на основании базовых законов: №412–ФЗ «Об аккредитации в национальной системе аккредитации»; № 116–ФЗ «О промышленной безопасности ОПО»; № 184–ФЗ «О техническом регулировании», а также Технических регламентов Таможенного Союза.

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) осуществляет функции по оказанию государственных услуг в сфере технического регулирования и метрологии (утверждает национальные стандарты, лицензирует средства измерения, ведет реестры государственных стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов).

Федеральная служба по аккредитации (Росаккредитация) — федеральный орган исполнительной власти выполняет функции по формированию единой национальной системы аккредитации и осуществлению контроля деятельности аккредитованных лиц: органов по сертификации и испытательных лабораторий (ОС и ИЛ).

Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору (Ростехнадзор) и Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (Роспотребнадзор) осуществляют нормативно-правовое регулирование, а также контроль и надзор в сфере промышленной безопасности, обеспечения санитарно-эпидемиологического благополучия населения Российской Федерации, защиты прав потребителей.

В системе Росаккредитации и Росстандарта предприятия-изготовители и потребители полимерной продукции взаимодействуют по следующей схеме: предприятия-изготовители выпускают продукцию и подтверждают ее безопасность путем получения сертификата безопасности в испытательных лабораториях, аккредитованных на соответствующий вид деятельности.

Функция измерения осуществляется аккредитованными центрами (лабораториями), которые проводят испытания полимерной продукции на соответствие требованиям нормативных документов по параметрам пожарной и токсической безопасности.

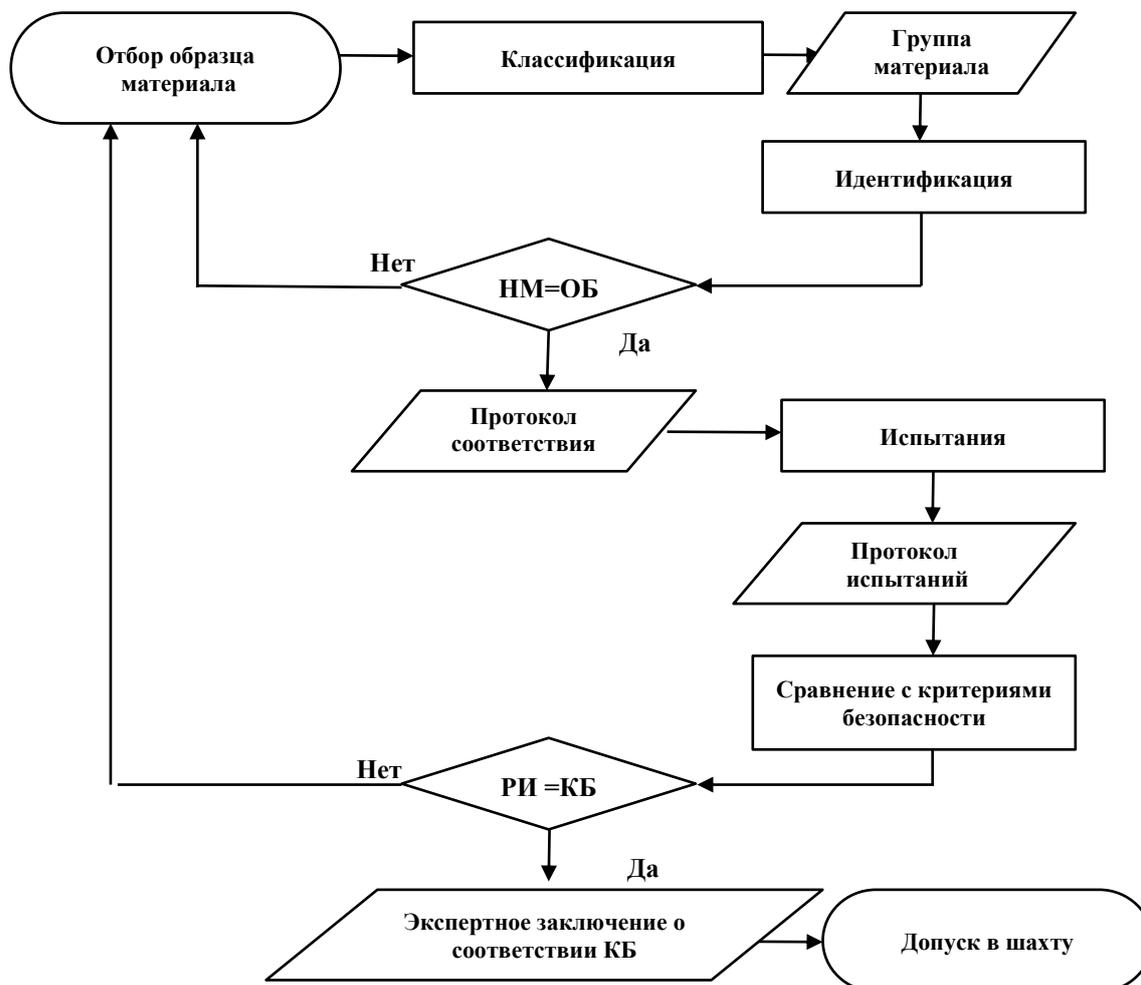
Процедура испытаний, алгоритм которой разработан автором и представлен на рисунке 19, является наиболее сложным и требующим больших материальных затрат этапом контроля.

Этот алгоритм включает в себя классификацию (установление группы материала), идентификацию, испытания, соотнесение результатов с критериями безопасности и решение о допуске материала (продукции) к использованию в технологических процессах угольных шахт.

Лаборатория (центр), проводящая данные испытания, должна быть аккредитована в системе Росаккредитации в качестве технически компетентной и независимой испытательной лаборатории на проведение испытаний пожароопасных свойств материалов и иметь соответствующую лицензию на осуществление такой деятельности, специальное помещение, лабораторную базу и штат квалифицированных специалистов. Основой работы испытательной лаборатории является реализация принципов, норм, правил, требований ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009 с целью получения достоверных результатов измерений и эффективности их использования.

Измерения параметров пожарной и токсической безопасности должны основываться на стандартах Государственной системы измерений, руководящих нормативных документах (НД) и методических разработках Росстандарта, Министерства здравоохранения РФ, Министерства природных ресурсов РФ, Росгидромета. Средства измерения (СИ) и испытательное оборудование должны проходить поверку и аттестацию в установленные сроки, иметь стандартные образцы, применяемые для градуировки СИ, контроля качества получаемых результатов измерений. Методики (методы) измерения должны иметь свидетель-

ства об аттестации в Федеральном центре стандартизации, метрологии и испытаний.



НМ – наименование материала
 ОБ – образец
 РИ – результаты испытаний
 КБ – критерии безопасности

Рисунок 19 – Алгоритм проведения испытаний полимерных материалов

При выполнении диссертационной работы был проведен большой объем лабораторных и опытно–промышленных испытаний и исследований пожароопасных (раздел 2) и токсических (раздел 5) свойств шахтных полимерных материалов, разработаны новые критерии безопасности и методы измерений, испытаний, идентификации полимерных материалов (разделы 3, 4, 5), обоснована целесообразность применения существующих критериев и методик, уточнен порядок допуска к эксплуатации полимерной продукции на угольных шахтах.

На основании этих исследований были установлены закономерности методологических подходов к процедурам классификации, идентификации, испытаний, установления классов опасности, порядка допуска к эксплуатации на угольных шахтах полимерных веществ и материалов.

Классификация полимерной продукции и отнесение ее к группам материалов является важным этапом как для идентификации, так и для последую-

щих испытаний. В зависимости от присвоенной группы полимерной продукции определяются параметры физико–химических методов для идентификации, а также параметры контроля и критерии пожарной и токсической безопасности материала.

По агрегатному состоянию полимерные материалы и изделия, используемые на угольных шахтах, делят на твердые и жидкие (рисунок 20).

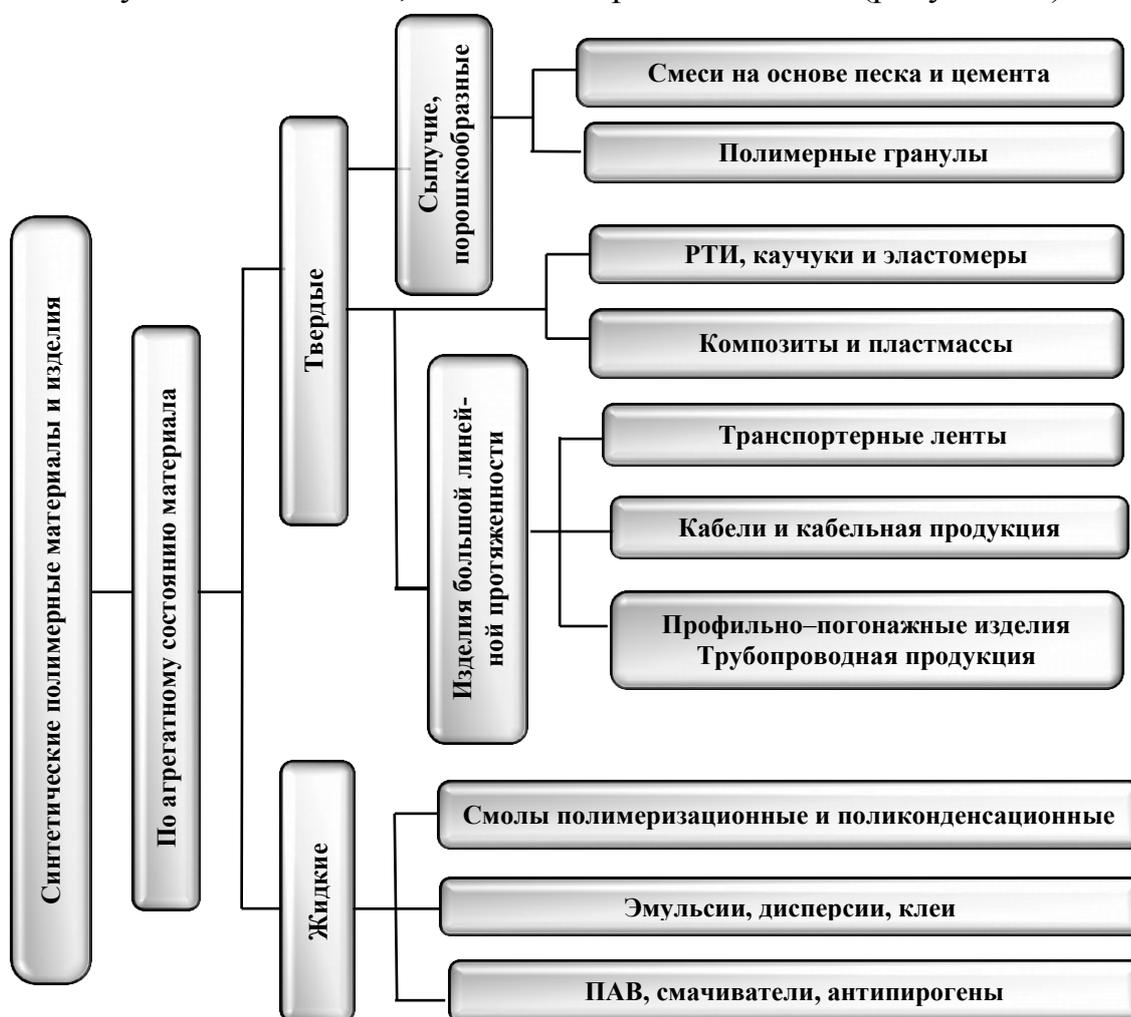


Рисунок 20 – Классификация шахтных полимерных материалов

Изделия из твердых материалов, в свою очередь, делят на изделия большой линейной протяженности (ленты транспортные, кабели и кабельная продукция, профильно–погонажные изделия и трубопроводная продукция), изделия малой линейной протяженности (резино–технические изделия, каучуки и эластомеры, древесина, пластмассы и композиты), а также материалы с сыпучими свойствами. К сыпучим (порошкообразным) материалам относят полимерные гранулы, полимерные смеси на основе песка и цемента. К жидким материалам относят смолы полимеризационные и поликонденсационные, используемые в технологиях укрепления горного массива, эмульсии, дисперсии, клеи, ПАВ, смачиватели и антипирогены.

На основе анализа и синтеза существующих систем классификации автором разработана и проведена классификация полимерных материалов, где в ка-

честве основы взят перечень материалов по группам в соответствии «ОК 005–93. Общероссийский классификатор продукции» (ОКП). Это законодательно утвержденный, общепотребительный документ, уже имеющий в своем составе номенклатуру продукции, в том числе и те виды продукции, которые применимы на предприятиях УП, что исключает двойное толкование фирменного и химического названия материала. Кроме этого, в классификации учитываются физико–химические свойства и агрегатное состояние материала, линейная протяженность изделия.

В таблице 3 приведена классификация полимерной продукции, используемой на предприятиях УП, которая содержит пять основных групп согласно номенклатуре ОКП и таможенной номенклатуре Евро–Азиатского Экономического Союза (ТН ЕАЭС).

Таблица 3– Классификация полимерных материалов по группам

Группа	Наименование продукции по ОКП	Вид продукции	КОД ОКП	Код ТН ЕАЭС
1	Ленты конвейерные (транспортные)	Ленты конвейерные резинотканевые и резинотросовые	256100, 256120 256110	4010
2	Пластмассы (материалы и полуфабрикаты)	Материалы профильно–погонажные Трубы и детали трубопроводов	224700–224800 225800	3917
3	Кабели силовые для стационарной прокладки	Кабельная продукция	354000	8544
4	Изделия неформовые, резинотехнические	Уплотнители резиновые, футеровки	254100, 254300 253100	4009
	Ремни, ткани прорезиненные и изделия из них	Пластины резиновые, ремни приводные плоские, круглые и клиновые, бельтинг, ткани прорезиненные и вулканизированные	256200–256600	4008 401021000, 591000 5903, 5906
	Пластмассы (материалы и полуфабрикаты)	Пенопласты, пленочные материалы, материалы листовые	224300–234600 225300–225600	3919–3920
	Стеклопластики	Стеклопластики, базальтопластики	229600, 229620229640	3921
	Материалы слоистые на основе эпоксидных смол	Углепластики	225630–225632	
	Продукция из полимеров прочая	Каучуки синтетические (фторсилоксановые, бутадиеновые, уретановые, изопреновые и др., латексы синтетические)	229400	4001, 4002, 400300 391000
	Цемент Смеси бетонные и растворы строительные	Цемент Смеси бетонные и растворы строительные	573000 574500	2520, 2523
5	Смолы полимеризационные и получаемые поликонденсацией	Смолы полиэфирные, фенолформальдегидные, карбамидоформальдегидные, полиуретановые	221100 222100	3901–3910
	Пластмассы (материалы и полуфабрикаты)	Эмульсии, дисперсии, клеи, замазки, герметики	224100–224200 225100–225200 225700, 226000	3901–3910
	Вещества поверхностно–активные	Смачиватели	248100–248300	3402
	Силикат натрия	Антипироген	592180	–

Процедура идентификации полимерных материалов состоит из дополняющих друг друга форм и методов входного контроля: анализа документов фирмы–поставщика, визуального и органолептического метода и, как завершающий этап, физико–химических методов, применение которых зависит от группы материала.

Для групп материалов с первой по четвертую методом входного контроля является горючесть в пламени газовой горелки, для пятой группы – определение температур воспламенения, самовоспламенения. С целью установления тождественности исходного материала, поставляемого потребителю, с образцами материала, прошедшего сертификационные испытания, могут применяться более сложные физико–химические методы идентификации (рисунок 21).

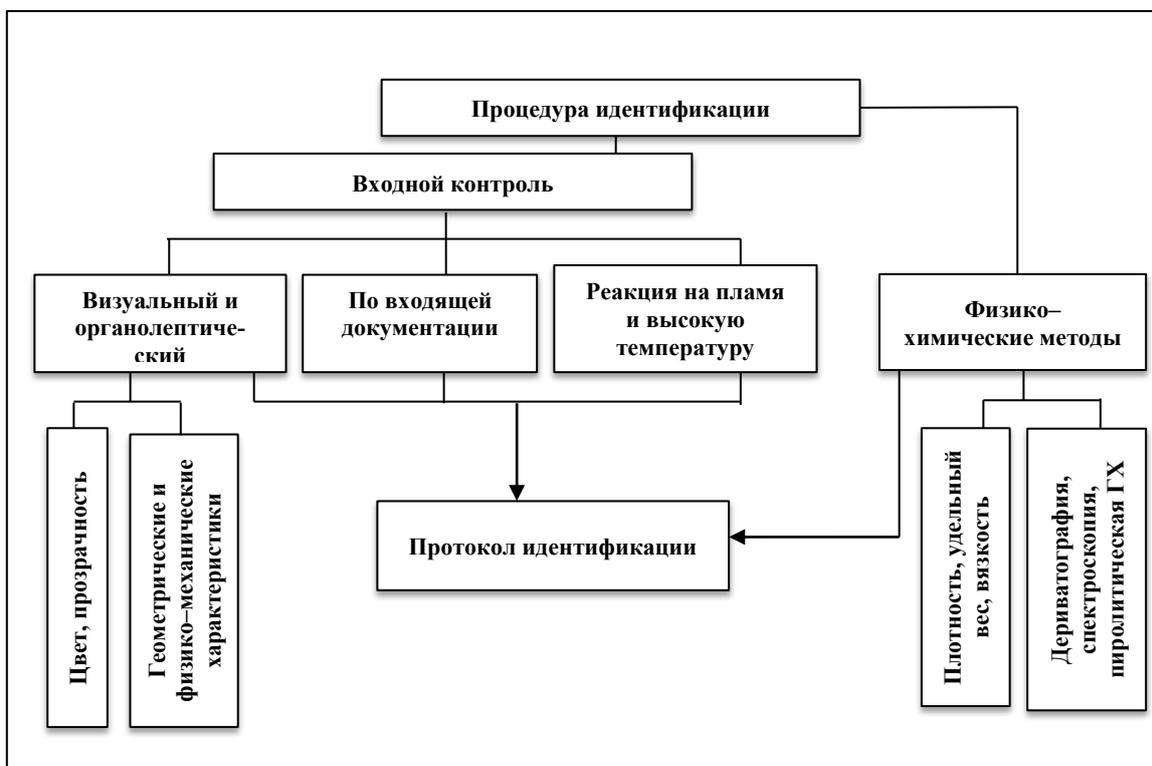


Рисунок 21 – Схема проведения процедуры идентификации полимерных материалов

Процедура идентификации завершается оформлением протокола идентификации и передачей образца на испытания.

Перечень показателей пожарной и токсической безопасности, разработанный автором для групп полимерных материалов (таблица 4), используемых на угольных шахтах, был определен на основе анализа ряда российских нормативных документов, регламентирующих требования к безопасности полимерной продукции.

Таблица 4 – Перечень показателей пожарной и токсической безопасности по группам продукции

Параметры безопасности	Группа полимерного материала				
	1	2	3	4	5
Группа горючести	+	+	+	+	+
Кислородный индекс	+	+	+	+	–
Класс опасности по критерию ТПП	+	+	+	+	+
Дымообразующая способность	+	+	+	+	+
Удельная масса аэрозолей	+	+	+	+	+
Горючесть в модельной штольне	+	–	–	–	–
Воспламенение при трении на барабане	+	–	–	–	–
Температуры: вспышки	–	–	–	–	+
воспламенения	–	–	–	–	+
самовоспламенения	–	–	–	–	+
тления	Факультативно				
Удельное газовыделение при смешивании, отверждении материала	–	–	–	–	+
Предел распространения пламени	+	+	+	–	–
Горючесть в пламени спиртовой горелки (время самозатухания)	+	+	–	–	–
Предел огнестойкости	–	–	+	–	–
Показатель коррозионной активности продуктов термодеструкции	–	–	+	–	–
Примечание – показатель применяется (+); не применяется (–)					

Из таблицы 4 видно, что основными показателями пожарной и токсической безопасности для полимерной продукции, применяемой на угольных шахтах, являются: группа горючести, кислородный индекс, класс опасности по критерию ТПП, дымообразующая способность, определение удельной массы аэрозолей термодеструкции; температура тления. Однако для некоторых групп материалов, таких как конвейерные ленты, кабельная продукция и полимерные изделия большой линейной протяженности, существует еще ряд параметров, которые необходимо определять при испытаниях. Это, например, горючесть в модельной штольне, воспламенение при трении на барабане (конвейерные ленты), предел огнестойкости и показатель коррозионной активности (кабельная продукция) и др. Для полимерных смол в составе ампул химического крепления анкеров, смачивающих, связывающих веществ и антипирогенов (материалов, которые проходят в технологическом процессе цикл физико–химических превращений: жидкость – твердое тело) следует определять температурные параметры: температуру вспышки, воспламенения и самовоспламенения, а также удельное газовыделение при смешивании и отверждении компонентов, входящих в их состав.

Процедура испытаний проводится на основе методик измерений параметров пожарной и токсической безопасности.

Сформированный автором на основе анализа нормативно–технической документации перечень методик (таблица 5) содержит государственные стандарты, руководящие документы Ростехнадзора, утвержденную и внесенную в Госреестр «Методику (метод) измерений показателя токсичности продуктов горения веществ и материалов» (ФР.1.31.2014.18129) и ряд других методик, разработанных автором данной диссертационной работы.

Таблица 5 – Перечень методик измерений пожароопасных и токсических свойств полимерных веществ и материалов

Показатель пожароопасности	Наименование документа	Рекомендуемая методика измерения
Группа горючести	ГОСТ 12.1.044–89 пп. 4.1, 4.2, 4.3	Метод экспериментального определения группы негорючих материалов Косвенное определение группы горючести газов и жидкостей по другим экспериментально определенным показателям пожаровзрывобезопасности. Метод экспериментального определения группы трудногорючих и горючих твердых веществ и материалов
Класс опасности материала по показателю ТПГ	ГОСТ 12.1.044–89 п.4.20	Метод экспериментального определения показателя токсичности продуктов горения полимерных материалов
	ФР.1.31.2014.18129	Методика (метод) измерений показателя токсичности продуктов горения веществ и материалов*
Кислородный индекс	ГОСТ 12.1.044–89 п.4.14	Метод экспериментального определения кислородного индекса пластмасс
	РД 03–423–01, Приложение В	Методика испытания конвейерных лент на горючесть по методу определения кислородного индекса
Горючесть в модельной штольне	РД 03–423–01, Приложение Д	Методики испытаний на горючесть конвейерных лент в модельных (лабораторных) штольнях
Горючесть в пламени спиртовой горелки	РД 03–423–01, Приложение Г	Методика испытания конвейерных лент на горючесть в пламени спиртовой горелки
Воспламеняемость при трении на барабане	РД 03–423–01, Приложение Б	Методика определения воспламеняемости конвейерных лент при трении на барабане
Температурные показатели (Т вспышки, Т воспламенения, Т самовоспламенения, Т тления)	ГОСТ 12.1.044–89 пп. 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9	Метод экспериментального определения температуры вспышки жидкостей в закрытом тигле Метод экспериментального определения температуры вспышки жидкостей в открытом тигле Метод экспериментального определения температуры воспламенения жидкостей Метод экспериментального определения температуры воспламенения твердых веществ и материалов Метод экспериментального определения температуры самовоспламенения газов и жидкостей Метод экспериментального определения температуры самовоспламенения твердых веществ и материалов

Показатель пожароопасности	Наименование документа	Рекомендуемая методика измерения
Дымообразующая способность	ГОСТ 12.1.044–89 п. 4.18	Метод экспериментального определения коэффициента дымообразования твердых веществ и материалов
	п.4.5 диссертационной работы	Методика измерения интегрального показателя склонности материалов к дымообразованию*
	ГОСТ ИЕС 61034–2–2011	Измерение плотности дыма при горении кабелей в заданных условиях
Газовыделение при смешивании, отверждении компонентов материала	п. 5.5.1 диссертационной работы	Методика измерения удельного газовыделения при смешивании и отверждении компонентов полимерных материалов*
Аэрозоли ТПГ	ФР.1.31.2014.18129	Методика (метод) измерений показателя токсичности продуктов горения веществ и материалов*
	п. 4.5 диссертационной работы	Методика измерения интегрального показателя склонности материалов к дымообразованию*
	ГОСТ ИЕС 61034–2–2011	Измерение плотности дыма при горении кабелей в заданных условиях
Предел распространения горения кабельного изделия	ГОСТ ИЕС 60332–2011	Испытания электрических и оптических кабелей в условиях воздействия пламени
Предел огнестойкости кабельного изделия	ГОСТ ИЕС 60331–2011	Испытания электрических и оптических кабелей в условиях воздействия пламени Сохранение работоспособности
Показатель коррозионной активности продуктов термодеструкции кабельного изделия	ГОСТ ИЕС 60754–1–2011 ГОСТ ИЕС 60754–2–2011	Определение количества выделяемых газов галогенных кислот Определение степени кислотности выделяемых газов измерением рН и удельной проводимости
Нераспространение пламени	ГОСТ 54772–2011	Метод испытания вентиляционных гибких шахтных труб на нераспространение пламени
* – впервые разработанные методики		

Функция оценки. Оценка соответствия заявленной продукции установленным требованиям осуществляется на основе анализа протоколов испытаний экспертом органа сертификации, аккредитованного в соответствующей области.

Эксперт проводит анализ результатов испытаний на соответствие критериям пожарной и токсической безопасности полимерных материалов. Руководящими и регламентирующими документами при этом являются: «Правила безопасности в угольных шахтах»; № 123–ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности»; ГОСТ 12.1.044–89 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения»; СанПиН 2.2.2948–11 «Гигиенические требования к организациям, осуществляющим деятельность по добыче и переработке угля (горючих сланцев) и организации работ»; РД 03–423–01 «Нормы безопасности на конвейерные ленты для

опасных производственных объектов и методы испытаний»; ГОСТ Р 54772–2011 «Трубы вентиляционные гибкие шахтные и фасонные части к ним. Общие технические требования и методы испытаний»; ГОСТ 31565–2012 «Кабельные изделия. Требования пожарной безопасности»; «Правила безопасности при ведении горных работ и переработке твердых полезных ископаемых»; ПБ 05–580–03 «Правила безопасности при обогащении и брикетировании углей (сланцев)»; ГН 2.2.5.1313–03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» и другие документы, предусмотренные для данного вида продукции.

Результаты испытаний, оформленные в виде протокола, сравнивают с критериями безопасности и в случае соответствия передают в орган по сертификации, а в случае несоответствия сообщают заказчику для принятия им решения о повторном отборе пробы материала, предприятию–изготовителю для изменения рецептуры изготовления материала либо предприятию–потребителю для обоснования отказа в закупке партии некачественной продукции.

Критерии пожарной и токсической безопасности разработаны для допуска полимерных материалов к использованию на угольных шахтах, исходя из соответствующего регламентирующего документа и указанного в нем норматива безопасности (таблица 6).

Таблица 6 – Критерии допуска материалов к эксплуатации на угольных шахтах по параметрам пожарной и токсической безопасности

Показатель безопасности	Наименование документа	Критерии допуска материала для эксплуатации в угольных шахтах
Группа горючести	ГОСТ 12.1.044–89	Трудногорючие (трудносгораемые) – для твердых материалов Трудновоспламеняемые – для жидкостей
Класс опасности материала по критерию ТПГ (K_{gCO})	ГОСТ 12.1.044–89	Умеренно– и малоопасный
Кислородный индекс, %	РД 03–423–01 ГОСТ 54772–2011	Не менее 30% (конвейерные ленты) Не менее 29% (трубы полимерные)
Горючесть в модельной штольне	РД 03–423–01,	Длина несгоревшей части образца не менее 30 %
Горючесть в пламени спиртовой горелки (время самозатухания горящих материалов, с)	РД 03–423–01	Время горения шести образцов с обкладками – не более 18 с Одного образца с обкладками – 5 с
Воспламеняемость при трении на барабане, °С	РД 03–423–01	Лента не должна воспламениться, температура барабана не должна превышать 500 °С
Температурные показатели, °С (Т вспышки, Т воспламенения, Т самовоспламенения, Т тления)	ГОСТ 12.1.044–89	ГОСТ 12.1.044–89 (п. 2.2)
Дымообразующая способность	ГОСТ 12.1.044–89	Умеренная и малая

Показатель безопасности	Наименование документа	Критерии допуска материала для эксплуатации в угольных шахтах
Газовыделение при смешивании, разрушении компонентов материала, мг/м ³	ГН 2.2.5.1313–03 ГН 2.2.5.2100–06	Менее ПДК в воздухе рабочей зоны при пересчете на условную горную выработку
Аэрозоли ТПП, мг/м ³	ГН 2.2.5.1313–03	Менее ПДК в воздухе рабочей зоны при пересчете на условную горную выработку
Предел распространения горения кабельного изделия	ГОСТ 31565 – 2012	По таблице 1 (ГОСТ 31565 – 2012)
Предел огнестойкости кабельного изделия	ГОСТ 31565 – 2012	По таблице 1 (ГОСТ 31565 – 2012)
Показатель коррозионной активности продуктов термодеструкции кабельного изделия	ГОСТ 31565 – 2012	По таблице 1 (ГОСТ 31565 – 2012)
Нераспространение пламени (трубы стеклопластиковые)	ГОСТ 54772–2011	Пламя распространяется по трубе на длину не более 1 м от центра очага, то есть если неповрежденным остается участок трубы длиной не менее 4 м

Порядок допуска материалов к эксплуатации в угольных шахтах состоит в следующем. После сравнения результатов испытаний с критериями безопасности и установления соответствия продукции этим критериям протоколы испытаний вместе с другой документацией предприятие–заказчик испытаний данной продукции передает в орган по сертификации, аккредитованный на данный вид деятельности в системе Росаккредитации. Орган по сертификации выдает заказчику экспертное заключение о соответствии полимерного материала требованиям безопасности, что является основанием для допуска к эксплуатации данной продукции на угольных шахтах.

Функция информирования. Предприятие–изготовитель информирует о результатах экспертизы ассоциацию предприятий–изготовителей и потребителей полимерной продукции, а также передает данные о полученном экспертном заключении и протоколы испытаний в информационную систему Росаккредитации для широкого доступа и ознакомления заинтересованных лиц. Предприятие–потребитель либо проектная организация на основе данных о пожароопасных и токсических свойствах материала разрабатывает дополнительные меры пожарной безопасности и меры по защите работников от неблагоприятного воздействия вредных веществ.

Таким образом, методологические принципы, разработанные автором в данном исследовании, позволяют вычлнить проблемы, определить совокупность взаимовлияющих факторов и создать систему контроля пожароопасных и токсических свойств веществ и материалов, которая обеспечивает порядок допуска для использования на предприятиях угольной промышленности полимерной продукции надлежащего качества с подтвержденными параметрами безопасности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации на основании выполненных автором теоретических исследований процесса термодеструкции синтетических полимеров и особенностей их применения в технологиях подземной угледобычи решена крупная научная проблема повышения пожарной и промышленной безопасности угольных шахт путем разработки методологических основ превентивного контроля и прогноза пожароопасных и токсических свойств шахтных полимерных материалов.

Основные научные выводы и практические результаты диссертации заключаются в следующем:

1. Выявлено, что основным источником опасности для горнорабочих при применении синтетических полимеров в угольных шахтах являются токсичное газо– и дымовыделение в процессе термодеструкции.

Установлена зависимость численных значений показателей пожарной и токсической опасности от вида полимерного материала (изделия), его рецептуры (химического состава), агрегатного состояния. Значения критерия токсичности продуктов горения для шахтных полимерных материалов могут достигать 328,5 мг/г, коэффициента дымообразования – 2072,0 м²/кг, что соответствует высоким классам опасности.

2. Спроектирована и изготовлена оригинальная лабораторная установка «Термодес». Конструкция установки позволяет моделировать динамику газовых и дымовых потоков в горной выработке и комплексно определять ряд параметров и показателей термодеструкции полимеров – K_{gCO} , R_u , I , T , n_g , N_2 , C_i , m_a , t_i .

Токсикологическими исследованиями доказано, что для прогноза аддитивного токсического эффекта продуктов горения материалов необходимым условием является измерение удельных масс выделившихся газов: диоксида серы, оксидов азота, формальдегида, хлористого водорода, цианистого водорода.

Получены результаты морфологических и физико–химических исследований твердых аэрозолей термодеструкции – фиброгенов и канцерогенов. В максимальном режиме разложения они представлены мелкосажистыми частицами (размером от 1 до 100 мкм) раздражающего и прижигающего действия, масса которых составляет до 10 % от общей массы материала (20–100 мг/г).

Установлено, что хлопьевидные аэрозоли при горении конвейерных лент снижают ресурс фильтрующих самоспасателей на 10–20 %, закупоривая пути фильтрации воздуха и увеличивая перепад давления на фильтре в 2–3 раза от норматива, поэтому применение таких средств для спасения людей в шахтах недопустимо.

3. Предложен и теоретически обоснован новый критерий для оценки токсичности продуктов горения полимерных материалов K_{gCO} . Разработана математическая модель и получена формула для расчета аддитивного токсического эффекта индивидуальных летучих продуктов горения. Введены граничные условия для классификации материалов по этому показателю, определены «эталонное» вещество – оксид углерода и норматив для суммации – $ПДК_i$.

Расчетная «Методика (метод) измерений показателя токсичности продуктов горения веществ и материалов» (ФР.1.31.2014.18129) прошла апробацию при проведении более двухсот испытаний шахтных полимерных материалов в рамках деятельности Центра сертификации продукции горного машиностроения АО «НЦ ВостНИИ».

Сравнение с литературными данными и результатами испытаний, проведенных другими лабораториями стандартным методом экспериментальной токсикометрии (с затравкой лабораторных животных), показало совпадение оценки классов опасности материалов.

4. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена методика оценки дымообразующей способности материалов по интегральному показателю R_u , характеризующему динамику дымообразования.

Сравнительные испытания шахтных материалов двумя методами – статическим и динамическим выявили, что интегральный показатель R_u превышает коэффициент дымообразования D_m в 1,2–3 раза за счет учета общего количества дыма, генерируемого материалом при термодеструкции, что дает право применять R_u в качестве дополнительного критерия для прогноза дымообразующей способности материалов. Методика адаптирована для номенклатуры шахтных полимерных материалов.

5. Реализована на практике идея прогноза степени загазованности горных выработок при применении технологий физико–химического воздействия на неустойчивые горные породы путем моделирования процессов газовыделения и выявления теоретических закономерностей его протекания. Сконструирован, изготовлен и оснащен приборами стенд для исследования кинетики газовыделения $G_i(t)$ при смешивании компонентов жидких полимерных смол.

Лабораторными исследованиями процесса образования и миграции в воздух вредных веществ при деструкции составов ампул химического крепления анкером (Fenoflex K, Jetrok, Беведол–Беведан, АПУ–1300 и др.) установлено, что степень загазованности зависит от особенностей технологии, химического состава, массы веществ, кинетики газовыделения, скорости проветривания, длины и сечения горной выработки.

Шахтные эксперименты со смолами КФ–МТ, МФФ–М, ППУ–328, ППУ–329, Беведол–Беведан и другими по определению динамики газовыделения при смешивании, нагнетании смол в горный массив и в процессе их отверждения выявили, что интенсивность газовыделения токсикантов (фенол, формальдегид, стирол, диизоцианат, оксид пропилен, триэтиламин, оксид и диоксид углерода, метанол, эпихлоргидрин и др.) в рудничную атмосферу может достигать величин от $1 \cdot 10^{-8}$ до 75,0 мг/г·ч, что приводит к превышению предельно допустимых концентраций в 1,1–30 раз.

Данные шахтных экспериментов стали подтверждением результатов теоретического прогноза, полученного на основе математических моделей и исследований кинетики газовыделения в лабораторных условиях.

6. Научно обоснована методология и сформулированы принципы превентивного контроля пожарной и токсической безопасности шахтных полимерных

материалов. Впервые введена их классификация, установлены пять групп этих материалов согласно номенклатуре ОК 005–93 и физико–химическим свойствам.

Доказано, что методы идентификации, параметры контроля и критерии пожарной и токсической безопасности должны выбираться согласно принадлежности материала к одной из этих групп. Предложен алгоритм испытаний полимерных материалов на соответствие требованиям безопасности для допуска к эксплуатации в угольных шахтах.

Составлены справочные каталоги пожароопасных и токсических свойств шахтных полимерных веществ и материалов. Рекомендован комплекс противопожарных мероприятий и мер по выбору и применению средств индивидуальной защиты для предупреждения неблагоприятного воздействия вредных веществ при использовании полимерных материалов в угольных шахтах.

В результате нового подхода к методам прогнозирования пожарной и токсической безопасности шахтных полимеров разработаны предложения по включению дополнений в Федеральный закон от 21.07.1997 № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов», в программу стандартизации «Развитие угольной промышленности» по разработке национального стандарта «Материалы и изделия для угольных шахт. Порядок контроля пожарной и токсической безопасности».

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в журналах, включенных в список ВАК РФ

1. Уварова, В.А. Установка для исследования термической деструкции материалов / В.А. Уварова, Т.М. Грачева // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2006. – № 2. – С. 131–134.

2. Уварова, В.А. Исследование состава аэрозольной фазы термической деструкции материалов, используемых в шахтах / В.А. Уварова, В.И. Хавова, Т.М. Грачева // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2007. – № 2. – С. 47–53.

3. Трубицын, А.А. Исследование газообразных продуктов низкотемпературного окисления угольной пыли // А.А. Трубицын, Н.В. Трубицына, В.А. Уварова, Т.М. Грачева // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2005. – № 2. – С. 77–80.

4. Уварова, В.А. Исследование состава газовой фазы термической деструкции материалов, используемых в шахтах / В.А. Уварова, В.И. Хавова, Т.М. Грачева // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2009. – № 1. – С. 54–58.

5. Уварова, В.А. Исследование динамических параметров процесса дымообразования при термодеструкции материалов, рекомендуемых к использованию в шахтах / В.А. Уварова, Т.М. Грачева, В.Е. Уваров // Вестник Научного

центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2010. – № 2. – С. 166–173.

6. Уварова, В.А. Развитие методов исследования пожаровзрывоопасных свойств веществ и материалов, рекомендуемых к применению в шахтах, на экспериментальной базе ОАО «НЦ ВостНИИ» / В.А. Уварова // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2011. – № 2. – С. 28–33.

7. Уварова, В.А. Дериватографический метод определения кинетических параметров термической деструкции веществ и материалов, используемых в угольных шахтах / В.А. Уварова, В.И. Мурашев // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2012. – № 2. – С. 175–179.

8. Уварова, В.А. Критерии оценки токсичности продуктов горения веществ и материалов, используемых в угольных шахтах / В.А. Уварова, Т.М. Грачева // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2012. – № 2. – С. 78–83.

9. Уварова, В.А. О причинах отравлений при крупных авариях на угольных шахтах / В.А. Уварова // Технологии техносферной безопасности: научный Интернет-журнал. – Вып. 6 (46). – 7 с. URL: <http://ipb.mos.ru/ttb/2012-6> (дата обращения: 29.12.2012).

10. Копытин, В.А. Анализ российских нормативных документов, регламентирующих требования к пожарной и токсической безопасности шахтных материалов и изделий / В.А. Копытин, В.А. Уварова, В.Е. Уваров // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2013. – № 1.1. – С. 105–110.

11. Уварова, В.А. Инновационный метод оценки токсичности продуктов горения материалов / В.А. Уварова // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2013. – № 1.2. – С. 174–178.

12. Уварова, В.А. Показатели пожароопасности шахтных конвейерных лент / В.А. Уварова, С.И. Голоскоков, Н.М. Недосекина // Безопасность труда в промышленности. – 2014. – № 2. – С. 54–58.

13. Уварова, В.А. Пожарная и токсическая опасность полимеров и композитов, используемых в анкерной крепи горных выработок / В.А. Уварова // Горная промышленность. – 2014. – № 1(113). – С. 106–110.

14. Уварова, В.А. Шахтные сетки из армированных пластиков и показатели их пожароопасности / В.А. Уварова, А.И. Фомин // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2014. – № 2. – С. 140–143.

15. Уварова, В.А. Показатели пожароопасности полимерных материалов, применяемых при угледобыче подземным способом / В.А. Уварова // Пожарная безопасность. – 2014. – № 2. – С. 126–130.

16. Уварова, В.А. Экологическая безопасность химических ампул анкерного крепления / В.А. Уварова, А.И. Фомин // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2014. – № 2. – С. 174–176.

17. Уварова, В.А. Изделия из синтетических полимеров на предприятиях горнодобывающего комплекса / В.А. Уварова // Безопасность труда в промышленности. – 2014. – № 5. – С.63–66.

18. Баскаков, В.П. Полимерные композиты в горной промышленности, их пожарная и экологическая безопасность / В.П. Баскаков, В.А. Уварова // Безопасность труда в промышленности. – 2014. – № 6. – С.63–68.

19. Голоскоков, С.И. Пожарная и экологическая безопасность смачивающих составов для борьбы с угольной пылью /С.И. Голоскоков, В.А.Уварова, М.С. Сазонов, Е.И. Голоскоков // Горная промышленность. – 2014. – № 3(115). – С. 72–74.

20. Уварова, В.А. Методологические основы системы контроля пожарной и токсической безопасности полимерных материалов / В.А. Уварова, А.И. Фомин // Вестник Кузбасского государственного технического университета.– 2014. – № 5. – С.155–161.

21. Уварова, В.А. Математическая модель параметров газовыделения для технологических процессов с использованием полимеров / В.А. Уварова, В.Е. Уваров, А.И. Фомин // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2014. – № 6. – С.161–163.

22. Уварова, В.А. Система контроля пожарной и токсической безопасности полимерных материалов на горных предприятиях / В.А. Уварова, В.П. Баскаков, С.А. Прокопенко // Безопасность труда в промышленности. – 2015. – № 3. – С.45–50.

23. Уварова, В.А. Исследование динамики газовыделения при применении полимерных смол в технологиях укрепления горного массива методом математической регрессии / В.А. Уварова, А.М. Ермолаев // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2015. – № 2. – С. 37–40.

Статьи в других журналах и сборниках научных трудов

24. Белавенцев, Л.П. Составы облегченных материалов для создания быстровозводимых изолирующих сооружений в шахтах / Л.П. Белавенцев, Т.М. Грачева, В.А. Уварова // Безопасность угольных предприятий: сб. науч. тр. / НЦ ВостНИИ. – Кемерово: НЦ ВостНИИ, 2001. – С. 55–60.

25. Уварова, В.А. О профзаболеваниях работников угольной промышленности / В.А. Уварова, В.В. Киселев // Охрана труда и социальное страхование. – 2002. – № 7. – С. 58–61.

26. Уварова, В.А. Особенности проведения аттестации рабочих мест по химическому фактору на угольных карьерах / В.А. Уварова // Безопасность угольных предприятий: сб. науч. тр. / НЦ ВостНИИ. – Кемерово: НЦ ВостНИИ, 2002. – С. 174–179.

27. Уварова, В.А. Особенности оценки условий труда по химическому фактору при проведении аттестации рабочих мест на угольных шахтах / В.А.

Уварова // Безопасность угольных предприятий: сб. науч. тр. / НЦ ВостНИИ. – Кемерово: НЦ ВостНИИ, 2002. – С.161–173.

28. Уварова, В.А. Хроматографическое определение вредных веществ на рабочих местах предприятий угольной промышленности / В.А. Уварова // Безопасность угольных предприятий: сб. науч. тр. / НЦ ВостНИИ. – Кемерово: НЦ ВостНИИ, 2002. – С. 154–161.

29. Недосекина, Н.М. Вредные газы / Н.М. Недосекина, В.А. Уварова, В.С. Зыков // Российская угольная энциклопедия: в 3 т. –Т.1. – М.– СПб.: Изд-во «ВСЕГЕИ», 2004. – С. 288–289.

30. Уварова, В.А. Инновации в определении комплекса пожароопасных свойств шахтных материалов / В.А. Уварова // Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности: тр. Международной научно–практической конференции; под общей ред. чл.–кор. РАН В.И. Клишина.– Кемерово, 2013. – С. 280–282.

31. Уварова, В.А. Полимерные материалы на предприятиях подземной угледобычи и их пожарная и экологическая безопасность / В.А. Уварова // Современная техника и технологии: проблемы, состояние и перспективы. Материалы III Всероссийской научно–технической конференции 18–19 декабря 2013 г.; под ред. к.т.н., доц. Н.И. Черкасовой. – Рубцовск: Рубцовский индустриальный институт, 2013. – С. 50–52.

32. Уварова, В.А. Исследование пожароопасных свойств полимерных материалов, применяемых для крепления горных выработок / В.А. Уварова // Научный вестник Московского государственного горного университета. – 2014. – № 3 (48). – С. 149–153.

33. Уварова, В.А. Проблемы безопасного использования полимерных материалов / В.А. Уварова // Научно-технические разработки и использования минеральных ресурсов: сб. науч. статей; под общ. ред. проф. В.Н. Фрянова. — Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2014. – С. 394–400.

34. Уварова, В.А. Безопасность шахтных полимерных материалов / В.А. Уварова // Углекислотная и экология Кузбасса: сб. тез. докл. Международного Российско–Казахстанского симпозиума, 5–8 октября 2014 г., г. Кемерово. – Кемерово: Полиграф, 2014. – С.74.

35. Уварова, В.А. Состав токсичных продуктов горения полимерных материалов, используемых на предприятиях угольной промышленности / В.А. Уварова // Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири. СИБРЕСУРС 2014: материалы XV Международной научно–практической конференции, 6–7 ноября 2014 г., г. Кемерово [Электронный ресурс]. – Кемерово: КузГТУ, 2014.

Патенты РФ на изобретения

36. Св. на полезную модель № 14083 Российская Федерация, МПК G01N25/00. Установка для исследования термической деструкции материалов / А.А. Трубицын, В.А. Уварова, Т.М. Грачева, В.И. Хавова, Н.В. Трубицына; заявитель и патентообладатель Государственный Восточный научно–

исследовательский институт по безопасности работ в горной промышленности. – № 99126328. – заявл. 14.12.99; опубл. 27.06.00, Бюл. № 18.

37. Пат. № 2300098 Российская Федерация, МПК G01N25/22. Способ оценки токсичности продуктов горения материалов / А.А. Трубицын, Н.В. Трубицына, В.А. Уварова, Т.М. Грачева; заявитель и патентообладатель ООО «ВостЭКО». – № 2005137275; заявл. 30.11.05; опубл. 27.05.07, Бюл. № 15.

38. Пат. № 2418294 Российская Федерация, МПК G01N25/00. Способ определения дымообразующей способности твердых веществ и материалов / В.А. Уварова, Т.М. Грачева, В.Е. Уваров; заявитель и патентообладатель ОАО «Научный центр ВостНИИ по безопасности работ в горной промышленности». – № 2009140559; заявл. 02.11.09; опубл. 10.05.11, Бюл. № 13.

39. Заявка № 2002132305 Российская Федерация, МПК G01N30/02. Способ определения содержания углеводов в воздухе / В.А. Уварова, С.П. Ворошилов; заявитель ООО «ВостЭКО»; заявл. 02.12.02; опубл. 10.06.04, Бюл. № 16; приоритет 02.12.2002.

Зарегистрированные программы для ЭВМ

40. Программа для ЭВМ № 2014616116 Российская Федерация. Токсика Q / В.Е. Уваров, В.А. Уварова; заявитель и правообладатель ОАО «Научный центр ВостНИИ по безопасности работ в горной промышленности»; – № 2014613399; заявл. 11.06.14; опубл. 20.06.14, Бюл. № 7(93).

