

**Акционерное общество «Научный центр ВостНИИ
по безопасности работ в горной промышленности»
(АО «НЦ ВостНИИ»)**

На правах рукописи



**УВАРОВА
ВАРВАРА АЛЕКСАНДРОВНА**

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

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

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант: Фомин Анатолий Иосифович

Кемерово 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Оглавление	2
Введение	7
1. Состояние вопроса.....	18
1.1. Анализ российских нормативных документов, регламентирующих требования к пожарной и токсической безопасности шахтных полимерных материалов.....	22
1.2. Анализ существующих методов оценки пожароопасных и токсических свойств шахтных полимерных материалов	29
1.2.1. Методы определения токсичности продуктов горения.....	31
1.2.2. Методы определения дымообразующей способности	33
1.2.3. Методы идентификации материалов.....	34
Выводы по 1 разделу. Цель работы и задачи исследования.....	36
2. 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	38
2.1. Статистический анализ причин групповых несчастных случаев при крупных авариях с пожарами и взрывами на угольных шахтах Кузбасса.....	38
2.1.1. Степень воздействия на горнорабочих поражающих факторов пожара и взрыва	39
2.1.2. Доля отравлений в статистике причин гибели горняков	41
2.2. Сущность процесса горения полимеров.....	43
2.3. Показатели пожарной и токсической опасности полимерных материалов	46
2.4. Лабораторные исследования пожарных характеристик полимерных материалов	49
2.5. Токсичность индивидуальных продуктов разложения и горения	57
2.6. Комбинированное действие продуктов разложения и горения	69
2.7. Исследование состава аэрозольной фазы термической деструкции полимерных материалов.....	74
2.8. Определение основных токсических компонентов продуктов термодеструкции полимеров.....	82
Выводы по 2 разделу	88

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 (СО) путем соотношения величины предельно допустимых концентраций веществ $ПДК_i$ в воздухе рабочей зоны с $ПДК_{CO}$.....	90
3.1. Разработка и создание лабораторной установки «Термодес» для исследования продуктов термодеструкции полимерных материалов.....	90
3.1.1. Схема проведения процесса термодеструкции на установке «Термодес».....	91
3.2. Применение дериватографического метода для определения кинетических параметров термодеструкции полимерных материалов.....	93
3.3. Исследование состава газовой фазы термической деструкции полимерных материалов.....	98
3.4. Научное обоснование расчетного метода оценки токсичности продуктов горения материалов.....	99
3.4.1. Разработка критерия токсичности продуктов горения веществ и материалов.....	101
3.4.2. Математическая модель определения критерия токсичности продуктов горения K_{gCO}	106
3.4.3. Сущность расчетного метода оценки токсичности продуктов горения веществ и материалов.....	109
3.4.4. Результаты сравнительных испытаний по оценке токсичности продуктов горения материалов расчетным методом и методом экспериментальной токсикометрии ...	111
Выводы по 3 разделу.....	115
4. Интегральный показатель величины дымообразования R_d является дополнительным критерием для оценки дымообразующей способности шахтных полимерных материалов, характеризующим динамику дымообразования и количество дыма, генерируемого материалом в процессе термодеструкции.....	116
4.1. Физико–химические аспекты дымообразования.....	117
4.2. Методология определения дымообразующей способности.....	119
4.2.1. Оптические методы определения дымообразующей способности.....	120
4.2.2. Параметры дымообразующей способности материала.....	121
4.3. Особенности определения дымообразующей способности по ГОСТ 12.1.044–89.....	123
4.4. Исследования динамических параметров процесса дымообразования при термодеструкции материалов.....	125
4.5. Разработка метода измерения интегрального показателя склонности материалов к дымообразованию и его математической модели.....	128

4.6. Результаты сравнительных испытаний дымообразующей способности материалов, проведенных статическим и динамическим методами	129
Выводы по 4 разделу	133
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 при смешивании и отверждении полимерных смол, моделируя в лабораторных условиях динамику газовыделения для реальной горной выработки и вычисляя затем прогнозные концентрации токсичных веществ $C_i(t)$ в рудничной атмосфере	134
5.1. Характеристика физико–химических и токсических свойств материалов, применяемых в новых технологиях подземной угледобычи	136
5.2. Экспериментальные и теоретические исследования особенностей образования и распространения токсичных газовыделений при применении полимерных материалов в угольных шахтах	139
5.2.1. Процесс упрочнения пород методом анкерования	139
5.2.2. Теоретические исследования динамики газовыделения при применении полимеров для упрочнения горного массива	143
5.2.3. Химическое упрочнение поверхности угля для предотвращения ветровой эрозии при его транспортировании и хранении	152
5.2.4. Процесс возведения и герметизации вентиляционных сооружений	153
5.2.5. Технология физико–химического воздействия на угольный пласт для борьбы с внезапными выбросами угля, газа и пылеобразованием	156
5.2.6. Процесс газо– и гидроизоляции покрытий и перемычек с использованием пленкообразующих материалов	158
5.3. Опытные–промышленные исследования состава рудничной атмосферы	160
5.3.1. Состав рудничной атмосферы на рабочих местах угольных шахт	160
5.3.2. Состав рудничной атмосферы на рабочих местах угольных разрезов	161
5.3.3. Состав рудничной атмосферы на рабочих местах углеобогатительных фабрик... ..	162
5.4. Методология определения параметров газовыделения при смешивании, отверждении и термодеструкции полимеров в лабораторных и промышленных условиях	163
5.4.1. Методика измерения удельного газовыделения при смешивании и отверждении компонентов полимерных материалов	163
5.4.2. Математическая модель и программный продукт «Токсика Q» для расчета параметров газо– и дымовыделения в технологических процессах угледобычи с использованием полимеров	167
Выводы по 5 разделу	175

6. Методология превентивного контроля пожароопасных и токсических свойств синтетических полимеров, применяемых на 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.....	177
6.1. Разработка системы контроля пожароопасных и токсических свойств полимерных материалов.....	177
6.2. Функции системы контроля.....	180
6.3. Разработка классификации шахтных полимерных материалов.....	184
6.3.1. Классификация полимеров по применению в технологических процессах	185
6.3.2. Классификация полимеров по химическому составу и физическим свойствам ...	207
6.3.3. Классификация шахтных полимерных материалов согласно номенклатуре ОКП (ОК 005–93).....	210
6.4. Разработка алгоритма испытаний шахтных полимерных материалов по параметрам пожарной и токсической безопасности	212
6.4.1. Определение группы полимерной продукции	212
6.4.2. Процедура идентификации	214
6.4.3. Определение показателей пожарной и токсической безопасности для групп полимерных материалов.....	216
6.4.4. Процедура испытаний материалов.....	218
6.4.5. Процедура оценки шахтных полимерных материалов по критериям безопасности	221
6.4.6. Порядок допуска материалов к эксплуатации на предприятиях угольной промышленности.....	222
6.5. Комплекс противопожарных мероприятий и мер по предупреждению неблагоприятного воздействия вредных веществ при использовании полимерных материалов на угольных шахтах	223
Выводы по 6 разделу.....	228
Заключение	230
Список литературы.....	234
Список сокращений	257
Обозначения	259
Термины	262
Приложение А	271
Таблица А1 – Каталог. Показатели пожароопасных свойств опытных образцов полимерных материалов	272
Таблица А2 – Каталог. Качественный и количественный составы продуктов термодеструкции полимеров	283

Таблица А3 – Состав воздушной среды при производстве и переработке полимерных материалов	292
Таблица А4 – Качественный и количественный составы газовой фазы в продуктах термической деструкции шахтных материалов в пересчете на условную горную выработку	297
Таблица А5 – Характеристика влияния газов однонаправленного действия на состав рудничной атмосферы	299
Таблица А6 – Концентрация токсичных газов, приведенная к значениям эталонного вещества (оксида углерода)	300

ВВЕДЕНИЕ

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 эти материалы 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 пожароопасных 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., Смирнов Н.В., 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. Квин-

тиери, Д. Драздейл исследовали параметры процесса горения полимеров применительно к проблемам пожарной безопасности, разработали основные методы измерения и критерии безопасности. Учеными ФГБУ ВНИИПО МЧС России, Московского МГСУ и ФГПУ ВИАМБ, Академией Государственной противопожарной службы МЧС России, Санкт–Петербургомским университетом 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 показателя 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 газовой выделения 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, фотокolorиметрических, дериватографических); стандартные методы определения некоторых показателей; 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 соотнесения величины 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 при смешивании и отверждении полимерных смол, моделируя в лабораторных условиях динамику газовыделения для реальной горной выработки и вычисляя затем прогнозные концентрации токсичных веществ $C_i(t)$ в рудничной атмосфере.

5. Методология превентивного контроля пожароопасных и токсических свойств синтетических полимеров, применяемых на 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 натурных 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 $R_{\text{и}}$, 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 зависимости кинетики 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 газовыделения, позволяющий сделать прогноз загазованности реальной горной выработки на стадии проектирования технологического процесса.

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 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, исследо-

вании морфологических и физико–химических свойств дисперсной фазы продуктов горения;

– в обосновании идеи 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_u 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 газовыделения при смешивании и отверждении компонентов эмульсий, суспензий, дисперсий, клеев и масс формовочных на основе полимеризационных смол;

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

– в разработке принципов прогнозирования и методологии контроля пожароопасных и токсических свойств веществ и материалов, предназначенных для угольных шахт, основанной на предложенной автором классификации шахтных полимерных материалов.

Научное значение работы состоит в выявлении источников пожарной и токсической опасности применения синтетических полимеров в технологиях угледобычи, установлении теоретических закономерностей протекания процессов термодеструкции и кинетики газовыделения с целью разработки новых принципов методологии контроля и прогнозирования пожароопасных и токсических свойств шахтных полимерных материалов.

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 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 ГРЦСМ 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 в «Технический регламент о безопасности машин и оборудования» требований безопасности к полимерным материалам, предложения к проекту Программы национальной стандартизации Российской Федерации на 2016 г. ТК 269 «Горное дело» 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 ВостНИИ, на конференциях «Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности» (8–11.10.13, г. Кемерово), «Неделя горняка» (16–18.01.03, г. Москва), «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» (1–14.03.14, г. Прокопьевск), X Международной 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» (3–6.06.14, г. Новокузнецк), Международном Российско–Казахстанском симпозиуме «Углекислотная химия и экология Кузбасса» в рамках «Кузбасского Международного угольного форума – 2014» (5–8.10.14, г. Кемерово), XV Международной научно–практической конференции СИБРЕСУРС 2014: Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири (6–7.11.14, 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 Баскакову В.П., канд. техн. наук Филатову Ю.М., 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.

1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Современная горная промышленность представлена большим спектром предприятий по добыче полезных ископаемых. Среди них предприятия открытой и подземной добычи, обогатительные фабрики, различные вспомогательные производства. Одной из значимых и одновременно одной из самых опасных отраслей этой промышленности является угольная промышленность. Сегодня на угольных предприятиях трудятся около 170 тыс. работников, а с учётом семей – это 700 тыс. человек, работающих и так или иначе связанных с отраслью. За последние 15 лет в угольной промышленности добыча увеличилась с 232 млн. тонн (1998 г.) до 338 млн. тонн (2011 г.). Производительность труда тоже постоянно растет [1].

В 2012 г. правительство утвердило долгосрочную программу развития угольной промышленности России на период до 2030 года. Цель – устойчивое и долгосрочное снабжение страны энергоресурсами, формирование резервов для развития отечественной экономики и социальной сферы. В соответствии с этой программой к 2030 г. добыча угля возрастет до 430 млн. тонн и будет осуществляться на 82 разрезах и 64 шахтах, а уровень производительности труда (добыча угля на одного занятого) в пять раз превысит показатель 2010 года (9000 т и 1880 т соответственно). За весь период действия программы будет введено 505 млн. тонн новых и модернизированных мощностей по добыче угля

при выбытии 375 млн. тонн мощностей неперспективных и убыточных предприятий.

Наряду с разработкой действующих месторождений, предполагается создание современных производств на базе технологий комплексного использования ресурсов угольных месторождений – это добыча шахтного метана и развитие углехимии, а также модернизация действующих предприятий по отдельным направлениям на основе инновационных технологий, завершение реструктуризации угольной промышленности.

Однако проблемой горной отрасли, в частности предприятий УП, 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, то есть шахты уходят вглубь, усложняя технологическое обеспечение процессов производства. Доля шахт, опасных по взрывам метана, угольной пыли и горным ударам, возросла с 28 до 51%.

Вместе с решением экономических и технических проблем на первом плане остаются проблемы экологии, социальные проблемы и задачи сохранения здоровья горняков. В контексте этого повышение безопасности угледобычи является стратегическим приоритетом России.

Развитие современных химических технологий предопределило бурный рост появления на рынке новых полимерных материалов и композитов. Эти материалы постепенно заменяют привычные металл, дерево, железобетон.

Применение полимерных изделий и технологий на основе полимерных материалов на предприятиях горнодобывающей промышленности в последние годы приобрело массовый характер. Наряду с конвейерными лентами и силовыми кабелями, в шахте активно используются другие изделия из полимерных и композитных материалов: стеклопластиковая и базальтопластиковая арматура, полиэфирные ампулы для анкеров, смачивающие и связывающие составы, керамические и резиновые футеровки, клеи, георешетки. Технологии на основе полимерных смол и пен широко используются для укрепления горных пород

методом химического упрочнения, возведения куполов, перемычек, аэро- и гидроизоляции. Темпы внедрения их в горное производство в последние годы значительно ускорились [2–5]. Но вместе с этим увеличились потенциальные опасности от использования этих материалов, так как они могут обладать повышенной пожарной и токсической опасностью. Важно не усугубить существующие опасности при подземной добыче полезных ископаемых дополнительными рисками, связанными с использованием полимерных материалов.

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.).

Анализ современных проблем угледобывающей отрасли показывает, что предотвращение и/или минимизация последствий аварий, в том числе связанных с пожарами и неконтролируемыми выбросами опасных веществ при применении полимеров, является одним из приоритетов в обеспечении промышленной безопасности шахт.

В этой связи стоит отметить возросшие проблемы при допуске материалов, веществ и полимерных технологий на опасные производственные объекты, какими являются предприятия угольной промышленности. Одна из проблем состоит в устаревшем и не успевающим за внедрением новых технологий в горное производство нормативном обеспечении порядка контроля их пожарной и токсической безопасности.

Ранее для допуска полимерной продукции на предприятия УП, в частности угольные шахты, каждый материал, изделие, оборудование должны были

пройти процедуру испытаний в специальной аккредитованной организации на соответствие требованиям безопасности.

В настоящее время в связи с изменением российского законодательства можно констатировать значительное снижение требований к пожарной и токсической безопасности материалов, используемых в угольных шахтах.

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, на отрезке выработки длиной 100 м составляет более 500 кг, а суммарная длина таких выработок в шахте – десятки километров. В технологиях упрочнения трещиноватых пород полимерными смолами масса нагнетаемого состава составляет 40–60 кг на один погонный метр горной выработки [6–7].

В то же время, качество и безопасность этих полимерных материалов не контролируется, тем самым не обеспечивается безопасность горнорабочих, контактирующих с этой продукцией. Уровень токсичного газовыделения при применении полимерных материалов на предприятиях УП 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 в воздух могут выделяться стирол, фенол, формальдегид, диизоцианаты, оксид и диоксид углерода, водород и другие вредные вещества. Причем оксид и диоксид углерода, а также водород являются в угольных шахтах индикаторными газами для определения начинающегося эндогенного пожара.

Некоторые методы испытаний, регламентированные гостами и другими нормативными документами, в настоящее время морально устарели и требуют переработки. Так, например, метод экспериментальной токсикометрии (испытания с использованием лабораторных животных) для определения токсичности продуктов горения, замена которого на расчетный метод давно является актуальной.

1.1. Анализ российских нормативных документов, регламентирующих требования к пожарной и токсической безопасности шахтных полимерных материалов

При проведении сертификации продукции для предприятий УП возникает серьезная проблема с нормативным обеспечением требований к пожаробезопасности и токсической безопасности материалов и изделий, изготовленных из полимерных композитов. Количество и ассортимент материалов, изделий и технологий, используемых на предприятиях УП, постоянно растет. Вместо ранее применяемых дерева, металла, бетона, железобетона широко внедряют современные материалы, изделия и технологии на основе использования различных химических веществ, полимерных смол, композитов. Новые технологии применяются для укрепления горных пород методом химического упрочнения, возведения перемычек, аэро– и гидроизоляции, борьбы с пылью путем применения смачивающих и связывающих веществ. Разрабатываются и применяются конвейерные ленты с улучшенными свойствами, футеровки для барабанов конвейера и колес дизелевозов и многое другое. Продукция на предприятия УП поступает как от отечественных, так и зарубежных производителей.

Ранее в системе стандартов безопасности труда существовал специальный нормативный документ ОСТ 12.43.244–83 «Материалы и изделия для угольных и сланцевых шахт. Методы определения степени пожарной опасности» [8]. Он устанавливал общие нормы и требования к испытаниям твердых материалов и изделий, предназначенных для использования в подземных выработках. В этом документе были установлены критерии пожарной опасности неметаллических материалов и изделий, методы их определения, методики оценки степени их пожарной опасности.

Сейчас этот документ морально устарел и не используется в силу того, что отраслевые стандарты были отменены. Подобный документ ГСТУ 12.11.402–97 [9] действует до сих пор на Украине.

В настоящее время в России требования, относящиеся к сфере пожарной

и токсической безопасности, предъявляемые к шахтным материалам и изделиям, сформулированы в документах федерального и отраслевого значения. Следует отметить, что требования к допуску новых материалов, изделий и веществ на предприятия УП в них разрозненны, зачастую противоречивы, а иногда просто отсутствуют.

Федеральный закон № 184 ФЗ «О техническом регулировании» [10] условием подтверждения соответствия продукции пунктам технического регламента устанавливает требования к технической документации, которая должна содержать описание мер по обеспечению безопасности продукции на одной или нескольких стадиях проектирования (включая изыскания), производства, строительства, монтажа, наладки, эксплуатации, хранения, перевозки, реализации и утилизации.

В настоящее время существует обязательная и добровольная сертификация продукции в системе технических регламентов Таможенного Союза (ТР ТС). На сегодняшний день существует 28 таких технических регламентов, вступивших в силу в Российской Федерации.

В «Техническом регламенте о безопасности машин и оборудования» [11], утвержденном Постановлением Правительства РФ от 15.09.09 № 753 приведен перечень машин и оборудования, подлежащих обязательной сертификации на соответствие требованиям регламента, а также перечень машин и оборудования, подлежащих декларированию соответствия требованиям этого технического регламента. Порядок идентификации продукции утвержден ГОСТ Р 51293–99 «Идентификация продукции. Общие положения» [12].

Но из всего многообразия изделий, применяемых на горных предприятиях, обязательной сертификации подлежат: комбайны очистные и проходческие, крепи механизированные, пневмоинструмент, конвейеры шахтные, перфораторы, вентиляторы шахтные, средства пылеулавливания и пылеподавления, самоспасатели, компрессоры кислородные, приборы контрольные. Остальные технические регламенты также не содержат подобных требований к изделиям, применяемым под землей. Что же касается материалов и веществ, например

полимерных смол, которые тоннами закачиваются в шахтные выработки в качестве средств химического крепления горных пород, то технические регламенты на них не разработаны, они не подлежат обязательной сертификации и декларированию и на их применение не требуется разрешение Ростехнадзора.

В «Техническом регламенте о требованиях пожарной безопасности» № 123–ФЗ [13] (ст. 133, пп. 2 и 4) говорится о том, что техническая документация на вещества и материалы (в том числе паспорта, технические условия, технологические регламенты) должна содержать информацию о показателях пожарной опасности веществ и материалов. Необходимость включения дополнительной информации о показателях пожарной опасности определяет разработчик технической документации на вещества и материалы.

Перечень продукции, подлежащей обязательной сертификации по пожарной безопасности, установлен в ст.146 ФЗ № 123 и включает в себя:

- средства обеспечения пожарной безопасности;
- устройства электротехнические и приборы электрические;
- материалы строительные, отделочные;
- строительные конструкции и изделия.

Отсюда видно, что изделия, вещества и материалы, предназначенные для применения при подземной добыче ископаемых, в данный перечень также не попадают.

Основным документом отраслевого значения для угольных шахт являются «Правила безопасности в угольных шахтах». В прежней редакции ПБ (05–618–03 2004) [14] в пп. 58, 231, 584 и 602 были изложены требования пожарной и токсической безопасности к веществам, материалам и изделиям. Следует отметить, что в новых «Правилах безопасности в угольных шахтах» (2014 г.) [15] значительно сокращены требования безопасности к веществам и материалам. Оставлен лишь один п. 485, который в основном соответствует п. 602 ПБ 05–618–03 [14]: «Ленточное полотно, вентиляционные трубы, детали технических устройств, оболочки электрических кабелей и другие неметаллические изделия,

применяемые в горных выработках и надшахтных зданиях, должны быть изготовлены из негорючих или трудногорючих материалов...». Главным недостатком документа является то, что в нем не конкретизированы нормативные документы, которыми следует пользоваться при отнесении продукции, рекомендуемой к применению в шахте, к тому или иному классу или степени пожарной и токсической опасности.

Нормативным документом для определения показателей пожарной опасности продукции является применяющийся повсеместно в различных отраслях промышленности ГОСТ 12.1.044–89 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» [16]. Этот документ устанавливает номенклатуру показателей, их применяемость для характеристики пожаровзрывоопасности веществ и материалов, а также методы их определения. В то же время согласно п.1.5 данного документа «число показателей, необходимых и достаточных для характеристики пожаровзрывоопасности веществ и материалов в условиях производства, переработки, транспортирования и хранения, определяет разработчик системы обеспечения пожаровзрывобезопасности объекта или разработчик стандарта и технических условий на вещество (материал)». Таким образом, требования пожарной безопасности фактически отданы на откуп производителю продукции, поступающей в шахту, что недопустимо для такого опасного производственного объекта, как предприятия подземной добычи угля.

Специальные требования существуют, например, для конвейерных лент – это РД 03–423–01 «Нормы безопасности на конвейерные ленты для опасных производственных объектов и методы испытаний» [17], для кабелей ГОСТ Р 53315–2009 «Кабельные изделия. Требования пожарной безопасности» [18], в которых изложены контролируемые показатели пожароопасности изделия и методы их определения. Недостатком первого документа является то, что в нем отсутствует показатель «коэффициент дымообразования» для конвейерных лент, а показатель «токсичность продуктов горения» является «факультативным», т.е. не обязательным. То же самое касается и ГОСТ Р 54772–2011 «Тру-

бы вентиляционные гибкие шахтные и фасонные части к ним. Общие технические требования и методы испытаний» [19].

Согласно п. 1.5 ГОСТ 12.1.004–91 «Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования» [20], опасными факторами пожара, воздействующими на людей и материальные ценности, являются:

- пламя и искры;
- повышенная температура окружающей среды;
- токсичные продукты горения и термического разложения;
- дым.

Таким образом, пожарная и токсическая безопасность полимерных материалов и изделий неразрывно связаны друг с другом, потому что в большинстве случаев выделение токсичных веществ из этих материалов начинается при их тлении или горении.

ГОСТ 12.1.007–76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» [21] дает классификацию вредных веществ, содержащихся в сырье, продуктах, полупродуктах и отходах производства, и устанавливает общие требования безопасности при их производстве, применении и хранении.

Федеральный закон Российской Федерации «О санитарно–эпидемиологическом благополучии населения» № 52–ФЗ от 30 марта 1999 г. [22] устанавливает санитарно–эпидемиологические требования (в том числе критерии безопасности и (или) безвредности факторов среды обитания для человека, гигиенические и иные нормативы), несоблюдение которых создает угрозу жизни или здоровью человека. Такие требования для условий угольных шахт, а именно к гигиенической безопасности материалов и изделий, нормативам содержания вредных веществ в воздухе горных выработок и их контролю, определяют СанПиН 2.2.2948–11 «Гигиенические требования к организациям, осуществляющим деятельность по добыче и переработке угля (горючих сланцев) и организации работ» [23], где в п. 6.20 говорится о том, что «применяемые материалы должны иметь оформленные удостоверения о государственной

регистрации Роспотребнадзора». Но дело в том, что изделия из полимерных материалов в настоящее время не входят в обязательный перечень продукции, подлежащей обязательной государственной регистрации, и согласно постановлению Правительства РФ от 1 декабря 2009 г. N 982 [24] не входят в перечень продукции, подлежащей обязательной сертификации. Кроме того, соответствие изделия требованиям Госсанэпиднадзора не означает его соответствия требованиям пожарной безопасности.

Санитарно–эпидемиологическое заключение или гигиенический сертификат подтверждает гигиеническую безопасность продукции. После проведения гигиенической (санитарно–эпидемиологической) оценки возможна выдача санитарно–эпидемиологического заключения. Но с 1 июля 2010 года Роспотребнадзором были отменены санитарно–эпидемиологические заключения. Вместо данных документов теперь выдаются регистрационные удостоверения (свидетельства о государственной регистрации). Решением Комиссии Таможенного Союза от 28 мая 2010 г. № 299 [25] был утвержден перечень товаров, подлежащих обязательной государственной регистрации. Кроме того имеется Постановление Правительства РФ от 17.03.2009 № 241 [26] о перечне продукции, предусматривающей возможность отчуждения и подлежащей обязательному подтверждению соответствия требованиям Федерального закона «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности».

Следует заметить, что товары, входящие в данные перечни, это те группы товаров и оборудования, которыми пользуется человек в повседневной жизни, то есть товары народного потребления, строительные материалы, оборудование медицинского назначения и так далее. Следовательно, продукция для горных предприятий, такая, например, как сетки шахтные для армирования горных выработок, стеклопластиковые и базальтопластиковые изделия, ампулы полиэфирные для крепления горных выработок, клеи, резиновые футеровки для барабанов, смачивающие и связывающие вещества, в этот список не попадает.

Методики контроля содержания вредных веществ и процедура гигиенической классификации условий труда по показателям вредности и опасности

изложены в «Руководстве по гигиенической оценке факторов рабочей среды и трудового процесса. Критерии и классификация условий труда» Р 2.2.2006–05 [27], которое предназначено для всех отраслей промышленности. Но и в этом документе в п. 1.10 указывается на то, что «для отдельных видов производств, работ, профессий, имеющих выраженную специфику, рекомендуется разрабатывать отраслевые документы, которые должны быть согласованы с Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека».

Дополнительными документами, на которые ссылаются Руководство Р 2.2.2006–05 и СанПиН 2.2.3.570–96, являются: ГОСТ 12.1.005–88 «Общие санитарно–гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» [28], а также ряд гигиенических нормативов, регламентирующих предельно допустимые концентрации веществ в различных объектах (воде, воздухе, атмосфере), например ГН 2.2.5.1313–03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» [29].

Отсюда следует, что, во–первых, в перечень обязательной сертификации по системе ГОСТ Р пожарной безопасности и товаров, подлежащих регистрации по санитарно–эпидемиологическим показателям, включено лишь небольшое количество материалов, веществ и изделий, применяющихся на предприятиях УП;

во–вторых, в настоящее время отсутствует контроль со стороны Ростехнадзора за применением пожароопасных и токсичных веществ и материалов на предприятиях УП;

в–третьих, многообразие существующих нормативных документов не дает ясной картины для определения критериев и методов оценки пожарной и токсической опасности веществ, материалов, изделий, рекомендуемых для использования на предприятиях УП.

Необходим отраслевой документ, созданный на основе разработки системы контроля пожароопасных и токсических свойств полимерных материалов, который бы четко определил процедуру идентификации поступающей продук-

ции, критерии пожарной и токсической опасности, методы испытаний, а также способ оценки продукции на соответствие этим критериям и порядок допуска к применению на предприятиях УП.

1.2. Анализ существующих методов оценки пожароопасных и токсических свойств шахтных полимерных материалов

При проведении экспертизы промышленной безопасности продукции для допуска к использованию в подземных условиях возникает серьезная проблема с методологическим обеспечением процедуры проведения испытаний по пожаробезопасности и токсической безопасности полимерных материалов, изделий, технологий химического крепления выработок на основе полимеров.

По методике, изложенной в ОСТ 12.43.244–83 [8], определялись нормы и требования к испытаниям твердых материалов и изделий, предназначенных для использования в подземных выработках угольных и сланцевых шахт. В этом документе были установлены критерии пожарной опасности шахтных материалов и изделий, методы их определения, методики оценки степени их пожарной опасности. В данное время методика трудно применима в связи с изменением нормативной базы по определению пожароопасных свойств, а также с расширением ассортимента полимерной продукции.

Комплекс пожаровзрывобезопасных свойств материалов определяют в настоящее время по ГОСТ 12.1.044–89 [16]. Этот стандарт распространяется на простые вещества, химические соединения и их смеси в различных агрегатных состояниях и комбинациях, в том числе полимерные и композитные материалы, и устанавливает номенклатуру показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов и методы их определения.

Оценка пожароопасных свойств материалов в основном проводится путем выбора наихудшего показателя и сравнения с максимально допустимым значением, на основании чего и делается вывод об опасности (безопасности) данного материала [52].

Номенклатура показателей по ГОСТ 12.1.044–89 и их применяемость для характеристики пожаровзрывоопасности веществ и материалов приведены в таблице 1.1.

Из этого многообразия показателей для оценки пожаровзрывоопасности веществ и материалов, рекомендуемых к использованию на горных предприятиях, в настоящее время применяют следующие показатели:

- группа горючести;
- температура вспышки;
- температура воспламенения;
- температура самовоспламенения;
- температура тления;
- кислородный индекс;
- коэффициент дымообразования;
- показатель токсичности продуктов горения полимерных материалов.

Таблица 1.1 – Номенклатура показателей пожаровзрывоопасности по ГОСТ 12.1.044–89

Показатель	Агрегатное состояние веществ и материалов			
	газы	жидкости	твердые	пыли
Группа горючести	+	+	+	+
Температура вспышки	–	+	–	–
Температура воспламенения	–	+	+	+
Температура самовоспламенения	+	+	+	+
Концентрационные пределы распространения пламени (воспламенения)	+	+	–	+
Температурные пределы распространения пламени (воспламенения)	–	+	–	–
Температура тления	–	–	+	+
Условия теплового самовозгорания	–	–	+	+
Минимальная энергия зажигания	+	+	–	+
Кислородный индекс	–	–	+	–
Способность взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами	+	+	+	+
Нормальная скорость распространения пламени	+	+	–	–
Скорость выгорания	–	+	–	–
Коэффициент дымообразования	–	–	+	–
Индекс распространения пламени	–	–	+	–
Показатель токсичности продуктов горения полимерных материалов	–	–	+	–
Минимальное взрывоопасное содержание кислорода	+	+	–	+
Минимальная флегматизирующая концентрация флегматизатора	+	+	–	+
Максимальное давление взрыва	+	+	–	+
Скорость нарастания давления взрыва	+	+	–	+
Концентрационный предел диффузионного горения газовых смесей в воздухе	+	+	–	–

Примечание – Показатель (+) – применяется; (–) – не применяется

Определение почти всех перечисленных выше показателей вполне укладывается в предписанное по государственному стандарту. Исключение составляет показатель токсичности продуктов горения полимерных материалов и коэффициент дымообразования. Проблемам совершенствования методов определения пожарной опасности полимерных материалов были посвящены исследования многих ученых, проведенные в разное время.

1.1.1. Методы определения токсичности продуктов горения

Метод экспериментального определения показателя токсичности продуктов горения твердых полимерных материалов по ГОСТ 12.1.044–89 [16] заключается в том, что материал испытывают в камере в одном из двух режимов – термоокислительного разложения или пламенного горения, а именно в режиме, способствующем выделению более токсичных смесей летучих веществ. По достижении максимальных значений концентрации CO и CO₂ в экспозиционной камере снимают напряжение с нагревательного элемента излучателя, вентилируют установку в течение 10 мин и регистрируют число погибших и выживших животных (белых мышей).

За показатель токсичности продуктов горения принимают отношение количества материала к единице объема замкнутого пространства, в котором образующиеся при горении материала газообразные продукты вызывают гибель 50% подопытных животных. По значению этого показателя (СН_{CL50}) материалы могут быть отнесены к следующим классам опасности: чрезвычайно опасные, высокоопасные, умеренноопасные и малоопасные.

К недостаткам этого метода следует отнести то, что методические вопросы определения показателя токсичности разрабатывались для целей испытания только твердых полимерных материалов. При этом метод не распространяется на порошкообразные и жидкие вещества, оценка токсичности которых также во многих случаях необходима. Кроме того, требует изменений сам подход к

определению показателя токсичности, основанный на эмпирической токсикометрии (испытания с экспозицией животных).

Известен также способ определения показателя токсичности продуктов горения материалов экспериментально–расчетным методом, сущность которого заключается в том, что в процессе испытания измеряют концентрацию основных токсичных газов, выделяющихся в составе продуктов горения, и по данным измерений рассчитывают значения показателя токсичности, которые затем проверяют в контрольном эксперименте с экспозицией подопытных животных [39].

Для определения показателя токсичности вычисляют суммарный индекс токсичности K_m , для чего используют формулу

$$K_m = \frac{C_{CO}}{CL_{50CO}} + \frac{C_{CO_2}}{CL_{50CO_2}} + \dots + \frac{C_i}{CL_{50i}}, \quad (1.1)$$

где C_{CO} , C_{CO_2} , C_i – средние концентрации газов, полученные при испытании, мг/м³;

CL_{50CO} , CL_{50CO_2} , CL_{50i} – средние смертельные концентрации газов при изолированном 30–минутном воздействии на подопытных животных, мг/м³.

Значения показателя токсичности продуктов горения рассчитывают по формуле

$$H_{CL50} = \frac{m_0}{K_m \cdot V_k}, \quad (1.2)$$

где m_0 – масса образца до испытания, мг;

K_m – суммарный индекс токсичности;

V_k – внутренний объем установки для проведения термодеструкции, м³.

К недостаткам этого способа определения показателя токсичности продуктов горения материалов следует отнести следующее:

– невысокую степень достоверности оценки, т.к. средние смертельные концентрации газов для разных условий и объектов испытаний, а также приведенные у разных авторов могут отличаться в несколько раз;

– необходимость большого количества измерений и расчетов;

– отсутствие учета вклада аэрозольной фазы в общую токсичность.

1.1.2. Методы определения дымообразующей способности

Влияние физико–химических свойств веществ и условий горения на дымообразующую способность материалов изучено недостаточно, поэтому для ее оценки применяется большое количество разных методов. Эти методы делятся на две основные группы: гравиметрические (измерение массы частиц дыма, осевших на фильтре) и оптические (определение плотности дыма путем измерения поглощения света).

Оптический метод используется в ГОСТ 12.1.044–89 [16], где в статическом режиме определяется один показатель – массовый коэффициент дымообразования D_m . Этот коэффициент вычисляется по минимальному значению величины светопропускания, зафиксированной в режимах тления или пламенного горения, который соответствует максимальному значению оптической плотности дыма. При этом в методе учитывается лишь начальная масса материала без учета конечной степени разложения и не рассматривается общее количество дыма, образующееся за время термодеструкции образца.

Существующие лабораторные методы экспериментального определения характеристик пожарной опасности материалов во многом носят сравнительный характер и не отражают реального поведения материала при пожаре.

Одним из основных недостатков существующего метода по ГОСТ 12.1.044–89 [16], как показано в статье [40], является отсутствие динамического контроля интенсивности дымообразования, которая, собственно, и определяет время распространения дыма из зоны очага пожара в другие области, а, следовательно, и опасное воздействие дыма при эвакуации.

В то же время вышеуказанный метод [16] является в настоящее время безальтернативным, и поэтому наиболее перспективным видится усовершенствование способа оценки результатов и классификации материалов путем введения дополнительных критериев.

1.1.3. Методы идентификации материалов

Для корректного проведения испытаний и определения соответствия полимерных материалов требованиям пожарной безопасности важна их идентификация как неотъемлемая составная часть работы по обеспечению пожарной безопасности [41]. Идентификация – отождествление характеристик серийно поставляемого материала (изделия, вещества) и параметров, указанных фирмой–производителем или установленных при исследовании свойств образцов в ходе приемочных (сертификационных) испытаний.

Наиболее полную информацию для идентификации полимерных материалов можно получить, определяя физико–химическими методами характеристики материала, как это подчеркнуто в работе [42], «однозначно связанные с их пожарной опасностью и определяющие ее». Четкая методология идентификации полимерной матрицы в сложных композиционных материалах изложена в статье [43].

Идентификацию шахтного материала начинают с анализа документов фирмы–поставщика, где указаны основные физико–механические, физико–химические, пожарно–технические, санитарно–гигиенические характеристики материала. На втором этапе могут применять визуальные и органолептические методы, с помощью которых определяют цвет, прозрачность, геометрические характеристики (форму, толщину, размеры) основного изделия и армирующих материалов (прокладок, тканей, металлических тросов и др.), жесткость (эластичность) изделия, удельный вес, массу единицы изделия (например массу 1 м материала).

На третьем этапе идентификации рекомендованы физико–химические методы, использование которых зависит от агрегатного состояния материала. Так, для жидкостей, используемых в системах горных машин (гидравлические жидкости, смазочные материалы и др.) относительно простыми методами идентификации являются определение, например, показателя преломления при рефрактометрических исследованиях, параметров вязкости, температур кипения.

Идентификация конденсированных материалов может быть проведена различными физико–химическими методами, основанными на приемах разрушающего и неразрушающего материал контроля. Для твердых материалов могут быть в первую очередь использованы такие методы, как определение плотности, температур плавления, кипения, диэлектрической проницаемости, дипольного момента и др. Идентификация может быть проведена также методом химического анализа элементов в составе вещества или материала.

Для идентификации могут быть использованы метод кислородного индекса, дифференциально–термический и термогравиметрический анализ (дериватография), спектральные методы, пиролитическая газовая хроматография.

Применение метода кислородного индекса для исследований пожароопасности композиционного материала конвейерных лент было приведено в работе [44]. Важно, что относительная ошибка определения кислородного индекса, по литературным данным, в условиях стабильного горения равна 1 %, а для материалов, горящих в непостоянном режиме, деформирующихся и образующих значительный коксовый остаток, – около 4 %. Следовательно, с помощью этого метода можно достаточно точно идентифицировать материал.

Наиболее приемлемым для идентификации полимерного материала является метод дериватографии. Возможности применения этого метода для изучения процесса деструкции и идентификации материала конвейерных лент были подробно рассмотрены в публикациях [45–47].

Идентификацию и входной контроль проводят также по результатам исследования поведения полимерного композиционного материала при воздействии на него пламени и высокой температуры [48–49]. В этом случае может быть получена дополнительная информация о поведении полимерного композиционного материала при воздействии пламени и высокой температуры: цвет пламени, характер горения, поведение материала в процессе горения (обугливание, расплавление, растрескивание, разбрызгивание, сажеобразование и т.д.), запах продуктов термического разложения.

Выводы по 1 разделу. Цель работы и задачи исследования

1. Количество и ассортимент полимерных материалов, изделий и технологий на их основе, используемых на горных предприятиях, постоянно растет. Общая масса этих материалов в горных выработках может достигать десятков тонн. В своем составе они имеют различные химические вещества, которые могут оказывать вредное воздействие на организм человека в процессе эксплуатации, а продукты горения или тления таких материалов могут быть токсичны.

2. 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, предназначенных для использования в подземных выработках горных предприятий, содержащая критерии пожарной опасности полимерных материалов и изделий, методы их определения, методики оценки степени их пожарной опасности.

Исходя из анализа состояния вопроса и выводов, сформулирована цель работы и задачи исследования.

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

Задачи исследований.

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 количествен-

ный 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 показателя 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.

2. 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

2.1. Статистический анализ причин групповых несчастных случаев при крупных авариях с пожарами и взрывами на угольных шахтах Кузбасса

Одной из главных задач в выработке стратегии мер безопасности на угледобывающих предприятиях является определение причин массовой гибели людей с целью минимизации последствий катастроф и аварий и выработки мер по предотвращению таких случаев.

Наиболее крупные материальные и людские потери на предприятиях угольной промышленности Кузбасса связаны с внезапными выбросами угля и газа, вспышками и взрывами метановоздушных смесей. С одной стороны, их удельный вес в числе аварийных ситуаций на шахтах Кузбасса невелик. Так, по данным НЦ ВостНИИ, причинами произошедших аварий в шахтах явились: обрушения и обвалы угля и породы (27 %); неправильное функционирование машин, механизмов и другого оборудования (30,1 %); падение предметов (11,3 %). Взрывы метана и подземные пожары составляли всего 3,7 % от общего числа аварий. Но практически всегда аварии, связанные с пожарами и взрывами, приводят к тяжелым групповым несчастным случаям. Пример тому – взрывы метана на шахтах «Первомайская», «Комсомолец», «Распадская», «Тайжина», «Есаульская», «Листвяжная» и др. Именно по причине взрыва метанопылевоздушной смеси произошла одна из крупнейших аварий на шахте «Зыряновская» (г. Новокузнецк), унесшая жизни 67 шахтеров. Авария на шахте «Ульяновская»

19 марта 2007 г. привела к гибели 106 шахтеров. Тяжкие последствия имела крупная авария на шахте «Распадская» в мае 2010 г.: в ней погиб 91 человек.

2.1.1. Степень воздействия на горнорабочих поражающих факторов пожара и взрыва

Для выяснения степени воздействия на горнорабочих поражающих факторов пожара и взрыва были изучены 14 актов расследования аварий с групповыми несчастными случаями, произошедшими при взрывах и пожарах на шахтах Кузбасса [50]. Проведен анализ 245 актов судебно-медицинских исследований трупов и 96 актов расследований несчастных случаев с горняками, пострадавшими в авариях. Эти данные представлены в таблицах 2.1 и 2.2 и на рисунках 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1– Воздействие поражающих факторов пожара и взрыва на горнорабочих при крупных авариях на шахтах Кузбасса

Предприятие	Год	Классификация аварии	Количество пострадавших, чел.			Поражающие факторы					
						количество пострадавших, чел.			в долях, %		
			всего	погибло	травмировано	ударная волна	высокая температура	токсичные вещества	ударная волна	высокая температура	токсичные вещества
Шахта «Зыряновская»	1997	Взрыв метанопыле-воздушной смеси	72	67	5	51	61	39	71	85	54
ЗАО «Распадская»	2001	Взрыв слоевого скопления метана	11	4	7	7	2	8	64	18	73
ЗАО «Шахта Антоновская»	2001	Взрыв метановоздушной смеси	6	3	3	5	3	3	83	50	50
ОАО «Шахта им. Ворошилова»	2002	Взрыв метановоздушной смеси	6	4	2	2	1	4	33	17	67
«Шахта Алардинская»	2003	Вспышка метановоздушной среды	25	2	23	20	6	4	80	24	16
ОАО «Шахта Зиминка»	2003	Взрыв метановоздушной смеси	17	12	5	8	1	9	47	6	53
ОАО «ШУ Сибирское»	2004	Взрыв метановоздушной среды	21	7	14	12	4	7	57	19	33

Предприятие	Год	Классификация аварии	Количество пострадавших, чел.			Поражающие факторы					
						количество пострадавших, чел.			в долях, %		
			всего	погибло	травмировано	ударная волна	высокая температура	токсичные вещества	ударная волна	высокая температура	токсичные вещества
Шахта «Тайжина»	2004	Взрыв метанопыле-воздушной смеси	54	48	6	46	17	21	85	31	39
ООО «Шахта Листвяжная»	2004	Взрыв метановоздушной среды	34	13	21	6	0	28	18	0	82
«Шахта Есаульская»	2005	Пожар и взрыв метана и угольной пыли	29	25	4	14	6	16	48	21	55
ОАО «Шахта № 12»	2005	Пожар	11	11	0	0	0	11	0	0	100
ОАО «ШУ Анжерское»	2005	Взрыв метановоздушной среды	10	4	6	8	0	2	80	0	20
Шахта «Юбилейная»	2007	Взрыв метановоздушной смеси	39	39	0	25	38	18	64	97	46
ООО «Шахта Киселевская»	2011	Прорыв глины. Взрыв метановоздушной среды	4	4	0	3	0	1	75	0	25
		Итого	339	243	96	207	139	171	61	41	50

Данные таблицы 2.1 показывают, что при крупных авариях с пожарами и взрывами на угольных шахтах гибель горнорабочих в среднем составляет 70 % от общего числа пострадавших (243 случая из 339).

Поражающие факторы взрыва и пожара по степени воздействия распределяются, как показано на рисунке 2.1, следующим образом:

- динамическое воздействие ударной волны, определяющееся количеством сочетанных травм (переломы, ушибы, вывихи, сотрясения головного мозга, черепно–мозговые травмы, разрушение и расчленение тела), составляет 61 %;

- воздействие высокой температуры (ожоги) наблюдаются у 41% пострадавших;

- воздействие токсичных веществ (отравление продуктами горения и взрыва) составляет 50%, причем многие пострадавшие испытывали одновременное воздействие всех трех поражающих факторов.

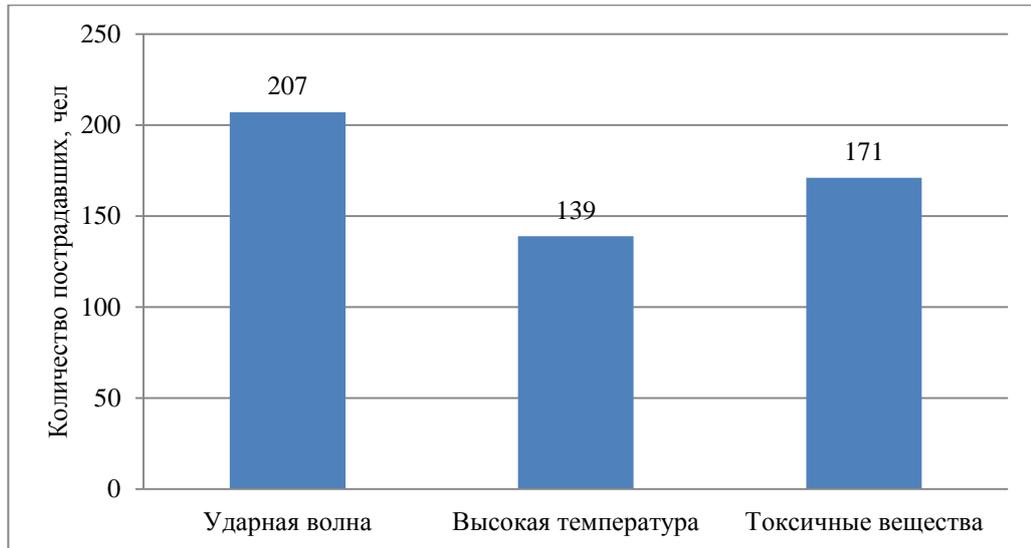


Рисунок 2.1 – Распределение поражающих факторов пожара и взрыва при крупных авариях на шахтах Кузбасса

2.1.2. Доля отравлений в статистике причин гибели горняков

Иная картина наблюдается при анализе причин смерти пострадавших. В таблице 2.2 показана статистика причин смерти горняков, основанная на результатах судебно–медицинских исследований, отраженных в 245 актах документов по расследованию аварий с групповыми несчастными случаями.

Таблица 2.2 – Причины смерти горняков в результате крупных аварий с пожарами и взрывами на шахтах Кузбасса

Предприятие	Год	Классификация аварии	Погибло, чел.	Причина смерти					
				Количество случаев			Процент к общему числу погибших		
				сочетанная травма	ожоги	отравление	сочетанная травма	ожоги	отравление
Шахта «Зыряновская»	1997	Взрыв метанопыле-воздушной смеси	67	36	0	31	54	0	46
ЗАО «Распадская»	2001	Взрыв слоевого скопления метана	4	1	0	3	25	0	75
ЗАО «Шахта Антоновская»	2001	Взрыв метановоздушной смеси	3	0	0	3	0	0	100
ОАО «Шахта им. Ворошилова»	2002	Взрыв метановоздушной смеси	4	0	0	4	0	0	100

Предприятие	Год	Классификация аварии	Погибло, чел.	Причина смерти					
				Количество случаев			Процент к общему числу погибших		
				сочетанная травма	ожоги	отравление	сочетанная травма	ожоги	отравление
«Шахта Алардинская»	2003	Вспышка метано-воздушной среды	2	0	0	2	0	0	100
ОАО «Шахта Зиминка»	2003	Взрыв метановоздушной смеси	12	3	0	9	25	0	75
ОАО «ШУ Сибирское»	2004	Взрыв метановоздушной среды	7	2	1	4	29	14	57
Шахта «Тайжина»	2004	Взрыв метанопыле-воздушной смеси	48	42	0	7	88	0	15
ООО «Шахта Листвяжная»	2004	Взрыв метановоздушной среды	13	3	0	10	23	0	77
«Шахта Есаульская»	2005	Пожар и взрыв метана и угольной пыли	25	9	1	15	36	4	60
ОАО «Шахта № 12»	2005	Пожар	11	0	0	11	0	0	100
ОАО «ШУ Анжерское»	2005	Взрыв метановоздушной среды	4	2	0	2	50	0	50
Шахта «Юбилейная»	2007	Взрыв метановоздушной смеси	39	25	0	14	64	0	36
ООО «Шахта Киселевская»	2011	Прорыв глины. Взрыв метановоздушной среды	4	0	0	4	0	1	100
		Итого	243	123	2	119	50	1	49

На диаграмме (рисунок 2.2) показана доля отравлений в статистике причин гибели горняков при пожарах и взрывах на шахтах Кузбасса.

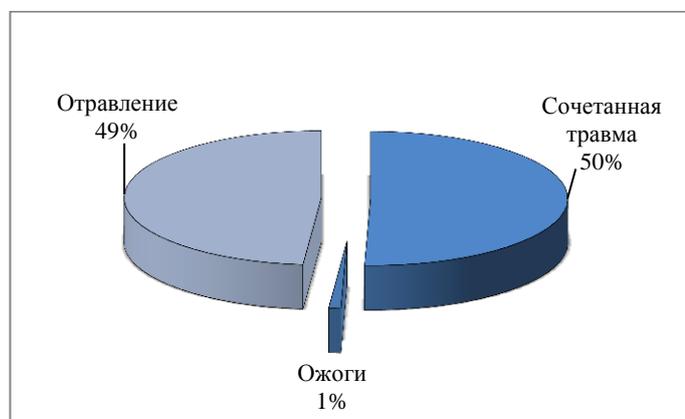


Рисунок 2.2 – Доля отравлений в статистике причин гибели горняков при крупных авариях с пожарами и взрывами на шахтах Кузбасса

Статистика дана по результатам анализа 14 актов расследования аварий с групповыми несчастными случаями, произошедшими в результате взрывов и пожаров на шахтах Кузбасса.

Из данных таблицы 2.2 и рис. 2.2 видно, что смерть по причине ожогов указана в заключениях судебно–медицинских экспертов только у 1% умерших, тогда как смерти от сочетанных травм (50%) и отравления токсичными газами (49%) распределяются почти поровну.

Таким образом, доля отравлений продуктами горения в общей смертности горняков составляет почти половину от всех случаев гибели людей. Источниками токсичных газов могут являться уголь, древесина, а также другие шахтные материалы (конвейерные ленты, полимерные смолы, резинотехнические изделия, оболочки электрокабелей и др.).

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 процессе укрепления угольных пластов и возведения перемычек из полимерных материалов.

2.2. Сущность процесса горения полимеров

Горение полимеров представляет собой очень сложный физико–химический процесс, который схематично представлен на рисунке 2.3. Он включает как химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе (а также химические реакции превращения и окисления газовых продуктов), так и физические процессы интенсивных тепло– и массопередачи [51]. Реакции в конденсированной фазе фактически приводят к двум основным типам продуктов: газообразным веществам (горючим и негорючим) и твердым продуктам (углеродсодержащим и минеральным). При про-

течении реакции в газовой фазе в предпламенной области образуются топливо для пламени, аэрозоль в виде дыма и сажи и пр.

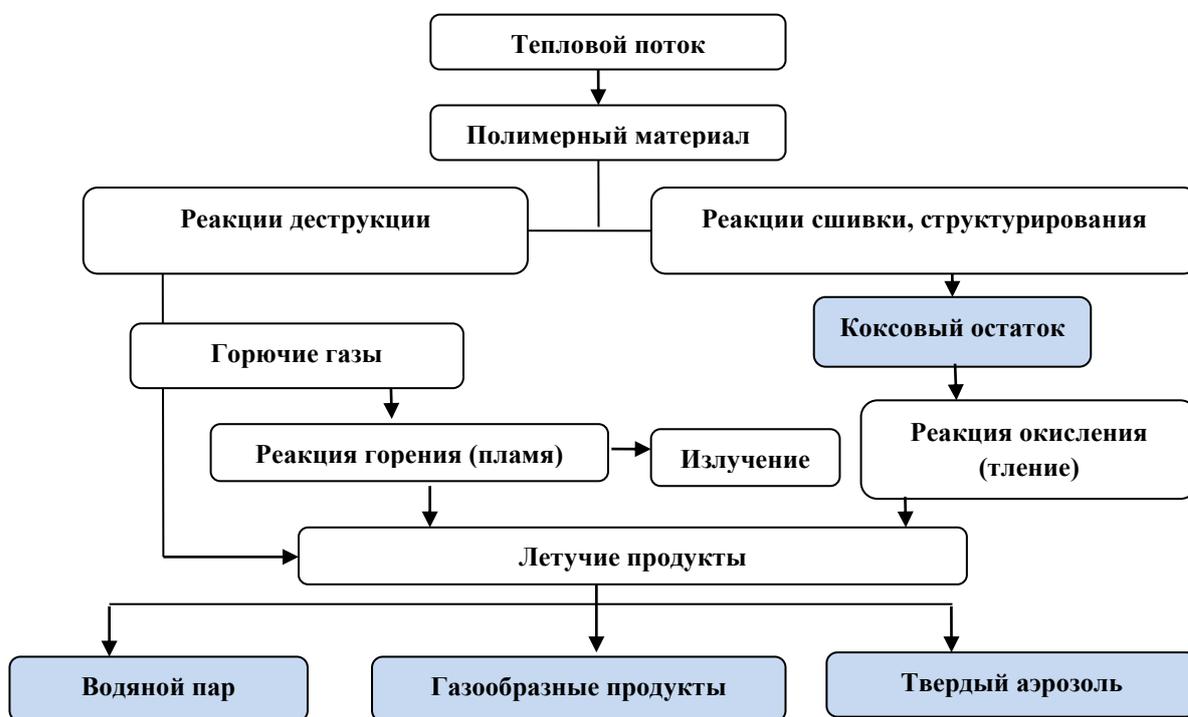


Рисунок 2.3 – Схема процесса горения полимерных материалов

Таким образом, процесс термической деструкции полимера представляет собой совокупность гетерогенных химических реакций и фазовых превращений, сопровождающихся обычно поглощением тепла и потерей массы за счет выделения летучих продуктов разложения [52].

Специфической особенностью химии пламени является наличие сложного пространственного распределения температуры и концентраций исходных и промежуточных веществ и продуктов, а также для большинства полимеров (а тем более полимерных материалов) – наличие огромного числа разнообразных продуктов деструкции как в конденсированной, так и в газовой, предпламенной области [51]. Все это чрезвычайно затрудняет экспериментальные исследования и создание строгих количественных теорий процессов горения полимеров, которые бы учитывали все химические и другие особенности конкретных систем. Тем не менее, для горения большинства полимерных материалов характерны некоторые общие качественные закономерности.

Процессы горения полимеров делятся на обычное газовое и гетерогенное горение или тление. В первом случае большая часть тепла, ответственного за поддержание самостоятельного химического превращения, выделяется в газовой фазе при окислении газообразных продуктов деструкции полимера. При этом область максимальной скорости выделения тепла (газовое пламя) обычно отстоит от поверхности на расстоянии нескольких миллиметров и более в зависимости от конкретных условий горения. Поверхность полимера в таком случае оказывается значительно холоднее области газового пламени. Температуры поверхности составляют 400–650 °С, а максимальные температуры в газовой фазе достигают 1100–1200 °С и более. При тлении же все тепло выделяется главным образом в поверхностном слое конденсированной фазы, где и наблюдаются максимальные температуры (800–900 °С).

При горении органических полимерных материалов окислителем является кислород воздуха, а горючим – водород и углеродсодержащие газообразные продукты деструкции полимера, которые в результате окисления превращаются в воду и углекислый газ или (при неполном окислении) в угарный газ (СО). Потoki горючего и окислителя в этом случае пространственно разделены, и химическая реакция их взаимодействия обычно лимитируется при подаче реагентов к пламени их диффузией или конвекцией. Газовое пламя носит тепловой характер, то есть его существование определяется наличием достаточно большого теплового эффекта при сгорании продуктов деструкции полимера и сильной температурной зависимостью скорости реакции окисления (большого значения эффективной энергии активации). При горении полимеров наблюдаются критические явления, характерные вообще для процессов горения. Снижение температуры пламени по тем или иным причинам приводит к скачкообразному переходу от одного режима окисления – горения к другому – очень медленному окислению. Эти режимы различаются между собой по скоростям на многие порядки. Поэтому можно говорить о существовании критических условий, определяющих границы возможного горения данного материала. Следует отметить, что эти условия зависят от геометрии образцов и пламени, температуры поли-

мера и газовой среды и не являются абсолютными характеристиками данного материала.

2.3. Показатели пожарной и токсической опасности полимерных материалов

Наряду с очевидными преимуществами современных полимерных технологий, следует отметить, что использование их в шахте несет в себе определенную опасность, что ярко проявляется в аварийных ситуациях в случаях возникновения пожара и даже небольшого возгорания.

Существенным фактором, сдерживающим внедрение разнообразных полимерных материалов, является их пожарная опасность, обусловленная горючестью и сопутствующими процессами. Пожарная опасность материалов и изделий из них определяется следующими пожарными и техническими характеристиками:

- горючестью, то есть способностью материала загораться, поддерживать и распространять процесс горения;
- дымовыделением при горении и воздействии пламени;
- токсичностью продуктов горения и пиролиза – разложения вещества под действием высоких температур;
- огнестойкостью конструкции, то есть способностью сохранять физико-механические (прочность, жесткость) и функциональные свойства изделия при воздействии пламени.

В свою очередь, горючесть – это комплексная характеристика материала или конструкции. Она включает следующие величины:

- температуру воспламенения или самовоспламенения;
- скорости выгорания и распространения пламени по поверхности;
- предельные параметры, характеризующие условия, при которых возможен самоподдерживающийся процесс горения, например состав атмосферы (кислородный индекс) или температура (температурный индекс).

В ГОСТ 12.1.044–89 пожароопасность веществ и материалов определяется показателями, выбор которых зависит от агрегатного состояния вещества (материала) и условий его применения. Основными показателями пожароопасности для полимерных веществ и материалов являются [16]:

Группа горючести. Горючесть – это способность материала загораться, поддерживать и распространять процесс горения. По горючести вещества и материалы подразделяют на три группы: негорючие, трудногорючие и горючие. Дополнительными показателями для определения горючести являются кислородный индекс (КИ), температура вспышки, воспламенения и самовоспламенения (для жидкостей), температура тления, воспламенения и самовоспламенения (для твердых веществ). Косвенное определение группы горючести жидкостей по другим экспериментально определенным показателям пожаровзрывобезопасности производится следующим образом: при наличии температуры воспламенения жидкость относят к горючим; при отсутствии температуры воспламенения и наличии температуры самовоспламенения жидкость относят к трудногорючим. При отсутствии температур вспышки, воспламенения, самовоспламенения, температурных и концентрационных пределов распространения пламени жидкость относят к группе негорючих.

Кислородный индекс КИ, % – наименьшее содержание кислорода в азотно–кислородной смеси, при котором возможен самоподдерживающийся процесс горения. Например, для шахтных трудногорючих конвейерных лент норматив КИ $\geq 30\%$. Кислородный индекс является показателем, который очень чувствителен к изменению горючести материала, поэтому, несмотря на условный характер, этот метод широко применяют в качестве экспресс–метода контроля горючести твердых материалов, а также при разработке материалов пониженной горючести для сравнительной оценки горючести различных образцов и в других случаях.

Коэффициент дымообразования D_m , м²/кг – показатель, характеризующий оптическую плотность дыма, образующегося при пламенном горении или термоокислительной деструкции (тлении) определенного количества твердого

вещества (материала) в условиях специальных испытаний. Материалы с коэффициентом дымообразования до $50 \text{ м}^2/\text{кг}$ включительно относят к группе материалов с малой дымообразующей способностью; с коэффициентом дымообразования свыше 50 до $500 \text{ м}^2/\text{кг}$ включительно – с умеренной дымообразующей способностью; с коэффициентом дымообразования свыше $500 \text{ м}^2/\text{кг}$ – с высокой дымообразующей способностью.

Показатель токсичности продуктов горения (ТПГ) H_{CL50} , $\text{г}\cdot\text{м}^{-3}$ – отношение количества материала к единице объема замкнутого пространства, в котором образующиеся при горении материала газообразные продукты вызывают гибель 50% подопытных животных. Классификация материалов по значению показателя токсичности продуктов горения H_{CL50} приведена в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Показатель токсичности продуктов горения H_{CL50} [16]

Класс опасности	H_{CL50} , $\text{г}\cdot\text{м}^{-3}$, при времени экспозиции, мин			
	2	15	30	60
Чрезвычайно опасные	До 25	До 17	До 13	До 10
Высокоопасные	25–70	17–50	13–40	10–30
Умеренноопасные	70–210	50–150	40–120	30–90
Малоопасные	Свыше 210	Свыше 150	Свыше 120	Свыше 90

Там же [16] в п. 4.20.4.2 приведены значения уровней выделения СО при сгорании условно «эталонных» материалов: для чрезвычайно опасных – больше 360 мг/г , высокоопасных $120 - 360 \text{ мг/г}$, умеренноопасных $40 - 120 \text{ мг/г}$, малоопасных – до 40 мг/г .

Следует отметить, что перечисленные выше характеристики пожарной опасности и горючести часто являются взаимозависимыми и улучшение одного из свойств введением в состав материала, например, антипирогенов может сопровождаться ухудшением других. Кроме того, введение добавок, снижающих пожарную опасность полимерных материалов, обычно приводит к некоторому ухудшению физико–механических, диэлектрических и других эксплуатацион-

ных и технологических свойств, а также повышению стоимости материала. Поэтому определение пожарной опасности полимерных материалов является важной задачей по оптимизации комплекса характеристик полимерного материала и созданию безопасных условий труда шахтеров.

2.4. Лабораторные исследования пожарных характеристик полимерных материалов

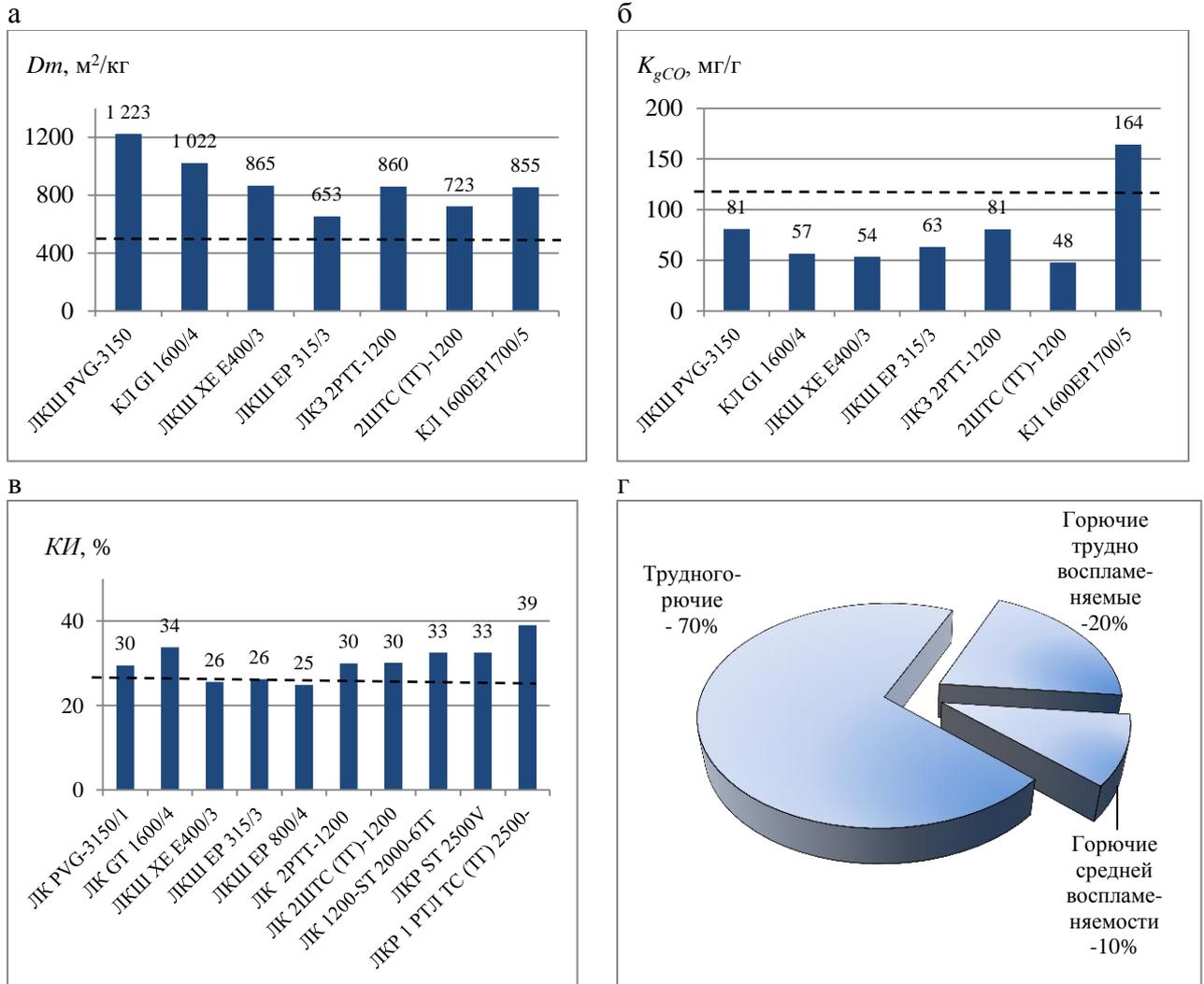
Исследования показателей пожароопасности полимерных материалов были проведены на лабораторной базе АО «НЦ ВостНИИ» с использованием аттестованных установок, приборов, средств измерений (установка «Дым», установка определения кислородного индекса «КИ», установка определения температурных показателей пожарной опасности твердых веществ и материалов «ОТП», установка определения группы трудногорючих и горючих твердых материалов «ОТМ», установка определения группы негорючих материалов «ОГНМ» производства ФГБУ ВНИИПО МЧС России, установка «Термодес» АО «НЦ ВостНИИ», аппарат для определения температуры вспышки в открытом тигле «ТВО–ЛАБ–01», аппарат для определения температуры вспышки в закрытом тигле «ТВЗ–ЛАБ–01») [53–62].

В приложении А (таблица А1 – Показатели пожароопасных свойств полимерных материалов) даны показатели пожароопасности опытных образцов полимерных материалов, используемых на предприятиях УП, и изделий из них.

На рисунке 2.4 представлены гистограммы и диаграмма, характеризующие показатели пожароопасности материала шахтных конвейерных лент.

Материалы конвейерных лент по показателю ТПП относятся в основном к умеренноопасным. Кислородный индекс колеблется возле установленной нормы 30%, что говорит о склонности материала к самозатуханию в нормальных условиях. Коэффициент дымообразования во всех случаях превышает 500 м²/кг, что свидетельствует о высокой склонности материала к дымообразова-

нию. К трудногорючим относятся 70% материалов лент, к горючим трудновоспламеняемым – 20% и к горючим средней воспламеняемости – 10 %.



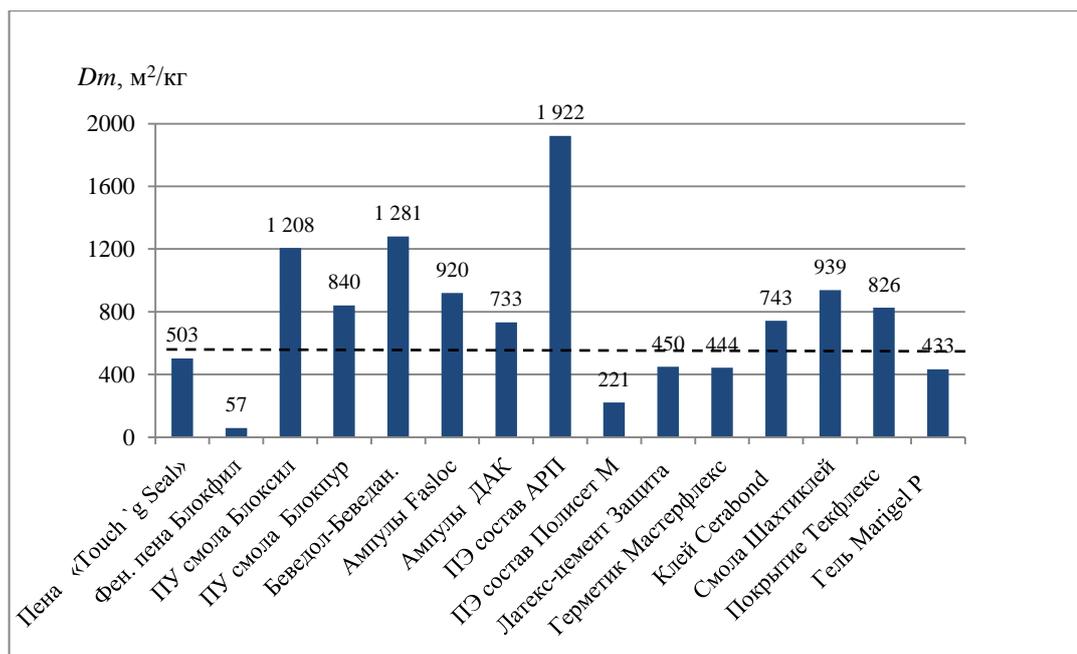
а – коэффициент дымообразования D_m ; б – критерий токсичности продуктов горения K_{gCO} ; в – кислородный индекс $КИ$; г – распределение по группе горючести

Рисунок 2.4 – Показатели пожароопасности шахтных конвейерных лент

На рисунках 2.5 и 2.6 представлены гистограммы и диаграмма, характеризующие показатели пожароопасности материала полимерных смол. Пунктирной линией обозначен установленный норматив.

Из представленных рисунков можно сделать вывод, что по значению K_{gCO} материалы, входящие в состав полимерных технологий на основе смол, относятся в равной степени и к высокоопасному и к умеренноопасному классам. Лишь немногие из материалов являются малоопасными по этому показателю.

а



б

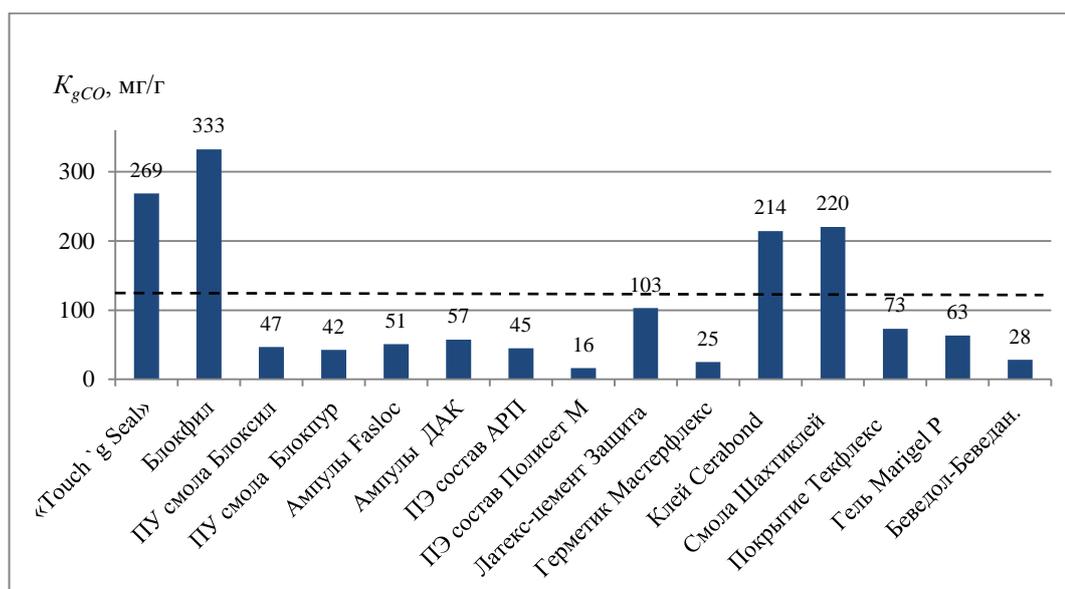
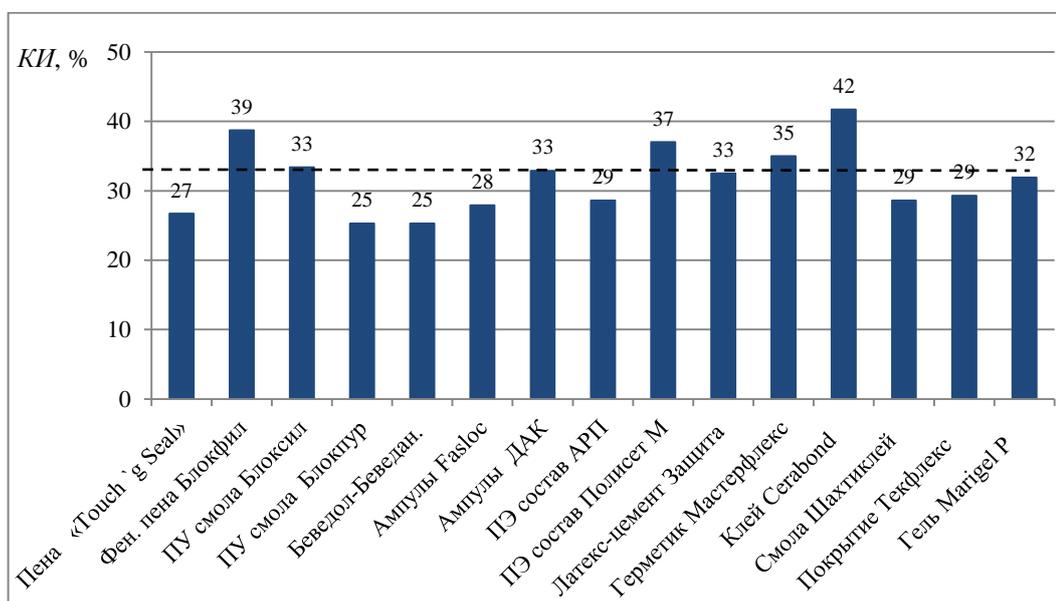


Рисунок 2.5 – Коэффициент дымообразования D_m (а) и критерий ТПГ K_{gCO} (б) полимерных смол

Это те материалы, которые имеют в своем составе значительную (более 70%) часть минерального наполнителя. По показателю склонности к дымообразованию в основном эти материалы обладают высокой дымообразующей способностью. По показателю «группа горючести» и сопутствующим показателям (КИ и температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения) большинство полимерных смол, клеев и пен относится к горючим легко– и средневос-

пламеняющимся. Трудногорючими являются композиции на основе цемента и минеральных наполнителей.

а



б

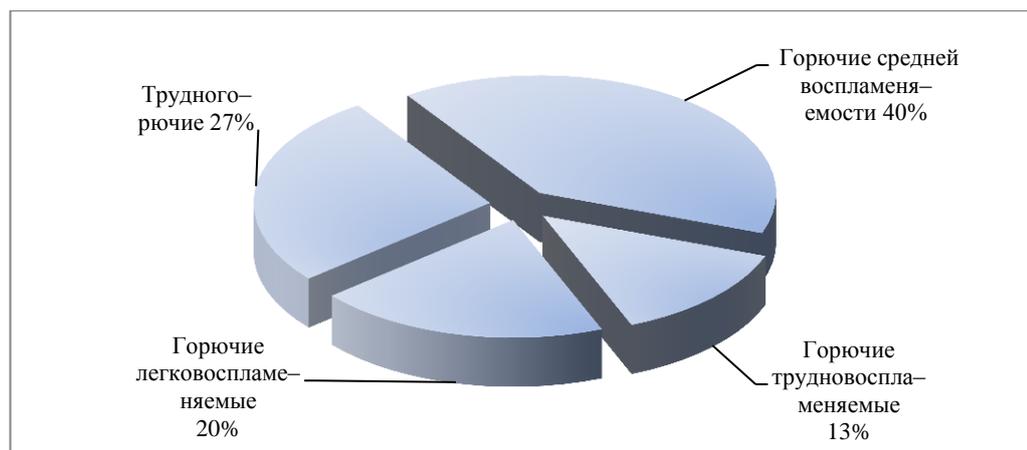


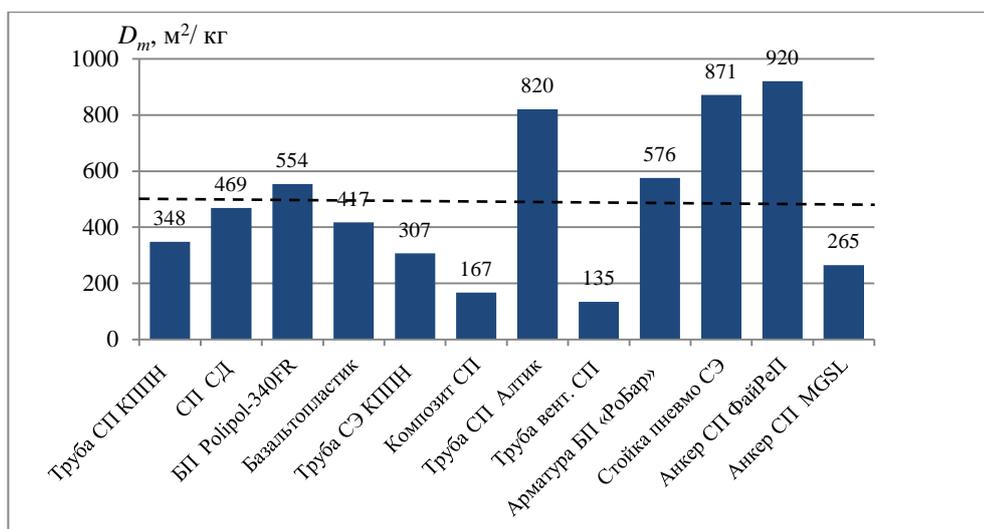
Рисунок 2.6 – Кислородный индекс *КИ* (а) и группа горючести (б) полимерных смол

Такие вещества, как полиэфирные, фенольные, полиуретановые пены и смолы, подаются в горный массив в жидком виде, а в процессе отверждения значительно (иногда в 2–3 раза) увеличиваются в объеме, что позволяет обеспечить хорошую заполняемость и герметичность куполов, полостей и трещин, а также возводимых перемычек. Специфика агрегатного состояния веществ и материалов для применения их в составе полимерных технологий устанавливает особые подходы к определению их пожароопасных свойств. Так, например,

проводились испытания как исходных веществ в жидком виде, так и твердых составов после смешивания и отверждения.

На рисунках 2.7 и 2.8 представлены гистограммы и диаграмма, характеризующие показатели пожароопасности материала стеклопластиковой и базальтопластиковой арматуры, анкеров и труб из полимерных композитов.

а



б

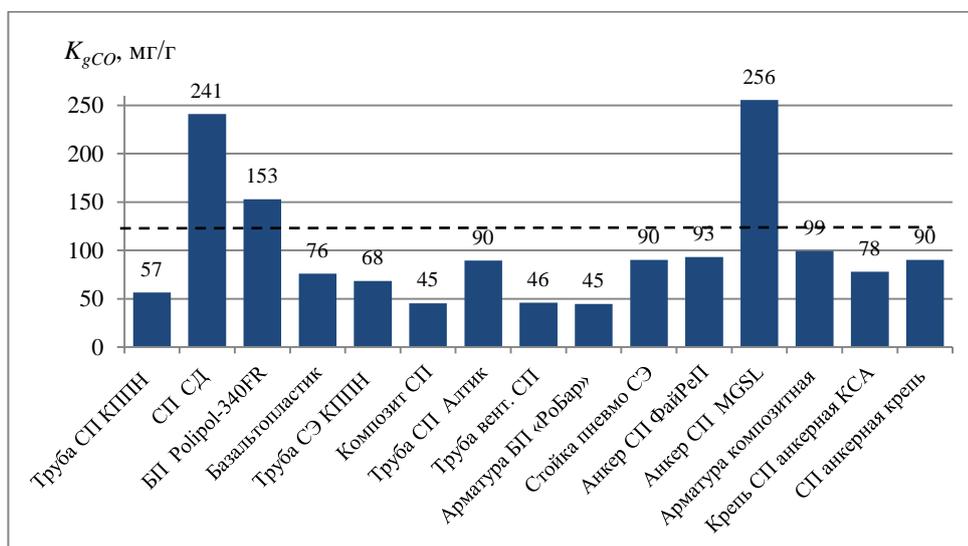
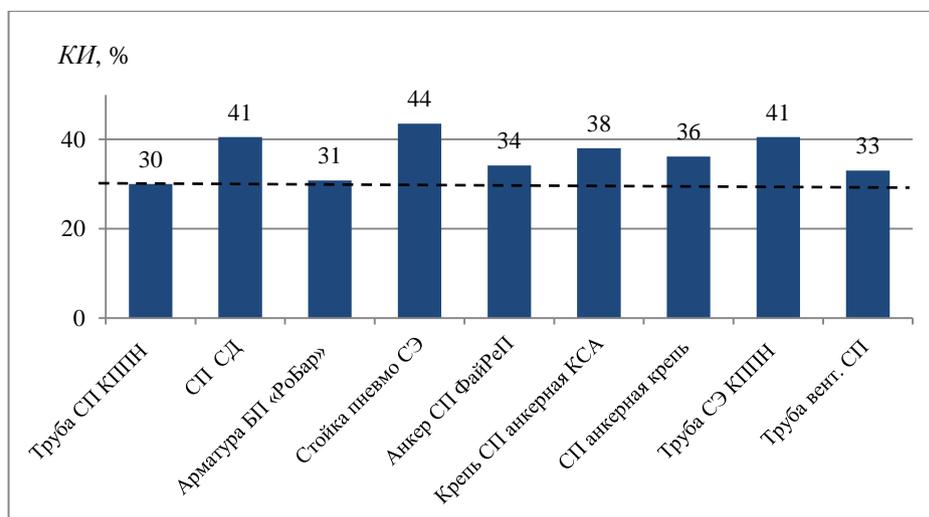


Рисунок 2.7 – Коэффициент дымообразования D_m (а) и критерий ТПГ K_{gCO} (б) стекло- и базальтопластиков

Из рисунков 2.7 и 2.8 видно, что стеклопластиковые и базальтопластиковые материалы характеризуются в основном как умеренноопасные по показателю токсичности продуктов горения. Высокое значение кислородного индекса ($\geq 30\%$) говорит о том, что материалы склонны к самозатуханию в обычных

условиях. По группе горючести композиты относятся в основном к трудногорючим и горючим трудновоспламеняемым. Следует отметить, что по показателю склонности к дымообразованию треть представленных материалов относится к материалам с высокой дымообразующей способностью.

а



б

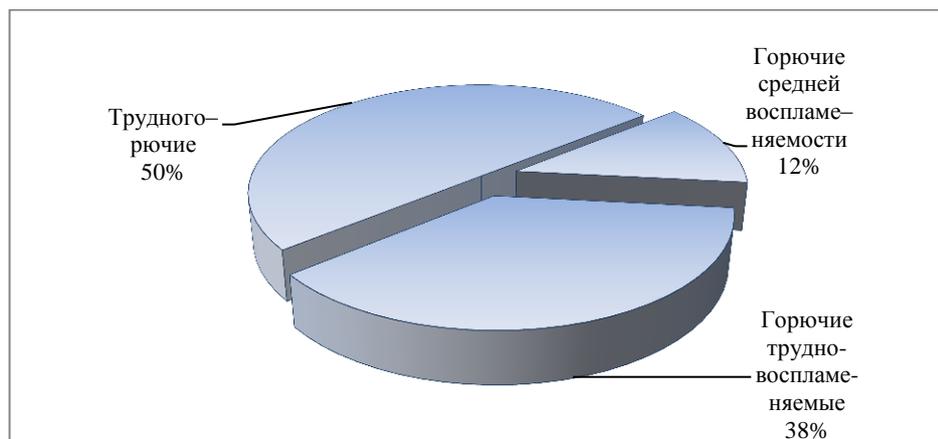
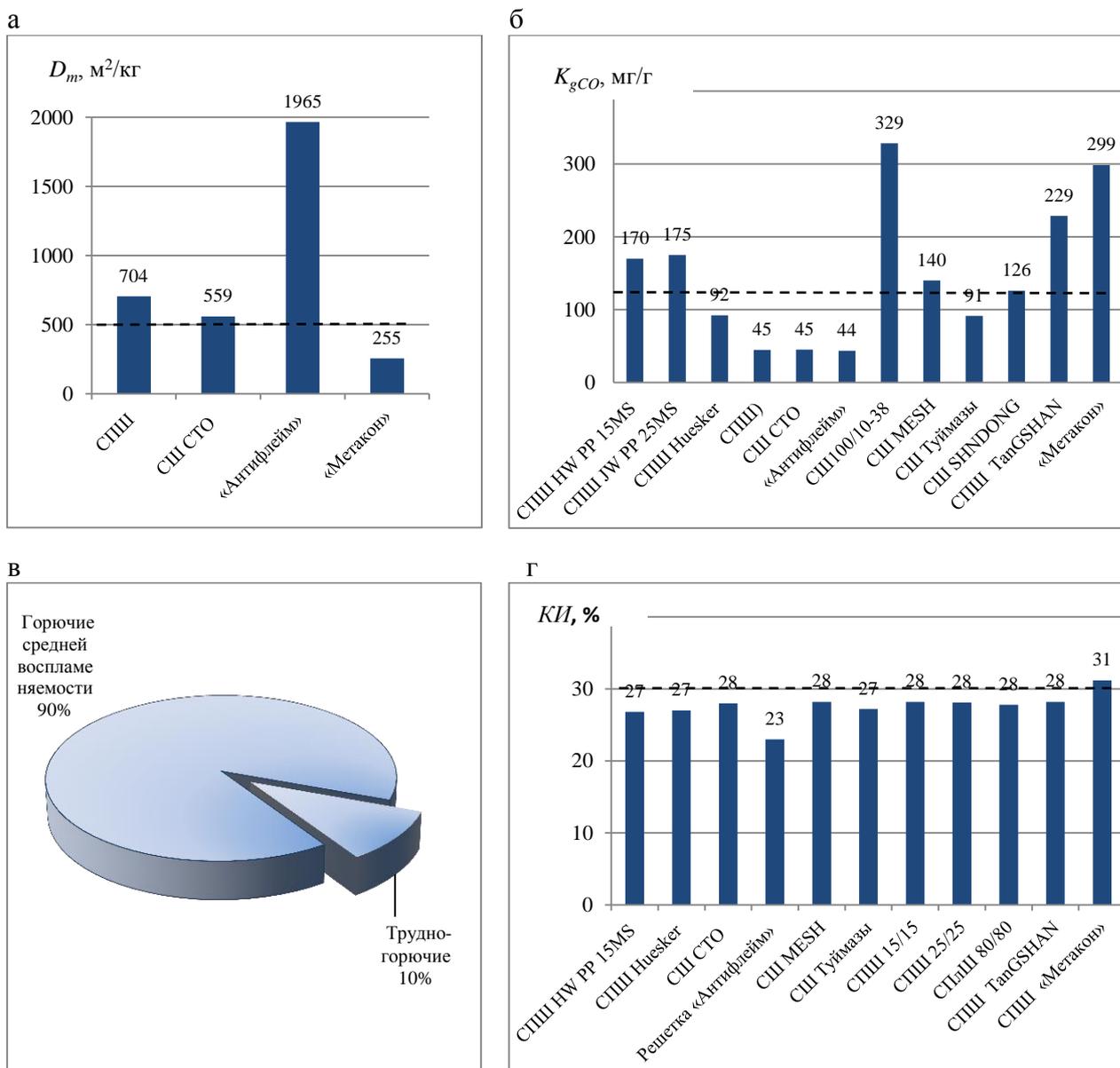


Рисунок 2.8 – Кислородный индекс *КИ* (а) и группа горючести (б) стекло- и базальтопластиков

На рисунке 2.9 представлены гистограммы и диаграмма, характеризующие показатели пожароопасности материала шахтных полимерных сеток из армированных пластиков.

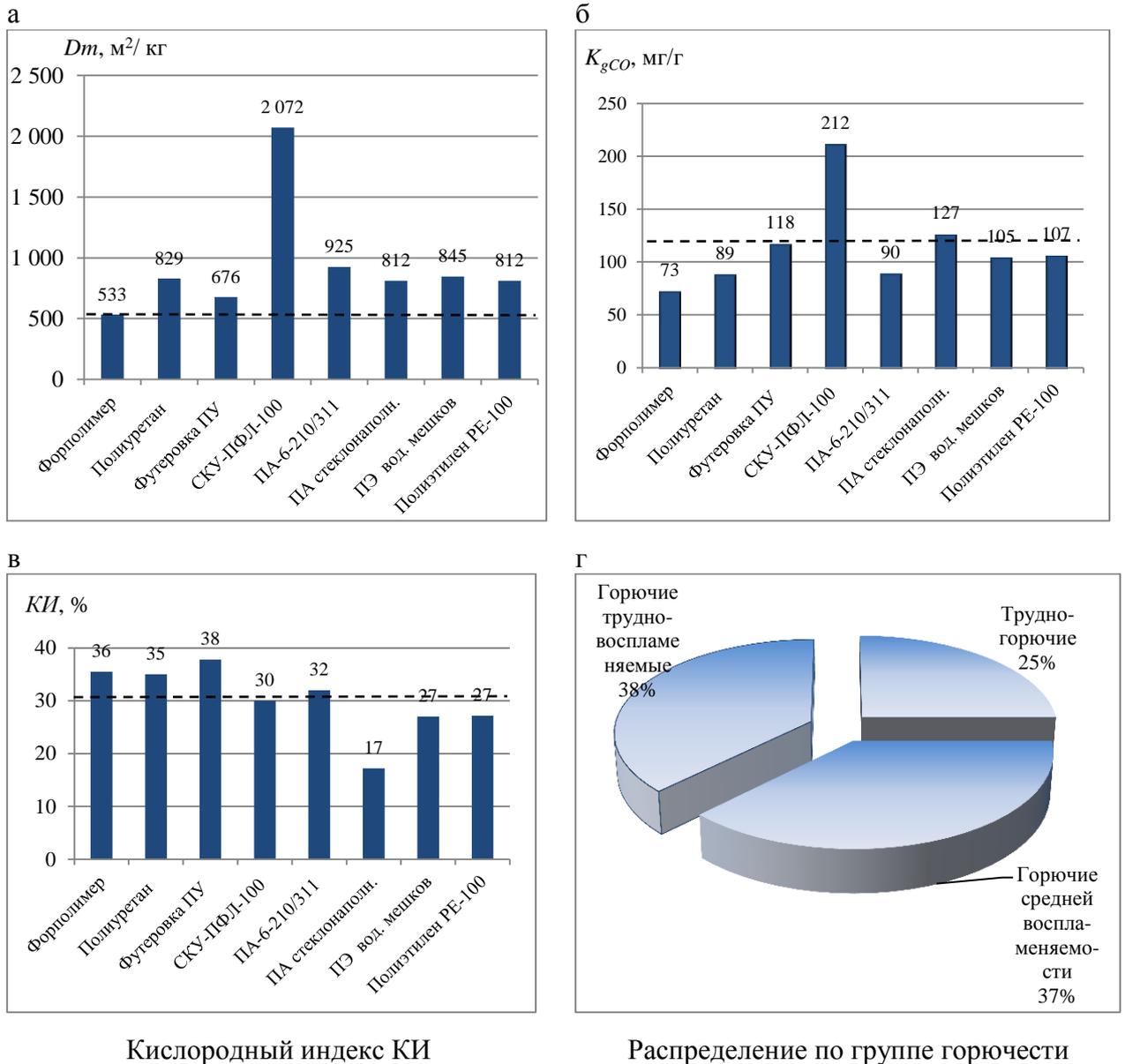


а – коэффициент дымообразования D_m ; б – критерий ТПГ K_{gCO} ;
в – распределение по группе горючести; г – кислородный индекс KI

Рисунок 2.9 – Показатели пожароопасности шахтных полимерных сеток

Из рисунка видно, что по значению K_{gCO} материалы шахтных полимерных сеток в равных долях относятся как к высокоопасному классу, так и к умеренноопасному; большая часть их обладает высокой дымообразующей способностью; по группе горючести они являются горючими средней воспламеняемости.

На рисунке 2.10 представлены гистограммы и диаграмма, характеризующие показатели пожароопасности материала полиуретановых, полиамидных, полиэтиленовых изделий.



а – коэффициент дымообразования D_m ; б – критерий ТПГ K_{gCO} ;
 в – кислородный индекс KI ; г – распределение по группе горючести

Рисунок 2.10 – Показатели пожароопасности материалов изделий из полиамида, полиэтилена, полиуретана

Из рисунка видно, что эти материалы обладают умеренной опасностью по показателю токсичности продуктов горения и высокой опасностью по степени склонности материала к дымообразованию. Следует отметить, что кислородный индекс у большинства этих материалов выше 30. Это значит, что они склонны к самозатуханию в обычных условиях. По группе горючести они в основном трудногорючие и горючие трудно– и средневоспламеняемые.

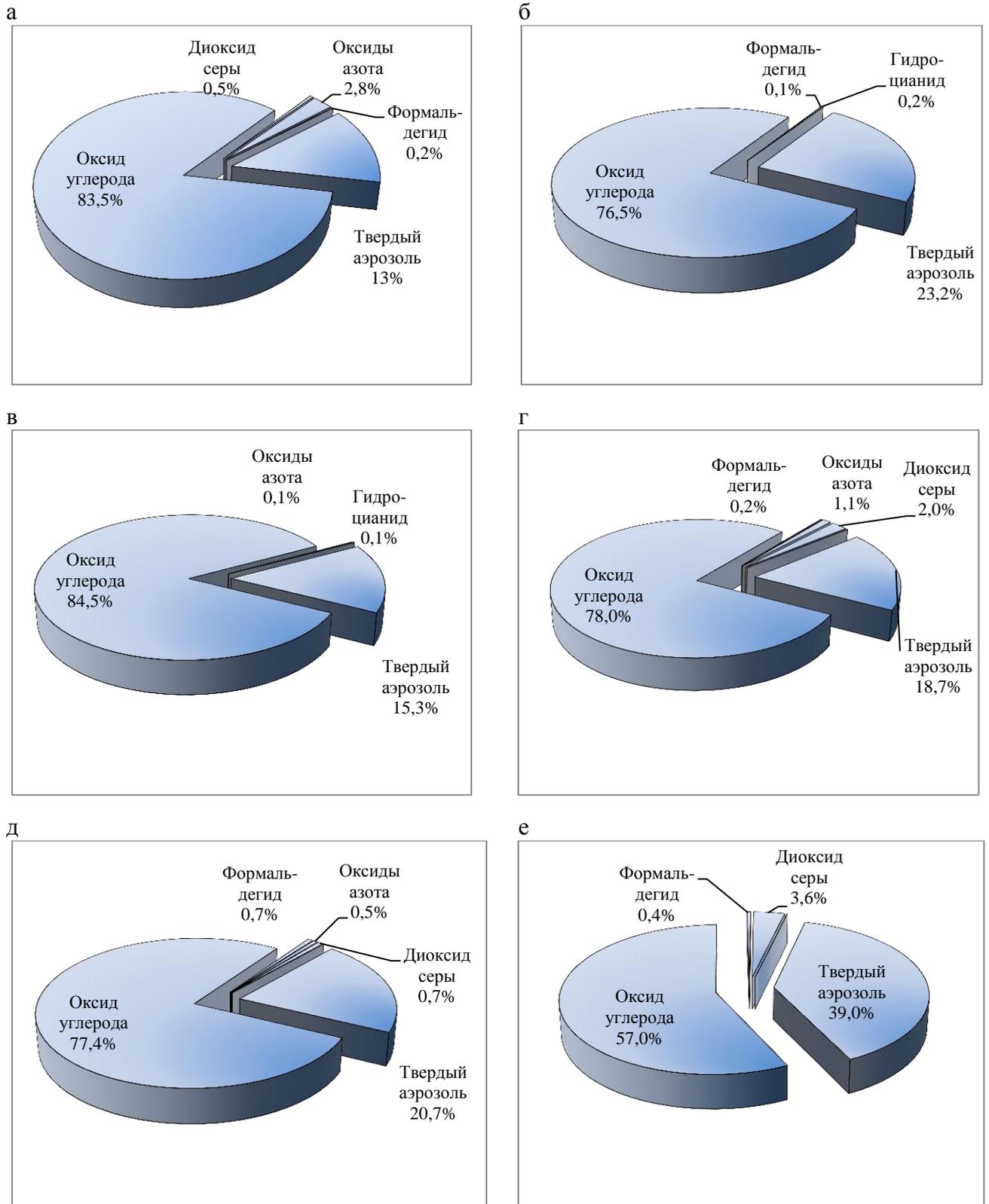
2.5. Токсичность индивидуальных продуктов разложения и горения

Одним из ведущих факторов пожара в современных условиях является миграция в воздух токсичных продуктов горения [63, 64]. Под токсичностью обычно понимают степень вредного воздействия химического вещества на живой организм. Количественно ее определяют часто как меру несовместимости вещества с жизнью организма [65].

Характеризуя токсичность газообразной среды, образующейся при горении полимерных материалов, следует, прежде всего, отметить, что современные методы анализа позволяют идентифицировать в продуктах горения десятки и сотни химических соединений. Так, в продуктах термического разложения поливинилхлорида обнаружено 75 компонентов, древесины – более 200.

Токсический эффект таких сложных смесей определяется содержанием токсичных компонентов, а также характером их комбинированного действия на живой организм. При токсикологической оценке многокомпонентных смесей важно установить наиболее опасные (ведущие) компоненты, т. е. соединения, преобладающие в количественном отношении и характеризующиеся к тому же высокой биологической активностью. К числу таких соединений, содержащихся в составе продуктов горения полимерных материалов, относятся оксид углерода, циановодород, хлороводород, оксиды азота, акролеин, а в ряде случаев и другие летучие вещества [66].

На диаграммах (рисунок 2.11) показано содержание вредных газов и твердого аэрозоля в продуктах термодеструкции ряда полимерных материалов (в процентах от их общего количества, исключая кислород, азот, углекислый газ как компонент с высокой ПДК, мало влияющей на общую токсичность смеси).



а – полимерная смола Блокпур; б – эластомер уретановый; в – сетка шахтная; г – полиэтилен ПЕ; д – арматура стеклопластиковая; е – лента конвейерная 2ШТС – ТГ

Рисунок 2.11 – Содержание токсичных веществ в продуктах термодеструкции полимерных материалов

В процессе исследований [53–62] была проведена термодеструкция большого ряда полимерных материалов и изделий из них (конвейерные ленты, резинотехнические изделия, полимерные смолы, пены, клеи, стеклопластики, базальтопластики, сетки шахтные, полиэтилен, полипропилен, смачиватели, связывающие составы, антипирогены и др.) и определен качественный и количественный составы продуктов тления и горения. Результаты представлены в приложении А (таблица А2 – Качественный и количественный составы продуктов термодеструкции полимеров).

В приложении А (таблица А3), составленной на основе обобщенных литературных данных [67], приведен состав воздушной среды при производстве и переработке полимерных материалов, даны основные виды полимерных материалов, их свойства, сырье для изготовления, указаны продукты термической деструкции и вещества, контролируемые на производстве.

Как видно из таблицы А2 и рисунка 2.11, продукты термодеструкции и вещества, выделяющиеся в воздух при производстве и переработке синтетических полимеров, представляют собой смесь химических компонентов, состоящую из ядовитых веществ и канцерогенов. Наиболее часто образующимися и потенциально опасными продуктами разложения и горения полимерных материалов являются: оксид и диоксид углерода, диоксид серы (сернистый газ), оксиды азота, альдегиды (формальдегид), гидроцианид (цианистый водород), гидрохлорид (хлористый водород).

Оксид углерода (угарный газ) CO – бесцветный газ, без запаха и раздражающих свойств, мало растворим в воде.

Оксид углерода – продукт неполного горения углеродсодержащего полимерного материала. Оксид углерода легко диффундирует через пористые материалы, кирпичные стены, грунт и т. д. В литературе описывается много случаев отравления людей в результате диффузии оксида углерода на большие расстояния от мест его образования. Оксид углерода плохо сорбируется пористыми веществами, что видно из данных таблицы 2.4.

Таблица 2.4 – Сравнительная сорбционная способность веществ [52]

Вещество	Сравнительная сорбционная способность веществ на активированном угле, см ³ /г
Карбонилдихлорид (фосген)	440
Диоксид серы	380
Аммиак	181
Гидрохлорид	72
Диоксид углерода	48
Оксид углерода	9
Кислород	8
Водород	5

В условиях пожара образующийся дым при движении от очага горения охлаждается. При этом происходит конденсация водяного пара совместно с растворенными в нем продуктами горения — гидрохлоридом, аммиаком и другими газообразными продуктами. Часть газообразных продуктов горения сорбируется твердой фазой дыма и твердыми пористыми телами. В целом это приводит к тому, что концентрация этих веществ в составе дыма понижается, относительное же содержание оксида углерода в дыме не только сохраняется, но и увеличивается. В конечном итоге это приводит к тому, что при пожарах образование оксида углерода может представлять для человека большую угрозу, чем другие продукты горения или разложения, если даже по токсичности они превосходят оксид углерода.

Большая опасность оксида углерода для человека заключается в том, что он в 200–300 раз лучше реагирует с гемоглобином крови, чем кислород, образуя в результате карбоксигемоглобин CO_{Hb} , что ведет к кислородному голоданию, гипоксии ткани. При образовании устойчивого карбоксигемоглобина нарушается и даже прекращается нормальная функция гемоглобина [68–69].

Если поступление оксида углерода в организм человека не прекращается, то карбоксигемоглобин постепенно накапливается в таком количестве, какое препятствует нормальному переносу кислорода. Развивается гипоксия. После

связывания оксидом углерода более половины гемоглобина может наступить смерть, если не будет оказана квалифицированная медицинская помощь. Чем выше концентрация СО в воздухе, тем быстрее создается опасная для жизни концентрация карбоксигемоглобина в крови. Например, если концентрация угарного газа в воздухе составляет 0,02–0,03 %, то за 5–6 ч вдыхания такого воздуха создается концентрация карбоксигемоглобина 25–30 %. Если же концентрация СО в воздухе будет 0,3–0,5 %, то смертельное содержание карбоксигемоглобина на уровне 65–75% будет достигнуто уже через 20–30 мин пребывания человека в такой среде [50].

Летальная концентрация оксида углерода при экспозиции 1–3 мин составляет 14000, предельно допустимая — 20 мг/м³.

Отравление токсичными газами включает в себя как правило заключение о причине смерти только на основе воздействия СО (оксида углерода или угарного газа). Заключение о смерти базируется на определении содержания в крови умершего карбоксигемоглобина. Симптомы отравления оксидом углерода сопоставляют с содержанием карбоксигемоглобина в крови: если его содержание в крови выше 60%, то это смертельно.

В крови лиц, найденных в месте пожара и взрыва мертвыми, карбоксигемоглобин тоже образуется за счет связывания гемоглобина и угарного газа уже после смерти, однако в этом случае его концентрация обычно не превышает 20–30%. В таких случаях судебные медики устанавливают иную причину смерти человека.

В крови выживших людей также отмечается присутствие карбоксигемоглобина в концентрациях от 5 до 30%, в таком случае диагностируют отравления СО легкой, средней и тяжелой степеней.

Основываясь на исследованиях диссертации [66], можно сказать, что в современных условиях произошло видоизменение качественно-количественного состава токсикантов газовой среды взрыва, следствием которого является пожар. Применение в подземных условиях шахты полимерных

материалов привело к увеличению опасности отравления людей на пожарах, сопровождавшихся горением изделий из этих материалов.

Воздействие токсичных веществ значительно осложняет самочувствие человека, получившего физические травмы, так как спутанность сознания и потеря самоконтроля, сопутствующая отравлению, затрудняет способность человека самостоятельно выбраться из очага поражения, а также возможность применить самоспасатель как основное средство защиты в случае загазованности. Зачастую люди не успевают даже вскрыть и «раздышать» самоспасатель, на что тоже нужны определенное время и физические и волевые усилия.

В исследованиях В.К. Бородавко с соавторами, Р.В. Бабаханяна, В.С. Иличкина, Л.В. Петрова, И.Л. Белешникова, относящихся к 90-м годам прошлого столетия, представлено достаточное количество как экспериментальных работ, так и практических наблюдений, анализ которых свидетельствует о том, что гибель людей в условиях пожаров от отравления вызвана не только воздействием оксида углерода (СО), но и происходит вследствие интоксикации организма другими высокотоксичными соединениями, содержащимися в продуктах горения полимерных материалов, от их сочетанного воздействия.

Следует отметить, что при экспертной оценке отравлений, возникающих в условиях пожаров, не принимаются во внимание и методически не разработаны диагностические критерии, связанные с оценкой воздействия на организм пострадавших других высокотоксичных продуктов горения, кроме СО, особенно в случаях обнаружения низких концентраций СО_{Нб} в биологических объектах.

Диоксид углерода (углекислый газ) СО₂ – бесцветный газ, без запаха, тяжелее воздуха, является составной частью воздуха (0,03%). Эксперименты показывают, что при наличии кислорода воздуха углерод полимерного вещества в основном превращается в диоксид углерода (углекислый газ). Максимальное образование диоксида углерода наблюдается при полном окислении всего углерода, входящего в состав полимера [52].

В реальных условиях горения часть углерода, входящего в состав полимерного материала, превращается в самые разнообразные вещества. Это связано чаще всего с недостатком кислорода, необходимого для горения, а также термической диссоциацией диоксида углерода при высоких температурах на оксид углерода и кислород. Часть углерода полимера при его горении образует дисперсную фазу дыма. Кроме того, углерод полимера входит в состав углеродистого остатка (коксового). Поэтому количественное содержание диоксида углерода в продуктах горения всегда меньше, чем следует из расчета.

Образовавшийся диоксид углерода (углекислый газ) способен вступать в различные побочные реакции (с углеродом, металлами и т. д.), при которых он восстанавливается до оксида углерода. Диоксид углерода (углекислый газ) обладает явным наркотическим действием, раздражает кожу и слизистые оболочки. Токсические свойства проявляются только при высоких концентрациях. Диоксид углерода является сильным стимулятором дыхания. При концентрации, равной 3%, легочная вентиляция удваивается.

Гидрохлорид (хлороводород) HCl – продукт разложения и горения хлорсодержащих полимерных материалов. При разложении и горении хлор в хлорсодержащем полимере будет выделяться преимущественно в виде хлорида водорода [52].

Хлороводород хорошо растворим в воде, поэтому образующийся хлористый водород при разложении и горении полимерного материала с водяными каплями образует туман соляной кислоты. Хлороводород легко сорбируется твердой фазой дыма. Эксперименты показывают, что до 90% всего хлорида водорода, образующегося при горении поливинилхлорида (ПВХ), вместе с микрокаплями воды содержится на поверхности твердых дымовых частиц. Большая растворимость в воде, высокая сорбирующая способность хлорида водорода уменьшают его опасность для человека в условиях пожара, облегчают защиту от него. Если в продуктах горения или разложения наряду с ним образуется аммиак, то при охлаждении дыма (ниже 240°C) происходит взаимодействие между указанными веществами и образуется малотоксичное вещество — хло-

рид аммония. Это приводит к резкому снижению общей токсичности продуктов разложения или горения полимерных материалов. Опасная концентрация гидрохлорида составляет 1,0–1,6 г/м³.

Гидрохлорид не только является токсичным газом, но и вызывает коррозию металлов, разрушение бетона, цемента. Известны случаи, когда ущерб от корродирующего действия значительно превышал убытки от собственно пожара.

Дигидросульфид (сероводород) H₂S – бесцветный газ с характерным запахом тухлых яиц. Это горючий газ, при горении образует воду и диоксид серы. Довольно часто встречается в воздухе промышленных предприятий. Сероводород образуется при горении и разложении серосодержащих полимерных материалов (резина, шерсть и т. д.). В небольших концентрациях сероводород действует на слизистые оболочки глаз, дыхательных путей, вызывает жжение, слезотечение, а также светобоязнь. В больших концентрациях вызывает судороги и быструю смерть от остановки дыхания. Концентрация 1 мг/л (1000 мг/м³) вызывает смерть в течение 2 мин. Присутствие углеводородов усиливает токсичное действие сероводорода [52].

Диоксид серы (сернистый газ, сернистый ангидрид) SO₂ – бесцветный газ с характерным запахом, тяжелее воздуха. Диоксид серы образуется всюду, где происходит сжигание или горение серосодержащих полимерных материалов и различных органических и неорганических веществ [52].

Диоксид серы раздражает верхние дыхательные пути и при достаточно больших концентрациях – слизистую оболочку легких. Физиологически вредное действие серы диоксида состоит в поглощении его влажной поверхностью слизистых оболочек с последовательным образованием на них сернистой и серной кислот.

Азотсодержащие продукты разложения и горения.

Азот, содержащийся в полимере, может образовать следующие газообразные продукты разложения и горения: молекулярный азот N₂, аммиак NH₃, азота оксиды NO и NO₂, гидроцианид HCN, амины N–CH₂–NH₂ [52].

Экспериментальные данные показывают, что образование аммиака и свободного (молекулярного) азота более вероятно, чем образование гидроцианида и азота оксидов из простых веществ, так как это энергоемкие процессы, способные протекать только при высоких температурах.

Оксид азота (NO) – бесцветный газ с температурой кипения – 15 °С. Оксид азота образуется не только при горении азотсодержащих органических веществ и полимерных материалов, но и при сжигании топлива. При обычной температуре NO соединяется с кислородом с образованием NO₂.

Диоксид азота (NO₂) – желтовато-бурый газ с резким запахом. При действии воды и влаги воздуха образует азотную и азотистую кислоты.

Диоксид азота обладает выраженным раздражающим действием на дыхательные пути, особенно глубокие, что в тяжелых случаях может привести к токсическому отеку легких. Обладает и общетоксическим действием.

Гидроцианид (циановодород) или синильная кислота (HCN) – бесцветная жидкость, которая при вдыхании в большей части сорбируется и растворяется в носоглотке, а также в бронхах и альвеолах легких. Находясь в составе дыма, циановодород частично сорбируется твердыми частицами дыма, частично растворяется в образующихся водных каплях, достаточно хорошо поглощается пористыми материалами. Это в какой-то мере снижает опасность циановодорода в условиях пожара, выводит его из состава продуктов разложения или горения при движении дыма от очага разложения или горения.

Циановодород является нервным ядом, обладает высокой способностью проникать через кожу. Концентрация 12 мг/м³ опасна при пятиминутной экспозиции из-за отравления через кожу даже при дыхании через противогаз [70]. Ниже приведены токсические концентрации синильной кислоты и их воздействие на человека, мг/м³:

300 – смерть через 5 мин;

200 – смерть через 10 мин;

150 – смерть через 30 мин;

100 . . . опасная для жизни, смерть наступает в течение первого часа;

50—60 . . . переносится в течение 0,5–1 ч без последствий.

Хлорэтен (винилхлорид) (C_2H_3Cl) – бесцветный газ. Предельно допустимая концентрация винилхлорида составляет $0,03 \text{ г/м}^3$. Рядом исследователей–онкологов в начале 70–х годов прошлого столетия было обнаружено, что воздействие винилхлорида ингаляционным путем или путем ввода внутрь в определенных дозах вызывает опасные заболевания.

Альдегиды. По физическим свойствам альдегиды представляют собой газообразные и жидкие вещества, хорошо растворимые в воде. На человеческий организм они действуют, как наркотики. На первом плане их воздействия – раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и дыхательные пути. Наиболее часто образующимися альдегидами при разложении и горении полимерных материалов являются формальдегид CH_2O , ацетальдегид C_2H_4O и акролеин C_3H_4O [52].

Формальдегид (метаналь) CH_2O – газ с резким запахом, хорошо растворим в воде. Формальдегид—раздражающий газ, обладающий общей ядовитостью, вызывает конъюнктивит, насморк, бронхит, воспаление или повышенную чувствительность кожи к раздражениям, слабость и бессонницу, ощущение опьянения.

Ацетальдегид (этаналь) C_2H_4O – легко кипящая жидкость (температура кипения $+20^\circ C$) с сильным запахом. Ацетальдегид способен самопроизвольно окисляться в уксусную кислоту. При высоких концентрациях ацетальдегид вызывает удушье, резкий кашель, головные боли, воспаление, бронхиты.

Акролеин (Проп–2–ен–1–аль) C_3H_4O – бесцветная жидкость с запахом пригорелого жира. Акролеин сильно раздражает слизистые оболочки. При кратковременном воздействии вызывает жжение в глазах, слезотечение, отек век, кашель. При несколько больших концентрациях – головокружение, боли в животе, тошноту, рвоту. В тяжелых случаях наблюдаются замедление пульса, понижение уровня сахара в крови, похолодание конечностей, онемение кончиков пальцев, расширение зрачков, потеря сознания.

Кислород. Термоокислительное разложение и горение полимерных материалов протекает, как правило, в атмосфере воздуха, поэтому практический интерес представляет влияние на человека изменения концентрации кислорода в окружающей среде.

Кислород – бесцветный газ, без запаха, немного тяжелее воздуха. В свободном состоянии кислород является частью атмосферы. Объемное содержание его в воздухе – 20,8%. Концентрация кислорода в районе пожара понижается ввиду его расхода на процесс горения и термоокислительное разложение за счет разбавления образующимися продуктами разложения и горения. Физические процессы (адсорбция дымовыми частицами, растворение в каплях образующейся воды или смолистых веществах) не уменьшают концентрацию кислорода в окружающей среде, так как он обладает плохой сорбируемостью и растворимостью в воде.

Снижение концентрации кислорода вызывает у человека не только ухудшение физиологических функций организма, но и усиливает токсическое действие образующихся продуктов разложения и горения. Снижение концентрации кислорода до 15% вызывает у человека асфиксию. По этой причине все исследования по выявлению влияния токсичных веществ на животных проводят в атмосфере, содержащей не менее 18% кислорода. Недостаточный уровень содержания кислорода в воздухе ограничен минимально допустимым уровнем содержания кислорода, когда человек может находиться без дыхательного аппарата (18%). Пребывание человека в помещениях с таким воздухом сопровождается быстрой утомляемостью, сонливостью, снижением умственной активности, головными болями. Длительное пребывание в помещениях с такой атмосферой опасно для здоровья.

При опасно низком уровне содержания кислорода в воздухе у человека наблюдаются следующие симптомы [71]: при содержании кислорода 16% – головокружение, учащенное дыхание; 13% – потеря сознания; 12% – необратимые изменения функционирования организма; при 7% наступает смерть.

Углеводороды алифатические C₁–C₁₀ (алканы). Алканы являются гомологами метана (этан, этилен, пропан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан). Некоторые из алканов обладают выраженным наркотическим действием. При хроническом действии алканы нарушают работу нервной системы, что проявляется в виде бессонницы, брадикардии, повышенной утомляемости и функциональных неврозов.

В таблице 2.5 представлены литературные данные по составу продуктов горения полимеров, их ПДК в воздухе рабочей зоны и особенности воздействия на организм человека.

Таблица 2.5 – Некоторые вещества, выделяющиеся при термодеструкции полимеров (по ГН 2.2.51313–03)

№ п/п по ГН 2.2.5.1313–03	Вещество	Формула	Величина ПДК, мг/м ³	Преимущественное агрегатное состояние в воздухе в условиях производства	Класс опасности	Особенности действия на организм
4	Азота диоксид	NO ₂	2	п	3	О
5	Азота оксиды /в пересчете на NO ₂ /		5	п	3	О
2055	Углеводороды алифатические предельные C _{1–10} /в пересчете на С/	C _{2–10} H _{6–24}	900/300	п	4	
1210	Метан	CH ₄	7000	п	4	
2057	Углерод оксид (угарный газ)	CO	20	п	4	О
684	Дигидросульфид	H ₂ S	10	п	2	О
1793	Сера диоксид	O ₂ S	10	п	3	
7*	Углерода диоксид (углекислый газ)	CO ₂	27000/9000	п	4	
2205	Хлорэтан	C ₂ H ₅ Cl	50	п	4	
197	Ацетальдегид	C ₂ H ₄ O	5	п	3	
2108	Формальдегид	CH ₂ O	0,5	п	2	О, А
1725	Проп–2–ен–1–аль (Акролеин)	C ₃ H ₄ O	0,2	п	2	
592	Гидроцианид	CHN	0,3	п	1	О
2143	Хлор	Cl ₂	1	п	2	О
591	Гидрохлорид	ClH	5	п	2	О
1071	Карбонилдихлорид	CCl ₂ O	0,5	п	2	О
1270	1,1'–Метиленбис (4–изоцианатбензол)	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	0,5	п+а	2	А
976	Три (проп–1–енил)амин ⁺	C ₉ H ₁₅ N	2	а	3	
166	Аммиак	NH ₃	20	п	4	
525	Гидроксибензол	C ₆ H ₆ O	1/0,3	п	2	
2320	Этенилбензол (стирол)	C ₈ H ₈	30/10	п	3	

№ п/п по ГН 2.2.5.1313–03	Вещество	Формула	Величина ПДК, мг/м ³	Преимущественное агрегатное состояние в воздухе в условиях производства	Класс опасности	Особенности действия на организм
2059	Сажи черные промышленные с содержанием бенз(а)пирена не более 35 мг/кг		–/4	а	3	Ф, К

* по ГН 2.2.5.2100–06 (Дополнение № 2 к ГН 2.2.5.1313–03)
Примечание – Если в графе «Величина ПДК» приведены два норматива, то это означает, что в числителе максимальная разовая, а в знаменателе – среднесменная ПДК; О – вещества с остронаправленным механизмом действия, требующие автоматического контроля за их содержанием в воздухе; А – вещества, способные вызывать аллергические заболевания в производственных условиях; п – пары и/или газы; а – аэрозоль.

2.6. Комбинированное действие продуктов разложения и горения

Как было показано выше, при горении полимерных материалов образуется сложная смесь различных веществ со своими физико–химическими и токсичными свойствами. Поэтому в условиях пожара человек будет подвергаться комбинированному действию сложной смеси токсичных веществ. Ещё в 1938 г. проф. Н. В. Лазарев писал: «...мало знать, какие газы и в каком количестве содержатся в воздухе, нужно еще знать, как они будут действовать при их совместном присутствии» [68].

Во многих работах отмечается, что изучение влияния отдельных газов на животных недостаточно, так как дым содержит большое количество различных продуктов разложения, причем это зависит не только от видов горючих материалов, но и от условий горения. Указывается, что одни газы могут оказывать раздражающее действие, другие – гипнотическое, третьи – наркотическое, анестезирующее. Согласно работе [52], при комбинированном действии токсичных веществ могут наблюдаться: аддитивное действие (суммирование); более чем аддитивное действие (потенцирование, синергизм); менее чем аддитивное действие (антагонизм).

Многочисленные исследования, посвященные комбинированному действию токсичных ядов на живой организм, показывают, что чаще всего при

этом наблюдается аддитивное действие. Особенно это характерно для веществ, обладающих идентичным действием, например смесь этилена, пропилена и бутилена.

Суммирование отмечается при действии сероводорода и фенола, сероводорода и оксида углерода. Суммируя токсичности продуктов горения и разложения, П.П. Щеглов [52] приводит формулу 2.1 общей токсичности продуктов разложения или горения полимерного материала

$$ИТ_{п.м.} = X_1 + X_2 + \dots + X_i = \sum_1^i X_i, \quad (2.1)$$

где $ИТ_{п.м.}$ – суммарная токсичность продуктов разложения полимерного материала;

X_1, X_2, \dots, X_i – индексы токсичности индивидуальных продуктов горения или разложения.

Под индексом токсичности индивидуального продукта разложения или горения понимается отношение его концентрации к летальной ЛК₅₀. Летальная концентрация – это концентрация продукта разложения или горения, вызывающая гибель 50% животных при экспозиции 5–10 мин. Эти данные приводятся во многих литературных источниках.

Индекс токсичности индивидуального продукта разложения или горения X_i вычисляется по формуле 2.2

$$X_i = \frac{C_i}{ЛК_{50}}, \quad (2.2)$$

где C_i — концентрация i -того продукта горения или разложения, мг/м³;

$ЛК_{50}$ — концентрация продукта разложения или горения, вызывающая гибель 50% животных при экспозиции 5–10 мин, мг/м³.

Каждый индивидуальный продукт разложения или горения полимерного материала может иметь свой индекс токсичности. Целесообразным представляется определить индекс токсичности одного объемного процента индивидуального продукта горения или разложения, что позволит сравнить токсичности продуктов горения между собой. Так, для однопроцентного углерода диоксида индекс токсичности $X_{CO_2} = 19640/162000 = 0,12$, где значение 19640 мг/м³ – со-

ответствует однопроцентной концентрации диоксида углерода; 162000 мг/м³ – его летальная концентрация [52].

Индексы токсичности других веществ показаны в таблице 2.6.

Наличием гидроцианида, фосгена, хлора и углерода оксида может определяться общая токсичность продуктов разложения или горения данного полимерного материала. Содержание сотых долей объемного процента гидроцианида, фосгена, хлора, азота оксидов и десятых долей гидроцианида, оксида углерода, диоксида серы в продуктах разложения или горения приводит к резкому увеличению суммарного индекса токсичности.

Таблица 2.6 – Индексы токсичности индивидуальных газо– и парообразных продуктов разложения и горения полимерных материалов однопроцентной концентрации [52]

Вещество	Летальная концентрация, мг/м ³	ПДК, мг/м ³	Индекс токсичности <i>ИТ</i>
Карбонилдихлорид (фосген)	200	0,5	220,9
Азота оксиды в пересчете на NO ₂	1000	5	48,2
Хлор	700	1	45,3
Гидроцианид	300	0,3	40,2
Дигидросульфид	1100	10	13,8
Бром	5500	0,5	13,0
Гидрохлорид	4500	5	3,62
Диоксид серы	6000	10	3,57
Аммиак	3500	20	2,16
Оксид углерода	6000	20	2,08
Бензол	65000	5	0,58
Диоксид углерода	162000	27000	0,12
Ацетилен	550000	–	0,02
Этилен	1100000	–	0,01

Вместо LK_{50} некоторые исследователи предлагают использовать такую концентрацию токсичного вещества, которая представляет опасность при воздействии в течение 15 мин.

При комбинированном действии продуктов горения и разложения полимерных материалов может наблюдаться более чем аддитивное действие – потенцирование (синергизм). Потенцирование зарегистрировано при остром воздействии различных токсичных веществ, которые могут быть продуктами разложения и горения полимерных материалов: бутилен – дигидросульфид; азота оксиды – оксид углерода; оксид углерода – бензол; диоксид углерода – этилхлоркарбонат и т.д.

При потенцировании усиление общего эффекта токсичности может быть от 10 до 30 раз. Эффект потенцирования (синергизма) P , вычисляемый по формуле 2.3, может быть учтен как произведение индексов токсичности продуктов горения, обладающих потенцированием, на их коэффициент потенцирования

$$P = K_n \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_i, \quad (2.3)$$

где K_n – коэффициент потенцирования;

X_1, X_2, \dots, X_i – индексы токсичности продуктов горения, обладающие потенцированием.

Суммарный токсичный эффект продуктов разложения и горения полимерных материалов используется некоторыми исследователями для разработки критериев оценки потенциальной опасности, которую полимерный материал может проявить в условиях пожара.

При комбинированном действии продуктов горения и разложения полимерных материалов может наблюдаться менее чем аддитивное действие – антагонизм действия. Он проявляется в основном за счет химического взаимодействия продуктов горения и термоокислительного разложения между собой. При этом образуются малотоксичные продукты: аммиак и гидрохлорид при взаимодействии образуют малотоксичный хлористый аммоний; азота диоксид и аммиак в присутствии водяных паров образуют нитрат аммония.

Уменьшение токсичности может произойти за счет физического процесса адсорбции. В условиях горения этот эффект может проявиться при сорбции ча-

стицами сажи (твердая фаза дыма) различных токсичных веществ, особенно гидрохлорида, гидроцианида и других веществ.

Антагонизм встречается весьма редко, однако он может быть использован для оздоровления окружающей среды, а также для изыскания летучих или разлагающихся с выделением активных по отношению к токсичным продуктам горения веществ, снижения общей токсичности продуктов горения и разложения полимерных материалов, снижения общего индекса токсичности продуктов разложения полимера.

Понимая опасность продуктов разложения и горения для человека в условиях пожара, многие исследователи посвятили свои труды определению количественного состава образующихся продуктов для оценки опасности полимерного материала при пожаре и выработки мероприятий, направленных на ее снижение.

Действие токсичных продуктов горения и термоокислительного разложения в условиях пожара протекает при повышенных температурах, а повышение температуры, как правило, ускоряет развитие токсикологического процесса. Повышение температуры способствует проявлению специфических особенностей токсического действия яда, малозаметного при обычных условиях, повышает чувствительность животных к токсическому действию практически всех исследованных ядов. Например, летальная концентрация оксида углерода при 18–20 °С для мышей составляет 8000, а при 32–34 °С – 4000 мг/м³.

Имеются данные о том, что повышение влажности и понижение парциального давления кислорода также усиливает токсическое действие ядов на организм. По данным Н. М. Петруня [69], при повышении температуры до 35 °С насыщение крови кислородом снижается в среднем на 60 %. Дальнейшее повышение температуры до 40 °С приводит к снижению насыщения крови на 10–12%. Предельно безопасное время пребывания человека при физической нагрузке средней тяжести в условиях температуры окружающей среды 70 °С составляет 10 мин.

Появление высоких температур при горении полимерных материалов в условиях пожара связано с высокими скоростями их горения, высокими энтальпиями сгорания, большой горючей нагрузкой помещения (современные жилые дома имеют горючую нагрузку от 27 до 40; производственные помещения, связанные с производством и обработкой горючих веществ и материалов, 250–500; складские помещения 2000–3000 кг/м²).

Принимая во внимание опасность теплового воздействия на человека в условиях пожара и границы его действия, исследователи предлагают методы расчета времени, в течение которого в помещении появляются опасные для человека температуры. Таким образом, при горении полимерных материалов в условиях пожара человек подвергается совместному воздействию токсичных продуктов разложения и горения, дыма и высоких температур.

Каждый из этих факторов исследуют. Определяют пути, приводящие к снижению опасного воздействия того или другого фактора. Полученные результаты используют при составлении новых рецептов полимерных материалов и разработке мероприятий, снижающих потенциальную опасность полимерных материалов в условиях пожара.

2.7. Исследование состава аэрозольной фазы термической деструкции полимерных материалов

Аэрозоли термического разложения шахтных материалов – дисперсные системы с газовой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой.

Размеры твердых взвешенных частиц очень малы: верхний предел 40–60 мкм, нижний – 6–10 молекул.

Твердые аэрозоли, например конвейерной ленты и ряда других шахтных материалов, относят к типу конденсационных аэрозолей. Они образуются при объемной конденсации пересыщенных паров и в результате химических реакций горения с образованием нелетучих продуктов типа сажи. Обычно конденсационные аэрозоли представляют собой рыхлые агрегаты из большого числа

первичных частиц, имеющих правильную кристаллическую или шарообразную форму [72].

Исследование характеристик аэрозольной фазы термической деструкции шахтных материалов проводилось на лабораторной установке «Термодес» [73].

Для качественной оценки выделяющихся аэрозолей выполнялись: внешний осмотр осадка аэрозоля на фильтре и визуальная его характеристика; микроскопическая оценка осадка аэрозоля [74].

Визуальный осмотр фильтров с аэрозолями показал, что внешний вид и характеристика осадков аэрозолей зависят от температуры разложения материала (таблица 2.7). Так, например, для шахтной конвейерной ленты 2ШТ при температуре 200 °С осадок аэрозоля имеет светло-коричневый цвет без разделения на видимые частицы; при температурах 600, 800 и 1000 °С – осадки черного цвета с очень мелкими сажистыми частицами. Массы же выделившихся осадков меньше при температурах 200 и 1000 °С и значительно больше при температурах 600 и 800 °С.

Изучение осадков аэрозолей под микроскопом с увеличением в 300 раз показало, что при 200 °С аэрозоль представлен шаровидными частицами, а при температурах от 600 до 1000 °С аэрозоли наблюдаются в виде черных мелкодисперсных сажистых частиц, сплошь перекрывающих фильтры. На рисунке 2.12 приведены фотографии аэрозолей термодеструкции конвейерной ленты при температурах 200, 800 и 1000 °С соответственно.

Качественная характеристика осадков аэрозолей (визуальная и оптическая) позволяют предположить, что при температуре 200 °С происходит возгонка полиамидных волокон синтетических тканевых прокладок. Как видно из рисунка 2.12, выделяющиеся амидные продукты горения имеют шаровидную форму и небольшие размеры, не различаемые при визуальном осмотре. В интервале температур от 600 до 1000 °С деструкция шахтных конвейерных лент идет за счет разложения резиновых обкладок и прослоек.

При температурах от 600 до 800 °С мелкодисперсные сажистые осадки имеют более плотную упаковку в сравнении с аэрозолями, полученными при деструкции конвейерной ленты при 1000 °С.

Анализ аэрозолей разложения исследованных шахтных материалов показал, что все они имеют кислую реакцию среды. Например, рН для шахтной конвейерной ленты находится в пределах 3,5–3,7; для оболочек электрокабелей 4,5–5,1.

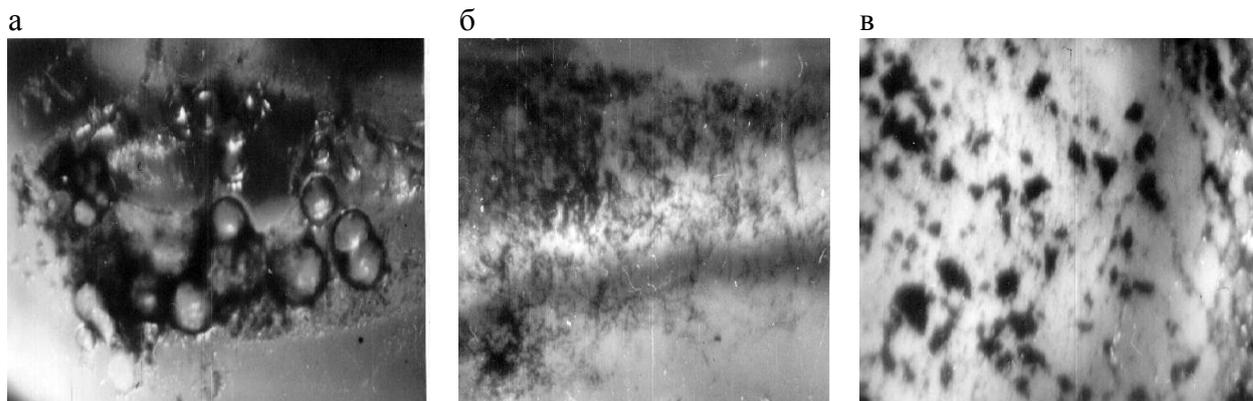
Таблица 2.7 –Характеристика аэрозолей разложения шахтных материалов

Изделие, материал	Температура разложения, °С	Кислотность среды рН	Визуальная характеристика аэрозоля
Транспортерная лента 2ШТ	200	3,9	Светлый, шаровидные частицы
	400	3,7	Светло-коричневый, пропитывающий осадок
	500	3,7	Коричневый, пропитывающий осадок
	600–800	3,5	Черный сажистый, сплошной
Оболочка кабеля КОРГШВ	300	3,8	Нет видимых следов аэрозоля
	500	3,5	Черный сажистый
	600–800	3,5	Черный сажистый, плотный слой
Оболочка кабеля КГЭШ	400	5,1	Нет видимых следов аэрозоля
	600–800	4,9	Черный сажистый, плотный слой
Пластмассовые изделия	400–500	5,2	Желтый пропитывающий
	600	4,8	Черный сажистый, сплошной
Дерево хвойное (крепез)	300	6,2	Следы аэрозоля
	400	6,3	Светло-коричневый пропитывающий осадок
Уголь (пл. Волковский)	400	5,3	Нет видимых следов аэрозоля
	600	5,2	Темно-коричневый пропитывающий осадок
	800–900	4,4	Черный сажистый сплошной

Кислую реакцию среды аэрозолей можно объяснить сорбированием твердыми частицами некоторой части кислых газов (HCl, HCN, CO₂, NO₂ и др.).

Количественная оценка аэрозолей термодеструкции полимерных материалов выполнялась гравиметрическим методом путем взвешивания аналитиче-

ских фильтров АФА–В–10 на аналитических весах до и после эксперимента при максимальной задымленности и фиксированном времени отбора аэрозоля.



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 2.12 – Виды твердого аэрозоля термодеструкции компонентов конвейерных лент

Эксперименты выполнялись для полимерных материалов при различных режимах деструкции. Расчеты производились для горной выработки длиной 100 м с поперечным сечением 10 м^2 , при скорости проветривания $0,25\text{ м/с}$. Результаты представлены в таблице 2.8. Определение массы аэрозолей выполнялось в интервале минимальной–максимальной температуры разложения материала.

Так, например, для конвейерной ленты наибольшее выделение аэрозоля наблюдалось в интервале от 500 до 800°C . При температурах 200 и 1000°C выделение аэрозоля значительно меньше. Это объясняется тем, что при минимальной температуре 200°C в основном идет разложение синтетических прокладок с переходом их в почти бесцветные легкие аэрозоли. При максимальной температуре деструкции 1000°C происходит более полное разложение резины с переходом значительной части материала в газовую фазу.

Таблица 2.8 – Количественная оценка аэрозолей термодеструкции шахтных материалов

Изделие, материал	Температура, °С	Расчетная концентрация аэрозоля в горной выработке, г/м ³	Количество аэрозоля на 1 кг материала, г/кг
Конвейерная лента 2ШТ	200	0,0	0,0
	400	88,0	43,9
	500	213,5	80,8
	600	170,3	75,9
	800	186,5	64,9
	1000	95,1	47,8
Конвейерная лента (USA) Glige 800 Proposid Siangaory	400	12,7	20,3
	500	72,4	60,3
	600	46,5	37,5
	800	104,5	59,4
Вентиляционная труба (винилискожа)	300	0,1	40,4
	400	0,2	43,2
	500	0,2	37,0
	600	0,3	47,2
Вентиляционная труба на основе капрона	300	1,6	24,7
	500	9,4	42,8
	600	22,0	68,8
	800	33,4	92,7
Кабель тонкий КОГЭРШ в пластиковой оболочке	300	0,1	3,8
	500	4,3	70,7
	600	5,8	80,9
	800	6,2	73,8
Кабель КГЭШ	400	2,5	51,5
	500	4,5	73,7
	600	5,0	71,9
	800	3,5	74,2
Подставка под аккумуляторы (пластмасса)	400	0,1	13,7
	500	0,2	67,4
	600	0,3	85,9
Дерево хвойное	300	0,1	1,1
	400	4,6	25,8
Уголь (пл. Волковский)	400	0,0	0,0
	600	1,1	5,4
	800	2,7	7,5
	900	2,3	8,7

На рисунке 2.13 показаны максимальные значения массы выделившегося аэрозоля в пересчете на 1 г материала для ряда шахтных изделий и материалов.

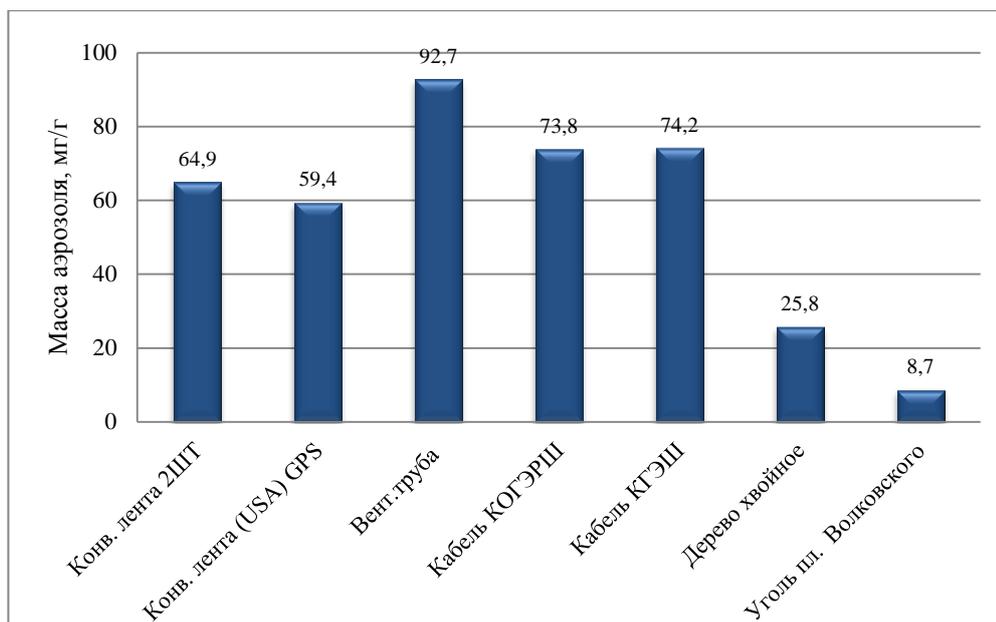


Рисунок 2.13 – Масса аэрозоля термодеструкции материала

Количественная оценка состава летучих продуктов горения шахтных материалов основана на исследованиях и формулах, представленных в работах [8, 74–76]. Предварительно проводят лабораторный эксперимент, где определяют исходную m_0 и конечную (после процесса термодеструкции) m_k массы образца, время термодеструкции образца τ , массу летучих продуктов термодеструкции исследуемого материала C_i , а также объем образовавшейся газовой воздушной массы, равный внутреннему объему камеры сгорания V_0 .

Среднюю скорость выгорания материала n_B , г/кг·с, вычисляют по формуле

$$n_B = \frac{m_0 - m_k}{1000 m_0 \tau}, \quad (2.4)$$

где m_0 – исходная масса образца, г;

m_k – конечная масса образца после деструкции, г;

τ – время деструкции образца, с.

Расход материала на горение в условной горной выработке N_z , кг/с, вычисляют по формуле

$$N_{\Gamma} = l \cdot q \cdot n_{\text{в}}, \quad (2.5)$$

где l – длина участка условной горной выработки, м;

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

$n_{\text{в}}$ – средняя скорость выгорания материала, г/кг·с.

Удельную массу i –того летучего вещества (газ, аэрозоль), образовавшегося при сгорании материала в условиях лабораторного эксперимента, M_i , мг/г, вычисляют по формуле

$$M_i = \frac{C_i \cdot V_0}{m_0}, \quad (2.6)$$

где C_i – концентрация i –того летучего вещества, мг/м³;

V_0 – объем газовой смеси, м³;

m_0 – исходная масса образца, г.

Среднюю по сечению выработки массовую концентрацию i –того летучего вещества C_i , мг/м³, вычисляют по формуле

$$C_i = \frac{N_{\Gamma} \cdot M_i}{Q_{\text{в}}},$$

(2.7)

где $Q_{\text{в}}$ – расход воздуха в горной выработке, м³/с, который вычисляют по формуле

$$Q_{\text{в}} = S \cdot V_{\text{в}}, \quad (2.8)$$

где S – поперечное сечение выработки, м²;

$V_{\text{в}}$ – скорость движения воздуха в горной выработке, м/с.

Результаты расчета массовых концентраций аэрозолей в горной выработке в пересчете на исходную массу материала (на основании экспериментальных данных) показали, что для шахтной конвейерной ленты типа 2ШТ эти значения составили: при 200 °С – 0 г/м³, при 500 °С – 213,5 г/м³, при 800 °С – 186,5 г/м³, при 1000 °С – 95,1 г/м³ (таблица 2.8).

Максимальные концентрации аэрозолей других шахтных материалов при температуре 500–600 °С составили: для вентиляционных труб (винилискожа) –

до $0,3 \text{ г/м}^3$, для вентиляционных труб на основе капрона – до $33,4 \text{ г/м}^3$, для электрокабеля КОГЭРШ и КГЭШ соответственно – до $6,2$ и $5,0 \text{ г/м}^3$ и т.д.

В целом анализ данных по выделению аэрозолей при термодеструкции шахтных материалов (конвейерные ленты, электрокабели, вентиляционные трубы, дерево, пластмассы и др.) показал, что их концентрация в горной выработке в случае термодеструкции может превышать допустимые пределы в сотни и тысячи раз (ПДК аэрозолей $4\text{--}10 \text{ мг/м}^3$).

В случае пожара аэрозоли являются источником дополнительной опасности для работников шахт, попадающих в аварийные ситуации, так как оказывают токсическое, раздражающее и прижигающее действие. Общая масса аэрозолей термодеструкции достигает величин $2\text{--}10\%$ от массы материала.

При использовании фильтрующих самоспасателей газообразные продукты горения химически дезактивируют сорбенты фильтрующих самоспасателей, а твердые оказывают, в основном, механическое (закупоривающее) воздействие на их вильтрующие поверхности.

Для изучения закупоривающего воздействия хлопьевидных аэрозолей горения на фильтрующую способность самоспасателей была использована установка «Термодес», где в качестве депрессиометра применяли водяной манометр. Испытывали различные типы конвейерных лент [72], в том числе, конвейерную ленту 2ШТК с капроновой тканью повышенной прочности ЛБ–460. Результаты определения величины перепада давления ΔP от времени t при горении этой ленты и прохождении потока воздуха с частицами твердого аэрозоля через фильтр самоспасателя представлены на рисунке 2.14. Пунктиром показан установленный норматив.

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

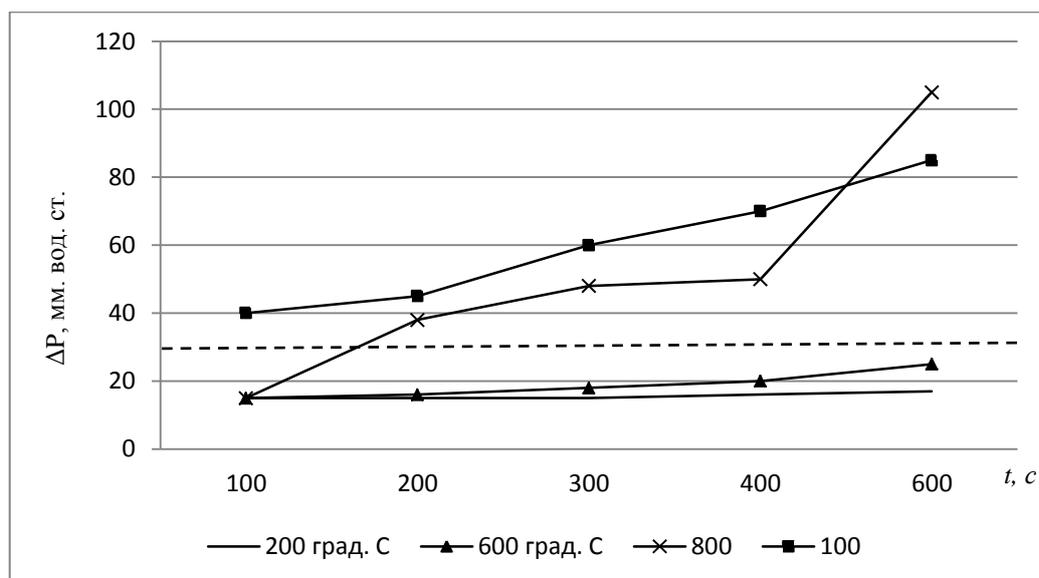


Рисунок 2.14 – Перепад давления на фильтре самоспасателя при горении конвейерной ленты

2.8. Определение основных токсических компонентов продуктов термодеструкции полимеров

По мнению подавляющего большинства исследователей, наиболее массово представленным, токсически значимым компонентом продуктов горения и тления является оксид углерода [68, 77, 78].

Из статистических данных известно, что причины смерти на пожарах распределяются так: 18% – ожоги; 48% – отравления оксидом углерода; 16% – отравления оксидом углерода и цианидами и (или) имеющиеся заболевания сердца; 18% — сочетание воздействия на организм теплоты, оксида углерода и других факторов [77]. Это подтверждается анализом данных причин смерти горнорабочих при пожарах и взрывах на угольных шахтах, приведенным в п. 2.1 данной диссертации. Процентное соотношение здесь несколько отличается в силу того, что присоединяется еще один поражающий фактор – взрывная волна, но причина смерти – отравление угарным газом (CO) указано также в половине случаев.

Полимеры могут содержать в своем составе азот, фенол, формальдегид, сложные и простые эфиры, каучук, минеральные добавки и др. Поэтому и в составе продуктов горения полимеров может находиться широкий спектр токсич-

ных веществ разного состава, что подтверждается многочисленными экспериментальными данными [78].

Экспериментальные данные, полученные при изучении воздействия токсичных газов продуктов термической деструкции разных типов полимеров на лабораторных животных [79], показывают, что ведущую роль в отравлениях играет угарный газ: уже при 350 °С его концентрация достаточна для смертельного отравления, а при 600 °С его выделяется в восемь раз больше. Кроме угарного газа, как отмечено в этой работе, большой вклад в токсическое действие продуктов горения фенолоформальдегидных смол вносят фенол и формальдегид; фторсодержащих композиций – тетрафторэтилен, перфторизобутилен, фторкомплекс; хлорсодержащих – хлорводород.

Например, в диссертации [80] описан ряд специальных опытов на белых мышках, где изучалась сравнительная токсичность продуктов горения ряда полимерных материалов. Опыты проводились в соответствии с методическими рекомендациями (Васильев Г. А. и др., 1982), а градация материалов по степени токсической опасности осуществлялась по ГОСТ 12.044–89. При трех температурах (350, 600 и 800 °С) определялся интегральный показатель токсичности $НЛК_{50}$ – количество полимерного материала в граммах, при сгорании которого в соответствующих условиях в 1 м³ объема испытательной камеры создаются концентрации летучих токсичных веществ, вызывающие гибель 50 % подопытных животных. Параллельно проводились количественная и качественная расшифровки состава газовой выделений материалов при их сжигании. Оказалось, что из восьми исследованных полимерных материалов четыре были отнесены к умеренноопасным (краска ОД–ХВ–187, эмаль ХС–790, полиэфирный стеклопластик, эпоксидный стеклопластик). Ткань «Селена», два древесных материала и эластичный пенополиамид оказались при горении высокоопасными. Подавляющее число материалов максимально токсичными были при температуре 600 °С. Для большинства материалов ведущим химическим веществом, определяющим их токсическую опасность при горении, явилась окись углерода.

Как отмечается в работе Шафрана Л.М. [81], проблемой остается адекватная гигиеническая оценка вклада различных составляющих в интегральный показатель токсичности продуктов горения. Считается, что токсический эффект при пожарах на 70% и более обусловлен отравлением СО [82]. Данное положение можно отнести к категории парадоксальных, так как, с одной стороны, СО в соответствии с ГОСТ 12.1.007 – 76 относится к 4–му классу опасности (малоопасное вещество), а с другой, в составе продуктов горения полимеров обнаруживаются химические вещества, острая токсичность которых на 1–2 порядка превосходит таковую «угарного» газа. В частности, в последние годы исследователи обратили внимание на изоцианаты – обширную группу химических соединений с радикалом ($-\text{NCO}$), выделяющихся в воздух при горении полимеров различных классов – полиуретанов, нитрильных каучуков и резин, ПВХ, меламино–формальдегидных смол, шерсти, флюорополимеров и др.[83].

Как показали результаты исследований, интегральный показатель риска токсического действия изоцианатов существенно выше других компонентов продуктов горения.

Несмотря на эти данные, сама позиция о доминирующих отравлениях оксидом углерода при пожарах является весьма упрощенной. Механизм токсического действия СО на организм сложен. Еще со времен Клода Бернара (1857) [84] известно, что это вещество способно соединяться с кровью с образованием карбоксигемоглобина (CO_{Hb}). Присутствие CO_{Hb} в крови ограничивает возможность доставки кислорода тканям, а при его содержании выше 60% несовместимо с жизнью [85]. Вышеприведенное утверждение послужило основанием для возникновения гипоксемической теории отравления СО, которая, однако, не в состоянии всесторонне объяснить явления интоксикации. В частности, иные формы гипоксемии соответствующей интенсивности не приводят к аналогичным эффектам (например к смерти), к тому же скорость компенсации гипоксемии оксидом углерода меньше, чем, например, при кровопускании. Наконец, явления интоксикации СО отчетливо проявляются уже при 15 % накопления CO_{Hb} в крови, в то время как такая «кровопотеря» другой природы сравни-

тельно легко компенсируется организмом. Несомненно, что при отравлении СО кроме гипоксии, играют роль и другие механизмы. Так, при СО-интоксикации кривая диссоциации оксигемоглобина сдвигается влево в присутствии СО_{Нб} (эффект Холдена) [84]. Авторы объясняют это явление тем, что СО при вдыхании соединяется с тремя атомами железа гемоглобина, обуславливает повышение сродства кислорода к четвертому атому железа гемоглобина, с которым он соединен. Кроме того, одновременно с уменьшением содержания в эритроцитах восстановленного гемоглобина в условиях интоксикации (из-за образования СО_{Нб}) снижается и количество углекислоты в крови [86]. При этом важно напомнить, что помимо СО_{Нб} под влиянием токсичных продуктов горения (ароматические амины и нитросоединения) в крови могут образовываться и другие патологические дериваты гемоглобина, в первую очередь метгемоглобин (Mt_{Нб}) и сульфгемоглобин (S_{Нб}) [87]. Они могут также играть важную роль в патогенезе интоксикаций, хотя многие аспекты лежащих в их основе биохимических механизмов, особенно при повторных воздействиях на организм продуктов горения, остаются недостаточно изученными.

В диссертации [87] были проведены исследования и определен качественно-количественный состав химических соединений, образующихся при горении 10 полимерных материалов, широко используемых в строительстве и на транспорте в качестве конструкционных и декоративно-отделочных элементов. Установлено, что при горении этих веществ выделяется ряд соединений, наиболее токсичными из которых являются оксид углерода, цианиды, хлорорганические соединения, аммиак и др.

В работах [87–88] сделан вывод, что токсические эффекты продуктов горения азотсодержащих полимерных материалов обусловлены сочетанным действием цианидов, акрилонитрила и оксида углерода.

Исследованиями [66] доказано, что газами, оказывающими вредное физиологическое воздействие на организм человека, имеющими значительную величину образующихся концентраций и определяющими токсичность газооб-

разных продуктов термоокислительной деструкции полимеров, можно считать оксиды азота, цианистый водород, диоксид серы и оксид углерода.

С целью ограничить круг веществ, потенциально значимых для оценки токсичности газовой смеси, автором данной диссертации был проведен большой массив исследований процессов тления и горения шахтных полимерных материалов (более 200 образцов), включая качественный и количественный составы газовой фазы.

Массовая концентрация оксида углерода (СО) составляла 55–85 % (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 суммации.

Остальные вещества, находящиеся в газовой смеси, имеют столь небольшой токсический эффект и малую 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). К тому же эти вещества не обладают острым действием на организм.

Такие вещества, как дигидросульфид, хлор, карбонилдихлорид, аммиак, гидроксibenзол, стирол и др. в продуктах термодеструкции шахтных полиме-

ров выявлены не были. Альдегиды представлены формальдегидом, который обнаруживался во всех газовых смесях продуктов термодеструкции.

Итоги совместной исследовательской работы с участием НЦ ВостНИИ, Кемеровской государственной медицинской академии, Кемеровского областного центра гигиены Госсанэпиднадзора, ныне Роспотребнадзора [89] показывают, что наиболее массово представленными и токсически значимыми компонентами при горении шахтных полимерных материалов являются: оксид углерода, оксиды азота, диоксид серы, формальдегид, хлористый и цианистый водород (гидрохлорид и гидроцианид).

В таблице 2.9 представлены данные вещества, их ПДК в воздухе рабочей зоны и особенности воздействия на организм человека.

Таблица 2.9 – Основные токсически значимые вещества, выделяющиеся при термодеструкции полимеров

№ по ГН 2.2.5.1313–03	Вещество	Формула	Величина ПДК, мг/м ³	Преимущественное 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)	СН	5	Пар	2	Острое

Доказано также, что суммарный токсичный 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 показателю ТПГ.

Выводы по 2 разделу

1. Выявлено, что основным источником опасности при применении синтетических полимеров в угольных шахтах является токсичное газо- и дымовыделение при термодеструкции.

2. Статистический анализ причин смертельных и несчастных случаев в крупных авариях с пожарами и взрывами на угольных шахтах Кузбасса показывает, что почти половина смертей в авариях происходит в результате воздействия токсичных веществ.

3. Отравления в условиях пожаров как причина гибели людей и возникновения нетрудоспособности вызваны воздействием оксида углерода (СО) и интоксикацией другими высокотоксичными соединениями, содержащимися в продуктах горения полимерных материалов, от их сочетанного воздействия.

4. Термическая деструкция полимеров в результате реакций горения (пламя) и окисления (тление) приводит к образованию трех основных типов продуктов: газообразные вещества (горючие и негорючие), твердые продукты (углеродсодержащие и минеральные) и аэрозоль.

5. Основными показателями пожароопасности для полимерных материалов, применяемых на предприятиях УП, являются показатель токсичности, коэффициент дымообразования, температурные показатели (температуры вспышки, воспламенения, самовоспламенения, тления), группа горючести и кислородный индекс.

6. Лабораторные исследования полимерных материалов (конвейерные ленты, полимерные смолы, пены, ампулы химического крепления, сетки шахтные, стеклопластиковая и базальтопластиковая арматура и др.) показали, что численные значения показателей пожарной и токсической опасности зависят от вида материала (изделия), его рецептурного состава, агрегатного состояния.

6. Современные методы анализа позволяют идентифицировать в продуктах термодеструкции сотни химических соединений. При комбинированном действии продуктов горения и разложения полимерных материалов может

наблюдаться эффект потенцирования и суммации, при котором действие отдельных компонентов может увеличиваться в несколько раз пропорционально их индивидуальной токсичности.

7. Аэрозоли термической деструкции материалов в максимальном режиме разложения представлены мелкосажистыми частицами черного цвета, масса которых составляет от 2 до 10% от общей массы материала и превышает предельно допустимые нормы в сотни и тысячи раз.

8. Аэрозоли термической деструкции конвейерных лент, вентиляционных труб, оболочек электрокабелей, пластмассовых изделий имеют кислую реакцию среды. В случае пожара они являются источником дополнительной опасности для работников шахт, попадающих в аварийные ситуации, так как оказывают токсическое, раздражающее и прижигающее действие.

7. 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 выше установленного норматива.

8. В горных выработках угольных шахт для спасения горнорабочих следует применять изолирующие самоспасатели. Использование фильтрующих самоспасателей недопустимо.

9. Токсикологическими исследованиями доказано, что для прогноза 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.

**3. В КАЧЕСТВЕ РАСЧЕТНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ДЛЯ
КЛАССИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО СТЕПЕНИ
ТОКСИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ МОЖЕТ ИС-
ПОЛЬЗОВАТЬСЯ КРИТЕРИЙ K_{gCO} КАК СУММА ЗНАЧЕНИЙ
УДЕЛЬНЫХ МАСС ЛЕТУЧИХ ТОКСИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ
ОДНОНАПРАВЛЕННОГО ДЕЙСТВИЯ, ПРИВЕДЕННЫХ К УДЕЛЬНОЙ
МАССЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА (СО) ПУТЕМ СООТНЕСЕНИЯ
ВЕЛИЧИНЫ ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ
ВЕЩЕСТВ $ПДК_i$ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ С $ПДК_{CO}$**

**3.1. Разработка и создание лабораторной установки «Термодес» для
исследования продуктов термодеструкции полимерных материалов**

В НЦ ВостНИИ на основании многолетних исследований разработана установка для проведения термической деструкции полимерных материалов «Термодес» [73] (рисунок 3.1). В 1999 г. на установку автором было получено свидетельство на полезную модель [90]. Принцип действия установки основан на проведении термической деструкции исследуемого образца в условиях, моделирующих процесс его горения в горной выработке. Образец материала помещается в трубчатую печь, подвергается нагреву с одновременной продувкой струей воздуха, которая продвигает по трубе, имитирующей горную выработку, продукты термической деструкции, состоящие из дыма, хлопьевидного аэрозоля и газовой фазы.



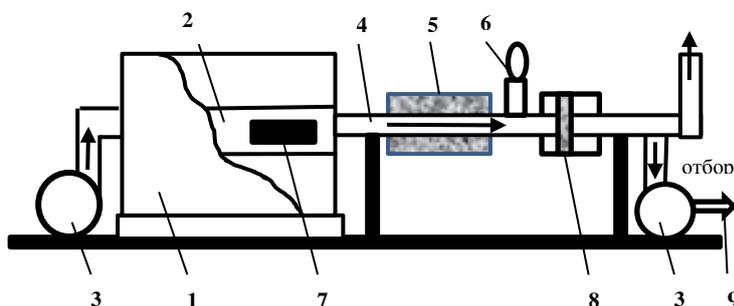
Рисунок 3.1– Установка «Термодес» АО «НЦ ВостНИИ»

Установка «Термодес» предназначена для определения следующих показателей: качественного и количественного составов газовой фазы продуктов горения, а также оптической плотности дыма при термодеструкции образца. Кроме этого, на установке можно определять начальную и конечную температуры термической деструкции материала и количество выделившегося твердого аэрозоля.

3.1.1. Схема проведения процесса термодеструкции-на установке «Термодес»

На побудителе тяги 3 (рисунок 3.2) устанавливают расход воздуха –10 л/мин. В камере сгорания 2 трубчатой печи 1 регулятором термошкалы задают необходимую температуру. В ячейку для отбора образующихся аэрозолей помещают аналитические фильтры 8, предварительно взвешенные с точностью до 10^{-4} г.

Испытания проводят через каждые 100–200 °С, фиксируя при этом начальную и конечную температуры термодеструкции. Критерием выбора режима основных испытаний служит количество выделившегося оксида углерода, а также степень задымленности потока.



1 – печь с регулируемой температурой от 100 до 1000 °С; 2 – керамическая камера сгорания, выполненная 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 3.2 – Схема установки «Термодес»

Подготовленный образец 7 помещают в камеру сгорания 2 печи 1. Подачу воздуха осуществляют и регулируют с помощью побудителя тяги 3. После достижения необходимого расхода воздуха (10 л/мин) фиксируют время начала эксперимента. Газовоздушная смесь проходит через охладитель 5, который выполнен в виде водяной рубашки.

Аэрозольная фаза задерживается фильтрами 8. При достижении максимальной задымленности, что характеризуется минимальным значением светопропускания, включают отбор проб газа в пробоотборные емкости (пластиковые или резиновые мешки) через патрубок 9 и анализируют их на хроматографе, мультигазовом анализаторе. При этом определяют качественный состав смеси и концентрации токсичных газов. Оставшийся газовоздушный поток через вытяжной конец трубы 4 выводят в атмосферу. Эксперимент прекращают в начале падения задымленности потока. Затем извлекают образец из зоны горения, охлаждают без доступа воздуха и взвешивают с точностью до 10^{-2} г. Аналитический фильтр извлекают из ячейки для отбора аэрозольной фазы и взвешивают с точностью до 10^{-4} г.

Качественный и количественный составы газовой фазы при термической деструкции материалов определяют путем отбора из отходящего газовоздушного потока проб газа в течение процесса термодеструкции и анализа газовых проб на хроматографах «Кристалл–2000», «КристалЛюкс–4000М», «Газохром – 2000», спектрофотометре СФ–2000, портативных мультигазоанализаторах «Комета–М» и «М–40», позволяющих одновременно определять до пяти компонентов газовой пробы.

На основании этих данных можно получить ряд других показателей: коэффициент дымообразования, скорость выгорания, параметры токсичных газовойделений, причем эти показатели регистрируются в динамическом режиме в течение всего времени термодеструкции образца. Кроме этого, определяют массу и кислотность полученного аэрозоля, интервал минимальной–максимальной температуры термодеструкции.

Методика измерений показателя токсичности продуктов горения веществ и материалов в 2014 г. прошла аттестацию в ФБУ ГРЦСМ в Кемеровской области (свидетельство № 084.02.00280–2009.2014) и зарегистрирована в Федеральном реестре методик под номером ФР.1.31.201418129.

За период с 1998 по 2014 годы, как подробно рассмотрено во 2–ом разделе данной работы, были проведены испытания более 200 твердых, жидких и порошкообразных веществ и материалов. Это шахтные конвейерные ленты, полиэфирные ампулы, сетки шахтные полимерные, смачивающие и связывающие вещества, анкеры стеклопластиковые и базальтопластиковые для крепления горных выработок, пена монтажная, герметик, материал для футеровки приводных колес, материал полиэтиленовых мешков для устройства водяных заслонов, пенополиуретан, фенольные смолы и др.

3.2. Применение дериватографического метода для определения кинетических параметров термодеструкции полимерных материалов

Начальным этапом проведения процесса испытаний по определению критериев пожароопасности является выбор минимальной и максимальной температуры разложения. В данной работе для определения кинетических параметров процесса термодеструкции, а также проведения процедуры их идентификации применялся метод дериватографии.

В настоящее время термический анализ (в частности, дериватография) является одним из самых распространенных методов физико–химических исследований. Он позволяет исследовать поведение индивидуальных веществ и композиций в условиях программируемого нагрева. На практике классификация и количественная оценка различных процессов, происходящих при нагревании образцов, осуществляются по кривым тепловыделения или изменения массы при обработке термограмм [91]. Особый интерес представляет определение кинетических параметров этих процессов, а также оценка механизмов их

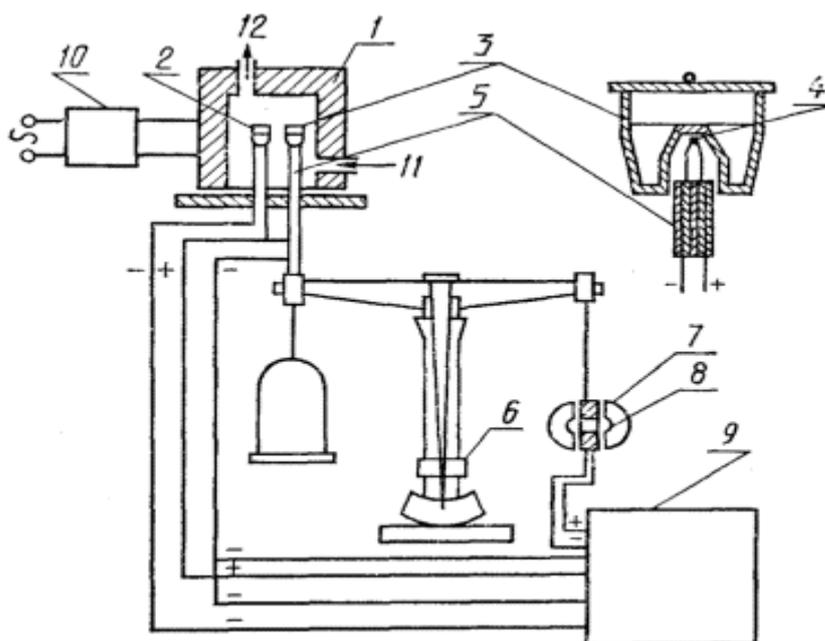
протекания. Сущность исследований с применением дериватографии заключается в том, что в процессе непрерывного программируемого нагрева образца фиксируются происходящие в нем изменения:

- потеря массы (ТГ), обусловленная выделением летучих компонентов либо протеканием химической реакции с изменением массы образца (например разложение с образованием летучих продуктов);

- поглощение или выделение тепла (ДТА) вследствие фазовых переходов (твердое–твердое, жидкость–газ, твердое–жидкость и др.), адсорбции или химической реакции;

- скорость изменения массы (DTG).

Дериватограф, принципиальная схема которого показана на рисунке 3.3, используется для проведения дифференциально–термического анализа (ДТА) и дифференциального термогравиметрического анализа (DTG). С помощью дериватографа в эксперименте фиксируются кривые Т, ТГ, DTG и ДТА.



1 – электрическая печь; 2 – тигель с эталонным веществом; 3 – тигель с исследуемым веществом (составом); 4 – термопара; 5 – керамическая трубка; 6 – весы; 7 – катушка индуктивности; 8 – магнит; 9 – регистрирующий блок с пишущим устройством; 10 – блок питания и управления нагревом печи; 11 – ввод газа (или вакуумирования); 12 – отвод газообразных продуктов

Рисунок 3.3 – Принципиальная схема дериватографа

Основным элементом дериватографа являются аналитические весы 6. На одном плече коромысла аналитических весов 6 жестко закреплена керамическая трубка 5, внутри которой находится платинородиевая термопара 4. На спай термопары надет тигель с исследуемым веществом 3. Рядом расположена аналогичная трубка с дифференциальной термопарой, на спай которой надет тигель с инертным веществом—эталоном 2. Тигли накрываются кварцевыми крышками. При проведении анализа электрическая печь 1 опускается, и тигли оказываются внутри нее.

Печь может быть герметично закрытой, что позволяет проводить исследования в газовой среде или при разрежении. Нагрев печи регулируют программным устройством со скоростью 0,5–24 град/мин, максимальная рабочая температура печи 1000 °С. На другом плече коромысла весов подвешена индукционная катушка 7, способная перемещаться в поле постоянных магнитов 8. При изменении массы пробы коромысло весов поворачивается и катушка изменяет свое положение. Напряжение, индуцируемое в катушке и пропорциональное скорости изменения массы, подводится к устройству регистрации, записывающему дифференциальную термогравиметрическую кривую (DTG). Таким же образом регистрируют кривую убыли массы (TG).

Одним из аспектов применения дериватографии, как показано в работах [92–94], является идентификация шахтных материалов как часть системы мероприятий, обеспечивающих пожарную безопасность для целей использования их в подземных условиях.

Процедура идентификации проводится для подтверждения идентичности серийно поставляемого материала с его известным сертифицированным прототипом, например, в случае конфликтных ситуаций или при расследовании аварий. Для идентификации шахтных материалов при определении показателей их пожарной опасности могут быть выбраны основные и дополнительные идентификационные термоаналитические параметры. Кроме того, по отклонению идентификационных параметров образца материала, взятого

после определенного периода его эксплуатации в шахтных условиях, по сравнению с исходным (эталонным) образцом можно судить о степени его износа и изменении пожарно–технических характеристик.

Другим аспектом применения дериватографии является использование этого метода в процессе проведения сертификационных испытаний. Для этого требуется определение ряда критериев пожарной опасности полимерных материалов, таких как показатель токсичности и коэффициент дымообразования, которое проводят в режиме термодеструкции образца.

Одной из главных задач в исследовании процессов термической деструкции шахтных материалов является определение температур, при которых происходит тление и горение образца. В рамках этой задачи было проведено исследование ряда полимерных материалов, таких как шахтная конвейерная лента, материал оболочки электрокабеля, деревянная крепь и др. Выбор минимальной и максимальной температур деструкции шахтных материалов производился с использованием дериватографа Q–1500D системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей [95] .

Испытания проводились в динамическом режиме в диапазоне температур от 200 до 1000 °С со скоростью 5 град/мин. Одновременно определялись изменение массы (TG) и скорость изменения массы (DTG). Результаты исследований представлены на графике (рисунок 3.4) и в таблице 3.1.

В таблице 3.1 показана начальная, максимальная и конечная температуры разложения образца, а также убыль массы Δm исходного образца. Анализ фазовых переходов показывает, что термическая деструкция большинства шахтных материалов начинается при температуре 200–400 °С, а заканчивается при температуре 500–700 °С. Причем деструкция изделий на основе пластмассы, капрона, 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 температура максимальной термодеструкции угля (700–900 °С).

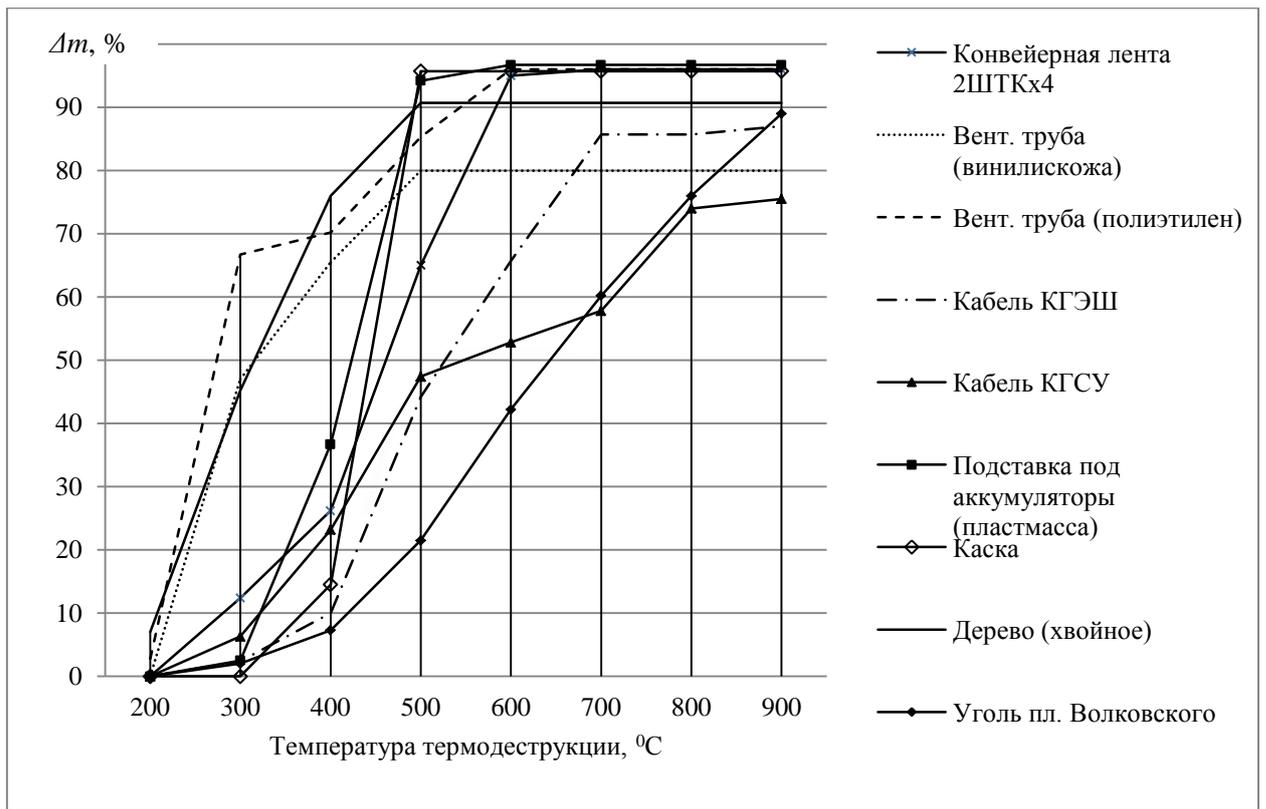


Рисунок 3.4 – Исследование фазовых переходов при термодеструкции

Таблица 3.1 – Результаты исследования процесса термической деструкции шахтных полимерных материалов методом дериватографии

Изделие, материал	Температура деструкции образца, $^{\circ}\text{C}$		
	начальная	максимальная	конечная
Конвейерная лента 2ШТКх4			
резиновая обкладка	202,0	440,0	596,0
тканевая прокладка	347,0	427,0	460,0
Вентиляционная труба (винилискожа)	203,0	278,0	338,0
Вентиляционная труба на основе капрона	185,0	257,0	565,0
Кабель КГЭШ			
наружная изоляция	262,0	508,0	685,0
внутренняя изоляция	262,0	440,0	800,0
Кабель КГСУ			
наружная изоляция	245,0	500,0	627,0
внутренняя изоляция	330,0	487,0	774,0
Подставка под аккумуляторы (пластмасса)	285,0	435,0	506,0
Каска			
пластмасса	383,0	457,0	473,0
противоударное устройство	374,0	454,0	487,0

Изделие, материал	Температура деструкции образца, °С		
	начальная	максимальная	конечная
Дерево (хвойное)	208,0	304,0	495,0
Уголь (пл. Волковский)	280,0	565,0	955,0

3.3. Исследование состава газовой фазы термической деструкции полимерных материалов

Эксперименты выполнялись для полимерных материалов при различных режимах деструкции [96].

Количественная оценка газовой фазы проводилась следующим образом. После термодеструкции образца по результатам газового анализа рассчитывались концентрации каждого компонента в исходящем газовом потоке, средняя скорость выгорания материала и массы газов, образовавшихся при сгорании 1 кг материала. Затем полученные данные пересчитывались применительно к условной горной выработке (приложение А, таблица А4).

Расчеты производились по формулам 2.4 – 2.8 аналогично расчетам для аэрозольной фазы.

Анализ полученных данных показал, что концентрации токсичных газов (оксиды углерода и азота, цианистый и хлористый водород), взрывоопасных газов (водород, предельные и непредельные углеводороды) при термодеструкции шахтных материалов в пересчете на условную горную выработку могут достигать значений, превосходящих нормативные в десятки, сотни и тысячи раз.

Так, например, для шахтной конвейерной ленты уже при 200 °С значительно повышены концентрации оксидов азота, цианистого водорода, а начиная с 500 °С концентрации всех токсичных газов, водорода, предельных и непредельных углеводородов превышают допустимые пределы в тысячи раз.

Следует отметить, что наиболее выражена способность к образованию токсичных и взрывоопасных газов в процессе термодеструкции у шахтных конвейерных лент. Особенно опасным это может быть при малых скоростях про-

ветривания горной выработки. Остальные шахтные материалы также загрязняют при термодеструкции рудничную атмосферу, в десятки и сотни раз превосходя допустимые пределы.

3.4. Научное обоснование расчетного метода оценки токсичности продуктов горения материалов

Частью необходимых испытаний при разработке и сертификации продукции горного машиностроения, а также технологий подземной добычи полезных ископаемых является оценка токсичности продуктов горения веществ и материалов. Этот показатель установлен как один из критериев пожароопасности самого изделия либо вещества, входящего в состав технологии угледобычи. В настоящее время токсичность продуктов горения (термодеструкции) оценивают биологическим методом путем экспериментальной токсикометрии по ГОСТ 12.1.044–89 [16].

Согласно этому методу материал испытывают в камере в одном из двух режимов – термоокислительного разложения или пламенного горения, а именно в режиме, способствующем выделению более токсичных смесей летучих веществ. Определение токсичности продуктов горения проводят, используя заправку лабораторных животных, которых помещают в экспозиционную камеру. В конце эксперимента регистрируют число погибших и выживших животных (белых мышей).

За показатель токсичности продуктов горения принимают отношение количества материала к единице объема замкнутого пространства, в котором образующиеся при горении материала газообразные продукты вызывают гибель 50% подопытных животных. По значению этого показателя (CH_{CL50}) материалы могут быть отнесены к следующим классам опасности: чрезвычайно опасные, высокоопасные, умеренноопасные и малоопасные. Дополнительно проводят исследование погибших животных и определяют содержание карбоксигемоглобина в их крови.

К недостаткам этого метода следует отнести то, что методические вопросы определения показателя токсичности разрабатывались для целей испытания только твердых полимерных материалов. При этом метод не распространяется на порошкообразные и жидкие вещества, оценка токсичности которых также во многих случаях необходима. Этот метод является трудоемким, длительным и дорогостоящим. Кроме того, требует изменений сам подход к определению показателя токсичности, основанный на экспериментальной токсикометрии (испытания с экспозицией животных). Стоимость одного лабораторного животного достигает 500 руб., а согласно методике на каждое испытание в двух режимах требуется не менее 10 животных, не считая расхода животных для подбора температурного режима тления и горения материала. После проведения процесса затравки животных наблюдения за ними ведутся еще две недели. Только после этого регистрируют количество погибших и выживших животных, а также препарируют трупы погибших животных для определения токсического вклада оксида углерода.

В течение последних 15 лет ученые и специалисты разных отраслей, занимающиеся испытаниями материалов и определением критериев и оценки пожароопасности, ищут другой – более простой и быстрый метод оценки токсичности продуктов горения. Этот метод должен исключать использование лабораторных животных, быть недорогим, простым в применении и воспроизводимым, а также основываться на общепризнанных критериях вредного воздействия летучих продуктов термодеструкции.

Логично предположить, что способ аналитической оценки токсичности должен заключаться в измерении концентраций газов, образовавшихся в результате сгорания образца материала, и сравнении этих концентраций с известными из литературы уровнями токсичности.

3.4.1. Разработка критерия токсичности продуктов горения веществ и материалов

Как известно из литературных данных и подтверждено результатами исследований, изложенными во 2-ом разделе, при термической деструкции (горении) материалов, используемых в шахтах, наиболее токсичными и массово представленными газами являются оксид углерода, оксиды азота, гидрохлорид (хлористый водород), гидроцианид (цианистый водород), диоксид серы (сернистый ангидрид, диоксид серы). Это обязывает проводить комплексную оценку опасности веществ, выделяемых при термическом разложении шахтных материалов.

Для комплексной оценки токсичности продуктов горения разные исследователи предлагают различные критерии.

Так, в работе [52] в качестве критерия токсичности предлагается использовать индекс токсичности, который вычисляется суммированием токсичности индивидуальных продуктов горения и разложения по формуле 2.1.

Под индексом токсичности индивидуального продукта разложения или горения в данном случае понимается отношение его концентрации к летальной (LK_{50}). Летальная концентрация – это концентрация продукта разложения или горения, вызывающая гибель 50 % животных при экспозиции 5 – 10 мин. Эти данные приводятся во многих литературных источниках.

Вместо LK_{50} исследователи ВНИИПО предлагают использовать такую концентрацию токсичного вещества, которая представляет опасность при воздействии в течение 15 либо 30 мин [97]. Для сравнительной оценки опасности полимерных материалов, вероятно, можно использовать любую из этих концентраций, лишь бы она обладала достаточно большой достоверностью. К сожалению, в разных источниках в качестве исходных смертельных берутся концентрации, не совпадающие по времени экспозиции, поэтому сравнение значения индексов токсичности вызывает затруднение.

Указанный способ реализован, в частности, при определении фактора токсичности ΣT , м³/кг [97]

$$\Sigma T = \sum_1^i \left(\frac{C_i}{C_{if}} \cdot \frac{V}{m_0} \right), \quad (3.1)$$

где C_i – экспериментально установленная концентрация i -того газа, мг/м³; C_{if} – концентрация того же газа, летальная или опасная для жизни человека при 30-минутном воздействии, мг/м³; V – объем, в котором разбавлены продукты горения, м³; m_0 – масса образца материала, кг.

По мнению авторов упомянутых работ, определение фактора токсичности позволяет выявить вклад отдельных компонентов в общетоксический эффект смеси и способность материалов к выделению различных токсических веществ в условиях термического разложения и горения. Сопоставление данных по пяти материалам, ранжированным по значению ΣT и параметру токсичности, установленному в опытах на животных, показало соответствие рядов. К недостаткам предложенного критерия относятся невозможность учета других эффектов комбинированного действия компонентов смесей помимо аддитивного, роли дисперсной фазы дыма, а применительно к оценке среды, образующейся при пожаре, – скорости выделения токсичных газов.

Авторы работы [52] считают, что индекс токсичности отражает действительную опасность токсического воздействия при условии, что выявлены и приняты в расчет все важные компоненты и справедливы следующие допущения:

- токсические эффекты отдельных компонентов суммируются, т.е., например, действие пяти токсичных газов в дозах, составляющих 20 % от летальной, эквивалентно действию 100 % – ной дозы одного из них;

- состав дыма, образующегося при испытании материала, до некоторой степени соответствует составу дыма, выделяющегося при реальном пожаре.

В научно–техническом центре подводного флота Франции разработан несколько другой подход к оценке опасности материалов по результатам физико–химических измерений, выполненных при пиролизе или пламенном горении

образцов в лабораторных установках [66, 98]. Его сущность заключается в установлении критического количества материала (QSM , г/м³, м²/м³, м/м³), при полном сгорании которого в объеме 1 м³ создается критическая концентрация (CTC , мг/м³). За нее принимают концентрацию, вызывающую при 15–минутном воздействии обратимые нарушения состояния организма, не отражающиеся впоследствии на здоровье. Как выяснилось, значения CTC , регламентированные на 15 мин воздействия, близки к концентрациям, «немедленно опасным для жизни и здоровья» при продолжительности экспозиции 30 мин (IDLH).

Критическое количество материала находят следующим образом. Вначале по результатам анализа газовыделений определяют парциальное критическое значение отдельного токсиканта

$$Q_{ci} = \frac{CTC_i}{q_i} \text{ или } Q_{ci} = \frac{IDLH_i}{q_i}, \quad (3.2)$$

где Q_{ci} – парциальное критическое количество токсиканта, м²/м³;

q_i – количество продукта, выделившееся при сгорании материала, в расчете на единицу поверхности или массы, мг/м², мг/г.

При оценке общей токсичности смеси газов, выделившихся в результате сгорания материала, считается неправомерным суммирование всех эффектов, так как компоненты продуктов горения оказывают различное действие на живой организм. Меньшее значение критического количества материала соответствует той группе соединений, которая играет наиболее важную роль в общей токсичности. Оно и принимается за критериальную характеристику при решении вопроса об ограничении применения материала. В зависимости от значения критической концентрации все материалы разделяют на шесть классов: от наименее токсичных ($QSM > 1000$ г/м³) до наиболее токсичных ($QSM < 0,1$ г/м³).

Предложенный метод позволяет оценить потенциальную токсичность материала, хотя и имеет ряд ограничений, присущих другим методам аналитической оценки. Он дает проектировщикам возможность прямого сравнения материалов одного назначения и выбора из них наименее опасных по уровню выделения токсичных продуктов горения. Данные, полученные при определении

критической концентрации материала, важны также для диагностики отравлений при пожарах и решения вопросов применения средств очистки загрязненной воздушной среды. Чтобы метод нашел применение, требуется, по мнению авторов, установить взаимосвязь между результатами биологической и аналитической оценок токсичности. Другим неперенным условием его использования является обеспеченность лабораторий достаточно точной и надежной аналитической аппаратурой.

Национальное общество железных дорог (SNCFO) и Управление городского подземного транспорта Парижа (RATP) при определении токсичности продуктов горения кабелей руководствуются разработанным методом FDX 70–100 [99]. Суть метода сводится к тому, что материал оболочки кабеля нагревают в печи до 800 °С и определяют количественный выход основных токсичных газов: CO, CO₂, HCl, HCN, HBr, HF, SO₂ и NO.

На основании результатов определения рассчитывают условный показатель вредности (Indice de nuisance conventionell – *INC*) и условный показатель токсичности (Indice de toxicite conventionell – *ITC*).

Значение первого показателя находят по формуле

$$INC = \frac{100}{m_0} \sum_1^z \frac{m_z}{VLE_z}, \quad (3.3)$$

где m_0 – масса образца материала, г; m_z – масса выделившегося z -того газа, мг; VLE_z – допустимая концентрация z -того газа в воздухе рабочей зоны (в течение 8 ч/сут), г/м³.

Второй показатель определяют по формуле

$$ITC = \frac{100}{m_0} \sum_1^z \frac{m_z}{C_{zc}}, \quad (3.4)$$

где C_{zc} – критическая концентрация z -того газа, допустимая для пребывания персонала в течение 30 мин, мг/м³.

При выборе материалов для изоляции и оболочек кабелей, предназначенных для эксплуатации в помещениях, где возможно постоянное присутствие

людей (например в метрополитене), стремятся к тому, чтобы материал удовлетворял следующему требованию: $INC < 100$; $ITC < 5$.

Из приведенных данных также следует, что преобладающим в аналитической оценке токсичности становится метод математического моделирования. Предложенные модели различаются по назначению и области применения, степени сложности и обеспеченности необходимой информацией (исходными данными), но во всех вариантах моделей прослеживается общий принцип их разработки: прогнозируемый токсический эффект летучих веществ, выделяющихся при горении полимерных материалов, находится суммированием эффектов ведущих токсикантов по результатам экспериментальных наблюдений.

На основании изучения и анализа рассмотренных выше методов был сделан вывод о целесообразности использования для учета вклада отдельных компонентов в общетоксический эффект смеси ведущих токсикантов и вычисления прогнозируемого токсического эффекта общепринятых величин, закрепленных в нормативных документах.

В результате многолетних исследований ученых НЦ ВостНИИ совместно с учеными Кемеровской медицинской академии в качестве норматива, используемого для определения критерия токсичности продуктов термической деструкции веществ, было предложено использовать ПДК этих веществ в воздухе рабочей зоны. Этот выбор базируется, во-первых, на том, что эти ПДК охватывают большой спектр веществ, а во-вторых, они опубликованы в источниках, имеющих статус нормативных документов РФ и утвержденных в качестве гигиенических нормативов [29].

Испытания пожароопасных свойств шахтных материалов проводилось на лабораторной установке «Термодес», разработанной в НЦ ВостНИИ [73, 90].

Термодеструкция образцов шахтных материалов велась в двух режимах: тления и горения, в результате чего были получены параметры качественного и количественного составов газовой фазы продуктов горения (тления) шахтных материалов в пересчете на условную горную выработку [89].

Как показано в п. 2.7 данной диссертации, номенклатура газов, присутствующих в продуктах горения шахтных материалов и обладающих однонаправленным токсическим действием, была определена по ГОСТ 12.1.005–88 [28], гигиеническим нормативам ГН 2.2.5.1313–03 [29] и согласована со специалистами Кемеровского областного центра Госсанэпиднадзора (ныне Роспотребнадзор). Токсичными газами однонаправленного острого действия при горении конвейерных шахтных лент, вентиляционных труб, пластмассовых изделий, оболочек электрокабелей, материалов дерева – крепежа и т.п. были приняты: оксид углерода (ПДК = 20 мг/м³), азота оксиды (ПДК = 5 мг/м³), диоксид серы (ПДК = 10 мг/м³), гидроцианид (ПДК = 0,3 мг/м³), гидрохлорид (ПДК = 5 мг/м³), формальдегид (ПДК = 0,5 мг/м³). В этот перечень могут входить также другие вещества аналогичного действия.

3.4.2. Математическая модель определения критерия токсичности продуктов горения K_{gCO}

Для оценки совместного воздействия на организм человека присутствующих в воздухе газов, обладающих однонаправленным действием [27, 100], использовалась формула 3.5, по которой вычислялась F – сумма отношений фактических концентраций каждого из них (C_1, C_2, \dots, C_i) в воздухе рабочей зоны к их предельно допустимой концентрации ($ПДК_1, ПДК_2, \dots, ПДК_i$)

$$F = \sum_1^i \frac{C_i}{ПДК_i} = \frac{C_1}{ПДК_1} + \frac{C_2}{ПДК_2} + \dots + \frac{C_i}{ПДК_i}, \quad (3.5)$$

где C_1, C_2, \dots, C_i – концентрации вредных веществ, мг/м³;

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

Значения показателя F для шахтных материалов были получены по формуле 3.5 и пересчитаны по формулам 2.4–2.8 для условий проветриваемой горной выработки (приложение А, таблица А5). Из таблицы видно, что наиболее массово и токсически значимым газом в продуктах горения шахтных материа-

лов является оксид углерода (СО), концентрация которого в рудничной атмосфере в результате термодеструкции всех испытуемых материалов в сотни и тысячи раз превышала концентрацию остальных токсичных газов – азота диоксида, гидроцианида, гидрохлорида и др. Объемная доля оксида углерода при пожарах даже при хорошей вентиляции составляет в среднем 0,5–5 %. Таким образом оксид углерода выбран в качестве «эталонного» вещества для вычисления приведенной массы всей газовой смеси.

Анализ данных таблицы А5 (приложение А) показал, что в интервале максимального режима деструкции (горения) шахтных материалов наибольшее загрязнение токсичными газами происходит при горении шахтных конвейерных лент, особенно при малых скоростях проветривания горной выработки (превышение ПДК в сотни и тысячи раз). Остальные шахтные материалы при термодеструкции также загрязняют рудничную атмосферу, в десятки и сотни раз превосходя допустимые пределы.

Кроме того, данные таблицы А5 показывают, что для комплексной оценки влияния всех токсичных газов необходимо суммировать вклад каждого газа соответственно значению его $ПДК_i$.

Таким образом, критерием оценки токсичности продуктов горения может служить сумма значений концентраций веществ однопобавленного действия, приведенных условно к значению концентрации одного из них с наиболее выраженным токсическим действием (эталонного вещества) [100–102]. Как показано выше, таким веществом является оксид углерода (СО).

Приведенная концентрация рассчитывалась по формуле 3.6

$$\sum C = C_1 + C_2 \frac{ПДК_1}{ПДК_2} + \dots + C_i \frac{ПДК_1}{ПДК_i}, \quad (3.6)$$

где $\sum C$ – приведенная концентрация веществ с эффектом суммации, мг/м³;
 C_1 , $ПДК_1$ – расчетная концентрация и ПДК эталонного вещества – оксида углерода;

C_2, \dots, C_i – расчетные концентрации вредных веществ, мг/м³;

$ПДК_2, \dots, ПДК_i$ – предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

Расчет приведенной концентрации токсичных газов к значениям эталонного вещества – оксида углерода выполнен по формуле 3.6. Полученные концентрации также пересчитаны для условий горной выработки. Результаты представлены в таблице А6 (приложение А) и на рисунке 3.5.

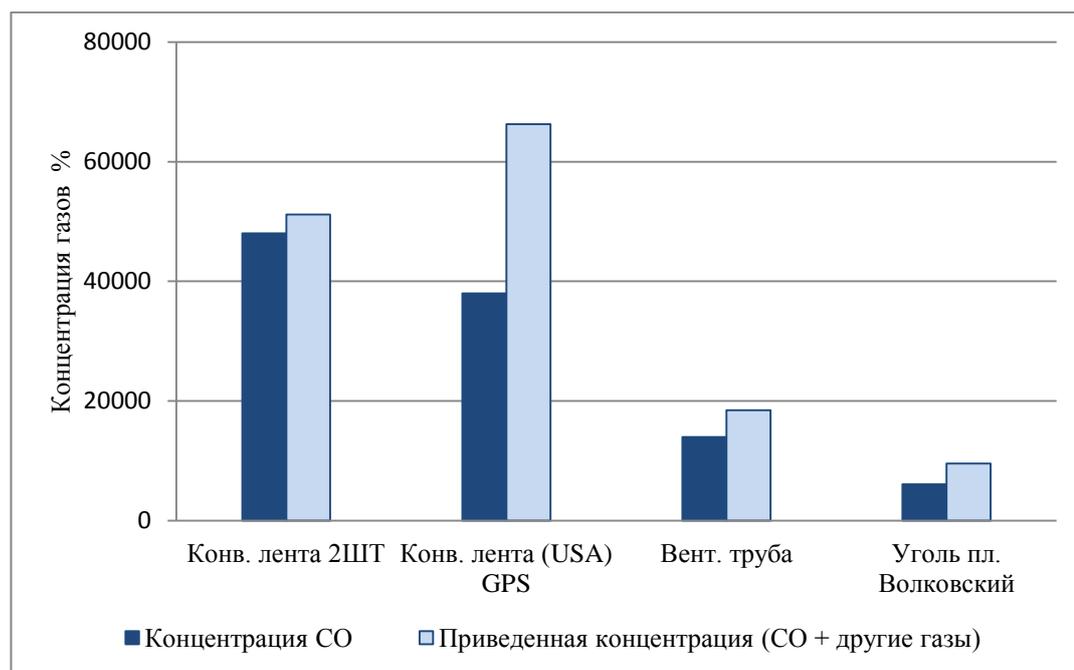


Рисунок 3.5 – Концентрации токсичных компонентов, приведенные к значению CO

Анализ данных таблицы А6 показывает, что токсичность продуктов горения возрастает при суммации вклада CO и учета 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 3.6 на примере полиуретановой смолы «Блокпур» показан вклад токсичных газов в аддитивную токсичность газовой смеси.

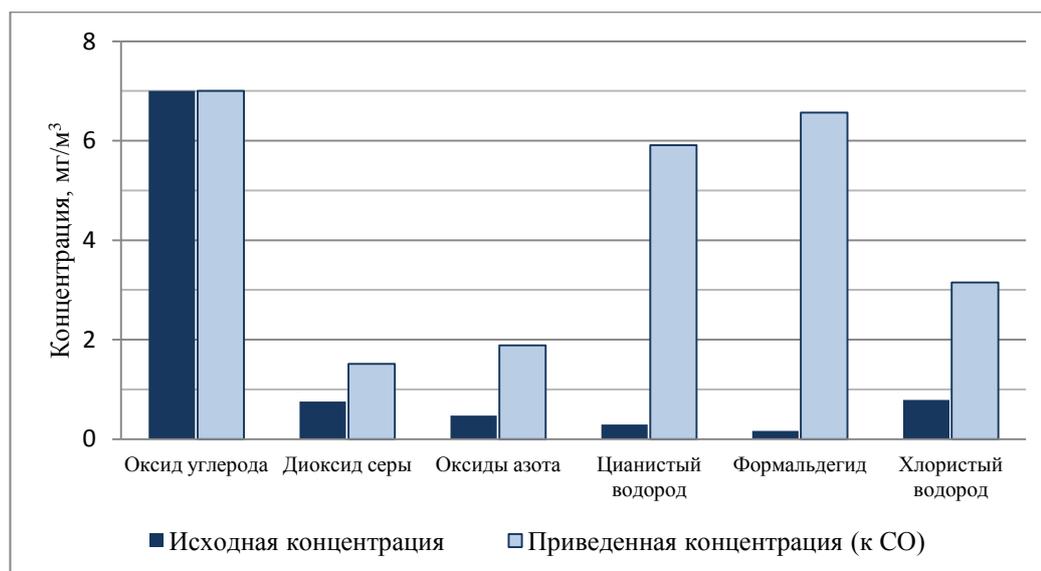


Рисунок 3.6 – Токсичные компоненты в продуктах термодеструкции полиуретановой смолы «Блокпур»

Из рисунка 3.6 видно, что наиболее массово представленным компонентом является оксид углерода (СО). Остальные компоненты также вносят свой вклад в токсичность соразмерно своим ПДК. Причем, если вклад, например, оксидов азота в первом случае составляет $0,5 \text{ мг/м}^3$, то при пересчете их приведенная концентрация дает вклад в общую токсичность уже $1,9 \text{ мг/м}^3$. Чем ниже ПДК вещества, тем больший вклад это вещество вносит в общую токсичность. Это наблюдается, например, у формальдегида, ПДК которого составляет $0,5 \text{ мг/м}^3$, что в 40 раз больше ПДК_{СО} (20 мг/м^3) и гидроцианида ($0,3 \text{ мг/м}^3$), что в 60 раз больше ПДК_{СО}.

3.4.3. Сущность расчетного метода оценки токсичности продуктов горения веществ и материалов

Расчетный метод, разработанный учеными НЦ ВостНИИ, возник как результат исследований пожароопасных свойств веществ и материалов, проводимых на лабораторной установке «Термодес» АО «НЦ ВостНИИ». Выше приведено теоретическое обоснование выбора критерия оценки токсичности продуктов горения материалов, который определяется как сумма значений масс газов

однонаправленного действия, приведенных условно к значению массы одного из них с наиболее выраженным токсическим действием (эталонного вещества). Доказано также, что таким эталонным веществом следует принять оксид углерода (СО) как наиболее массово встречающееся в продуктах горения и токсически значимое вредное вещество. Было обосновано использование для вычисления приведенных масс газов такого общеупотребительного норматива, как ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Кроме этого, в результате исследований была выявлена необходимость определения вклада аэрозольной фазы, полученной в результате термодеструкции исследуемого образца.

Таким образом, теоретические выкладки, подтвержденные результатами большого массива проведенных исследований, позволили найти новые пути развития теории и методологии оценки токсичности продуктов горения материалов, а также создать на этой основе инновационный расчетный метод оценки ТПГ [103–105].

Сущность экспресс–метода оценки токсичности продуктов горения материалов заключается в измерении концентраций токсичных газов, выделяющихся в процессе горения (термодеструкции) образца, и определении на этой основе показателя токсичности продуктов горения. Летучие компоненты, полученные в результате термодеструкции образца, оценивают на однонаправленность действия, определяют их удельные массы и приводят их к значению СО путем соотнесения с ПДК этих веществ в воздухе рабочей зоны. Эту приведенную массу принимают за критерий токсичности $K_{гСО}$ и вычисляют по предложенной автором данной диссертации формуле

$$K_{гСО} = M_{СО} + M_1 \frac{ПДК_{СО}}{ПДК_1} + M_2 \frac{ПДК_{СО}}{ПДК_2} + \dots + M_i \frac{ПДК_{СО}}{ПДК_i}, \quad (3.7)$$

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

$M_{СО}$ – удельная масса СО, мг/г;

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

$ПДК_{СО}$ – 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.

Удельную массу токсичных газов, образовавшихся при термической деструкции материала, определяют по формуле 2.6.

В зависимости от значения критерия токсичности $K_{гСО}$ выделяют следующие классы опасности: до 40 мг/г материалы относят к малоопасным; при значениях от 40 до 120 мг/г – умеренноопасным; при значениях от 120 до 360 мг/г – высокоопасным и при значениях более 360 мг/г – чрезвычайно опасным. Оценку проводят по ГОСТ 12.1.044–89 (п. 4.20.4.2), что увязывает критерии оценки ТПГ веществ с действующими нормативами. Повышение достоверности оценки токсичности продуктов горения материалов обеспечивается за счет использования для расчета $K_{гСО}$ общепринятых показателей (ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны). Полный цикл испытаний, включая подготовку образцов, термодеструкцию образца в лабораторной установке, качественный и количественный анализ вредных веществ с помощью лабораторных средств измерения (хроматограф, электрофотоколориметр), проводят за 3–4 часа.

3.4.4. Результаты сравнительных испытаний по оценке токсичности продуктов горения материалов расчетным методом и методом экспериментальной токсикометрии

Для обоснования достоверности оценки токсичности полимеров с помощью расчетного метода было проведено сравнение полученных результатов испытаний с литературными данными [39, 97], отражающими токсичность продуктов горения аналогичных материалов (таблица 3.2).

Эти исследования показали совпадение расчетного определения класса опасности веществ по показателю токсичности продуктов горения ТПГ с литературными данными испытаний этих же веществ методом экспериментальной токсикометрии.

Таблица 3.2 – Оценка класса ТПГ по двум методам

Материал	Расчетный метод		Метод экспериментальной токсикометрии	
	Критерий токсичности K_{gCO}	Класс опасности материала	Показатель токсичности CH_{CL50} , г·м ⁻³	Класс опасности материала
Пиридин	208,2	Высокоопасный	25,2	Высокоопасный
Триэтиламин	96,6	Умеренноопасный	54,6	Умеренноопасный
Бензол	143,3	Высокоопасный	36,2	Высокоопасный
Компрессорное масло К4	129,3	Умеренноопасный	40,1	Умеренноопасный
Дизельное топливо	137,7	Высокоопасный	38,1	Высокоопасный
Дициандиамид	30,8	Малоопасный	169,9	Малоопасный
Мочевина	291,1	Высокоопасный	18,0	Высокоопасный
Лигнин сульфат	44,0	Умеренноопасный	118,1	Умеренноопасный
Мука пшеничная	77,2	Умеренноопасный	68,1	Умеренноопасный
Смола СФ–010	87,7	Умеренноопасный	59,6,3	Умеренноопасный
Фторопласт Ф–4	131,0	Высокоопасный	16,6	Высокоопасный
Пенополиуретан (изолан)	90,3	Умеренноопасный	41,0	Умеренноопасный
Полиэтилен низкого давления	117,3	Умеренноопасный	28,6	Умеренноопасный
Древесина сосны	82,1	Умеренноопасный	41,3	Умеренноопасный

Помимо сравнения с литературными данными для оценки токсичности продуктов горения материалов и применимости расчетного метода на практике были проведены лабораторные сравнительные испытания по двум методам – расчетному и методу экспериментальной токсикометрии.

Ниже даны результаты испытаний и оценки токсичности продуктов горения трех материалов: полиуретана СКУ ПФЛ–100 с антипиреном, пены монтажной двухкомпонентной полиуретановой «Touch `g Seal» Mine Foam 200 (США) и сетки шахтной полимерной.

Для исследования термической деструкции материалов использовали установку «Термодес». Образцы материалов испытывали в режиме пламенного

горения (температура 600 °С). Качественный и количественный анализ газов CO, NO+ NO₂, HCl, SO₂, HCN и CH₂O, полученных в результате термодеструкции образца, проводили на хроматографах «Кристаллюкс 4000М», «Газохром–2000» и портативном газоанализаторе «Комета–М». Количество аэрозольной фазы определяли весовым методом.

Газовые компоненты термодеструкции каждого материала оценивали на однонаправленность действия по ГОСТ 12.1.005–88. Значения масс летучих продуктов термодеструкции исследуемого материала, обладающих суммацией вредного действия, приводили к значению массы CO. Данное значение, вычисленное по формуле 3.7, принимали за критерий токсичности K_{gCO} .

Результаты испытаний приведены в таблице 3.3.

Параллельно с испытаниями материалов, проведенными экспресс-методом, были получены результаты испытаний тех же материалов методом экспериментальной токсикометрии, зарегистрированные протоколами других испытательных лабораторий:

– протокол испытаний ИЛ «СЭУ ФПС ИПЛ по Новосибирской области» (материал полиуретана SKU ПФЛ–100 с антипиреном);

– протокол испытаний ИЛ ИИБС МГСУ (материал пены монтажной двухкомпонентной полиуретановой «Touch`g Seal» Mine Foam 200);

– протокол испытаний ИЦ «Судебно–экспертное учреждение федеральной противопожарной лаборатории» по республике Башкортостан (материал сетки шахтной полимерной).

Сравнительная оценка результатов по двум методам, представленная в таблице 3.4, показала совпадение оценки ТПГ материалов, что дает основание рекомендовать расчетный метод оценки показателя ТПГ к использованию наряду с общеупотребительным по государственному стандарту.

Таблица 3.3 – Состав продуктов термодеструкции и критерий токсичности шахтных материалов

Материал	Температура деструкции, °С	Газовая фаза термической деструкции, мг/г						Аэрозольная фаза термической деструкции, мг/г	Критерий токсичности K_{gCO} , мг/г
		CO	CH ₂ O	NO + NO ₂	SO ₂	HCN	HCl		
Пена монтажная двухкомпонентная полиуретановая «Touch `g Seal» Mine Foam 200	600	71,1	0,20	0,00	3,40	0,01	0,00	13,4	268,7
Форполимер уретановый СКУ–ПФЛ–100	600	202,0	0,07	0,22	0,00	0,33	0,01	17,0	212,0
Сетка шахтная полимерная	600	60,3	0,48	0,00	5,60	0,01	0,00	48,6	91,30

Таблица 3.4 – Сравнительная оценка определения двумя методами класса опасности материалов по показателю ТПГ

Материал	Температура деструкции, °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 «Touch `g Seal» Mine Foam 200	600	268,7	Высокоопасный	30	34,3	Высокоопасный
Форполимер уретановый СКУ–ПФЛ–100	600	212,0	Высокоопасный	30	16,6	Высокоопасный
Сетка шахтная полимерная	600	91,3	Умеренноопасный	30	80	Умеренноопасный

Расчетный метод оценки токсичности продуктов горения материалов защищен патентом [106] и может быть применим для определения показателя токсичности твердых, порошкообразных и жидких материалов на этапах разработки, производства и сертификации продукции. Инновационный расчетный экспресс–метод, дешевый и быстрый, исключает проведение эксперименталь-

ной токсикометрии с использованием животных, а также обеспечивает повышение достоверности оценки класса опасности шахтных материалов по показателю токсичности продуктов горения за счет использования общепринятых нормативов (ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны).

Выводы по 3 разделу

1. Максимальные концентрации газовых компонентов создаются при термодеструкции шахтных материалов в интервале от 500 до 800 °С.

2. Наибольшее количество вредных веществ в рудничной атмосфере образуется при термодеструкции шахтных конвейерных лент, особенно при низких скоростях проветривания горной выработки. Опасными при горении и тлении являются также вентиляционные трубы, электрокабели, полимерные смолы.

3. «Эталонным веществом» для расчета приведенной массы токсичных газов термической деструкции полимерных материалов является оксид углерода (СО).

4. Критерий K_{gCO} может быть вычислен как сумма значений удельных масс летучих токсичных продуктов горения однонаправленного действия, приведенных к удельной массе оксида углерода.

5. Концентрация токсичных газов продуктов горения (тления) шахтных материалов, приведенная к значению оксида углерода (СО), возрастает от 2 до 74 % в зависимости от материала и условий испытания.

6. Сущность расчетного метода оценки ТПГ состоит в том, что летучие вещества, полученные в результате термодеструкции образца, оценивают на однонаправленность действия, определяют их удельные массы и приводят к значению удельной массы СО. Эту приведенную массу принимают за критерий токсичности K_{gCO} и определяют класс опасности, сравнивая критерий K_{gCO} с уровнем выделения СО при сгорании условно «эталонных» материалов.

4. ИНТЕГРАЛЬНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ВЕЛИЧИНЫ ДЫМООБРАЗОВАНИЯ $R_{И}$ ЯВЛЯЕТСЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМ КРИТЕРИЕМ ДЛЯ ОЦЕНКИ ДЫМООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ШАХТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИМ ДИНАМИКУ ДЫМООБРАЗОВАНИЯ И КОЛИЧЕСТВО ДЫМА, ГЕНЕРИРУЕМОГО МАТЕРИАЛОМ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ

Развитие и обнаружение пожара, распространение его опасных факторов и действия людей в условиях пожара существенно зависят от свойств образующегося дыма, которые определяют тепловое излучение продуктов горения, поглощение и рассеяние видимого света, оптическую плотность задымленной среды и работу дымовых извещателей. Основная опасность дыма состоит в том, что дым уменьшает видимость, тем самым он может затруднить эвакуацию горнорабочих, находящихся в горной выработке. В условиях ограниченного пространства горных выработок и отсутствия естественного освещения это создает реальную угрозу жизни и здоровью людей. Все эти факторы могут привести к гибели людей в результате воздействия на них продуктов сгорания в течение недопустимо длительного периода времени [107].

При развитии пожара потеря видимости может значительно опережать действие на людей других опасных факторов пожара [108, 109]. Люди могут быть поражены видимыми составляющими дыма, даже находясь в местах, удаленных от очага пожара [110, 111]. По современным представлениям, дым рассматривается главным образом как светопоглощающая среда. Если видимость в задымленном участке составляет менее 10 м, то у человека появляется паническое состояние, при котором не всегда можно покинуть опасную зону, хотя суммарная токсичность продуктов может быть еще неопасной. Концентрация дисперсной фазы дыма при этом составляет около $0,1 \text{ г/м}^3$ независимо от природы полимерного материала. Опасность дыма можно рассматривать как психологический фактор, воздействующий на человека через органы чувств (глаза) [112].

Именно в связи с этой опасностью требуется дальнейшее развитие методов испытаний, позволяющих наиболее объективно определять дымообразующую способность полимерных материалов, используемых в технологиях подземной угледобычи, в частности оптическую плотность дыма, образующегося при термическом разложении материалов в видимом световом диапазоне, и динамику задымления, зависящую как от скорости дымообразования материала в условиях пожара, так и от конфигурации горных выработок и условий проветривания.

Действующий в настоящее время в России метод определения дымообразующей способности твердых веществ и материалов [16] не учитывает при проведении классификации динамические параметры дымообразования, что не позволяет использовать полученные данные для моделирования движения дыма и изменения плотности задымления в условиях пожаров в подземных условиях. Также данный метод не распространяется на жидкие вещества, такие, например, как полимерные смолы, пены, смачиватели, гели, клеи, антипирогены, связывающие вещества, массово использующиеся в технологиях добычи полезных ископаемых. В данном методе при проведении классификации используется массовый коэффициент дымообразования (условно «максимальное количество дыма, выделяемое с единицы массы»), в то время как для многих материалов, используемых на горных предприятиях, например конвейерных лент, кабельной продукции, наиболее объективным параметром является поверхностный коэффициент дымообразования (условно «максимальное количество дыма, выделяемое с единицы площади поверхности»).

4.1. Физико–химические аспекты дымообразования

При горении различных материалов, используемых в горном производстве, выделяются газообразные, жидкие и твердые вещества, называемые продуктами горения. Эти вещества, образовавшиеся в результате горения, распространяются в газовой среде и создают задымление. Дым – это мелкодисперсная

композиционная система, состоящая из продуктов горения, включая раскаленные твердые частицы веществ, а также воздуха, паров жидкостей и газов. Объем выделившегося дыма, его плотность, токсичность, а также скорость образования зависят от свойств горящего материала и от условий протекания процесса горения.

Дым образуется в результате неполного сгорания и наблюдается как при беспламенном, так и при пламенном горении, хотя характер частиц и формы их образования весьма различны.

При тлении дым образуется в результате нагрева углеродсодержащего материала до температур, при которых происходит химическое разложение и эволюция летучих продуктов горения. Фракции с большим молекулярным весом конденсируются по мере их перемешивания с холодным воздухом, что приводит к образованию тумана, состоящего из мельчайших капель смолы, высококипящих жидкостей и конденсированной влаги [110, 111]. Образующийся дымовой аэрозоль – это динамическая система, в которой происходит процесс так называемого «старения дыма». Этот процесс включает в себя конденсацию газовых компонентов на поверхности частиц или, наоборот, отвод испаряющихся компонентов с поверхности, а также коагуляцию частиц. Коагуляция дыма связана с тем, что частицы дыма, будучи подвержены броуновскому движению, сталкиваются и слипаются друг с другом. В результате с течением времени общее количество частиц уменьшается, их средний размер увеличивается, в то время как полная масса и объем аэрозоля остаются неизменными [112].

По своему характеру дым при пламенном сгорании материалов отличается от дыма при тлении. Он состоит почти целиком из твердых частиц. При пламенном горении ряда твердых горючих, таких как сухая древесина, поливинилхлорид, пенополистирол, пенополиуретан, а также жидких и газообразных углеводородов основным конденсированным компонентом дыма является свободный углерод в виде твердого аэрозоля (сажи) [110, 112].

Дым представляет собой сложную полидисперсную систему. Дисперсный состав дыма зависит в основном от условий его образования и вида горючего

материала. Основными характеристиками дыма являются концентрации частиц аэрозоля, их форма и распределение частиц по размерам [112]. Для дымов разных материалов функции распределения частиц по размерам будут различными и изменяющимися с течением времени.

Коагуляция всегда приводит к полидисперсности системы частиц, даже если предположить, что в исходном состоянии все частицы имеют одинаковый размер, причем вид распределения частиц по размерам изменяется во времени. Характерные размеры частиц дыма по результатам различных исследований существенно разнятся (0,01– 5 мкм) [111–113], что подтверждает зависимость размеров частиц от условий дымообразования и вида материала.

Система образующихся дымовых полидисперсных частиц может быть приближенно описана логарифмически – нормальным законом [114] с помощью двух параметров: полного числа частиц в единице объема и наиболее вероятного диаметра.

В работе [115] было установлено следующее:

- существует слабая зависимость размеров частиц от атмосферы, в которой происходит горение;
- размер частиц изменяется в ходе горения и зависит от интенсивности внешнего теплового потока.

4.2. Методология определения дымообразующей способности

Дымообразующая способность материалов, как и дисперсность дыма, зависит от их физико–химических свойств и условий горения. Влияние этих факторов на дымообразующую способность материалов изучено недостаточно. Именно поэтому в настоящее время для оценки дымообразующей способности материалов применяется большое количество различных методов. По способу оценки задымленности среды все они делятся на две основные группы: гравиметрические и оптические (гравиметрические методы – измерение веса частиц дыма, осевших на фильтре в стандартных условиях; оптические методы – опре-

деление плотности дыма путем измерения поглощения света). Изучение дымообразующей способности материалов ведется на лабораторных установках и при крупномасштабных испытаниях. При этом существующие лабораторные методы экспериментального определения характеристик пожарной опасности материалов во многом носят сравнительный характер и не отражают реального поведения материала на пожаре. Сравнение пожарной опасности материалов в данных методиках справедливо при проведении испытаний в строго фиксированных одинаковых условиях.

4.2.1. Оптические методы определения дымообразующей способности

Главная проблема, возникающая при фотометрической регистрации изменений в среде, которые вызываются наличием в ней дыма, – это возможность корреляции фиксируемых изменений среды с изменением визуальных возможностей человеческого глаза в волновом диапазоне спектра видимого света, характером освещения задымленных объектов и влиянием образующихся продуктов сгорания на остроту зрения. Наиболее удобен подход, рассматривающий в качестве критерия задымления дальность видимости и связывающий ее с показателем ослабления света дымом [110,116].

При прохождении светового пучка через газ, содержащий взвешенные частицы, начальная интенсивность света понижается за счет рассеяния и поглощения. В предельном случае коллимированного пучка монохроматического света для дыма из одинаковых сферических частиц однородной концентрации выражение для оптической плотности при преобладании однократного акта рассеяния и отсутствии взаимодействия между частицами имеет вид [117]

$$D = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right), \quad (4.1)$$

где I_0 – начальное светопропускание;
 I – конечное светопропускание.

Величина I задается в виде:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kC\lambda L}, \quad (4.2)$$

где k – коэффициент, зависящий от длины волны падающего света λ и электрооптических свойств частиц анализируемой среды;

C_{λ} – концентрация частиц в атмосфере, мг/м³;

L – длина пути оптического луча, м.

Преимуществом оптической плотности D является то, что эта величина коррелирует с видимостью, но при этом необходимо учитывать характер освещения (спереди или сзади) объектов.

Из уравнений 4.1 и 4.2 следует, что

$$D = kCL, \quad (4.3)$$

Таким образом, для реальных дымов в условиях испытаний процессы поглощения и рассеяния, определяющие оптическую плотность, при фиксированных параметрах $L = \text{const}$ и $\lambda = \text{const}$ зависят от размеров, формы и концентрации частиц, оптических констант вещества частиц и отношения диаметра частиц к длине волны излучения [118,119].

4.2.2. Параметры дымообразующей способности материала

В разное время различными исследователями были предложены следующие параметры для оценки дымообразующей способности материалов (удельные оптические плотности).

Поверхностный коэффициент дымообразования [121]

$$D_s = \frac{V}{S_{\text{обр}} \cdot L} D, \quad (4.4)$$

где V – объем дымовой камеры, м³;

$S_{\text{обр}}$ – площадь поверхности образца, м².

Массовые коэффициенты дымообразования

$$\text{а) } \quad \text{POD} = \frac{V}{m_p L} D, \quad (4.5)$$

где m_p – масса взвешенных в воздухе дымовых частиц, образовавшихся в условиях испытаний, кг [121];

$$\text{б) } MOD = \frac{V}{\Delta mL} D, \quad (4.6)$$

где Δm – потеря массы образцом за время испытания, кг [122];

$$\text{в) } D_m = \frac{V}{m_0 L} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right), \quad (4.7)$$

где m_0 – начальная масса образца, кг [123].

В методе (в) рассматривается лишь начальная масса материала без учета конечной степени разложения, так что объективное использование данного параметра для классификации и сравнения возможно лишь в случае полного разложения образца.

В настоящее время массовый коэффициент D_m является классификационным параметром в отечественной методике определения дымообразующей способности твердых материалов [16]. В то же время можно предположить, что D_s является наиболее объективным показателем для изделий большой линейной протяженности.

Методика определения удельной оптической плотности дыма в расчете на единицу площади поверхности была нормативно принята и в России. ГОСТ 24632–81 [124] устанавливает метод сравнительной и количественной оценки дымообразования в двух режимах: пламенного горения и тления. Измеряют интенсивность светового потока, проходящего через задымленное пространство в испытательной камере при термическом разложении образца, и вычисляют удельную оптическую плотность дыма в зависимости от времени испытания, скорости дымообразования, индекса непрозрачности, массовой оптической плотности дыма.

Хотя данная методика не получила повсеместного использования для определения дымообразующей способности материалов, очевидно, что игнорирование при классификации параметра D_s может приводить во многих случаях

к необъективной оценке опасности полимерных изделий большой протяженности.

4.3. Особенности определения дымообразующей способности по ГОСТ 12.1.044–89

Для определения склонности материала к дымообразованию в ГОСТ 12.1.044–89 [16] используется статический метод. В нем используется один показатель – массовый коэффициент дымообразования D_m , определяемый по формуле 4.7 и соответствующий максимальному значению оптической плотности дыма, найденной в режимах тления или пламенного горения. При этом за коэффициент дымообразования исследуемого материала принимают большее значение, вычисленное для двух режимов испытания. Данный показатель применяется для классификации материалов по дымообразующей способности.

Сущность метода состоит в сжигании навески материала в замкнутом объеме испытательной камеры в фиксированных условиях теплообмена и фотометрической регистрации ослабления освещенности при прохождении коллимированного пучка монохроматического света ($\lambda = 632,8$ нм) через задымленное пространство камеры.

Как отмечается в работах [125, 126], коэффициент дымообразования D_m не дает исчерпывающей информации как для классификации материалов в зависимости от области их применения, так и для оценки опасности материалов на начальной и конечной стадиях пожара. Поэтому в расчетные методы, применяемые при моделировании пожара, могут закладываться не вполне корректные данные о дымообразующих свойствах материалов. В выводах этих работ указывается на необходимость определения коэффициента дымообразования при изменяющихся тепловых потоках, а максимальное значение D_m материалов рекомендуется определять в области температур, предшествующих их самовоспламенению.

В случае, когда коэффициент дымообразования становится нормативной величиной для материалов, используемых в технологиях подземного производства, обнаруживаются серьезные недостатки. Как справедливо отмечалось в работах [127–128], на установке для определения коэффициента дымообразования (по п. 4.18.1 ГОСТ 12.1.044–89) практически невозможно учитывать целый набор изменяющихся условий (тепловые потоки, состав атмосферы, размеры образца и т.д.), так как в условиях стандартного метода из-за существенного влияния диффузионных процессов не представляется возможным устанавливать взаимосвязь дымообразования материала с теми или иными его компонентами или этапами их деструкции, протекающими, как правило, в определенном температурном диапазоне.

Основным недостатком существующих методов является то, что испытания заканчивают, когда дымообразование достигнет максимума, что соответствует минимуму светопропускания. Это не отражает реальной картины дымообразования, потому что время, прошедшее до достижения максимума дымовыделения, во многих случаях меньше (в 2–5 раз), чем время, прошедшее до окончания процесса образования дыма. В связи с этим требуется дальнейшее развитие методов испытаний, позволяющих наиболее объективно определять дымообразующую способность материалов, используемых в шахтах, учитывающих не только максимальную оптическую плотность дыма, но и динамику задымления, зависящую как от скорости дымообразования материала, так и от объема, конфигурации и протяженности горных выработок.

Главным фактором, который определяет время распространения дыма из зоны очага пожара в другие области и опасное воздействие дыма на эти области и пути эвакуации, является интенсивность дымообразования. В связи с этим, как показано Трушкиным Д.В. [107], одним из основных недостатков существующих методов является отсутствие динамического контроля интенсивности дымообразования, которая, собственно, и определяет время распространения дыма из зоны очага пожара в другие области, а следовательно, и опасное воздействие дыма при эвакуации.

Как другие недостатки метода можно также отметить: спорность корреляции получаемых результатов с реальными процессами на пожарах (сравнительный характер метода); неизменность величины теплового потока и его ограничение на уровне 35 кВт/м^2 .

Дальнейшее совершенствование методологии испытаний на дымообразующую способность авторы статьи [107] предлагают развивать в направлениях уменьшения масштаба испытаний (переход к микрообразцам), увеличения масштаба испытаний (переход к крупномасштабным образцам) и сохранения лабораторного масштаба с корректировкой имеющейся методики, которая позволила бы обеспечить корреляцию результатов лабораторных испытаний с крупномасштабными методами.

Следует отметить, однако, что анализ дымообразующей способности с использованием крупномасштабных образцов может полнее описать процессы, происходящие с материалом на пожаре, но требует проведения более дорогих и трудоемких экспериментов. Ввиду отсутствия возможностей проявления особенностей термического разложения в реальных условиях, так как полимерные материалы зачастую имеют неоднородный состав с включением частиц ткани, корда (конвейерные ленты), стекло- и базальтового волокна (композитные материалы), метод анализа дымообразующей способности на микрообразцах не может являться альтернативой существующему методу. Характерные размеры частиц дыма по результатам различных исследований значительно разнятся, что подтверждает зависимость размеров частиц от условий дымообразования, размера образца и вида материала.

4.4. Исследования динамических параметров процесса дымообразования при термодеструкции материалов

Для совершенствования методологии определения дымообразующей способности полимерных материалов автором данной диссертации были проведены лабораторные эксперименты с целью исследования динамических характе-

ристик процесса дымообразования материалов, рекомендуемых к использованию в подземных условиях. Это такие материалы, как резина 2ШТС–ТГ, футеровка полиуретановая для приводных колес УНИКСПУР 1В095LF, решетка с добавлением негорючего модифицированного полипропилена «Антифлейм», сетка шахтная стеклянная СШ с покрытием из ПВХ–пасты, ПУР–патрон (полиуретановая система смол Беведол/Беведан), форполимер уретановый СКУ – ПФЛ–100, стеклопластик КППН.

Исследование динамических характеристик процесса дымообразования проводилось на лабораторной установке для исследования термической деструкции материалов «Термодес» (рисунок 3.2) [90, 106]. Для сопоставления результатов эксперимент проводили для образцов материалов неизменной массы и размеров. Каждый образец испытывали в двух режимах: тления и горения. Суть эксперимента состоит в следующем.

Подготовленный образец помещают в камеру сгорания трубчатой печи, через которую осуществляют непрерывную подачу воздуха с фиксированным расходом. По достижении температуры тления (горения) образца отмечают время начала эксперимента. Оптическую плотность дыма определяют с помощью измерителя светопропускания (фотоэлектроколориметр). Показания снимают через определенные промежутки времени (15 с), каждый раз отмечая по секундомеру время и соответствующее ему значение светопропускания I .

Для обработки результатов экспериментов и вычисления интегрального показателя при участии автора была создана специальная программа для ЭВМ «Дым», позволяющая автоматизировать процесс расчетов. На рисунке 4.1 показан интерфейс программы с графиком, отражающим величину светопропускания I от времени t .

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

В результате были получены экспериментальные зависимости изменения величины светопропускания дымового потока в режимах тления и горения от времени (рисунок 4.2).

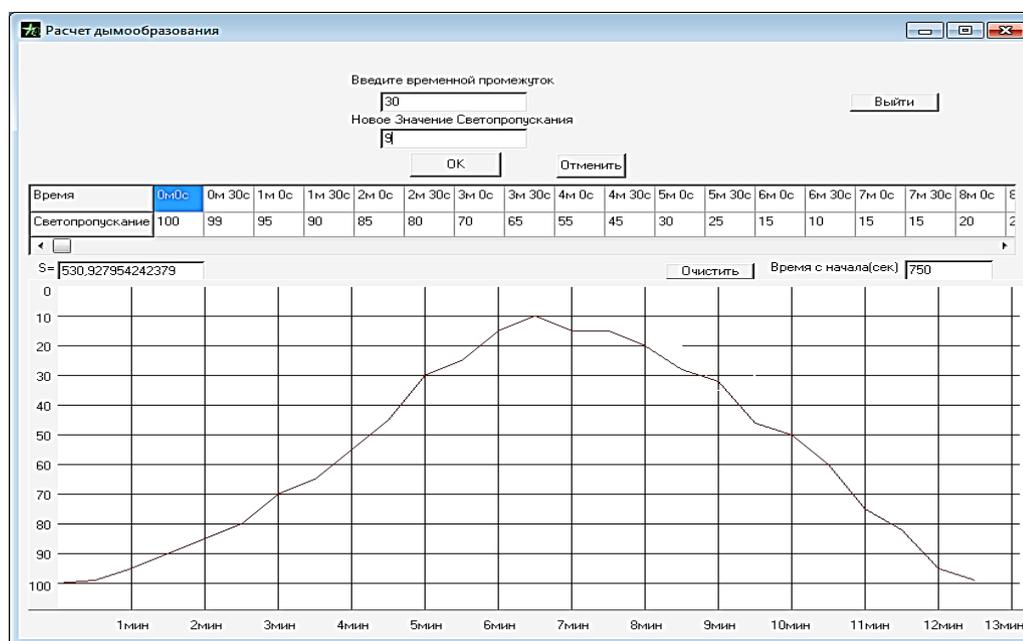


Рисунок 4.1 – Интерфейс программы для ЭВМ «Дым»

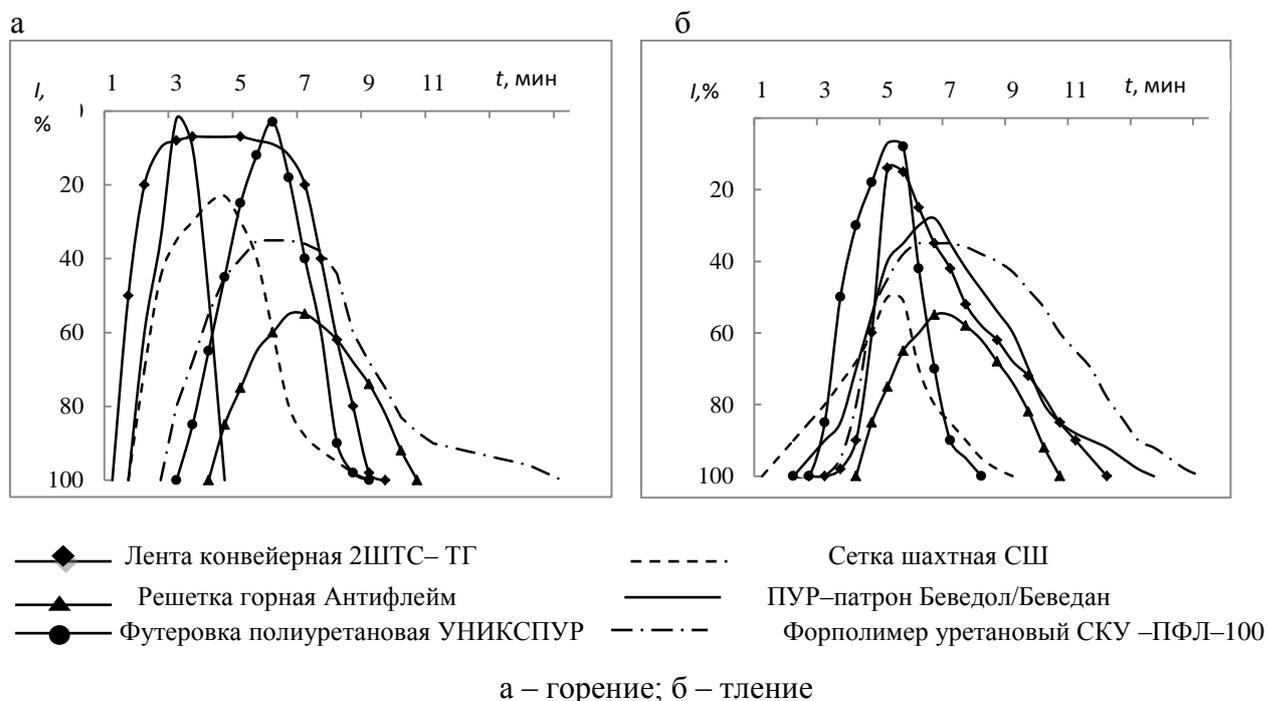


Рисунок 4.2 – Экспериментальные кривые, отражающие динамику изменения величины светопропускания при термодеструкции материалов

Характерные экспериментальные кривые показывают, что при одном и том же значении минимального светопропускания время процесса дымообразования для разных материалов значительно отличается. Это свидетельствует о том, что при одной и той же массе образцы разных материалов могут гореть разное время. Соответственно, они генерируют в процессе термического разложения разное количество дыма, хотя основной показатель – значение минимального светопропускания – у них почти одинаков.

4.5. Разработка метода измерения интегрального показателя склонности материалов к дымообразованию и его математической модели

Сущность предлагаемого метода определения дымообразующей способности полимерных материалов [129] заключается в использовании экспериментально–расчетного метода, включающего измерение светопропускания газового потока в процессе термодеструкции исследуемых и эталонных образцов.

Определение коэффициентов дымообразования эталонных образцов проводят с помощью стандартного образца, включающего в себя лодочку из листовой нержавеющей стали толщиной 1 мм, в центре которой закреплена цилиндрическая емкость внутренним диаметром 15 мм, высотой 8 мм и толщиной стенки 2 мм. Емкость наполнена смесью дибутилфталата и дисперсного кварцевого песка в количестве $(1,0 \pm 0,1)$ г. Количество дибутилфталата для режима тления $(0,10 \pm 0,01)$ г, для режима горения – $(0,20 \pm 0,01)$ г.

Подготовленный эталонный образец помещают в камеру сгорания трубчатой печи установки «Термодес», схема которой представлена на рисунке 3.2. Подачу воздуха осуществляют и регулируют с помощью побудителя тяги. После установки необходимого расхода воздуха (10 л/мин) фиксируют время начала эксперимента. Оптическую плотность дыма определяют с помощью измерителя светопропускания (фотоэлектроколориметр). Показания снимают через определенные промежутки времени (15 с), каждый раз фиксируя время по

секундомеру и значение светопропускания I . Светопропускание достигает своего минимума, а затем возвращается к начальному значению. Испытание прекращают при достижении максимального значения светопропускания, что соответствует падению задымленности потока. Максимальное значение шкалы фотоэлектроколориметра (100 mA) принимают равным максимальному значению светопропускания (100%).

Испытания образца материала проводят аналогично испытаниям эталона.

Интегральный показатель величины дымообразования $R_{и}$, м²/кг, вычисляют по формуле, предложенной автором данной диссертации

$$R_{и} = \frac{m_{обр.} \int_{t_0}^{t_{обр.}} I_{обр.}}{m_{эт.} \int_{t_0}^{t_{эт.}} I_{эт.}} D_{m_{эт.}}, \quad (4.8)$$

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, %; $D_{m_{эт.}}$ – коэффициент дымообразования эталона, м²/кг.

4.6. Результаты сравнительных испытаний дымообразующей способности материалов, проведенных статическим и динамическим методами

Для сравнительного анализа статического и динамического методов определения дымообразующей способности материалов были проведены параллельные испытания материалов и определены параметры светопропускания.

В таблице 4.1 представлены минимальные величины светопропускания I_{min} (статические параметры) и интегральные показатели величины дымообразования (динамические параметры), вычисленные для каждого образца в двух режимах – тления и горения.

Таблица 4.1 – Статические и динамические параметры процесса дымообразования в режимах тления и горения

Исследуемый материал	Режим тления		Режим горения	
	$I_{min}, \%$	$R_u, \text{м}^2/\text{кг}$	$I_{min}, \%$	$R_u, \text{м}^2/\text{кг}$
Резина 2ШТС– ТГ	10	731	1	501
Футеровка полиуретановая для приводных колес УНИКСПУР 1В095LF	53	198	13	343
Решетка с добавлением негорючего модифицированного полипропилена «Антифлейм»	8	763	8	500
Сетка шахтная стеклянная СШ с покрытием из ПВХ–пасты	49	209	48	229
ПУР–патрон (полиуретановая система смол Беведол/Беведан)	26	409	8	224
Стеклопластик КППН	8	392	0	185
Форполимер уретановый СКУ – ПФЛ–100	36	708	37	325

В таблице 4.2 представлены результаты испытаний на склонность материалов к дымообразованию, проведенных статическим и динамическим методами, и вычислены коэффициент дымообразования D_m и интегральный показатель R_u в зависимости от минимальной величины светопропускания I_{min} , массы образца m и времени термодеструкции t .

Таблица 4.2– Сравнительный анализ статического и динамического методов оценки дымообразующей способности

Исследуемый материал	Статический метод			Динамический метод			
	$I_{min}, \%$	$m, \text{г}$	$D_m, \text{м}^2/\text{кг}$	$m, \text{г}$	$T, \text{мин}$	$I_{min}, \%$	$R_u, \text{м}^2/\text{кг}$
Двухкомпонентная полиуретановая смола «Шахтиклей»	11	1,50	938	2,40	4,5	42	852
Клеевая основа Cerabond	12	1,90	743	7,40	11,0	0	1103
Стеклопластик КППН	55	2,00	203	2,00	3,5	54	258

Исследуемый материал	Статический метод			Динамический метод			
	I_{min} , %	m , г	D_m , м ² /кг	m , г	T , мин	I_{min} , %	R_u , м ² /кг
Стеклопластик КПНН с резиновым слоем	30	2,10	374	2,00	3,8	25	424
Полиэтилен ПЕ	9	1,60	1019	2,30	10,3	0	3142
Вентиляционная труба ТВГШ	4	1,26	1552	1,98	10,0	7	1494
Фенольная смола Блокфил	98	0,47	57,4	0,40	5,0	93	76,4
Органоминеральная смола Блоксил	12	1,10	1208	4,40	12,0	0	1353
Материал роликов ленточных конвейеров	40	2,10	285	2,00	7,0	80	334
Полиуретановая смола Беведол–Беведан	4	1,57	1281	1,3	5,0	1	1278
Лента конвейерная 2ШТС	3	2,40	984	10,0	10,5	0	1310

На гистограмме (рисунок 4.3) показаны в сравнении величины коэффициента дымообразования D_m и интегрального показателя R_u полимерных материалов.

Сравнительный анализ показывает, что для некоторых материалов, таких как «Шахтиклей», Беведол–Беведан, ТВГШ, стеклопластик, величины D_m и R_u практически совпадают, а для других материалов, таких как Cerabond, Полиэтилен ПЕ, 2ШТС (ТГ), отличаются в 1,2–3 раза, что связано с длительным процессом выделения дыма после достижения величины минимального светопропускания по сравнению с другими материалами.

Таким образом, очевидно, что минимальная величина светопропускания, которая является основным параметром для определения дымообразующей способности материалов по ГОСТ 12.1.044–89, может быть только одним из критериев для отнесения материала к той или иной группе по дымообразующей способности. Другим критерием, который определяет время распространения дыма из зоны очага пожара в другие области, а следовательно, и опасное воздействие дыма на эти области и пути эвакуации, является интенсивность дымо-

образования. В связи с этим целесообразно при классификации материалов по дымообразующей способности использовать не только ее минимальное значение, но и динамику процесса дымообразования.

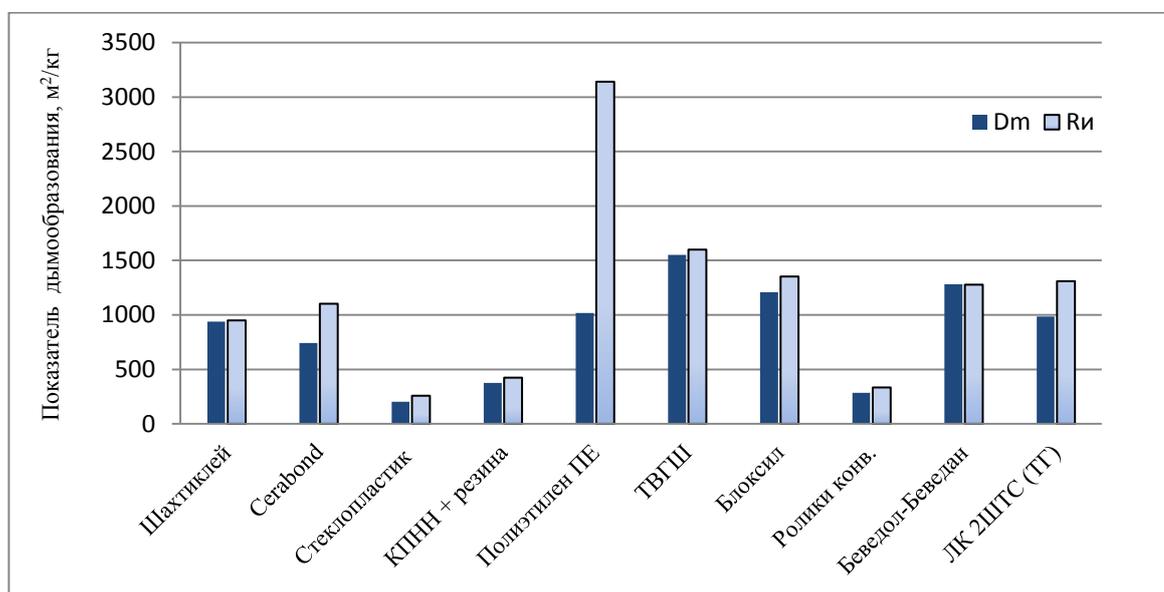


Рисунок 4.3 – Коэффициент дымообразования D_m и интегральный показатель R_i полимерных материалов

Этот процесс характеризует интегральный показатель, выражающий динамику дымообразования и общее количество дыма, генерируемого материалом в процессе термодеструкции. В 2009 г. способ определения дымообразующей способности твердых веществ и материалов был запатентован [130] и с тех пор активно используется в лабораторных исследованиях полимерных материалов, предназначенных для условий подземной разработки ископаемых. Способ адаптирован к определению склонности к дымообразованию также жидких, порошкообразных (сыпучих) веществ и материалов.

В новом Европейском стандарте EN 13823 [131] степень образования дыма учитывается путем введения индекса SMOGRA (Smoke index Growth Rate), $\text{м}^2/\text{с}$, 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») [132] ограничена крупногабаритными строительными изделиями и конструкциями, тогда как показатель R_i определяют при помощи установки «Термодес» на образцах твердых, жидких и сы-

пучих материалов массой от 1 до 10 г, что оптимально для номенклатуры шахтных полимеров. Разработанный показатель дополнительно характеризует количество дыма, генерируемого материалом в процессе термодеструкции.

Выводы по 4 разделу

1. Недостатком существующего ГОСТ 12.1.044–89 в части определения дымообразующей способности материалов является использование статического метода с определением одного показателя – массового коэффициента дымообразования D_m , вычисляемого по максимальному значению оптической плотности дыма, которая соответствует минимальному значению величины светопропускания.

2. В результате ряда экспериментов, проведенных с целью исследования динамических характеристик процесса дымообразования полимерных материалов, рекомендуемых к использованию в подземном производстве, были получены экспериментальные зависимости изменения величины светопропускания дымового потока в режимах тления и горения от времени.

3. На основании проведенных исследований и анализа экспериментальных зависимостей предложен интегральный показатель величины дымообразования R_u , который характеризует интенсивность дымообразования и общее количество дыма, образующееся в процессе термического разложения образца в промежутке времени между началом и окончанием дымовыделения.

4. Предложено дальнейшее развитие методов испытаний, позволяющих наиболее объективно определять дымообразующую способность и классифицировать материалы по дымообразующей способности, используя не только минимальное значение светопропускания, но также интегральный показатель R_u , характеризующий динамику процесса дымообразования, что актуально для процесса распространения дыма в условиях протяженных горных выработок.

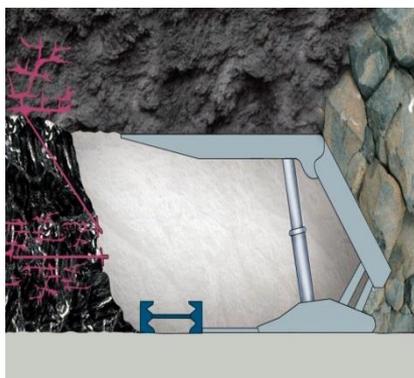
5. СТЕПЕНЬ ЗАГАЗОВАННОСТИ ГОРНОЙ ВЫРАБОТКИ ПРИ ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ГОРНЫЕ ПОРОДЫ МОЖНО ОПРЕДЕЛИТЬ НА ОСНОВЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИКИ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ $G_i(t)$ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ СМЕШИВАНИИ И ОТВЕРЖДЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ, МОДЕЛИРУЯ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ ДИНАМИКУ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ДЛЯ РЕАЛЬНОЙ ГОРНОЙ ВЫРАБОТКИ И ВЫЧИСЛЯЯ ЗАТЕМ ПРОГНОЗНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ $C_i(t)$ В РУДНИЧНОЙ АТМОСФЕРЕ

Использование синтетических полимерных материалов в подземном производстве по добыче угля и других полезных ископаемых, наряду с положительным технико–экономическим эффектом, ведет к расширению круга потенциально вредных и опасных веществ, с которыми вынуждены контактировать рабочие в процессе трудовой деятельности. В связи с этим приобретают актуальность вопросы оценки опасности их применения на стадии разработки и проектирования операций технологического цикла.

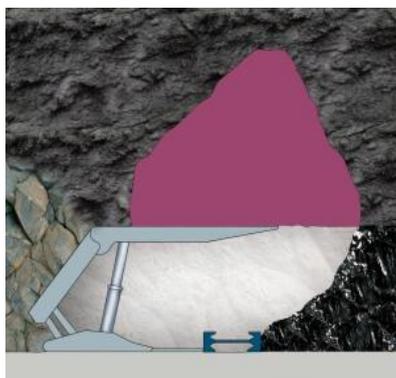
Одним из перспективных направлений повышения эффективности добычи полезных ископаемых и промышленной безопасности является использование новых технологий с применением синтетических материалов.

В частности, для борьбы с внезапными выбросами угля и газа, пылеобразованием используются технологии предварительного физико–химического воздействия на угольный пласт путем нагнетания в горный массив растворов фенолформальдегидных и мочевино–формальдегидных смол [2, 133]. Как показано во 2–ом разделе данной работы, при ведении очистных работ в зоне неустойчивых пород все большее распространение получают методы укрепления пород путем химического анкерования и нагнетания пенополиуретановых, карбамидоформальдегидных, фенолформальдегидных и полиэфирных скрепляющих составов и композиций для упрочнения, возведения куполов, перемычек, аэро– и гидроизоляции [3, 4, 5, 53, 55–56, 58–62, 134–136].

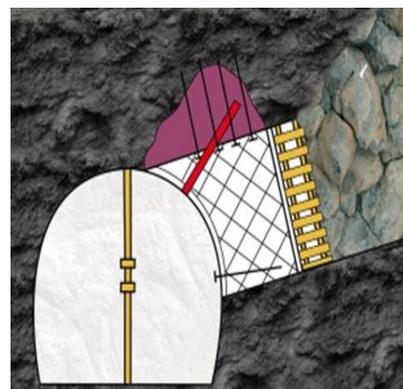
Это технологии, включающие полимерные, полимерцементные составы на основе смол, пен, гелей, материалов для набрызг-технологий, а также антипирогенов, смачивающих и связывающих веществ. На рисунке 5.1 показаны основные виды новых технологий с применением полимеров в горнодобывающей промышленности.



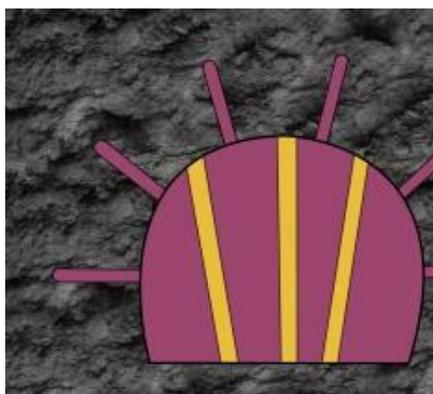
Укрепление фронта забоя в лаве



Заполнение пустот в лаве



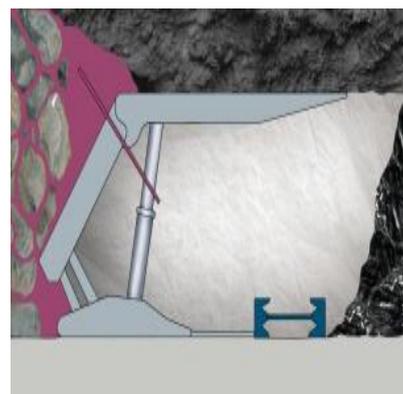
Изолирование старых выработок



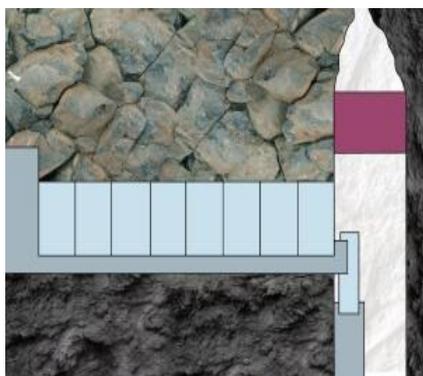
Быстрое возведение перемычек



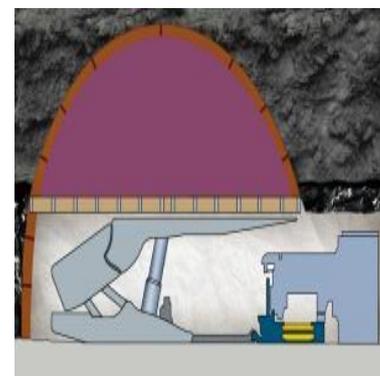
Укрепление забоев штреков и квершлагов



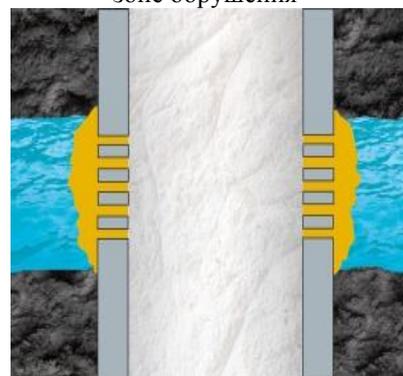
Ликвидация лавы. Изолирование выработанного пространства в зоне обрушения



Уплотнение выработанного пространства на сопряжении лавы с нижним штреком



Возведение куполов над секцией крепи



Ликвидирование водопритока

Рисунок 5.1 – Полимерные технологии для упрочнения горного массива, возведения куполов, перемычек, газо- и гидроизоляции выработанного пространства

Исследователями [137] была дана гигиеническая оценка ряда синтетических полимерных материалов, входящих в состав технологий подземной добычи:

– на основе пенополиуретана, карбаминоформальдегидных, эпоксидных смол для изоляционных работ;

– на основе пенополиуретана, карбаминоформальдегидных и фурилоформальдегидных смол для упрочнения горного массива методами химического анкерования и нагнетания;

– на основе пенополиуретанов и фенолформальдегидных смол для заполнения пустот, герметизации и возведения вентиляционных сооружений;

– на основе карбаминоформальдегидных смол для борьбы с внезапными выбросами угля и газа путем нагнетания в горный массив.

Там же приведена краткая характеристика физико–химических и токсических свойств основных материалов и их исходных компонентов, используемых для названных целей.

5.1. Характеристика физико–химических и токсических свойств материалов, применяемых в новых технологиях подземной угледобычи

Пенополиуретаны (ППУ), предназначенные для использования в угольных шахтах, получают с помощью экзотермической реакции между простыми и сложными эфирами и изоцианатами с одновременным выделением оксида углерода (СО) за счет реакции изоцианатов с водой.

Различные добавки (третичные жирные амины или аминоспирты, дибутилдилаурат олова и т.д.) улучшают технологические и адгезионные качества составов.

Характеризуя опасность, связанную с применением пенополиуретанов, следует отметить, что состав исходных компонентов при использовании различных марок этих материалов, а также способы их получения неодинаковы, но

ведущую роль в возникновении и развитии возможных патологических отклонений в состоянии здоровья горняков, контактирующих с пенополиуретановыми составами (бронхиальная астма, конъюнктивиты, заболевания кожи), большинство авторов отводят изоцианатам: 2,4–толуилендиизоцианату (ПДК 0,05 мг/м³), фенилизоцианату (ПДК 0,5 мг/м³), 4,4–дифенилметандиизоцианату – веществам 1 и 2–го классов опасности.

Токсическое действие изоцианатов проявляется в сильном раздражении дыхательных путей, которое наблюдается уже при концентрации 0,3–3,0 мг/м³ и выше. Установлено аллергенное действие изоцианатов, которые при попадании на кожу гидролизуются до аминов, проникающих в кровь.

Остальные ингредиенты, используемые для получения пенополиуретанов (триэтиламин, диметилэтанолламин, катализатор – дибутилдилаурат олова, этилендиамин, ацетальдегид), являются веществами 3–го класса опасности, менее токсичны и обладают преимущественно раздражающим действием. Высокотоксичен лишь оксид пропилена (вещество 2–го класса опасности), обладающий общетоксическим действием на организм.

Полимеры на основе карбамидоформальдегидных и фенолформальдегидных смол – продукты реакции поликонденсации мочевины (карбамид) – формальдегида и фенолформальдегида.

Токсические свойства этих смол определяются в первую очередь наличием в них свободных мономеров (формальдегида, метанола, фенола) и в меньшей мере других веществ, вводимых в полимер для придания ему определенных свойств.

Это вещества 2–го класса опасности: формальдегид, обладающий общетоксическим действием; метанол, фенол – нервные и сосудистые яды.

Фенол и формальдегид в виде аэрозоля и паров вызывают поражения кожи (дерматиты и экземы) и аллергические реакции в виде отеков Квинке. Кроме того, обладают эффектом потенцирования токсического действия при одновременном присутствии.

Фуранофенолформальдегидный пенопласт изготавливают из трехкомпонентной смеси фуранофенолформальдегидной смолы, ее отвердителя – бензолсульфокислоты и формовочного песка. При применении этой смолы возможно выделение фенола, формальдегида и фурилового спирта – веществ 2-го класса опасности, большие дозы которых угнетают дыхание, вызывают тошноту.

Эпоксидные смолы – вязкие жидкости коричневого цвета входят в состав исходных пленкообразующих мастик и материалов, предназначенных для герметизации вентиляционных перемычек, для склеивания и покрытия различных изделий из бетона, дерева, теплоизоляционных материалов, брезента, металла, а также для изготовления стекло– и базальтопластиковых композитных материалов. Опасность для здоровья при работе с эпоксидными смолами, вызывающими дерматиты и экземы аллергического характера, обусловлена, кроме того, влиянием на организм выделяющихся из них летучих веществ – эпихлоргидрина (2-й класс опасности) и толуола (4-й класс опасности).

Полиэфирные композиции для ампул химического крепления является многокомпонентной системой, состоящей из ненасыщенной полиэфирной смолы, минерального наполнителя и технологических добавок. Отвердитель – это раствор перекиси бензоила в дибутилфталате или диоктилфталате с добавками.

Стирол – вещество, входящее в состав многих полимерных смол и полиэфирных композиций. Стирол и его производные обладают высокой токсичностью и относятся к третьему классу опасности. Это вещество отрицательно влияет на функции печени и почек, на кровеносную и нервную системы. Длительное воздействие стирола на организм человека грозит катаром дыхательных путей, раздражением кожи и слизистых оболочек, изменением состава крови, нарушениями функций вегетативной системы. Стирол – **яд** общетоксического действия, он обладает раздражающим, мутагенным и канцерогенным эффектом и имеет очень неприятный запах (порог ощущения запаха – 0,07 мг/м³). При хронической интоксикации у рабочих бывают поражены центральная и периферическая нервная система, система кроветворения, пищева-

рительный тракт, нарушается азотисто–белковый, холестериновый и липидный обмен, у женщин происходит нарушение репродуктивной функции. Стирол проникает в организм в основном ингаляционным путём. При попадании на слизистые оболочки носа, глаз и глотки пары и аэрозоль стирола вызывают их раздражение.

5.2. Экспериментальные и теоретические исследования особенностей образования и распространения токсичных газовыделений при применении полимерных материалов в угольных шахтах

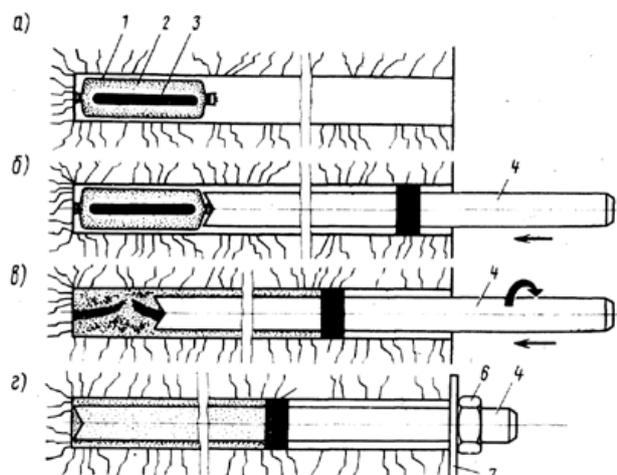
5.2.1. Процесс упрочнения пород методом анкерования

Характерной особенностью технологий химического анкерования является то, что составы привносятся в горную выработку в жидком виде и процесс перемешивания химических составов происходит непосредственно на рабочем месте проходчика. При этом в рудничную атмосферу могут выделяться как исходные компоненты отвердителя и наполнителя ампулы, так и вещества, образующиеся при их взаимодействии друг с другом.

Как правило, для химического крепления анкеров в массе горной выработки используются сталеполимерные или композитно–полимерные анкера, которые состоят из анкера, представляющего собой твердый стальной или композитный стержень, и химической ампулы. Химическая ампула – это двухсекционная полиэтиленовая оболочка, в одной из секций которой содержится смола в жидком виде, в другой секции – отвердитель также в жидком виде.

При закреплении анкеров химическим составом (рисунок 5.2) [55, 58, 134] в предварительно пробуренный шпур вводится необходимое количество ампул с химическим содержимым (смола и отвердитель), а затем стержень, вращаемый с помощью сверла и подаваемый ко дну шпура. Оболочка ампул разрывается, их содержимое перемешивается. После затвердения химического

состава и закрепления анкера устанавливают опорную шайбу, создают предварительное натяжение гайкой.



а – введение химической ампулы в шпур; б – введение анкера в шпур; в – перемешивание состава в шпуре путем вращения анкерного стержня; г – закрепленный анкер с опорной шайбой; 1 – полиэтиленовая оболочка ампулы; 2 – смесь связующего (смола и минеральный наполнитель); 3 – отвердитель, заключенный во внутреннюю полиэтиленовую или стеклянную оболочку; 4 – анкерный стержень; 5 – уплотнительное кольцо; 6 – натяжная гайка; 7 – плоский опорный элемент

Рисунок 5.2 – Схема закрепления анкера в шпуре с помощью химического состава

Ампулы химического крепления представляют собой двухкомпонентные составы в полиэтиленовой двухсекционной оболочке, в одной из секций которой содержится отвердитель, а в другой – полимерная смола в чистом виде либо с минеральным наполнителем. Оба компонента находятся в жидком виде, а герметичная полиэтиленовая оболочка выступает в качестве защиты от преждевременного отверждения. В качестве связующего компонента используют смолы различного химического состава: полиуретановые, полиэфирные, полистирольные, фенолформальдегидные. Химический состав отвердителей также разнообразен. Это, например, 50 %-ная паста пероксида бензоила в дибутилфталате или трикрезилфталате или 60 %-ный раствор метилэтилкетона в диметилфталате [55, 62]. В качестве наполнителей применяют инертную пыль, минеральные вещества и цемент. Принцип действия полимерного анкера заключается в том, что крепление стержня из металла осуществляется путем введения

его в ампулу из синтетической смолы, которая затвердевает в процессе перемешивания ее химических компонентов, глубоко проникает в поры соединяемого основания и удерживает стержень в горной массе. Различные составы имеют разную продолжительность схватывания. Процесс отверждения химического состава начинается через 15–20 с и закачивается через несколько минут. В целом процесс отверждения составляет от нескольких часов до суток. Расход сырья в смену составляет 25–30 ампул массой 325–500 г каждая.

В таблице 5.1 представлены результаты экспериментальных исследований [137] состава и динамики выделения вредных веществ при использовании различных ампул (масса каждого состава – 125 г).

Таблица 5.1 – Газовыделение при использовании скрепляющих составов

Период исследования, ч		Газовыделение, мг/г						
		ППУ–13		ППУ–304		Фураноформальдегидная смола		
		Триэтиламин	2,4 – толуилендиизоцианат	Диметилэтанолламин	2,4 – толуилендиизоцианат	Формальдегид	Фенол	Фуриловый спирт
До смешивания	0,0–0,3	68,0	1,8	10,40	1,8	0,01	0,001	5,1
После смешивания	0,0–0,3	576,0	0,6	0,120	0,5	0,48	0,003	165,0
	0,5–1,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,04	0,002	32,0
	1,0–1,5	0,0	0,0	0,00	0,0	0,03	0,000	10,1
	1–24	0,0	0,0	0,00	0,0	0,00	0,000	0,0

При использовании полиуретанов максимальное выделение 2,4 – толуилендиизоцианата и диметилэтанолламина (ДМА) наблюдается до смешивания полиэфирной и изоцианатной частей, поэтому применение полиэтиленовых ампул для раздельного хранения компонентов в данном случае является обоснованным.

Максимальное выделение триэтиламина, фенола, формальдегида и фурилового спирта происходит после смешивания компонентов скрепляющих составов в процессе отверждения материалов. В этот период по сравнению с исходным уровнем их выделение возрастает от 3 до 30 раз.

Выделение вредных веществ резко снижается во времени от момента образования полимеров: через час не обнаруживались триэтиламин, диметилаэтанолламин, 2,4-толуилендиизоцианат, фенол, а содержание фурилового спирта и формальдегида уменьшилось в 15 раз. Через сутки эти вредные вещества в воздухе отсутствовали.

Данные, полученные в эксперименте, свидетельствуют, что наиболее интенсивного выделения летучих веществ при применении этой технологии в шахтах можно ожидать в момент синтеза полимерных материалов, то есть непосредственно в процессе анкерования. Это подтвердили исследования рудничной атмосферы при использовании скрепляющих пород способом химического анкерования.

При проветривании со скоростью 90–120 м³/мин фуриловый спирт, ДМА, 2,4-толуилендиизоцианат, фенол и формальдегид в пробах рудничного воздуха не обнаруживались. Исходя из чувствительности применяемых методов определения, их возможное содержание в воздухе было ниже уровня, равного 0,25 ПДК. Концентрация триэтиламина на рабочем месте в момент анкерования была на уровне $5,3 \pm 0,1$ мг/м³, что составляет 0,5 ПДК. Через 25 и 50 м по ходу движения вентиляционной струи воздуха триэтиламин не был обнаружен. Через 1 ч после окончания процесса анкерования триэтиламин в пробах воздуха также обнаружен не был.

Таким образом, хотя при применении технологии химического анкерования концентрации вредных веществ в рудничном воздухе не превышали предельно допустимого уровня или вообще не регистрировались вследствие интенсивного разбавления вентиляционным воздухом, наличие их в составе ампул химического крепления свидетельствует о необходимости соблюдения мер предосторожности и защиты работающих.

5.2.2. Теоретические исследования динамики газовыделения при применении полимеров для упрочнения горного массива

Технология физико–химического упрочнения горного массива основана на принудительном (через шпуры) нагнетании в трещиноватые породы жидкого состава, который в процессе отверждения связывает блоки горной массы, повышая устойчивость горного массива. Способ нагнетания химических составов экономически более выгоден для упрочнения пород массива, нарушенность которого значительна как по площади, так и по объему.

Суть технологии заключается в следующем. Компоненты скрепляющего состава с помощью нагнетательной установки по высоконапорной магистрали, состоящей из двух линий, подаются в герметичный смеситель, расположенный непосредственно перед шпуром. Полученная в нем смесь нагнетается через шпур (глубиной до 6 м) в упрочняемый горный массив, устье шпура герметизируется герметизатором. Состав вспенивается в течение 4–5 мин. Нагнетание прекращается после появления состава в соседнем шпуре или на поверхности упрочняемого массива.

В условиях предприятий Донецкого угольного бассейна были исследованы пенополиуретановые составы на основе полиизоцианатов ППУ–328, ППУ–329 и составы смол Беведол–Беведан нормального и ускоренного времени отверждения (соответственно 20–30 мин и 1–2 мин), а также карбамидоформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол [137–138]. Результаты экспериментальных исследований состава и динамики выделения вредных веществ, начиная с момента смешивания исходных компонентов скрепляющих составов, приведены в таблице 5.2 и на рисунке 5.3.

Условия эксперимента: площадь испарения – $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, объем пробы воздуха – $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$, время отбора проб – 20 мин. Каждое приведенное в таблице 5.2 значение является средней величиной из пяти замеров.

Максимальное выделение изоцианатов и оксида пропилена происходит из исходных компонентов пенополиуретанов. После смешивания компонентов

миграция летучих веществ снижается. В момент образования пенополиуретанов интенсивность их выделения в 4–7 раз ниже, чем из исходных компонентов, но отмечается дополнительное поступление в воздух альдегидов. Миграция вредных веществ происходит в основном в первые 20 мин после смешивания.

Таблица 5.2 – Газовыделение при отверждении пенополиуретанов

Исследуемый состав		Период исследования, мин	Газовыделение, мг/г		
			Изоцианаты (по фенилизоцианату)	Оксид пропилена	Альдегиды (по ацетальдегиду)
ППУ – 328	Компонент Б	0–20	0,034	0,000	0,000
	Компонент А	0–20	0,000	0,213	0,000
	После смешивания	0–20	0,008	0,030	0,03
		30–50	0,001	0,023	0,012
		60–80	0,000	0,000	0,000
ППУ – 329	Компонент Б	0–20	0,034	0,000	0,000
	Компонент А	0–20	0,000	0,107	0,000
	После смешивания	0–20	0,010	0,023	0,016
		30–50	0,001	0,017	0,012
		60–80	0,000	0,000	0,000
Беведол–Беведан (ускоренный)	Компонент Б	0–20	0,002	0,000	0,000
	Компонент А	0–20	0,000	0,005	0,000
	После смешивания	0–20	0,001	0,007	0,000
		30–50	0,000	0,006	0,000
		60–80	0,000	0,000	0,000
Беведол–Беведан (нормальный)	Компонент Б	0–20	0,002	0,000	0,000
	Компонент А	0–20	0,000	0,012	0,000
	После смешивания	0–20	0,004	0,015	0,000
		30–50	0,002	0,013	0,000
		60–80	0,000	0,000	0,000

Из пенополиуретанов Беведол–Беведан выделение изоцианатов и оксида пропилена в 1,2–2 раза меньше, чем из ППУ–328 и ППУ–329.

Выделения альдегидов не выявлено. Максимальное выделение изоцианатов происходит из исходных компонентов Беведол–Беведан, а оксида пропилена – при их смешивании (в течение часа).

Обработка результатов и определение теоретической зависимости газовой выделенности G_i от времени t были произведены методом математической регрессии [139]. Исследованы линейная, полиномиальная, логарифмическая зависимости. Установлено, что наиболее корректно процесс газовой выделенности оксида пропилена при отверждении смолы ППУ–328 (рисунок 5.3 а) описывается полиномиальной функцией второй степени с корреляционным отношением, равным 0,9811, по формуле

$$G_1 = -0,00005t^2 - 0,0028t + 0,0038; R^2 = 0,9811. \quad (5.1)$$

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

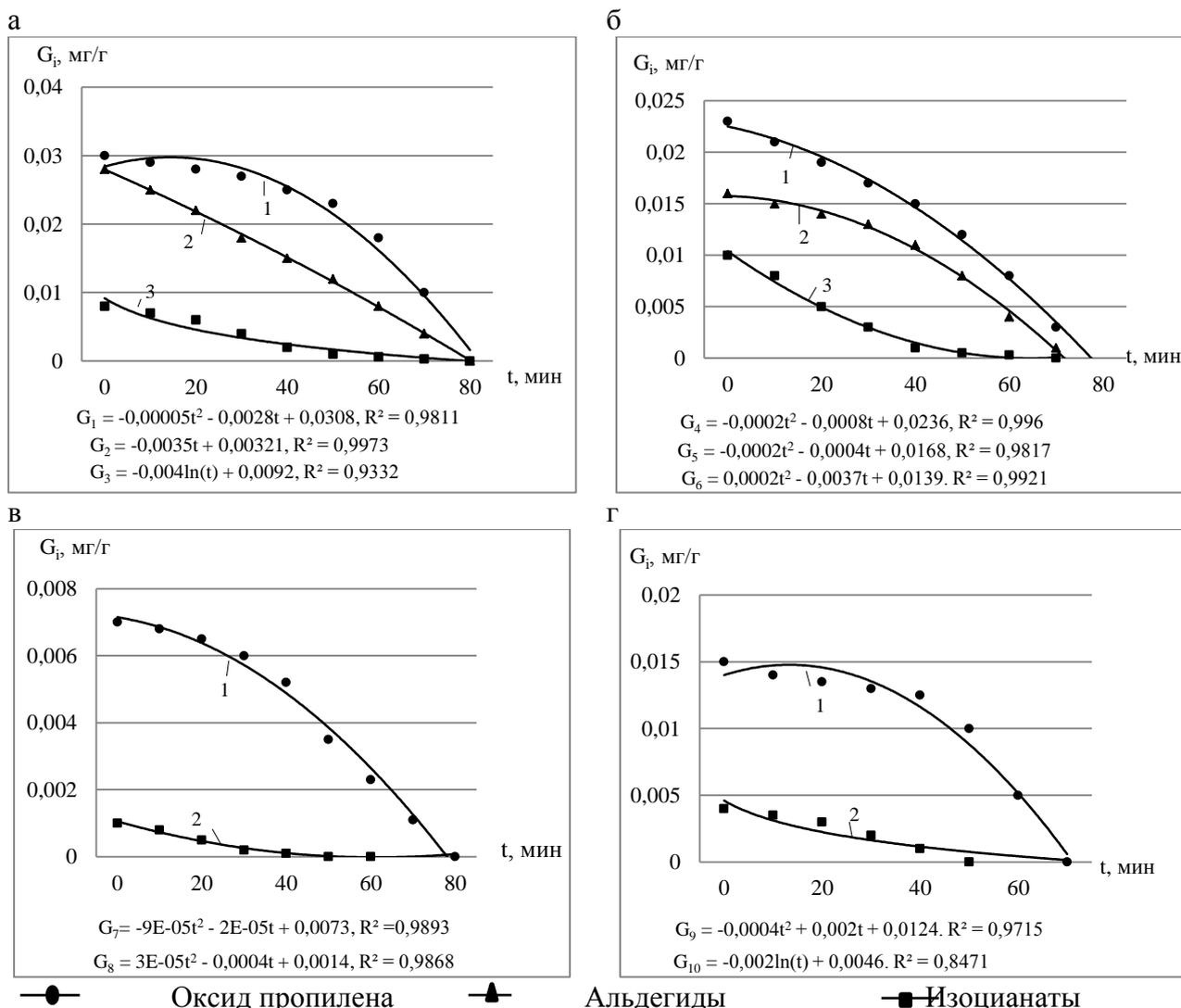
$$G_2 = -0,0035t - 0,00281; R^2 = 0,9973. \quad (5.2)$$

Для изоцианатов характерна логарифмическая зависимость

$$G_3 = -0,004\ln(t) - 0,0092; R^2 = 0,9332. \quad (5.3)$$

На рисунках 5.3 б–г показаны результаты аналогичных исследований $G_{4-10}(t)$ для смол марки ППУ–329, Беведол–Беведан (ускоренный и нормальный состав).

При исследовании в лабораторных условиях миграции летучих продуктов из неотвержденных составов на основе карбаминоформальдегидных смол установлено выделение свободных мономеров – формальдегида и метанола [137, 140]. Интенсивность поступления в воздух формальдегида различна при применении различных марок смол, но зависит, прежде всего, от содержания свободного формальдегида в смоле. Результаты, полученные при исследовании, приведены в таблице 5.3.



а – смола ППУ – 328; б – смола ППУ-329;
 в, г – состав смол Беведол–Беведан ускоренный и нормальный

Рисунок 5.3 – Динамика газовой выделения для пенополиуретанов различных марок

Минимальное выделение формальдегида наблюдается из карбамидоформальдегидной смолы КФ–МТ с содержанием формальдегида 0,3 %. Выделение метанола из смол КФ–МТ и МФФ–М находится приблизительно на одном уровне. Резкое снижение выделения формальдегида (в 3 раза) из смолы КФ–МТ по сравнению с МФФ–М без одновременного уменьшения выделения метанола приводит к тому, что количество формальдегида остается на прежнем уровне, тогда как количество метанола в воздухе снизилось в 8 раз (с 0,72 до 0,09 мкг/см²·мин).

Таблица 5.3 – Интенсивность выделения вредных веществ из неотвержденных карбамидоформальдегидных смол

Марка смолы	Содержание остаточного формальдегида в смоле, %	Выделение метанола, мкг/см ² · мин	Выделение формальдегида, мкг/см ² · мин,
МФФ–М	1,0	27,9	0,72
КФ–МТ	0,3	26,0	0,09
КС–СОМ–0,1П	1,0	17,6	0,82

При образовании карбамидоформальдегидного полимера при его отверждении в рудничную атмосферу также поступают метанол и формальдегид. Причем, как свидетельствуют исследования количественного состава и динамики выделения вредных веществ в воздух, метанола выделяется значительно больше, чем формальдегида (в 40–80 раз). Результаты исследований представлены в таблице 5.4. В опыте было использовано 40 г смолы, 20 мл 5 %-ного раствора щавелевой кислоты; площадь испарения составляла $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$.

В момент отверждения материала выделение токсичных веществ возрастает в несколько раз (формальдегида в пять раз, метанола в 1,3 раза), вследствие чего разница в выделении абсолютных количеств формальдегида и метанола снижается. После окончания процесса отверждения их выделение уменьшается, а через сутки становится ниже, чем из неотвержденной смолы.

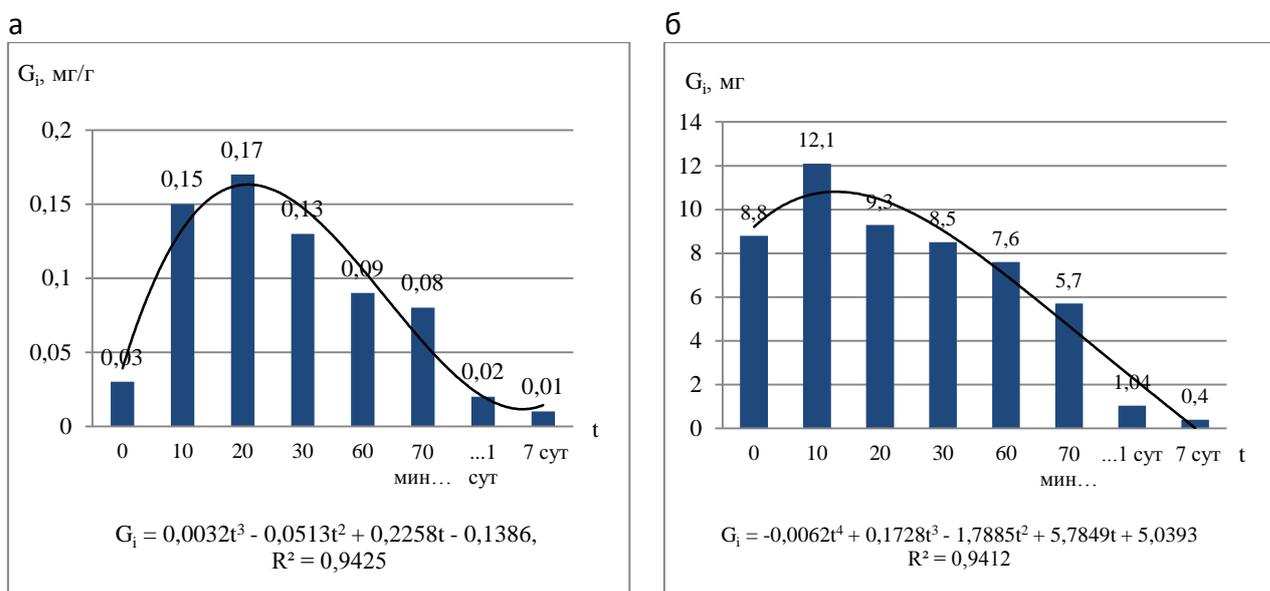
Таблица 5.4 – Газовыделение при отверждении карбамидоформальдегидной смолы

Период исследования	Выделение формальдегида, мг/г	Выделение метанола, мг/г
До смешивания компонентов	0,03	8,80
После смешивания компонентов 0–10 мин	0,15	12,10
10–20 мин	0,17	9,30
20–30 мин	0,13	8,50
50–60 мин	0,09	7,60
60–70 мин	0,08	5,70

Период исследования	Выделение формальдегида, мг/г	Выделение метанола, мг/г
Через 1 сут	0,02	1,04
Через 7 сут	0,01	0,40

Уровень выделения формальдегида по сравнению с моментом отверждения снижается почти в восемь раз, метанола – в двенадцать раз.

На рисунке 5.4 показана динамика газовыделения при отверждении карбаминоформальдегидной смолы.



а – выделение формальдегида; б – выделение метанола

Рисунок 5.4 – Динамика газовыделения при отверждении карбаминоформальдегидной смолы

Исследования в условиях предприятия подземной угледобычи пенополиуретана Беведол–Беведан для упрочнения горного массива были проведены на угольной шахте. В условиях интенсивной вентиляции выработки (500–600 м³/мин) и при расходе сырья в смену 900–1000 л (температура нагнетания 2–6 л/мин) концентрации изоцианатов, альдегидов, дибутилдилаурата олова на уровне 0,5 ПДК обнаружены не были. По результатам исследований [137, 139] сделан вывод, что при таком воздухообмене происходит достаточное разбавление выделяющихся в рудничный воздух вредных химических веществ. В месте приго-

товления рабочих растворов при условии вентиляции концентрация изоцианатов составляла в момент нагнетания $0,02\text{--}0,08\text{ мг/м}^3$ (0,2 ПДК). Через час в результате снижения интенсивности миграции изоцианаты в пробах воздуха уже не обнаруживались.

При использовании для упрочнения пенополиуретанов ППУ–328 и ППУ–329 содержание вредных веществ также не превышало их предельно допустимых концентраций (таблица 5.5). Наиболее интенсивное выделение вредных веществ наблюдалось в месте приготовления растворов для нагнетания.

Таблица 5.5 – Газовыделение при отверждении пенополиуретана в условиях шахты

Место отбора	Операция технологического цикла	Концентрация вредных веществ в рудничной атмосфере, мг/м^3		
		Изоцианаты (по фенилизотиоцианату) (ПДК $0,5\text{ мг/м}^3$)	Оксид пропилена (ПДК $0,1\text{ мг/м}^3$)	Альдегиды (по ацетальдегиду) (ПДК 5 мг/м^3)
Место приготовления растворов	Фон	0	0	0
	Приготовление раствора	0,20	0,40	0
	Через 1 ч после окончания работ	0,05	0,10	0,03
	Через 1 сут после окончания работ	0	0	0
Рабочее место горнорабочего	Фон	0	0	0
	Нагнетание смолы в горный массив	0,12	0,30	0,40
	Через 1 ч после окончания работ	0	0,10	0,00
	Через 1 сут после окончания работ	0	0	0
В 25 м по ходу вентиляционной струи	Фон	0,03	0	0
	Нагнетание смолы в горный массив	0	0	0
	Через 1 ч после окончания работ	0	0	0
	Через 1 сут после окончания работ	0	0	0

На рисунке 5.5 показана динамика изменения концентрации вредных веществ при различных операциях технологического цикла по нагнетанию пенополиуретана в горный массив. Она также наиболее корректно описывается по-

линомиальной зависимостью 2–6-й степеней C_1 – C_6 от времени t для технологических операций приготовления раствора (рисунок 5.5 а) и нагнетания ППУ в горный массив (рисунок 5.5 б) [139].

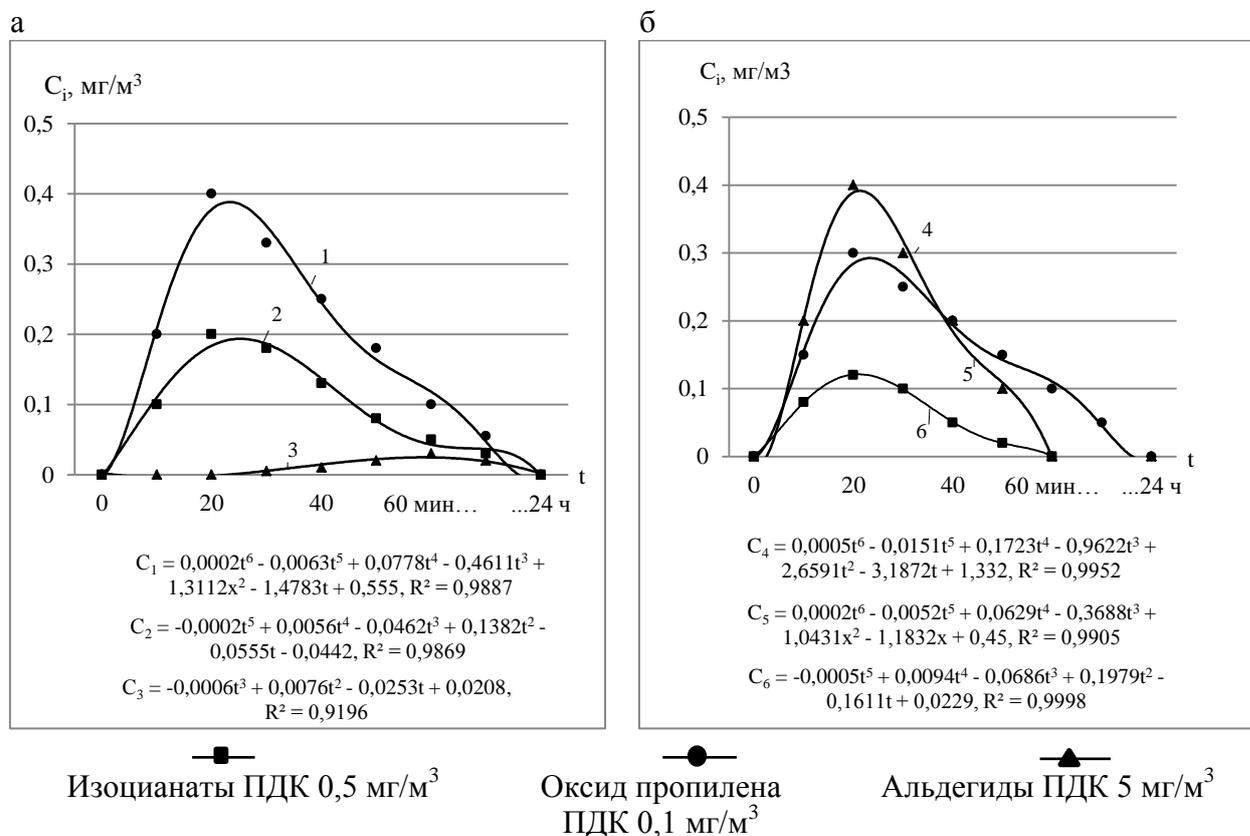


Рисунок 5.5 – Динамика изменения концентрации вредных веществ в рудничной атмосфере: а – при приготовлении раствора; б – при нагнетании пенополиуретана в горный массив

В условиях интенсивной вентиляции выработки (500–600 м³/мин) и при расходе сырья в смену 900–1000 л (темп нагнетания 2–6 л/мин) концентрации изоцианатов, альдегидов (рисунок 5.5) не превышали уровня ПДК (0,5 и 5 мг/м³ соответственно), но в то же время уровень выделения оксида пропилена превышал установленную ПДК (0,1 мг/м³) в четыре раза.

Исследования рудничного воздуха при применении карбамидоформальдегидной смолы КФ–МТ с пониженным содержанием свободного формальдегида проводились в условиях угольной шахты для упрочнения горных пород неустойчивой кровли методом нагнетания.

Расход смолы в смену составлял 200–250 л; отношение компонентов смолы КФ–МТ к 4 %-ному раствору щавелевой кислоты 2,5:1; объем воздуха, проходящего через выработку, 690 м³/мин; температура воздуха в выработке во время исследования 25 °С. Результаты исследований представлены в таблице 5.6 и на рисунке 5.6.

Установлено, что в условиях интенсивного воздухообмена содержание формальдегида в подземном воздухе во время нагнетания не превышало ПДК, содержание метанола было на допустимом уровне. Содержание метанола в шахтном воздухе интенсивно снижалось в течение времени (через 1 сут в два раза), содержание формальдегида в воздухе через 1 сут существенно не уменьшилось. При анализе проб рудничного воздуха, отобранного при обрушении горного массива, упроченного данным составом, формальдегид и метанол обнаружены на уровне следовых количеств (менее 0,1 ПДК).

Таблица 5.6 – Газовыделение при отверждении смолы КФ–МТ

Место отбора	Операция технологического цикла	Концентрация вредных веществ в рудничной атмосфере, мг/м ³	
		формальдегид (ПДК 0,5 мг/м ³)	метанол (ПДК 5 мг/м ³)
Рабочее место горнорабочего	Фон	0,00	0,00
	Нагнетание смолы в горный массив	0,17	4,90
	Через 30 мин после нагнетания	0,15	3,40
	Через 1 сут	0,12	2,00
	Через 3 сут	0,08	0,6
В 25 м по ходу вентиляционной струи	Фон	0,00	0,00
	Нагнетание смолы в горный массив	0,18	3,90
	Через 30 мин после нагнетания	0,15	3,80
	Через 1 сут	0,13	1,80
	Через 3 сут	0,08	0,40
В 50 м по ходу вентиляционной струи	Фон	0,00	0,00
	Нагнетание смолы в горный массив	0,14	2,00
	Через 30 мин после нагнетания	0,10	2,00
	Через 1 сут	0,10	1,30
	Через 3 сут	0,02	0,40

Результаты исследований [2, 133, 137] свидетельствуют, что наиболее неблагоприятными в гигиеническом отношении являются подготовительные операции, процесс нагнетания химических составов в массив и первые 60–90 мин после окончания нагнетания. В это время возможен контакт работающих с исходными компонентами этих составов и отмечается наиболее интенсивная миграция вредных веществ в подземный воздух. Вместе с тем при интенсивной вентиляции происходит достаточное разбавление вредных веществ, и их концентрация в рудничном воздухе не превышает предельно допустимую.

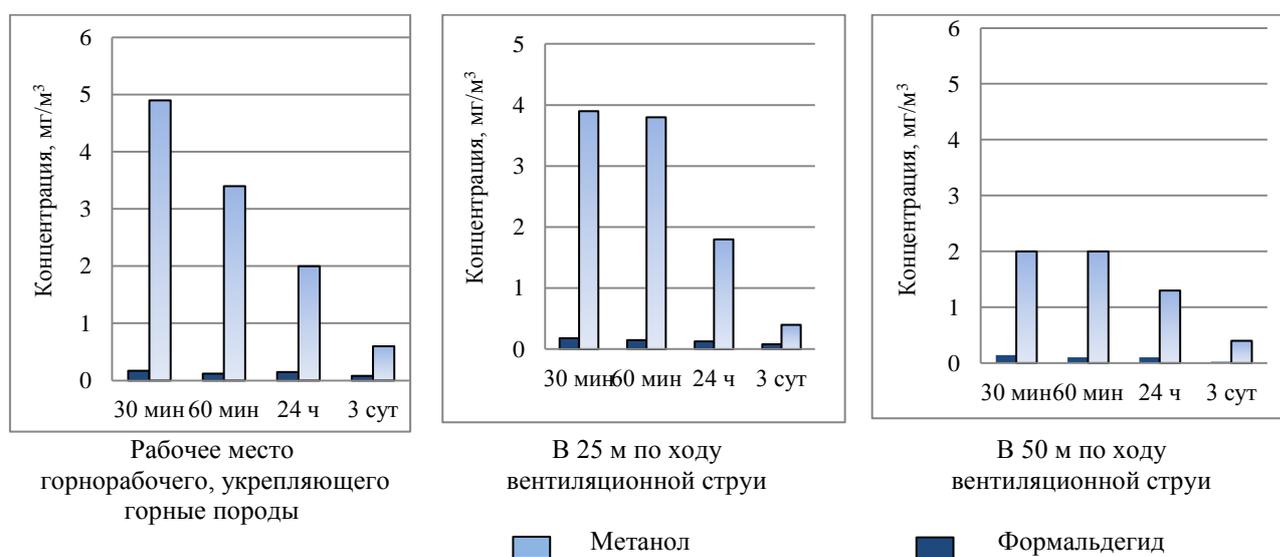


Рисунок 5.6 – Динамика изменения концентрации вредных веществ в рудничной атмосфере при нагнетании карбамидоформальдегида в горный массив

Следует отметить, что при длительном использовании синтетических материалов на основе полиуретана были отмечены жалобы рабочих на покраснение и зуд кожи, мелкие высыпания в местах попадания компонентов смолы на кожу.

5.2.3. Химическое упрочнение поверхности угля для предотвращения ветровой эрозии при его транспортировании и хранении

Технология химического упрочнения антрацита в транспортном потоке [138], внедренная с целью уменьшения потерь угля при перевозке подземным транспортом и погрузочно–разгрузочных операциях, заключается в следую-

щем. Сжатым воздухом крепящий состав (25–50%–ный водный раствор карбамидоформальдегидной смолы МФФ–М и 0,8–1 %–ный раствор щавелевой кислоты) смешивается и в распыленном виде подается на поверхность транспортируемого антрацита.

В процессе использования карбамидоформальдегидной смолы для упрочнения антрацита в рудничную атмосферу выделяются формальдегид и метанол, причем наиболее интенсивно в момент обработки и в течение 4 ч после ее окончания.

При проведении стендовых испытаний в выработке сечением $13,5 \text{ м}^2$ при скорости движения воздуха $0,5 \text{ м/с}$ было выявлено [137], что при снижении расхода смолы от $1,3$ до $0,25 \text{ кг/мин}$ в водном растворе концентрация формальдегида в месте распыления растворов составляла $1,0\text{--}13,5 \text{ мг/м}^3$ (2–27 ПДК), метанола $3,0\text{--}56,4 \text{ мг/м}^3$ (0,5–11 ПДК). Шахтные испытания технологии упрочнения антрацитов, проведенные в выработке сечением $11,4 \text{ м}^2$, при объеме проходящего воздуха $792 \text{ м}^3/\text{мин}$ (т.е. при воздухообмене практически в два раза больше, чем при стендовых испытаниях), грузопотоке антрацита $3\text{--}4 \text{ т/мин}$, показали, что концентрация формальдегида в месте распыления раствора смолы составляла $0,1\text{--}0,03 \text{ мг/м}^3$ (0,2–0,05 ПДК); в 25 м от него по ходу вентиляционной струи $0,04\text{--}0,02 \text{ мг/м}^3$ (0,1–0,05 ПДК); концентрация метанола была на уровне следовых количеств (0,04 ПДК).

Проведенные исследования говорят о возможности обеспечения безопасных условий труда при использовании этой технологии с оптимальным проветриванием.

5.2.4. Процесс возведения и герметизации вентиляционных сооружений

Технология возведения и герметизации вентиляционных сооружений напылением синтетических полимеров заключается в следующем: компоненты состава подают с помощью нагнетательной установки производительностью $40\text{--}80 \text{ л}$ в смену в пистолет–смеситель и проводят нанесение материала на по-

верхность перемишки, причем последующие слои наносят немедленно после вспенивания предыдущих. Результаты лабораторных исследований [137] пенополиуретановых и фенолформальдегидных пенопластов с целью определения состава и динамики выделения вредных веществ, начиная с момента смешивания исходных компонентов, представлены в таблицах 5.7 и 5.8.

Таблица 5.7 – Состав и динамика выделения вредных веществ при образовании пенополиуретанового пенопласта

Материал	Период исследования	Газовыделение, мг	
		Изоцианаты	Диметилэтанолламин
Полиизоцианат	До смешивания	0,051	0
Полиэфирная смесь	До смешивания	0	10,04
Пенополиуретан	0–10 мин	0,230	4,41
	30–40 мин	0,004	0,09
	60–70 мин	0	0,05
	0–24 ч	0	0
	0–7 сут	0	0

Таблица 5.8 – Состав и динамика выделения вредных веществ при образовании фенолформальдегидного пенопласта

Материал	Период исследования	Газовыделение, мг	
		Фенол	Формальдегид
ФРВ –135Н	До смешивания	0,188	0,076
Ларкс–1565+ФЭБ	До смешивания	0,160	0,000
Виларес–РНП–ВН	0–10 мин	0,314	0,268
	30–40 мин	0,093	0,029
	60–70 мин	0,057	0,016
	0–24 ч	0,031	0,008
	0–7 сут	0,033	0,007

Максимальное выделение диметилэтанолamina наблюдается из исходного компонента пенопласта, изоцианатов, фенола и формальдегида в течение 10 мин после образования пенопластов. Через 30 мин после образования пенопластов выделение изоцианатов и диметилэтанолamina снижается в 50 раз, фенола и формальдегида в 5 и 15 раз соответственно. Через 1 сут выделения вредных летучих веществ из пенополиуретана не обнаружено, выделение формальдегида и фенола при образовании фенолформальдегидных пенопластов наблюдается в течение длительного времени (более 7 сут).

В условиях производственных испытаний расход смолы в смену составлял 45–50 кг (1–2 л/мин) при объемном расходе воздуха для проветривания 90–120 м³/мин и температуре воздуха 25–27 °С. При нанесении пенополиуретана на перемычку концентрация изоцианатов на рабочем месте в момент напыления составляла 3,6 мг/м³ (7 ПДК), диметилэтанолamina – 4 мг/м³ (1 ПДК). Через 50 м по ходу вентиляционной струи воздуха концентрация изоцианатов составляла 0,8 мг/м³ (1–2 ПДК), диметилэтанолamina в рудничном воздухе не обнаружено. Через 30 мин после окончания напыления концентрация вредных веществ была ниже допустимого уровня. Концентрация диметилэтанолamina составляла 0,9 мг/м³ (0,2 ПДК). Изоцианаты в воздухе не были обнаружены. Через 1 сут после окончания процесса вредные вещества – изоцианаты и диметиламин не были обнаружены.

Таким образом, при использовании пенополиуретана для герметизации вентиляционных сооружений наибольшую опасность представляет процесс нанесения полимерного покрытия на изолируемую поверхность.

При напылении фенолформальдегидного пенопласта концентрация фенола и формальдегида на рабочем месте составляла соответственно 8,9 мг/м³ (30 ПДК) и 1,6 мг/м³ (3 ПДК). Через 50 м по ходу вентиляционной струи воздуха их концентрация снижалась соответственно до 2 мг/м³ (7 ПДК) и 0,3 мг/м³ (1 ПДК), что является следствием равномерного перемешивания выделяющихся веществ по всему сечению штрека.

Через 1 ч после напыления концентрации фенола и формальдегида составляли $0,6 \text{ мг/м}^3$ (2 ПДК) и $0,2 \text{ мг/м}^3$ (0,5 ПДК), через 1 сут. фенол в воздухе не обнаруживался, а содержание формальдегида было на уровне $0,05 \text{ мг/м}^3$.

Следовательно, продолжительное выделение вредных газов при использовании данной технологии свидетельствует о необходимости ее доработки и изменения рецептурного состава фенолформальдегидного пенопласта, а применение пенополиуретанового состава требует использования средств индивидуальной защиты (СИЗ) органов дыхания для горнорабочих – противогазов и респираторов.

5.2.5. Технология физико–химического воздействия на угольный пласт для борьбы с внезапными выбросами угля, газа и пылеобразованием

Основу технологии составляет нагнетание в массив угля 15–50 %-ных водных растворов карбамидо– и фенолформальдегидных смол под давлением 80–100 атм с помощью высоконапорных насосных установок [2, 7, 133]. Закачка смол в пласт вначале приводит к раскрытию крупных и мелких трещин угольного массива и заполнению их нагнетательной жидкостью. Это способствует поршневому вытеснению свободного метана из занимаемого объема. После насыщения обрабатываемой зоны угольного пласта нагнетание прекращается, а закачанный раствор крепителя в заданное время полимеризуется и отверждается. Твердый продукт перекрывает фильтрационные пути выхода остаточного (сорбированного в угле) метана и блокирует его. Отсутствие условий для миграции газа в призабойное пространство исключает возможность образования очагов повышенного газовыделения. Благодаря адгезионным свойствам, находящийся в порах крепитель включает в свою структуру «материнскую» угольную пыль, тем самым способствуя уменьшению пылеобразования при разрушении угля.

Таким образом, внедрение технологии физико–химического воздействия, наряду с резким снижением метанообильности, выбросо– и пожароопасности в

шахтах, ведет к значительному уменьшению пылеобразующей способности угля при его выемке. Такая обработка угольного пласта проводится как заблаговременно – с поверхности через предварительно пробуренные скважины, так и во время угледобычи через подземные скважины.

Удельное насыщение пласта определяется из расчета 18–20 л крепящего состава на тонну обрабатываемого угля. Транспортировка и хранение растворов осуществляются в закрытых вагонетках.

Интенсивность выделения фенола и формальдегида зависит от вида технологических операций (приготовление рабочей концентрации крепителя путем добавления воды и отвердителя и нагнетание крепящего состава в пласт). При приготовлении 24 %-ного раствора крепителя содержание формальдегида и метанола в воздухе составляло соответственно 0,5 и 10,0 мг/м³. При нагнетании в угольный пласт растворов крепителя концентрации метанола и формальдегида равнялись соответственно 0,43 и 5,0 мг/м³ (1,5–2 ПДК).

Содержание формальдегида и метанола в рудничном воздухе зависит от содержания в растворе свободного формальдегида. Для 0,5 %-ного раствора формальдегида концентрация его в воздухе была в 3–6 раз ниже ПДК, что свидетельствует о необходимости стандартизации рецептуры крепящих составов с учетом экспериментальных данных.

При проведении очистных работ в зонах физико–химической обработки пластов содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не превышало индивидуальных ПДК, хотя их уровень был различен. Различия в уровне выделения формальдегида и метанола обусловлены рядом причин: неодинаковыми горно–геологическими и микроклиматическими условиями; особенностями вентиляции; качеством обработки пластов (удельным насыщением пластов крепителем); концентрацией крепителя и содержанием в нем свободного формальдегида; длительностью времени, прошедшего с момента обработки пласта до начала выемки из него угля; производительностью комбайна. Их содержание в подземном воздухе находится в обратной зависимости от расстояния линии очистного забоя до скважины. Максимальное содержание формальдегида и ме-

таноло наблюдалось при работе комбайна в створе скважины и на расстоянии 2–3 м в одну и в другую сторону от скважины (соответственно 0,3 и 3,4 мг/м³). По мере выемки угля и удаления комбайна от скважины концентрация продуктов миграции в воздухе очистного забоя снижалась, и на расстоянии 10–12 м от скважины исследуемые компоненты практически не регистрировались.

Существенное влияние на процесс миграции летучих веществ оказывает длительность времени, прошедшего с момента завершения обработки угольных пластов до начала их выемки. Наиболее высокие концентрации этих веществ в рудничном воздухе регистрировались в течение первого месяца после обработки пластов. В этот период содержание формальдегида и метанола в воздухе рабочей зоны у машиниста комбайна было в среднем на уровне 0,2 и 1,8 мг/м³ соответственно. При выемке угля из пластов по прошествии 3,5–6,5 мес. после их обработки крепящим составом концентрация этих веществ в шахтном воздухе была в 3–6 раз ниже первоначальной. При более продолжительном времени (9–12 мес.), прошедшем с момента завершения обработки пластов до начала их выемки, пары этих веществ регистрировались на пределе обнаружения вещества по методике измерения или вообще не обнаруживались [137].

Следует отметить, что в зоне обработки пласта крепящими составами наблюдается значительное снижение запыленности, которое достигает 90 %. Одновременно в витающей пыли на 46,5 % уменьшается количество частиц размером менее 5 мкм. Кроме того, обработка пластов растворами смол повышает эффективность систем орошения на комбайне вследствие повышения общей влажности угля и гидрофилизации его поверхности.

5.2.6. Процесс газо– и гидроизоляции покрытий и перемычек с использованием пленкообразующих материалов

Для герметизации перемычек, склеивания и покрытия различных изделий из бетона, дерева, теплоизоляционных материалов, брезента, металла, пластика могут использоваться пленкообразующие мастики, клеи на основе латекса и

эпоксидных смол с минеральными наполнителями [2, 7, 133]. Нанесение мастик на изолируемые поверхности (так называемые «набрызг-технологии») может быть как ручным – кистями, так и механизированным – с помощью различных распылителей. На месте применения мастика перемешивается с отвердителем, после чего состав наносится на поверхность. Время полимеризации составляет 24 ч, окончательного отверждения – до нескольких суток.

Исследования рудничной атмосферы [137] были проведены при нанесении эпоксидной мастики на изоляционную переемычку для повышения ее воздухопроницаемости при практически неподвижном воздухе. Расход мастики составлял 0,2 и 0,4 кг/мин при ручном (кистями) и механическом (распылителем) нанесении.

При нанесении мастики кистями концентрация толуола в зоне дыхания рабочего () составляла 29,1 мг/м³ (0,6 ПДК), а эпихлоргидрина – 5,4 мг/м³ (5,4 ПДК). При механизированном нанесении мастики вследствие увеличения поверхности испарения при распылении материала концентрации толуола и эпихлоргидрина составили 63,0 (1,2 ПДК) и 7,9 мг/м³ (8 ПДК). Через 24 ч после окончания работ по нанесению мастики в воздухе выработки определялся только эпихлоргидрин, концентрация которого составляла 1,6 мг/м³ (1,6 ПДК). В скобках даны значения реднесменных ПДК

Эти данные свидетельствуют, что концентрация эпихлоргидрина в момент нанесения материала превышала предельно допустимый уровень в 5–8 раз и, кроме того, период миграции был довольно длительным – более 1 сут.

Результаты расчетов показывают, что удельное газовыделение толуола и эпихлоргидрина составляет при ручном покрытии – 499 и 93 мг/кг·мин (29,8 и 5,5 мг/г·ч), а при механизированном покрытии – 1220 и 154 мг/кг·мин (73,1 и 9,2 мг/г·ч). Вещества, поступившие в воздух при проведении изоляционных работ эпоксидной мастикой, при таких концентрациях не могут вызвать острого отравления. Однако длительная работа в подобных условиях или увеличение массы исходных компонентов сопряжены с риском для здоровья, и, следовательно, требуется применение мер защиты работающих.

5.3. Опытнo–промышленные исследования состава рудничной атмосферы

Опытнo–промышленные исследования состава рудничной атмосферы были проведены на предприятиях угольной промышленности Кузбасса на основе разработанного метода контроля содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны [141, 142], предназначенного для оценки условий труда работников предприятий угольной отрасли. Результаты этих исследований отражены в диссертации автора [143]. Измерения вредных веществ с помощью этого метода были проведены в на 20 угольных шахтах, разрезах и обогатительных фабриках Кузбасса [144–147] по методике [148] на 6037 рабочих местах с числом работающих на них – 14912 чел.

5.3.1. Состав рудничной атмосферы на рабочих местах угольных шахт

В ходе натурных измерений было проведено определение состава воздуха на рабочих местах подземной группы, а также рабочих местах инженерно–технических работников, которые постоянно в течение рабочей смены находятся под землей или спускаются под землю по определенному графику. Все эти работники подвергаются воздействию вредных веществ, присутствующих в шахтной атмосфере. На всех рабочих местах подземной группы в той или иной степени присутствовали метан и диоксид углерода (углекислый газ).

На многих рабочих местах также регистрировалось содержание углеводородов алифатических предельных, оксидов азота и формальдегида. Это рабочие места машинистов и помощников машинистов дизелевозов, подземных горнорабочих на путевых работах, горномонтажников. Кроме вышеперечисленных вредных веществ, в воздухе на рабочих местах электрослесарей подземных, занимающихся зарядкой аккумуляторов для электровозов, присутствовали пары серной кислоты, на рабочих местах ламповщиков – пары щелочи. На рабочих местах проходчиков, использующих ампулы с отверждающим составом для анкерного крепления подземных выработок, в воздухе были обнаруже-

ны пары стирола. На рисунке 5.7 показаны максимальные величины содержания вредных веществ в сравнении с ПДК в воздухе рабочей зоны на рабочих местах ш. «Зыряновская».

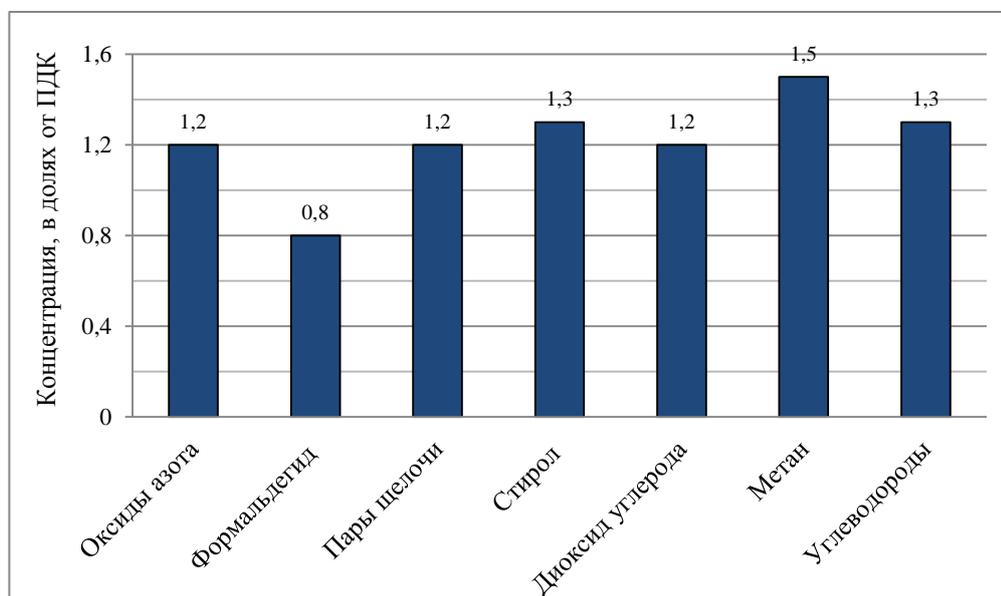


Рисунок 5.7 – Содержание вредных веществ на рабочих местах ш. «Зыряновская»

5.3.2. Состав рудничной атмосферы на рабочих местах угольных разрезов

Основные рабочие места угольных разрезов – это рабочие места водителей большегрузных автомобилей (самосвалов), машинистов буровых установок, машинистов бульдозера (дорожно–строительных машин), трактористов, взрывников и помощников взрывников.

Результаты измерений концентраций вредных веществ на рабочих местах разрезов «Камышанский», «Черниговский» также приведены в диссертации автора [143] (рисунок 5.8).

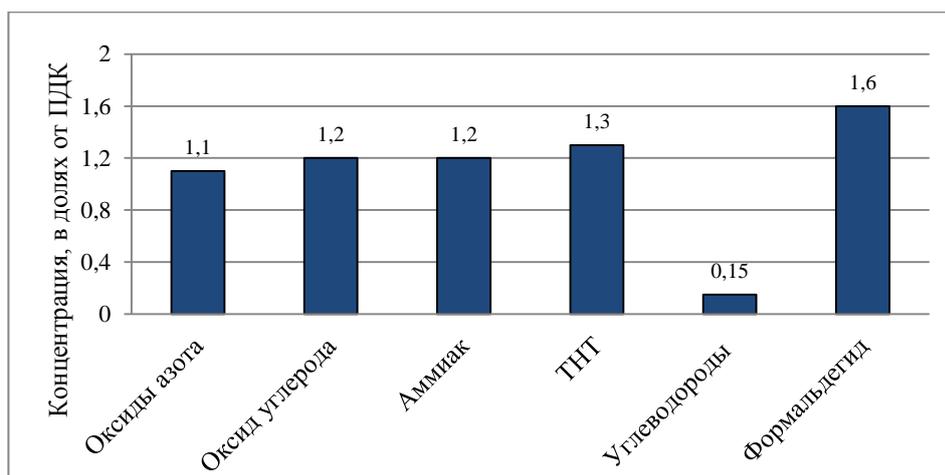


Рисунок 5.8 – Содержание вредных веществ на рабочих местах работников угольных разрезов «Камышанский» и «Черниговский»

5.3.3. Состав рудничной атмосферы на рабочих местах углеобогащительных фабрик

Выделение вредных веществ на обогащительных фабриках происходит в основном в цехах, где используются флотационные реагенты, в местах сушки и погрузки–выгрузки угля. На рисунке 5.9 отражено максимальное содержание вредных веществ в воздухе на рабочих местах работников основных профессий ЦОФ «Березовская», где в качестве флотационных реагентов используются кубовый остаток бутилового спирта и газойль.

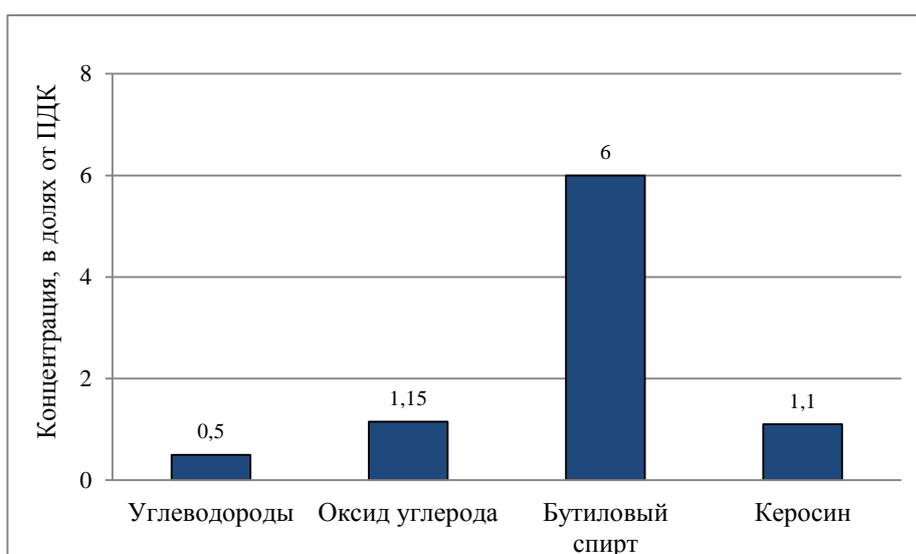


Рисунок 5.9 – Содержание вредных веществ на рабочих местах ЦОФ «Березовская»

Натурные измерения показали, что на рабочих местах угольных предприятий присутствуют вредные вещества, которые ранее не требовалось измерять и учитывать согласно нормативам, но которые являются токсичными веществами 1–4–го классов опасности и оказывают вредное влияние на организм работающих. Это углеводороды алифатические, формальдегид, стирол, пары кислот, щелочей, тринитротолуол, пары аммиака, бутиловый спирт, керосин и др.

5.4. Методология определения параметров газовой выделения при смешивании, отверждении и термодеструкции полимеров в лабораторных и промышленных условиях

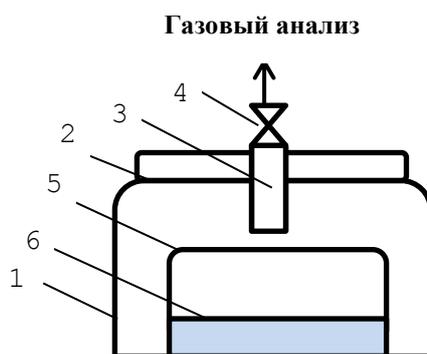
Автором была разработана методика измерения параметров газовой выделения при смешивании и отверждении компонентов ампул химического крепления, полиэфирных и фенол-, карбамидоформальдегидных смол, пенопластов и полиуретанов, основанная на лабораторных и натуральных измерениях качественного и количественного составов вредных газов, приведенных в пп. 5.1–5.3 данной работы, а также исследованиях динамики их образования и распространения.

5.4.1. Методика измерения удельного газовой выделения при смешивании и отверждении компонентов полимерных материалов

Методика лабораторного эксперимента описана на примере исследования удельного газовой выделения при смешивании компонентов ампул химического крепления (рисунок 5.10).

В герметичный сосуд 1 объемом 0,001 м³, из крышки 2 которого выведена резиновая трубка 3 с двухходовым краном 4, помещают стеклянную пробирку 5 с компонентами ампулы 6 в количестве 30 мл с процентным содержанием отвердителя и наполнителя согласно рецептуре данной ампулы (1: 2; 1:1,5; 1:1).

Компоненты ампулы перемешивают в пробирке в течение 30 с. По истечении 0,1; 1; 4; 24 и 48 ч через двухходовой кран отбирают газовые пробы для качественного и количественного анализа. Анализ газовых проб осуществляют на хроматографах «Кристалл–2000», «КристалЛюкс 4000М» по газохроматографической методике [149–150], фотоэлектроколориметре, портативном газоанализаторе «Комета».



1 – герметичный сосуд; 2 – крышка; 3 – резиновая вакуумная трубка;
4 – двухходовой кран; 5 – стеклянная пробирка; 6 – компоненты ампулы

Рисунок 5.10 – Схема установки для определения состава газов при смешивании компонентов ампул химического крепления

Важнейшие контролируемые вещества в подземных горных выработках (ПГВ) – это метан, оксид и диоксид углерода, а также водород [151–152]. Поэтому в состав определяемых газов были включены эти вещества, а также те вещества, которые были указаны в технической документации на материалы в составе полимерных технологий (таблица 5.9).

Таблица 5.9 – ПДК и класс опасности вредных веществ по ГН 2.2.5.1313–03

№ п/п по ГН 2.2.5.1313–03	Наименование вещества	№ CAS	Формула	Величина ПДК, мг/м ³	Преимущественное агрегатное состояние в воздухе в условиях производства	Класс опасности	Особенности действия на организм
1210	Метан	74–82–8	CH ₄	7000	п	4	
2057	Углерод оксид (угарный газ)	630–08–0	CO	20	п	4	О
7	Углерода диоксид (углекислый газ)	124–38–9	CO ₂	27000/9000	п	4	

№ п/п по ГН 2.2.5.1313-03	Наименование вещества	№ CAS	Формула	Величина ПДК, мг/м ³	Преимущественное агрегатное состояние в воздухе в условиях производства	Класс опасности	Особенности действия на организм
2108	Формальдегид	50-00-0	CH ₂ O	0,5	п	2	О, А
592	Гидроцианид	74-90-8	CHN	0,3	п	1	О
525	Гидроксibenзол (фенол)	108-95-2	C ₆ H ₆ O	1/0,3	п	2	
–	Водород	Не нормируется					
166	Аммиак	7664-41-7	NH ₃	20	п	4	
1270	1,1'-Метиленбис (4-изоцианатбензол)	101-68-8	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	0,5	п+а	2	А
2320	Этенилбензол (стирол)	100-42-5	C ₈ H ₈	30/10	п	3	
976	Три(проп-1-енил)амин ⁺ (триэтиламин)	102-70-5	C ₉ H ₁₅ N	2	а	3	
1569	2,2'-Оксидиэтанол (диэтиленгликоль)	111-46-6	C ₄ H ₁₀ O ₃	10	п+а	3	
2175	(Хлорметил)оксиран ⁺ (эпихлоргидрин)	106-89-8	C ₃ H ₅ ClO	2/1	п	2	А
1226	Метилбензол (толуол)	108-88-3	C ₇ H ₈	150/50	п	3	
1211	Метанол ⁺	67-56-1	CH ₄ O	15/5	п	3	
2136	Фур-2-илметанол ⁺ (фуриловый спирт)	98-00-0	C ₅ H ₆ O ₂	0,5	п	2	
2295	1,2-Эпоксипропан ⁺	75-56-9	C ₃ H ₆ O	1	п	2	
197	Ацетальдегид ⁺	75-07-0	C ₂ H ₄ O	5	п	3	

Примечание – Если в графе «Величина ПДК» приведены два норматива, то это означает, что в числителе максимальная разовая, а в знаменателе – среднесменная ПДК; О – вещества с остронаправленным механизмом действия, требующие автоматического контроля за их содержанием в воздухе; А – вещества, способные вызывать аллергические заболевания в производственных условиях; п – пары и/или газы; а – аэрозоль.

Качественный и количественный составы веществ, образующихся при смешивании компонентов смол, пенополиуретанов, ампул химического крепления, а также скорость газовой выделения $G_i(t)$, рассчитанная по формуле 5.4. Результаты расчетов представлены в таблице 5.10.

$$G_i(t) = \frac{C_i \cdot V_0}{m_0 \cdot \Delta t} \quad , \quad (5.4)$$

где C_i – концентрация i -того газообразного компонента, мг/м³; m_0 – исходная масса материала, г; V_0 – объем газовой смеси, м³; Δt – время газовой выделения, ч.

Таблица 5.10 –Скорость газовой выделения при смешивании компонентов ампул химического крепления анкеров в лабораторных условиях

Наименование ампулы	Интервал отбора проб, ч	Скорость газовой выделения G_i , мг/(г ч)							
		Оксид углерода	Диоксид углерода	Водород	Аммиак	4,4-Дифенил метандиизоцианат*	Фенол	Формальдегид	Стирол
Marisil E	0,1	–	$3 \cdot 10^{-2}$	–	$6,0 \cdot 10^{-6}$	–	–	–	–
	1	–	$2,4 \cdot 10^{-2}$	–	$9,0 \cdot 10^{-7}$	–	–	–	–
	4	–	$2,0 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	–	–	–
	24	–	$2,5 \cdot 10^{-4}$	–	$2,0 \cdot 10^{-8}$	–	–	–	–
	48	–	$1,0 \cdot 10^{-4}$	–	$3,7 \cdot 10^{-8}$	–	–	–	–
Maritan NP	0,1	–	7,7	–	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	–	–	–
	1	$0,4 \cdot 10^{-3}$	1,7	–	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	–	–	–
	4	–	0,7	–	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	–	–	–
	24	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	–	$7,0 \cdot 10^{-7}$	–	–	–	–
	48	–	$2,7 \cdot 10^{-2}$	–	$2,0 \cdot 10^{-7}$	–	–	–	–
Mariflex S/GE-20	0,1	–	$16,3 \cdot 10^{-1}$	–	–	–	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	–
	1	–	$32,6 \cdot 10^{-2}$	–	–	–	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	–
	4	–	$10,8 \cdot 10^{-2}$	–	–	–	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	–
	24	–	$2,8 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	–
	48	–	$1,0 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	–
Jetroc	0,1	–	$2,0 \cdot 10^{-2}$	–	$4,6 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	–
	1	–	$0,2 \cdot 10^{-2}$	–	$4,5 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	–
	4	–	$6,7 \cdot 10^{-3}$	–	$1,6 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	–
	24	–	$1,0 \cdot 10^{-3}$	–	$3,6 \cdot 10^{-5}$	–	–	–	–
	48	–	$0,9 \cdot 10^{-3}$	–	$2,2 \cdot 10^{-5}$	–	–	–	–
Fenoflex K	0,1	–	$2,7 \cdot 10^{-2}$	–	–	–	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	–
	1	–	$2,1 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	–
	4	–	$7,0 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	–
	24	–	$1,1 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	–
	48	–	$8,8 \cdot 10^{-5}$	–	–	–	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	–
Bevedol-Bevedan	0,1	–	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	–	–
	1	–	$1,7 \cdot 10^{-2}$	–	–	–	–	–	–
	4	–	$3,3 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	–	–	–
	24	–	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	–	–	–	–	–
	48	–	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	–	–	–	–	–
АПУ-1300	0,1	–	$2,7 \cdot 10^{-2}$	–	–	–	–	–	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	1	–	$2,1 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	–	–	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	4	$9,1 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	–	–	$2,0 \cdot 10^{-3}$
	24	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	–	–	$2,5 \cdot 10^{-4}$
	48	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	–	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$

* Контроль по 1,1'-Метиленис(4-изоцианатбензол) +

Как видно из данных таблицы 5.10, в составе веществ, образующихся при смешивании компонентов ампул химического крепления анкеров, присутствуют водород, аммиак, оксид и диоксид углерода, фенол, формальдегид, 4,4-дифенилметандиизоцианат, стирол. Скорость газовой выделения этих веществ составляет от $1 \cdot 10^{-8}$ до 7,7 мг/(г·ч). Это вещества 2–4-го классов опасности, острого и аллергического действия, находящиеся в воздухе в виде паров. Метан, гидроцианид, диэтиленгликоль и триэтиламин при анализе продуктов газовой выделения компонентов ампул не были обнаружены. Интенсивность газовой выделения по мере отверждения материала снижается.

5.4.2. Математическая модель и программный продукт «Токсика Q» для расчета параметров газо- и дымовыделения в технологических процессах угледобычи с использованием полимеров

В 2007 году в НЦ ВостНИИ был запатентован расчетный экспресс-метод оценки токсичности продуктов горения (далее – ТПГ) материалов [90, 106]. На основе этого метода с включением разработок Новосибирского государственного технического университета при участии автора был создан программный комплекс «Токсика Q» [135–136] на языке C++, ОС: Windows XP/Vista/7, который предназначен для расчета параметров газо- и дымообразования полимеров, моделирования процесса горения полимеров и расчета токсичных газовойделений в условиях протяженной горной выработки. В состав программы входят: блок вычисления результатов измерений и блок отчета по результатам испытаний (рисунок 5.11).

Используемые в программном комплексе методы расчета математически обоснованы и проверены в стендовых лабораторных испытаниях процессов термодеструкции полимерных материалов.

В процессе разработки программного продукта были решены следующие задачи:

- разработан интерфейс программы, позволяющий осуществлять диалог с пользователем и удобный ввод исходных данных;
- реализована оценка пожаро– и токсической опасности веществ и материалов на основе разработанной модели, которая включает оценку класса токсичности продуктов горения материалов, оценку степени дымообразующей способности, моделирование параметров токсичных газовыделений при термодеструкции, смешивании и отверждении полимерных материалов в условиях горной выработки;
- визуализирован вывод результатов вычислений в виде таблиц и отчета о результатах испытаний;
- организован экспорт результатов расчетов в среду MS Word;
- организовано хранение результатов вычислений в базе данных;
- осуществлена возможность оперативно вносить результаты измерений в электронный протокол выполняемой работы.

Программный продукт «Токсика Q» позволяет автоматизировать расчеты, предусмотренные разработанной моделью по расчету критериев и оценке параметров пожаро– и токсической опасности материалов, легко и быстро обрабатывать большие массивы данных, хранить результаты расчетов и предоставлять отчеты в удобном для пользователя виде. Применение на практике программного комплекса «Токсика Q» повысило производительность труда при расчетах в 10 раз.

Реализация оценки класса ТПГ в программе «Токсика Q»

Оценка токсичности продуктов горения материалов проводится путем измерения концентраций токсичных газов, выделяющихся в процессе термодеструкции образца, и определения на этой основе показателя ТПГ по формуле 3.7 (п. 3.4.3 данной диссертации).

Рисунок 5.11 – Интерфейс программы «Токсика Q». Блок отчета

На рисунке 5.12 показан интерфейс программы «Токсика Q» для вычисления показателя ТПГ.

№ образца	Масса образца, г	Плотность теплового потока, кВт	CO, %	CO2, %	HCl, мг/м³	CH2O, мг/м³	HCN, мг/м³	NO+NO2, мг/м³	SO2, мг/м³	Показатель токсичности, мг/г
1-5	2,7	18	0,002	0,21	0,0	0,5	0,0	8,2	2,1	17,0472
5-10	2,8	32	0,006	0,82	0,0	1,1	0,0	19,2	3,1	42,6605

Рисунок 5.12 – Интерфейс программы «Токсика Q» для вычисления критерия ТПГ K_{gCO}

Моделирование с помощью ЭВМ параметров газовой выделения при использовании полимерных технологий в подземных выработках

Математическая модель расчета концентраций токсичных газов, способных выделиться при горении шахтных полимерных материалов в условиях горной выработки, была разработана с учетом параметров проветривания, геометрических размеров подземной горной выработки (ПГВ) и количества полимерного материала на одном метре ее пространства.

Разработанный программный комплекс реализует следующие расчетные параметры газовой выделения для условий подземной горной выработки: среднюю скорость выгорания n_g , массовый расход материала на горение в условной горной выработке N_g , удельную массу токсичных газов M_i , скорость газовой выделения G_i и концентрацию вредных газов в воздухе условной выработки C_i .

Параметры газовой выделения для условий термодеструкции рассчитывают по формулам 2.4–2.8 (п. 2.7 данной диссертации). Математические формулы основаны на исследованиях [89, 102, 139] и предназначены для расчета массовых концентраций токсичных газов и твердого аэрозоля.

Скорость газовой выделения $G_i(t)$ при смешивании и отверждении компонентов химических ампул и полимерных смол в лабораторных условиях рассчитывают по формуле 5.4.

Среднюю по сечению ПГВ массовую концентрацию i -того токсичного газа C_i , мг/м³, рассчитывают по формуле, предложенной автором

$$C_i = \frac{K \cdot G_i(t) \cdot l \cdot q}{S \cdot V_g}, \quad (5.5)$$

где K – размерный коэффициент, равный 0,28; $G_i(t)$ – скорость газовой выделения i -того токсичного газа, полученное в лабораторном эксперименте, мг/г·ч; l – длина ПГВ, м; q – масса материала на участке ПГВ длиной 1 м, кг/м; S – поперечное сечение ПГВ, м²; V_g – скорость движения воздуха в ПГВ, м/с.

Для условий неустойчивой угольной кровли горной выработки согласно «Инструкции по расчету и применению анкерной крепи на угольных шахтах Российской Федерации» [137] расстояние между шпурами должно составлять 1 м при длине анкера 2,4–2,8 м и длине ампулы от 1,7 до 2,0 м. В боках кровли расстояние между шпурами должно составлять 1 м при длине анкера 2,4–2,9 м и длине ампулы 0,47 м (рисунок 5.13). Масса одного метра ампулы –1 кг. Таким образом, средняя масса материала полимерной ампулы на 1 м выработки составляет 5–10 кг.

В таблице 5.11 дан пример расчета концентраций газов на основе лабораторного эксперимента (таблица 5.10) для условий горной выработки длиной 100 м с поперечным сечением 10 м^2 , с количеством исследуемого материала на 1 м, равным 10 кг, при скорости проветривания 0,25 м/с.

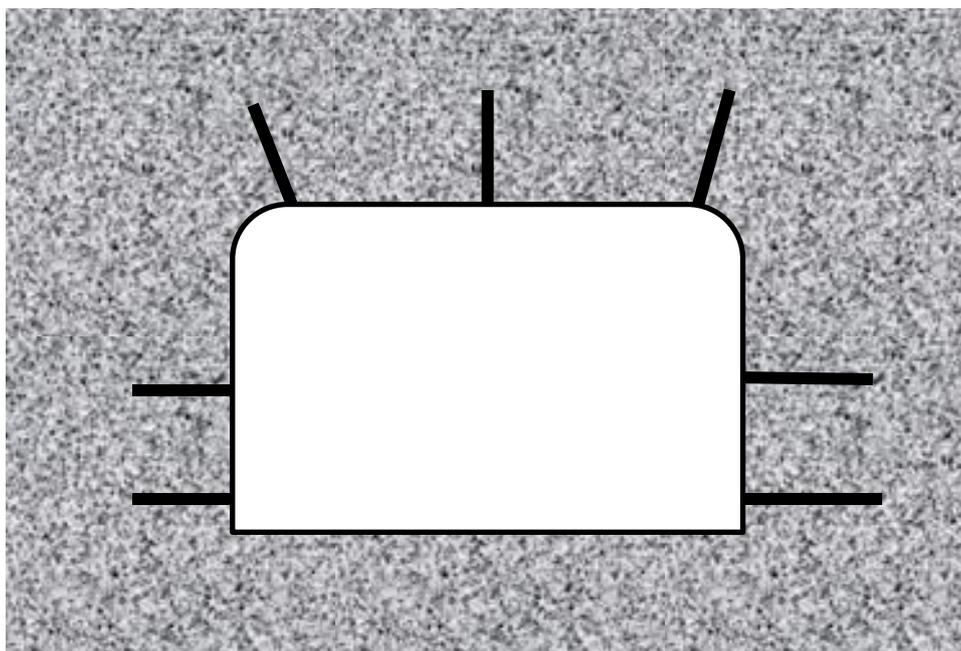


Рисунок 5.13– Схема установки анкерного крепления в кровле и боках горной выработки

Таблица 5.11 – Расчетная концентрация вредных газов в условной горной выработке при смешивании и отверждении ампул химического крепления

Наименование ампулы	Интервал отбора проб, ч	Концентрация вредных газов в воздухе C_b , мг/м ³							
		Оксид углерода	Диоксид углерода	Водород	Аммиак	4,4-Дифенилметандиизоцианат*	Фенол	Формальдегид	Стирол
Marisil E	0,1	-	3,3	-	$6,6 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-
	1	-	2,6	-	$1,0 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-
	4	-	0,22	-	$1,2 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-
	24	-	$2,7 \cdot 10^{-2}$	-	$2,2 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-
	48	-	$1,1 \cdot 10^{-2}$	-	$4,1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-
Maritan NP	0,1		856,0	-	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	-	-	-
	1	0,44	189,0	-	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
	4	-	77,8	-	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	-	-	-
	24	$5,5 \cdot 10^{-3}$	3,8	-	$7,7 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-
	48	-	3,0	-	$2,22 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-
Mariflex S/GE-20	0,1	-	181,0	-	-	-	$8,8 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	-
	1	-	36,2	-	-	-	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	-
	4	-	12,0	-	-	-	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	-
	24	-	$3,1 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	-
	48	-	$1,1 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	-
Jetroc	0,1	-	2,2	-	$5,1 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	-
	1	-	$2,2 \cdot 10^{-1}$	-	$5,0 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-
	4	-	$7,4 \cdot 10^{-1}$	-	$1,7 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-
	24	-	$1,1 \cdot 10^{-1}$	-	$4,0 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-
	48	-	$1,0 \cdot 10^{-1}$	-	$2,4 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-
Fenoflex K	0,1	-	3,0	-	-	-	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	-
	1	-	$2,3 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	-
	4	-	$7,7 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	-
	24	-	$1,2 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	-
	48	-	$9,7 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	-
Bevedol-Bevedan	0,1	-	11,1	$4,4 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-	-
	1	-	18,9	-	-	-	-	-	-
	4	-	$3,6 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	-	-	-
	24	-	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	-
	48	-	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	-
АПУ-1300	0,1	-	3,0	-	-	-	-	-	$1,7 \cdot 10^{-1}$
	1	-	$2,3 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	-	-	$2,0 \cdot 10^{-1}$
	4	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-	-	$2,2 \cdot 10^{-1}$
	24	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-	-	$2,7 \cdot 10^{-2}$
	48	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$

* Контроль по 1,1'-Метиленбис(4-изоцианатбензол) +

Анализируя данные таблицы 5.11, можно сделать вывод о том, что концентрация вредных веществ в воздухе при указанном расходе материала и ми-

нимальной скорости проветривания 0,25 м/с не превышает предельно допустимых значений. Моделирование процесса газовыделения для условной горной выработки позволило сделать вывод о достаточном совпадении математических моделей с результатами натуральных измерений состава рудничной атмосферы, проведенных в реальных условиях при закладке анкеров химического крепления на ш. Юбилейная (Южжзассуголь).

На рисунке 5.14 показан интерфейс программы «Токсика Q» для моделирования и расчета параметров газовыделения в условиях подземной горной выработки.

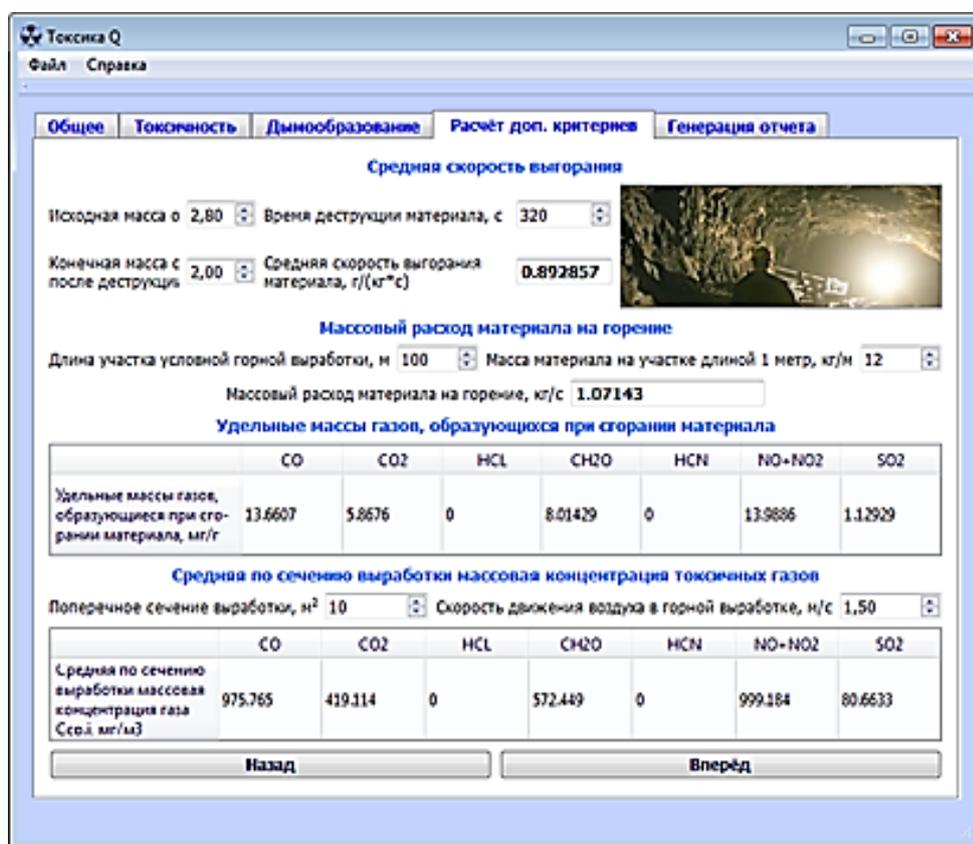


Рисунок 5.14 – Интерфейс программы «Токсика Q» для расчета параметров газовыделения в условиях подземной горной выработки

Таким образом, выявлено, что при установке анкеров с применением ампул химического крепления на рабочем месте проходчика, проводящего данную операцию рабочего цикла, могут образовываться вредные вещества 2–4-го классов опасности острого и аллергического действия на организм. Концентрация их на конкретном рабочем месте зависит от количества установленных ан-

керов, химического состава и рецептуры ампул, а также интенсивности проветривания выработки. Данные, полученные в этом эксперименте, могут учитываться при разработке и совершенствовании рецептуры химических компонентов полимерных ампул, при подборе СИЗ для защиты органов дыхания проходчиков, а также при проведении периодических профосмотров, производственного контроля и специальной оценки рабочих мест по условиям труда.

Реализация оценки дымообразующей способности материала в программе «Токсика Q»

Кроме показателей, характеризующих токсичность, в программном продукте осуществлена возможность вычисления коэффициента дымообразования D_m . Сущность метода определения коэффициента дымообразования, который вычисляется по формуле 4.7 (п. 4.2.2 данной диссертации), заключается в нахождении величины оптической плотности дыма, образующегося при горении или тлении известного количества испытуемого вещества или материала, распределенного в заданном объеме:

На рисунке 5.15 показан интерфейс программы «Токсика Q» для вычисления коэффициента дымообразования.

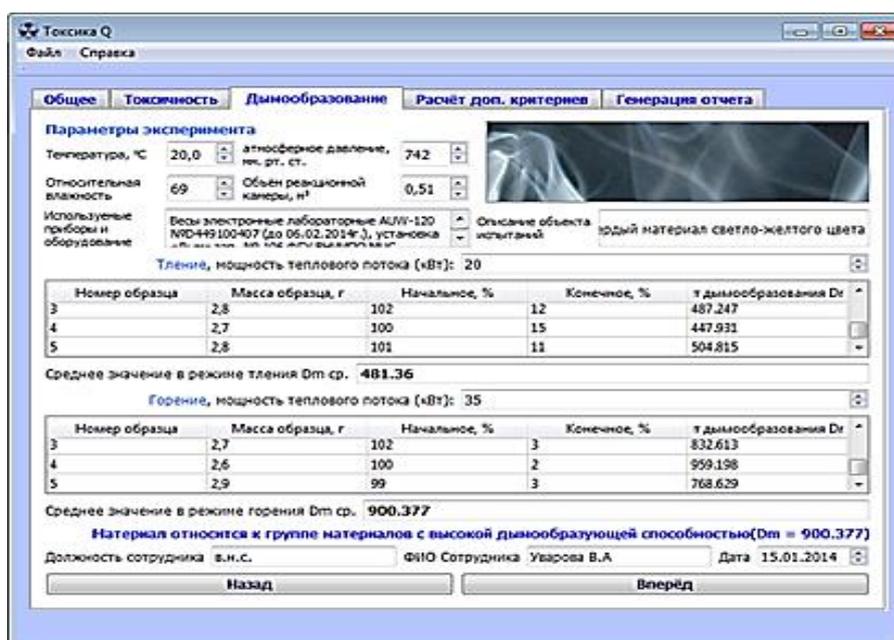


Рисунок 5.15 – Интерфейс программы «Токсика Q» для вычисления коэффициента дымообразования

В программе реализован процесс автоматической классификации материалов по группам дымообразующей способности соответственно вычисленному значению коэффициента дымообразования. Материалы с коэффициентом дымообразования до $50 \text{ м}^2/\text{кг}$ включительно относят к группе материалов с малой дымообразующей способностью; с коэффициентом дымообразования свыше 50 до $500 \text{ м}^2/\text{кг}$ включительно – с умеренной дымообразующей способностью; с коэффициентом дымообразования свыше $500 \text{ м}^2/\text{кг}$ – с высокой дымообразующей способностью.

Выводы по 5 разделу

1. Проведенные лабораторные эксперименты и опытно–промышленные исследования на шахтах Кузнецкого и Донецкого угольных бассейнов свидетельствуют о том, что при высокой эффективности показателей внедрения современных технологий с использованием полимеров для борьбы с внезапными выбросами угля и газа, упрочнения горного массива, крепления горной массы и др. использование их в подземном производстве сопряжено с возможностью отравляющего действия на организм горнорабочих.

2. Материалы в составе этих технологий при смешивании, отверждении и термодеструкции способны выделять в воздух ряд вредных веществ 1–4–го классов опасности, таких как формальдегид, стирол, фенол, эпихлоргидрин, метанол, изоцианаты, аммиак, диметилэтанолламин (ДМА), оксид пропилена, толуол, оксид и диоксид углерода, водород и другие. Среди этих веществ есть канцерогены, аллергены, нервные яды, вещества острого и раздражающего действия.

3. В процессе изготовления растворов и использования в технологических процессах полимеров миграция в воздух вредных веществ, имеющих в их составе, может происходить от 7 сут до месяца и полугода. Эти вещества накапливаются в горном массиве и выделяются в воздух во время его разрушения и выемки полезных ископаемых. Длительный процесс миграции вредных ве-

ществ наблюдается у карбамидоформальдегидных и фенолформальдегидных смол и составов. Наиболее неблагоприятными в этом отношении являются подготовительные операции, процесс нагнетания химических составов в массив и первые 60–90 мин после окончания нагнетания. В это время возможен контакт работающих с исходными компонентами этих составов и отмечается наиболее интенсивная миграция вредных веществ в рудничную атмосферу.

4. Опытные–промышленные исследования состава рудничного воздуха показали, что концентрации вредных веществ различны в зависимости от технологии, способа применения (ручного или механизированного), массы исходного материала, скорости проветривания, геометрических размеров горных выработок. Концентрации фенола и формальдегида в рудничной атмосфере могут достигать 30 ПДК; стирола – 1,3; эпихлоргидрина – 8; изоцианатов – 7,0; толуола – 1,2; ДМА – 1; метанола – 11; оксида и диоксида углерода – до 1,2; бутанола – до 6.

5. Лабораторные эксперименты по смешиванию и отверждению компонентов материалов, входящих в состав современных полимерных технологий, используемых в горном производстве, показали, что скорость газовой выделенности колеблется от $1 \cdot 10^{-8}$ до 73,0–75,0 мг/г·ч, причем наибольшие количества выделенных веществ наблюдаются до начала процесса смешивания и в первый час после начала реакции взаимодействия компонентов.

6. Обработка результатов и определение теоретической зависимости газовой выделенности G_i от времени t , произведенные методом математической регрессии, показали, что для процессов газовой выделенности токсичных газов характерны линейная, полиномиальная и логарифмическая зависимости.

7. Моделирование процесса газовой выделенности для условий горной выработки на основе лабораторных экспериментов с использованием программного комплекса для ЭВМ «Токсика Q» позволяет рассчитать ожидаемое количество вредных веществ в рудничной атмосфере при заданных параметрах технологического процесса.

**6. МЕТОДОЛОГИЯ ПРЕВЕНТИВНОГО КОНТРОЛЯ
ПОЖАРООПАСНЫХ И ТОКСИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ НА 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 диссертационной работе автором проведен большой массив лабораторных и опытно–промышленных испытаний и исследований пожароопасных и токсических свойств полимерных материалов (разделы 2, 5).

На основании этих исследований были установлены закономерности методологических подходов к процедурам классификации, идентификации, испытаний, установления классов опасности, порядка допуска к эксплуатации на предприятиях угольной промышленности полимерных веществ и материалов. Эти закономерности определяются выбором критериев безопасности в соответствии с группой материала по химическому составу и свойствам, алгоритмом идентификации и испытаний. Кроме того, учитывается операция технологического процесса, в котором применяется материал (изделие).

Разработаны новые критерии безопасности и методики измерений, испытаний, идентификации полимерных материалов (разделы 3, 4, 5), а также обоснована и уточнена целесообразность применения существующих критериев и методик.

**6.1. Разработка системы контроля пожароопасных и токсических свойств
полимерных материалов**

В целях обеспечения пожарной и экологической безопасности угольных и других горнодобывающих предприятий автором разработана и методологиче-

ски обоснована система контроля соответствия требованиям безопасности продукции, содержащей полимеры, где установлены процедуры испытаний, регистрации, подтверждения соответствия, приемки и ввода в эксплуатацию этой продукции на опасных производственных объектах, какими являются предприятия УП [155–156]. Сформированы предложения в законодательные и контролирующие органы (Росстандарт, Ростехнадзор и другие) по разработке новых и изменению действующих нормативных документов.

На рисунке 6.1 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 полимерной 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.

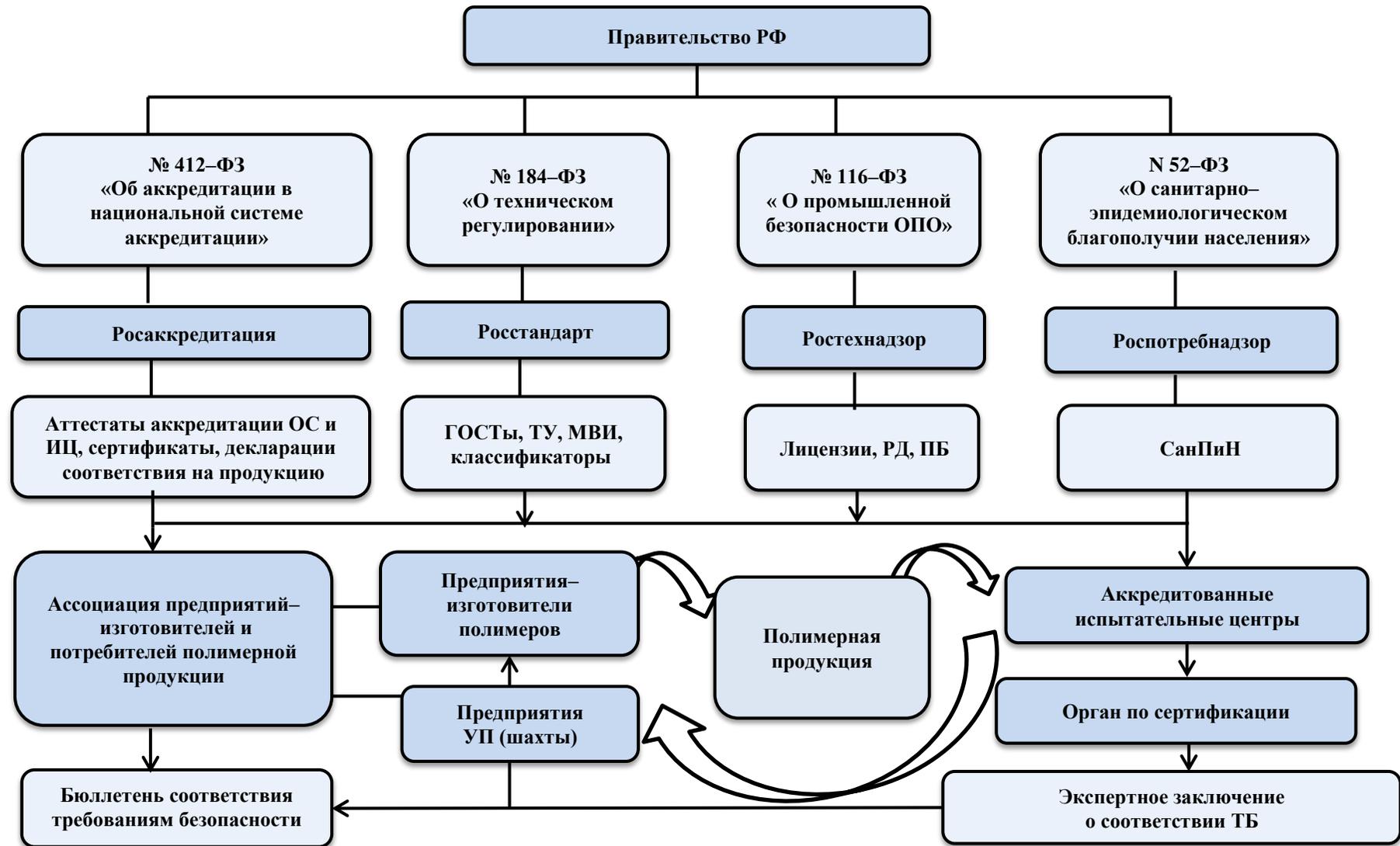


Рисунок 6.1 – Организационная схема контроля пожарной и токсической безопасности полимерной продукции

6.2. Функции системы контроля

Система, структура которой дана на рисунке 6.2, включает в себя следующие функции:

- **нормирование:** принятие законов и создание нормативно утвержденной документации;
- **измерение:** испытания полимерной продукции по параметрам безопасности;
- **оценка:** установление соответствия и классификация 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 6.2 – Структура системы контроля пожарной и токсической безопасности полимерной продукции

Функция нормирования – это осуществление государственной политики в части промышленной безопасности в лице ряда государственных служб и агентств, действующих на основании базовых законов: № 412–ФЗ «Об аккредитации в национальной системе аккредитации» [157], № 116 –ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» [158], № 184–ФЗ «О техническом регулировании» [10].

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 сравнительно отлаженной схеме: предприятия–изготовители выпускают продукцию и подтверждают ее безопасность (если продукция подлежит обязательной сертификации) путем получения сертификата безопасности в испытательных лабораториях, аккредитованных на соответствующий вид деятельности. Что же касается контролирующих функций Ростехнадзора и Роспотребнадзора, то, как показал ана-

лиз существующей нормативной базы РФ [159], эти государственные службы практически утратили контроль за полимерной продукцией, поставляемой на угольные предприятия, оставив только функции нормативно–правового обеспечения в виде руководящих документов, приказов, санитарных правил и норм.

В этой связи на первый план выходит деятельность ассоциации предприятий–изготовителей и предприятий–потребителей полимерной продукции. Эта ассоциация в лице предприятий–потребителей, а также добросовестных предприятий–изготовителей полимерной продукции инициирует добровольную сертификацию продукции, предлагаемой предприятиями–изготовителями, проводит мониторинг качества продукции, а также информирует сообщество предприятий о номенклатуре материалов с подтвержденными испытаниями безопасными свойствами в печатных изданиях и других средствах массовой информации. На первый план вместо запретительных мер выдвигаются меры репутационного воздействия. Добросовестный изготовитель имеет прямую заинтересованность попасть в перечень поставщиков продукции, чьи товары и торговые марки способны обеспечить потребителя безопасной продукцией надлежащего качества.

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

Для целей сертификации полимерных материалов и изделий на соответствие требованиям безопасности испытательные лаборатории должны использовать аттестованные или стандартизованные методики (стандарты), поверенные в установленном порядке средства измерений, типы которых утверждены Росстандартом и зарегистрированы в Госреестре средств измерений в соответствии с федеральным законом «Об обеспечении единства измерений» № 102–ФЗ [160]. Испытательная лаборатория (центр) оформляет результаты исследований (испытаний) и измерений соответствующими протоколами и обязана

обеспечить достоверность результатов исследований (испытаний) и измерений. В аккредитованной испытательной лаборатории все приведенные процедуры должны быть проработаны и закреплены в «Руководстве по качеству» во избежание ошибок из-за различных факторов (персонал, оборудование, среда, метод и т.п.). Аккредитованная испытательная лаборатория в соответствии с законодательством Российской Федерации и договором несет ответственность за недостоверность или необъективность результатов исследований (испытаний) и измерений.

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

Эксперт проводит экспертизу протоколов испытаний на соответствие критериям пожарной и токсической безопасности полимерных материалов, приведенным в «Правилах безопасности в угольных шахтах», РД 03–423–01, ГОСТ Р 53315–2009, ГОСТ 12.1.044–89, СанПиН 2.2.2948–11, «Техническом регламенте о требованиях пожарной безопасности» № 123–ФЗ, ГОСТ Р 54772–2011, «Правилах безопасности при ведении горных работ и переработке твердых полезных ископаемых», «Правилах безопасности на предприятиях по обогащению и брикетированию углей (сланцев)» и других документах, предусмотренных для данного вида продукции.

Функция информирования. Предприятие – заказчик испытаний информирует о результатах сертификации ассоциацию предприятий–изготовителей и потребителей полимерной продукции, а также передает данные о полученном сертификате 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, примененные в данном исследовании, позволяют вычлениить проблемы, определить совокупность взаимовлияющих факторов и создать систему контроля пожароопасных и токсических свойств веществ и материалов, которая обеспечивает порядок допуска для использования на предприятиях УП полимерной продукции надлежащего качества с подтвержденными параметрами безопасности.

6.3. Разработка классификации шахтных полимерных материалов

Существует несколько разновидностей классификаций полимеров: по химическому составу, строению молекулы, свойствам и применению, происхождению, по отношению к нагреванию и др. Полимеры (от греч. *polymeres* – состоящий из многих частей, многообразный) – химические соединения с высокой молекулярной массой (от нескольких тысяч до многих миллионов), молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся группировок (мономерных звеньев). Атомы, входящие в состав макромолекул, соединены друг с другом силами главных и (или) координационных валентностей.

Классификация полимеров в общем виде представлена на рисунке 6.3.

Полимеры по своему происхождению бывают природные и синтетические. Природные полимеры – это полимеры биологического происхождения, например белки, нуклеиновые кислоты, природные смолы. Уголь, например, является природным полимером, органическое вещество которого – сложный трехмерный полимер нерегулярного строения, кольчатые фрагменты которого соединены между собой мостиками из алифатических цепочек, эфирных групп или их комбинаций [161]. В общем виде брутто–формулу угля представляют как $C_nH_bN_cO_dSi$ [162].

Синтетические полимеры – вещества, искусственно созданные из органических низкомолекулярных соединений путем реакций полимеризации и поликонденсации.

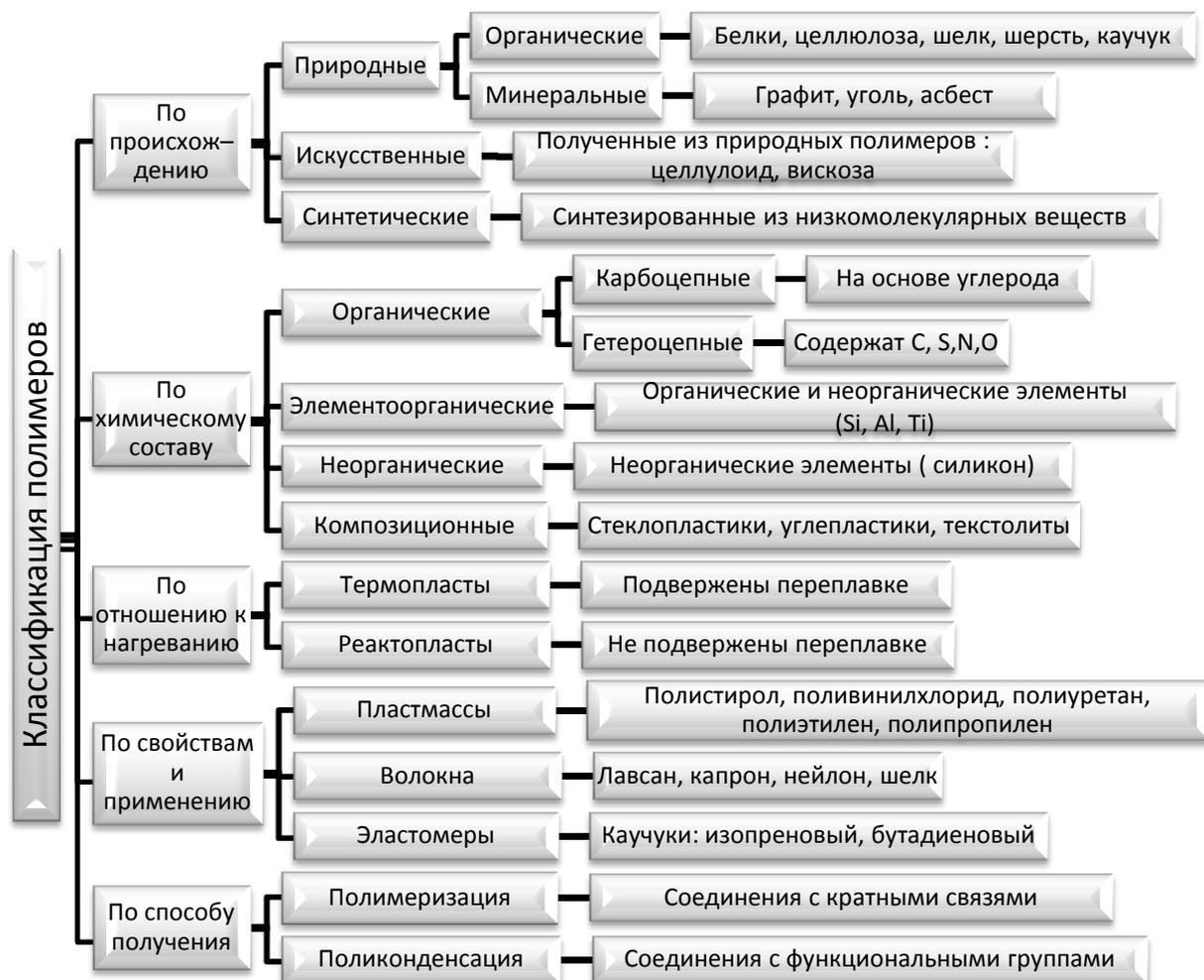


Рисунок 6.3 – Классификация полимеров в общем виде

6.3.1. Классификация полимеров по применению в технологических процессах

Технологические процессы горного производства с использованием полимерных материалов включают:

– транспортирование горной массы (конвейерные ленты, скребки и ролики);

– упрочнение горного массива, аэро– и гидроизоляция, герметизация выработок (полимерные и полимерцементные смолы, пены, клеи, гели, арматура, анкеры, шахтные сетки);

– обогащение угля и полезных ископаемых (грохота, сита, гидроциклоны);

– 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);

– водоснабжение, канализация, вентиляция выработок (водоводы, канализационные трубы и воздуховоды);

– борьба с угольной и породной пылью, эндогенными пожарами (смачивающие и связывающие составы, антипирогены).

Ниже приведены основные виды изделий и материалов, используемых на предприятиях УП.

Применяются также различные сочетания этих материалов, композитные составы и смеси.

Резинотехнические изделия и композиты на основе каучуков

В горной промышленности основная масса добытого полезного ископаемого от места добычи до земной поверхности транспортируется ленточными конвейерами. Одной из наиболее частых аварий в выработках главного направления являются пожары на конвейерах. Несмотря на ужесточение требований к конвейерным лентам, подобные инциденты продолжают возникать. Например, в августе 2013 г. в г. Междуреченске на «Шахте имени Ленина» эвакуировали более 200 человек из-за сильного задымления. По данным МЧС, причиной инцидента стало возгорание конвейерной ленты. Такие аварийные ситуации при-

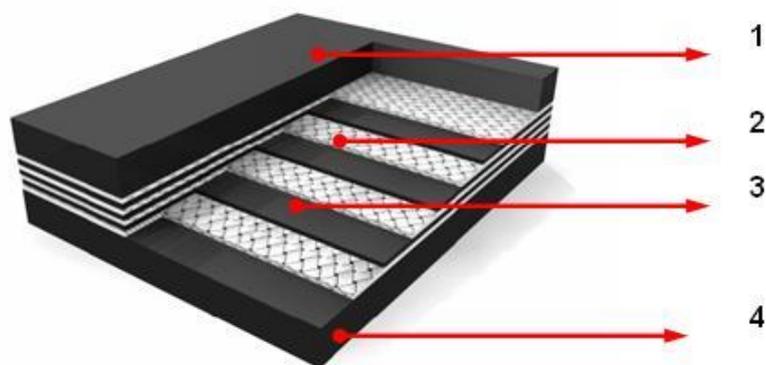
носят громадный материальный ущерб, нарушают цикл работы шахты, а также приводят к несчастным случаям и гибели горняков. Общая масса конвейерных лент под землей может достигать десятков тонн, поэтому сертификационные стендовые испытания, в частности на определение пожароопасных свойств материала конвейерных лент, являются основополагающей процедурой для допуска их в шахту.

При проведении подземных разработок и добыче угля для снижения риска пожаров используют шахтные конвейерные трудногорючие (трудногораемые) ленты. До недавнего времени основными поставщиками в Россию трудногорючих лент были ведущие европейские производители лент: ContiTech Clouth Transportbandsysteme GmbH (Германия), Bridgestone Hispania S.A. (Испания), Dunlop–Enerka (Англия) и др. Продукция этих фирм, безусловно, отличного качества, но из-за чрезвычайно высоких цен на нее была доступна не каждому российскому угольному предприятию. Поэтому отечественными производителями был налажен выпуск конкурентоспособных конвейерных лент, предназначенных для использования в подземных условиях [163].

Существенным отличием трудногорючих лент от горючих трудновоспламеняемых является сохранение пожаробезопасных свойств при практически полном износе резиновых обкладок, но при обязательном сохранении пожаробезопасных прослоек толщиной до 1 мм, обеспечивающих трудногораемость самого каркаса. На рисунке 6.4 показано устройство резиноканевой конвейерной ленты. Для тяжелых и особо тяжелых условий эксплуатации в состав ленты под рабочую обкладку вводят дополнительную защитную брекерную прокладку из специальной высокопрочной ткани для защиты от пробоя при падении крупных грузов с острыми ребрами. Выпускаются также ленты многопрокладочные с двусторонней резиновой обкладкой, резиновыми или нарезными бортами.

Полиэфирно–полиамидные ткани каркаса ленты конвейерной пропитывают специальным составом, резиновые обкладки содержат специальные ингре-

диенты – антипирены, эффективно понижающие горение и придающие ленте способность не продолжать горение при удалении от источника пламени. При изготовлении тканевых прокладок используются ткани из смеси полиэфирных и полиамидных нитей, а для обкладочной резины – изопреновые каучуки. Для особо тяжёлых условий эксплуатации выпускают резинотросовые ленты на основе оцинкованного троса всех типов с защитной тканевой прокладкой. Применение оцинкованного троса позволяет значительно повысить стойкость лент к коррозии, повышенным температурам, агрессивным шахтным водам. Кроме шахтных конвейерных лент, на предприятиях УП применяют различные резинотехнические изделия: резиновые футеровки барабанов ленточных конвейеров, технические пластины, приводные ремни, напорные и напорно-всасывающие рукава, автопокрышки, резиновые кольца различных уплотнителей, виброизоляторов и вибродемпферов, а также резиновые напольные покрытия и резиновую обувь, например сапоги, перчатки и др.



1 – рабочий резиновый слой (рабочая обкладка); 2 – тканевая прокладка (несущий слой); 3 – резиновый адгезирующий (связывающий) слой; 4 – нерабочий резиновый слой (нерабочая обкладка)

Рисунок 6.4 – Устройство резинотканевой конвейерной ленты

Полимерные смолы, пены, клеи, гели

Эти полимерные материалы, как показано в разделе 5 диссертационной работы, используются в составе новых технологий на угольных шахтах и других предприятиях подземной добычи [2-7].

К таким технологиям в первую очередь необходимо отнести технологии на основе использования различных химических веществ и полимерных составов. Новые технологии применяются для стабилизации горных пород методом химического крепления, в т.ч. анкерами глубокого заложения с заполнением шпуров органоминеральными смолами; возведения перемычек; упрочнения и уплотнения горного массива нагнетанием полимерных смол; заполнения куполов и пустот путем тампонажа вспенивающимися составами. Полимеры используются для борьбы с пылью и предохранения горного массива от выветривания, окисления, разрушения и самовозгорания. Это достигается путем применения смачивающих, связывающих веществ и латексно–цементных составов.

Эти технологии широко и успешно применяются на многих шахтах России, показывая хорошие результаты и высокую эффективность использования полимерных материалов в сравнении с традиционными, основанными на применении цемента, металла и железобетона. На шахтах Кузбасса, например, нашли применение органоминеральная смола «Геофлекс», полиуретановая смола «Беведол–Беведан», набрызг–технология на основе полимерного материала «Текфлекс», вспенивающаяся смола «Карбофил», полиуретановая распыляемая пена «Випур» и защитное покрытие «Випур флекс» [4, 164–171]. Кроме этих материалов, в новых технологиях подземной угледобычи применяют ряд других полимерных материалов российского и зарубежного производства.

Полимерные пены и смолы используются для гидроизоляции горных выработок; тампонирования и укрепления водоносных зон; упрочнения неустойчивых и нарушенных горных пород в обводненных условиях; заполнения вывалов, пустот, возведения перемычек, герметизации и газоизоляции выработанного пространства. В составе этих материалов – двухкомпонентные пенополиуретановые смолы («Блокпур W», «Беведол–Беведан», «Випур», «Кар-

бостоп», «Igloneg PL»), фенолформальдегидные смолы («Блокфил», «Карбофил», «Mariflex S») с отвердителями и антипиренами.

Полимерные и полимерцементные ампулы – «ПУР–патрон», «ДАК», «АРП», «АМД», «Fasloc» используются для химического крепления анкеров в горном массиве. Это двухкомпонентные составы (полиуретановые, полиэфирные композиции с отвердителями и минеральными наполнителями) в двухсекционной полиэтиленовой оболочке.

Полимерные клеи и полимерцементные смеси используются в набрызг–технологиях для герметизации вентиляционных и изолирующих перемычек; укрепления потрескавшейся горной породы; изоляции поверхности угля, склонного к самовозгоранию; удержания поверхности угля и горных пород в кровле и боках выработок; защиты поверхностей от атмосферных воздействий. К таким материалам относятся «Шахтизол», «Шахтиклей», полимерцементная смесь «Защита», «Текфлекс», «Геофлекс», «Випур флекс», «Геолит», изолирующее покрытие «Капцем КТ». В состав этих материалов входят цемент либо керамические частицы и полимерный компонент (латекс, эпоксидный клей, полиуретановый клей и др.).

Для укрепления грунта при проходке горных выработок в сложных горно–геологических условиях используются химические составы, например гелеобразующий порошок «Marigel P» – смесь силиката натрия и добавок отвердевающего реагента, который при добавлении воды образует гелеобразную субстанцию, стабилизирующую почву.

Полиуретаны, полиэтилены, полипропилены, полиамиды

На предприятиях УП используется довольно широкий спектр синтетических полимеров. Помимо полиэфирных, поликарбонатных, полиуретановых, фенолформальдегидных смол на горных предприятиях используются разнообразные изделия из литьевого полиуретана, полиамида, полиэтилена, полипропилена, полистирола. Это различные типы уплотнений, детали износа и защиты

(футеровки, конвейерные ролики), а также сосуды для водяных заслонов, трубы, гидроциклоны, оболочки для ампул и предохранительных взрывных устройств, оболочки для изоляции бронированных экранированных кабелей.

Полиамиды – синтетические термопластичные полимеры конструкционного назначения. К конструкционным или инженерно–техническим полимерам принято относить те полимерные материалы, которые обеспечивают работоспособность деталей при повышенных механических и тепловых нагрузках, имеют высокие электроизоляционные характеристики и доступные цены: полиамиды, полиформальдегид, полибутилентерефталат, полиэтилентерефталат, поликарбонат, АБС–пластики. Полиамиды – наиболее востребованные среди них.

Отличительной чертой полиамидов является наличие в основной молекулярной цепи повторяющейся амидной группы $-C(O)-NH-$. Различают алифатические и ароматические полиамиды. Известны полиамиды, содержащие в основной цепи как алифатические, так и ароматические фрагменты.

Обычное обозначение полиамидов на российском рынке ПА или РА. В названиях алифатических полиамидов после слова «полиамид» ставят цифры, обозначающие число атомов углерода в веществах, использованных для синтеза полиамида. Так, полиамид на основе ϵ –капролактама называется полиамидом–6 или РА 6. Полиамид на основе гексаметилендиамина и адипиновой кислоты – полиамидом–6,6 или РА 66 (первая цифра показывает число атомов углерода в диамине, вторая – в дикарбоновой кислоте). Помимо обычных обозначений для полиамидов могут использоваться и названия торговых марок: капрон, нейлон, анид, капролон, силон, перлон, рильсан.

Широкое применение находят и стеклонаполненные полиамиды, представляющие собой композиционные материалы, состоящие из полиамидов, наполненных короткими отрезками комплексных стеклянных нитей. Их производят в виде гранул неправильной цилиндрической формы.

Высокая устойчивость к абразивным и ударным нагрузкам позволяет использовать полиамид (капролон) в подвесках и в шарнирных опорах погрузчиков; в катковых опорах буровых кареток; в качестве опор ковшей и колес самоходных вагонов; в шарнирных и роликовых подшипниках штабелевочных и шихтовальных механизмов. Уникальным техническим решением является использование шкивов (роликов) из полиамида для наборных роликов ленточных конвейеров различных диаметров, длины и любого технологического назначения (рисунок 6.5).



Рисунок 6.5 – Ролик полимерный конвейерный

Результатом применения изделий из полиамидных роликов на конвейерах является увеличение ресурса узлов трения от двух и более раз, стойкость к ударным динамическим нагрузкам, снижение массы конструкции и уменьшение шума. Полиамиды используют в узлах, где смазка затруднена или нежелательна, и для исключения налипания транспортируемой смеси на ролик при просыпании [172].

Полиуретаны, гетероцепные полимеры, содержащие незамещенные и (или) замещенные уретановые группы —N(R)—C(O)O— ($R = \text{H}$, алкил, арил или ацил). Полиуретаны относятся к синтетическим эластомерам и находят широкое применение в промышленности благодаря широкому диапазону прочностных характеристик. Используются в качестве заменителей резины при производстве изделий, работающих в агрессивных средах, в условиях больших знакопеременных нагрузок и температур [173–174].

Полиуретаны мало подвержены старению, имеют высокое сопротивление разрыву, многократным деформациям, динамическим нагрузкам, высокую стойкость к микроорганизмам, плесени и воздействию окружающей среды. Полиуретаны диэлектричны, стойки к абразивному износу, обладают устойчивостью к большинству органических растворителей, бензинов и масел, к озону и ультрафиолетовым лучам, воде. Прочность связи полиуретан–металл значительно выше, чем в соединении резина–металл.

Для шахтного оборудования и техники (как отечественной, так и импортной) из полиуретана изготавливаются любые типы уплотнений, детали износа и защиты практически любого профиля и диаметра для автомобильного и железнодорожного карьерного транспорта, например думпкаров. Для получения эластомеров, применяемых в качестве конструкционного, износостойкого материала для изготовления различных изделий промышленного назначения методами литья и механической обработки, предназначены форполимеры уретановые. Они представляют собой олигомеры, содержащие на концах макромолекул изоцианатные группы. На рисунке 6.6 представлены изделия из литьевого полиуретана. Полиуретаны применяют в качестве футеровки для конвейерного транспорта – это футеровка полиуретаном барабанов (приводных, отклоняющихся, натяжных) и роликов транспортных любого диаметра, для изготовления полиуретановых скребков, а также в качестве футеровки труб для гидротранспортировки.

На угледобывающих и перерабатывающих предприятиях полиуретан применяют для изготовления полиуретановых сит для грохочения. Это хорошая альтернатива дорогостоящим, изготовленным из высоколегированных сталей ситам, а также импортным резиновым и полиуретановым аналогам. За счет эффекта «самовстряхивания ячейки» сита не подвержены забиванию и залипанию ячеек мелочью перерабатываемых горных пород, что сохраняет производительность грохотов, а высокая стойкость к абразивному износу продлевает межремонтный период. Полиуретановые гидроциклоны отличаются идеальной

геометрией проточной части и высокой износостойкостью рабочей поверхности.



Рисунок 6.6 – Изделия из литьевого полиуретана

Рилёвочные бандажи из полиуретана могут быть использованы в зоне контакта транспортных валов с продольными и поперечными ножами, предохраняя от интенсивного износа как валы, так и ножи. Они обеспечивают защиту от абразивного износа высоконагруженных лезвий ковша погрузчиков, завалочных и других выемочно–погрузочных и транспортерных машин.

Полиэтилен (петротен, алкатен, хостален LD, стафлен, юнипол, карлон, хостален G, хей–жекс и др.) $(—CH_2CH_2—)_n$ – твердый белый полимер, термопласт. В зависимости от способа получения различают полиэтилен высокого давления (ВД) и полиэтилен низкого давления (НД) [175].

В угольной промышленности полиэтилен высокого давления используют для изготовления литьевых изделий разной формы и назначения. В подземных условиях полиэтилен низкого давления используют в изготовлении сосудов для водяных заслонов (водяные мешки), оболочек для ампул и предохранительных взрывных устройств, оболочек для изоляции бронированных экранированных кабелей.

На рисунке 6.7 показаны полимерные ампулы анкерного крепления в полиэтиленовой оболочке.



Рисунок 6.7 – Полимерные ампулы анкерного крепления в полиэтиленовой оболочке

Водяной мешок (сосуд) – средство гашения пламени и ударных волн в горных выработках угольных шахт (рисунок 6.8). Водяные мешки применяются для сооружения водяных заслонов, предназначенных для гашения ударных волн и пламени в горных выработках. Они отличаются от широко применяемых в шахте сланцевых заслонов отсутствием затрат на приобретение инертной пыли, оперативностью возведения, высокой надежностью от распространения пламени, быстротой гашения ударных волн и длительным сроком эксплуатации.

а



б



а – общий вид водяного мешка; б – водяной заслон в конвейерном штреке

Рисунок 6.8 – Полиэтиленовые водяные мешки (сосуды)

Водяные мешки изготавливают из экологически безвредного полиэтилена с добавками антипирена и антистатическим покрытием, что обеспечивает материалу низкую горючесть. Водяные мешки объемом 40 л закрепляются в горной

выработке на горизонтальной опоре из различного профиля. Воду заливают через специальное отверстие, расположенное в центре мешка [176].

Преимущества заслонов типа «водяной мешок» по сравнению с корытными водяными и сланцевыми заслонами:

- сокращение расхода и стоимости материалов;
- сокращение расходов времени на монтаж и обслуживание;
- абсолютное отсутствие испарения воды;
- возможность длительного и многократного использования;
- минимальные расходы на транспортировку и хранение;
- высокая надёжность защиты горных выработок от ударных волн и распространения пламени.

Стеклопластики и базальтопластики

Объекты подземных коммуникаций и сооружений находятся под постоянным активным химическим воздействием агрессивных сред (влажность, подземные воды и т.д.). При возведении технически сложных подземных сооружений, креплении наружных теплоизоляционных материалов, горных пород, упрочнении пластов, проведении подготовительных и очистных забоев требуются современные прочные, не подверженные коррозии материалы.

В настоящее время на предприятиях УП широко применяются изделия, материалы и технологии на основе композитных материалов. Композитные материалы представляют собой металлические и неметаллические матрицы (основы) с заданным распределением в них упрочнителей (волокон, дисперсных частиц и др.). Комбинируя объемное содержание компонентов, можно в зависимости от назначения получать композитные материалы с требуемыми значениями прочности, жаропрочности, модуля упругости, абразивной стойкости, а также создавать композитные материалы с необходимыми магнитными, диэлектрическими, радиопоглощающими и другими специальными свойствами. Причем металлическая основа композитов как очень тяжелый материал повсе-

местно заменяется на более легкие полимерные матрицы: стеклопластиковые и базальтопластиковые.

Стеклопластики и базальтопластики – это материалы, состоящие из стеклянного (базальтового) наполнителя, пропитанного термореактивным или термопластичным полимерным связующим и затем отверждённого. Связующий компонент – это полиэфирные смолы, фенолоформальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические смолы, полиамиды, алифатические полиамиды, поликарбонаты и др. Наполнителем для композитов служат стеклянные и базальтопластиковые волокна в виде нитей, жгутов (ровингов), стеклотканей, стекломатов, рубленых волокон.

Основными видами продукции из стеклопластиковых и базальтопластиковых композитов, используемыми на предприятиях УП, являются: арматура в виде прутка различного диаметра, швеллеров, уголков; анкеры и сетки для крепления бортов и кровли горных выработок; трубы, фитинги для различных трубопроводов.

Арматура (рисунок 6.9), выполненная из композиционных материалов в виде прутков различного диаметра, – это замена металлической арматуры.



а – стеклопластиковая; б – стеклопластиковая с базальтопластиковой обмоткой;
в – базальтопластиковая

Рисунок 6.9 – Арматура из композиционных материалов

Преимущества композитной арматуры по сравнению с металлической представлены в таблице 6.1 [177–178].

Таблица 6.1—Характеристики металлической и композитной арматуры

Характеристики	Металлическая арматура класса А–III (А400С) ГОСТ 5781–82	Неметаллическая композитная арматура (АСП — стеклопластиковая, АБП — базальтопластиковая)
Материал	Сталь 35ГС, 25Г2С и др.	АСП — стеклянные волокна диаметром 13–16 микрон, связанные полимером; АБП — базальтовые волокна диаметром 10–16 микрон, связанные полимером
Модуль упругости, МПа	200000	55000–АСП 71000–АБП
Временное сопротивление при растяжении, МПа	360	1200–АСП 1300–АБП
Относительное удлинение, %	25	2,2–АСП и АБП
Электропроводность	Электропроводна	Неэлектропроводна — диэлектрик
Плотность, т/м ³	7	1,9–АСП и АБП
Коррозионная стойкость к агрессивным средам	Корродирует с выделением продуктов ржавчины	Нержавеющий материал первой группы химической стойкости, в том числе к щелочной среде бетона
Длина	6–12 м	4 – 10 мм – стандартная длина 50 м, 12 – 20 мм длина 6 – 12 м
Параметры равнопрочного арматурного каркаса при нагрузке 25 т/м ²	При использовании арматуры 8А–III размер ячейки 14×14 см. Масса 5,5 кг/м ²	При использовании арматуры 8АСП размер ячейки 23×23 см. Масса 0,61 кг/м ² . Уменьшение массы в 9 раз
Прозрачность для радиоволн, сотовой связи и wi–fi	Создает экран и помехи	Не создает экрана и помех
Теплопроводность	Теплопроводна	Нетеплопроводна
Магнитоинертность	Намагничивается	Не меняет свойства под воздействием электромагнитных полей
Взаимодействие с исполнительным органом проходческого комбайна	При попадании на исполнительный орган комбайна может вызвать механическую поломку и искрение	Поддается резанию исполнительным органом комбайна
Долговечность	5 лет с последующим продолжением срока службы в зависимости от горно–геологических условий	Более 15 лет
Стоимость 1 м арматуры	10–79 руб.	12–69 руб.

Таким образом, полимерные композиционные материалы имеют более высокие эксплуатационные характеристики, а применение композитной стеклопластиковой арматуры увеличивает срок службы конструкций в 2–3 раза по сравнению с применением металлической арматуры, особенно в условиях агрессивных сред и подземной атмосферы.

На основе стеклопластиковых и базальтопластиковых прутков выпускают сетки горные (рисунок 6.10) для крепления горных выработок, усиления сводов и стен, препятствующие обрушению породы.

а



б



а – стеклопластиковые; б – базальтопластиковые

Рисунок 6.10 – Сетки горные

Стекловолоконная полимерная сетка разработана с учетом требования долговечности и способности к моделированию формы [179]. Она антистатична, обладает высокой несущей способностью, сравнимой со сварной стальной сеткой, дает возможность легко создавать конструкции, армированные полимерной сеткой. Причем несущую способность сетки можно задавать при изготовлении в зависимости от горно–геологических условий, в которых она будет использоваться.

Основой трубопроводного хозяйства любого угледобывающего предприятия были стальные трубы. Но сталь имеет множество недостатков: большая масса, низкая коррозионная стойкость, склонность к накоплению отложений на внутренних стенках. Технология производства стали достигла своего пика уже много лет назад и ожидать улучшения характеристик стальных труб не приходится. Именно по этой причине стальные трубы начинают уступать место полимерным трубам в промышленном и гражданском водоснабжении, системах канализации. Однако применять трубы из «классических» полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, в подземных выработках нельзя,

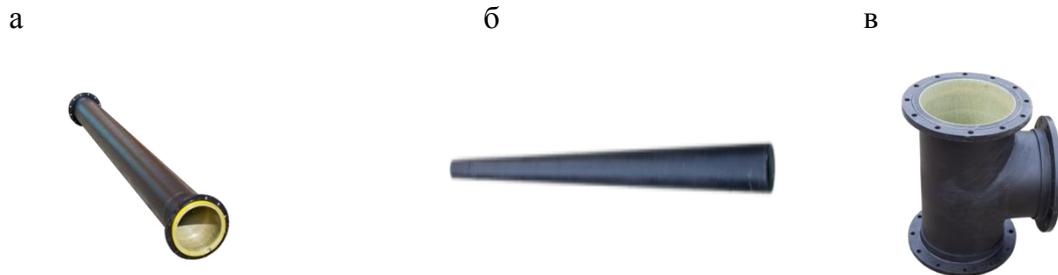
поскольку эти материалы пожароопасны и не обладают достаточной прочностью, особенно при нагреве.

В этой связи перспективным направлением является использование для изготовления подземных трубопроводов стеклопластиковых и базальтопластиковых полимерных материалов. Исследователями [180] была проведена работа по изучению условий и особенностей применения стеклопластиковых труб в шахтах и разработаны специальные схемы укладки стекловолокна, рецепты связующего и режимы его полимеризации. Новые материалы имеют ряд существенных преимуществ в сравнении со стальными: меньшую массу, больший запас прочности и гладкую внутреннюю поверхность, снижающую образование отложений. Стеклопластик не подвержен коррозии, обладает высокой стойкостью к истиранию. Эти трубы можно легко монтировать и демонтировать. Они имеют длительный (до 25 лет) срок службы. Трубы антистатичны, и их использование возможно в дегазационных системах шахт и рудников. Стеклопластик может найти применение в качестве материала для водоводов в системах откачки промышленных неочищенных вод из шахт, рудников, разрезов, а также трубопроводов высокого давления для подачи воды и других рабочих жидкостей в гидросистемы горношахтного оборудования.

Стеклопластиковые трубы и фитинги для дегазации [180] представляют собой дегазационные трубы для эксплуатации в составе вертикальных и горизонтальных трубопроводов систем дегазации шахт и рудников; дегазационные фитинги для комплектации стеклопластиковых трубопроводов: тройники, отводы, затворные узлы; дегазационные обсадные трубы для герметизации горизонтальных дегазационных скважин в пластах (рисунок 6.11).

На рисунке 6.12 представлены стеклопластиковые водоводы: водоотливные трубы для работы в системах удаления подземных вод из шахт, рудников, разрезов; трубопроводы высокого давления для подачи воды или иной рабочей жидкости к установкам механизации работ: гидромониторам, механизирован-

ным крепям и другому оборудованию; противопожарные трубопроводы для подачи воды под высоким давлением в зону подземного пожара.



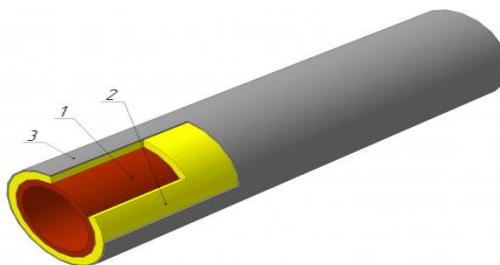
а – дегазационные; б – обсадные; в – фитинги для дегазации

Рисунок 6.11 – Стеклопластиковые трубы



Рисунок 6.12 – Стеклопластиковые водоводы

Износостойкие стеклопластиковые трубы для агрессивных сред (рисунок 6.13) предназначены для транспортирования жидкой или газообразной среды, в том числе химически агрессивной (кислоты, щелочи, некоторые типы органических растворителей), содержащей твердые взвешенные частицы (пульпы). Они могут применяться для шламопроводов обогатительных фабрик; трубопроводов золоудаления котельных; промышленной канализации; пневмотранспорта; грунтопроводов земснарядов.



1 – износозащитный слой (резина, полиуретан, абразивно–полимерные композиции);
2 – стеклопластиковый силовой слой; 3 – защитный слой, предохраняющий материал трубы от воздействия окружающей среды

Рисунок 6.13 – Конструкция износостойких стеклопластиковых труб

Анкерное крепление является основным видом крепления горных выработок на угольных предприятиях России и других стран с развитой горнодобывающей отраслью. На большинстве шахт Кузбасса, например, годовые объемы крепления горных выработок анкерным креплением достигают 80–90 % от общего объема проведения горных выработок. Традиционно раньше это были металлические анкеры распорного типа, сейчас почти стопроцентно используются сталеполимерные анкеры (металлические стержни, закрепленные в шпуре при помощи химических смол). Процесс дальнейшего внедрения новых технологий в систему анкерного крепления идет по пути замены металлических элементов крепи на стеклопластиковые (базальтопластиковые) или изготовленные из других искусственных материалов. Данный вид анкера (рисунок 6.14) применяется в процессе упрочнения пластов в подготовительных и очистных забоях.

а



б



а – стеклопластиковые; б – базальтопластиковые

Рисунок 6.14 – Полимерные анкеры:

Стеклопластиковые и базальтопластиковые анкеры имеют все преимущества композитной арматуры: малый вес, высокие прочностные характеристики по всей длине стержня, возможность установки под углом к горной выработке, В отличие от металлических анкеров они могут измельчаться рабочим органом комбайна [181].

Поверхностно–активные вещества

Интенсификация угледобычи привела одновременно к росту запыленности в очистных забоях и увеличению скоростей вентиляционных потоков. По данным НЦ ВостНИИ, запыленность воздуха горных выработок в зависимости от применяемого горно–шахтного оборудования, удаленности рабочего места от источника пылеобразования и ряда других причин значительно колеблется, достигая в отдельных случаях величин, во много раз превышающих действующие ПДК и ТДУ угольно–породной пыли. Запыленность без использования средств орошения и предварительного увлажнения пластов достигает величин 1000–5000 мг/м³, при этом ПДК составляет от 2 до 10 мг/м³ в зависимости от содержания в пыли свободной двуокиси кремния, а ТДУ – 100–150 мг/м³. Следовательно, борьба с угольной пылью является первостепенной задачей при ведении любых видов горных работ.

При существующих технологиях выемки угля и проведения подготовительных выработок основным способом снижения пылеобразования является применение систем орошения, а также предварительного увлажнения угольного массива путем нагнетания воды в пласт.

Для снижения запыленности практически при всех производственных процессах применяется орошение различного вида – орошение горной массы через форсунки, пневмогидроорошение, туманообразование и водовоздушное эжектирование.

Использование орошения позволяет снизить уровень запыленности на 70–90 %, а применение в качестве добавки смачивателя позволяет увеличить эффективность пылеподавления до 95–98 %.

Смачиватели – это поверхностно–активные вещества, способные адсорбироваться на границе соприкосновения двух фаз, понижая свободную энергию поверхности (поверхностное натяжение). Смачиватели обладают высоким гидрофильно–липофильным балансом, другими словами, отношением полярной части молекулы к гидрофобному радикалу. Они стабилизируют поверхность при адсорбции на твердых частицах, вследствие чего в водных пульпах происходит диспергирование коллоидных, глинистых и шламистых частиц за счет расклинивающего действия гидратных оболочек. Молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности пленок жидкости и тем самым снижают поверхностное натяжение воды и повышают смачивающую способность ее за счет адсорбции молекул ПАВ на поверхности частиц пыли [182].

Несмотря на очевидные преимущества применения смачивателей в технологиях подземной добычи, нельзя не учитывать проблему обеспечения безопасности их применения в пространстве подземных горных выработок. Смачиватели имеют в своей основе сложный комплекс химических веществ, которые могут быть токсичными и пожароопасными.

Практика применения смачивателей показывает, что их действие специфично, то есть концентрация ПАВ в растворе должна достигать оптимальных значений, при которых наблюдается максимальное смачивание. При выборе смачивателей для орошения и увлажнения угольных пластов рекомендуется учитывать не только способность смачивателей снижать поверхностное натяжение воды, влияющее на систему «жидкость–уголь», но и степень сродства молекул смачивателя с адсорбентом, чтобы обеспечить более высокий уровень взаимодействия химического реагента с поверхностью твердого тела [183–184].

Исследования и лабораторные испытания [185] показали, что объемные концентрации рабочих растворов смачивателей для применения в угольных шахтах и на обогатительных фабриках колеблются в пределах 0,10–0,25 % исходного вещества в водном растворе.

Таким образом, выбор смачивателя производится на основе механизма его воздействия с конкретным углем и его свойствами. К смачивателям предъявляются следующие требования:

- максимально возможная скорость капиллярного впитывания в конкретный уголь при минимальной концентрации реагентов в растворе;
- сохранение заданных свойств при температурных перепадах;
- легкость приготовления в шахтных условиях;
- отсутствие механических примесей, снижающих проницаемость пласта;
- однородность с пластовыми водами.

Кроме этих основных технологических свойств, смачиватели должны быть экологичными (биоразлагаемыми) и безопасными для человека (не выделять токсичных веществ и не иметь кумулятивного эффекта), а также обеспечивать пожаробезопасность.

В настоящее время российскими производителями освоен выпуск большого количества новых марок смачивателей, которые представляют собой, как правило, водный раствор сбалансированной смеси анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ и полезных добавок.

Анализ технических условий на производство смачивателей и гигиенических заключений по их составу показал, что это вещества 3–4-го классов опасности (умеренно- и малоопасные), малолетучие, вязкие жидкости. Вещества не оказывают раздражающего действия при однократной и повторной аппликациях на неповрежденные кожные покровы, обладают раздражающим эффектом при контакте с конъюнктивой глаза, оказывают слабораздражающее действие при попадании в желудочно-кишечный тракт, не имеют сенсибилизирующего эффекта. Биоразлагаемость в сточных водах составляет до 90 %.

В технических условиях предприятий–изготовителей на смачиватели, как правило, приведен ограниченный перечень их свойств и характеристик. Зачастую это характеристики, которые имеют большое значение для таких отраслей, как самолетостроение, текстильная промышленность, бытовое обслуживание, пожаротушение. Для них определяющими являются, например, кинематическая вязкость, температура замерзания и др. Но в применении к составам для смачивания угольной пыли эти характеристики не важны, а на первый план выходят другие показатели: экологические, показатели пожароопасности, степень коррозионного воздействия на металлы, растворимость, эффективность смачивания угольной пыли и др.

В таблице 6.2 изложены основные физико–химические показатели для смачивателей, рекомендуемых к применению на предприятиях УП [186].

Таблица 6.2 – Физико–химические показатели смачивателей

Показатель	Значение показателя	Регламентирующий документ
Внешний вид	Однородная жидкость без осадка, расслоений и механических включений	Органолептический метод
Запах	Без запаха. Допускается легкий запах применяемого сырья	Органолептический метод
Цветность	Отсутствие окраски или легкий оттенок применяемых компонентов	ГОСТ 14871–76 (визуальный метод цветовой шкалы – по йодной шкале)
Водородный показатель рН, ед.	6,5–10,0	ГОСТ 22567.5–93
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1000–1200	ГОСТ 18995.1–73
Массовая доля ПАВ, %	35±1 70±1	ГОСТ 22567.5–93
Условная вязкость, с	30–50	ГОСТ 8420–74
Растворимость в воде при приготовлении водного раствора 0,5%–ной концентрации, %	100	–

Показатель	Значение показателя	Регламентирующий документ
Смачивающая способность по отношению к промышленной пыли угольных шахт, %	60–90	–
Коррозионное воздействие на металлы	Коррозионная безопасность	–
Класс опасности по степени воздействия на организм человека	3–4-й классы (умеренно– и малоопасные вещества)	ГОСТ 12.1.007–76
Биоразлагаемость	1–2-й классы (быстро и умеренно разлагаемые вещества)	ГОСТ Р 50595–93
Токсичность продуктов горения	3–4-й классы (умеренно– и малоопасные вещества)	ГОСТ 12.1.044–89
Группа горючести	Трудногорючие вещества	ГОСТ 12.1.044–89

Следует отметить, что в настоящее время нет официально утвержденных регламентирующих документов по некоторым методам контроля этих показателей, что связано с изменением статуса руководящих документов Ростехнадзора. В настоящее время в НЦ ВостНИИ ведутся исследования, которые послужат основой для разработки и утверждения регламентирующих документов по смачивателям, в которых будут изложены нормативы безопасности, требования к техническим характеристикам, методы контроля и порядок допуска для использования смачивателей на предприятиях УП.

6.3.2. Классификация полимеров по химическому составу и физическим свойствам

На основе классификации, сделанной в работе [79], можно разделить полимеры по химическому составу и физическим свойствам на группы, представленные и описанные ниже.

Первая группа. Полимеры, растворимые в воде: полиакриламид, поливиниламин, полиакролеиноксим, поливиниловый спирт, сополимер метакрила-

мида и метакриловой кислоты, сополимер винилацетата и малеиновой кислоты, полиоксиэтилен, полиоксипропилен. Для них характерно наличие в цепи макромолекул гидрофильных функциональных групп: гидроксильных, карбоксильных, амидных, сульфо– и др. Все водорастворимые полимеры являются линейными и способны образовывать клейкие вязкие водные растворы, а после высыхания давать прочные клеевые пленки.

Вторая группа. Галогенсодержащие полимеры (например поливинилхлорид, поливинилиденхлорид и их сополимеры, хлоркаучук, полиэфиры хлорстеариновой кислоты) обладают отличными механическими свойствами и широко применяются для различных целей, но имеют существенный недостаток: на свету или при повышенных температурах они постепенно темнеют (становятся коричневыми) и теряют эластичность.

Третья группа. Полиамиды. Это полимеры, полученные поликонденсацией дикарбоновых кислот с аминокислотами, их лактамами или диаминами. Это линейные полимеры, содержащие в цепи алифатические группы и соединяющие их звенья $-\text{NH}-\text{CO}-$. Промышленное значение находят полиамиды, полученные из следующих веществ: гексаметилендиамин и адипиновая кислота; ϵ -капролактамы; ω -аминоундекановая кислота; гексаметилендиамин и себациновая кислота; димеризованные кислоты растительных масел и полиалкиленполиамины (версамиды); гексаметилендиамин, ϵ -капролактамы, адипиновая и себациновая кислоты (смешанный полиамид); гексаметилендиамин, ϵ -капролактамы, адипиновая кислота, диаминодициклогексилметан; м-фенилендиамины и изофталевая кислота. Полиамиды могут быть и жидкими, и высокоплавкими кристаллическими веществами. Твердые полиамиды – бесцветные или желтоватые роговидные вещества.

Четвертая группа. Фенолоальдегидные и эпоксидные полимеры, полифениленоксиды, поликарбонаты и полисульфоны. В зависимости от химического строения мономеров, молярного соотношения фенола и альдегида, харак-

тера катализатора образуются термопластичные (новолачные) или терморреактивные (резольные) полимеры.

Пятая группа. Полимеры, содержащие сложноэфирные группы: алкидные и ненасыщенные полиэфирные полимеры; поликарбонаты; поливинилацетат и сополимеры винилацетата; поливинилового спирта, содержащий ацетатные группы; полимеры и сополимеры эфиров акриловой и метакриловой кислот; сложные эфиры целлюлозы. Из большого числа линейных полиэфиров нашли практическое применение полимеры на основе этилен- и диэтиленгликоля и кислот: фталевой, адипиновой, себациновой и терефталевой.

Шестая группа. Полимеры на основе простых эфиров. Полиформальдегид, сополимеры триоксана или формальдегида – простые эфиры поливинилового спирта, поливинилацетата, простые эфиры целлюлозы.

Седьмая группа. Полимеры на основе углеводов. На основе углеводов алифатического и ароматического рядов получают полиэтилен, полипропилен, сополимеры этилена с пропиленом, полиизобутилен, полиизопрен, сополимеры изобутилена с изопреном, полибутадиен, полистирол, полиметилстирол, полидиметилстирол, сополимеры стирола с β -винилнафтолом, с ацетанфтиленом, α -метилстиролом и бутадиеном, ударопрочный полистирол и др.

Восьмая группа. Сополимеры. Они могут быть статическими (нерегулярными), если они получаются при сополимеризации или соконденсации разных варьирующихся количеств двух (реже трех) мономеров, и регулярными: сополимеры этилена с пропиленом; сополимеры этилена с винилацетатом; сополимеры стирола и акрилонитрила; сополимеры стирола и бутадиена; сополимеры стирола и дивинилбензола; сополимеры винилацетата и винилхлорида.

Девятая группа. Резины. Резина является многокомпонентной системой, состоящей из каучука, природных и синтетических смол, антиоксидантов, ускорителей, серы, сажи, минеральных наполнителей, специальных добавок (например антипиренов) и др. Резиновые изделия, эксплуатирующиеся в определенных условиях, должны обладать комплексом специфических физико-

химических и механических характеристик. Это достигается подбором соответствующей рецептуры и условий технологического процесса (подготовительного, вулканизации и т.п.). Основу резины, определяющую ее свойства, составляет каучук (эластомер). Например, для изготовления изделий с высокой эластичностью, работающих при обычной температуре, применяют полиизопреновый каучук: для изготовления изделий, работающих при повышенной температуре и в агрессивных средах, применяют резины на основе фторкаучуков. Для удобства анализа каучуки условно разделяют на три группы: каучуки карбоцепного строения, силоксановые каучуки, фторкаучуки.

Десятая группа. Полимерные композиционные материалы (ПКМ). Представляют собой многокомпонентные системы, которые содержат, наряду с полимерной основой, широкий набор целевых компонентов (ингредиентов), обеспечивающих заданные свойства материала и его устойчивость к внешним воздействиям. Для регулирования эксплуатационных и технологических свойств в ПКМ вводятся различные химические добавки (стабилизаторы, пластификаторы, поверхностно-активные вещества, антипирены, красители, антистатик др.).

6.3.3. Классификация шахтных полимерных материалов согласно номенклатуре ОКП (ОК 005–93)

По агрегатному состоянию полимерные материалы и изделия, используемые на предприятиях угольной промышленности, делят на твердые и жидкие материалы (рисунок 6.15). Изделия из твердых материалов, в свою очередь, делят на изделия большой линейной протяженности (ленты транспортерные, кабели и кабельная продукция, профильно-погонажные изделия и трубопроводная продукция) и изделия малой линейной протяженности (РТИ, каучуки и эластомеры, древесина, пластмассы и композиты). К твердым сыпучим (порошкообразным) материалам относят полимерные смеси на основе песка и цемента, полимерные гранулы. К жидким материалам относятся смолы полимеризаци-

онные и поликонденсационные, используемые в технологиях укрепления горного массива, эмульсии, дисперсии, клеи, ПАВ, смачиватели и антипирогены.

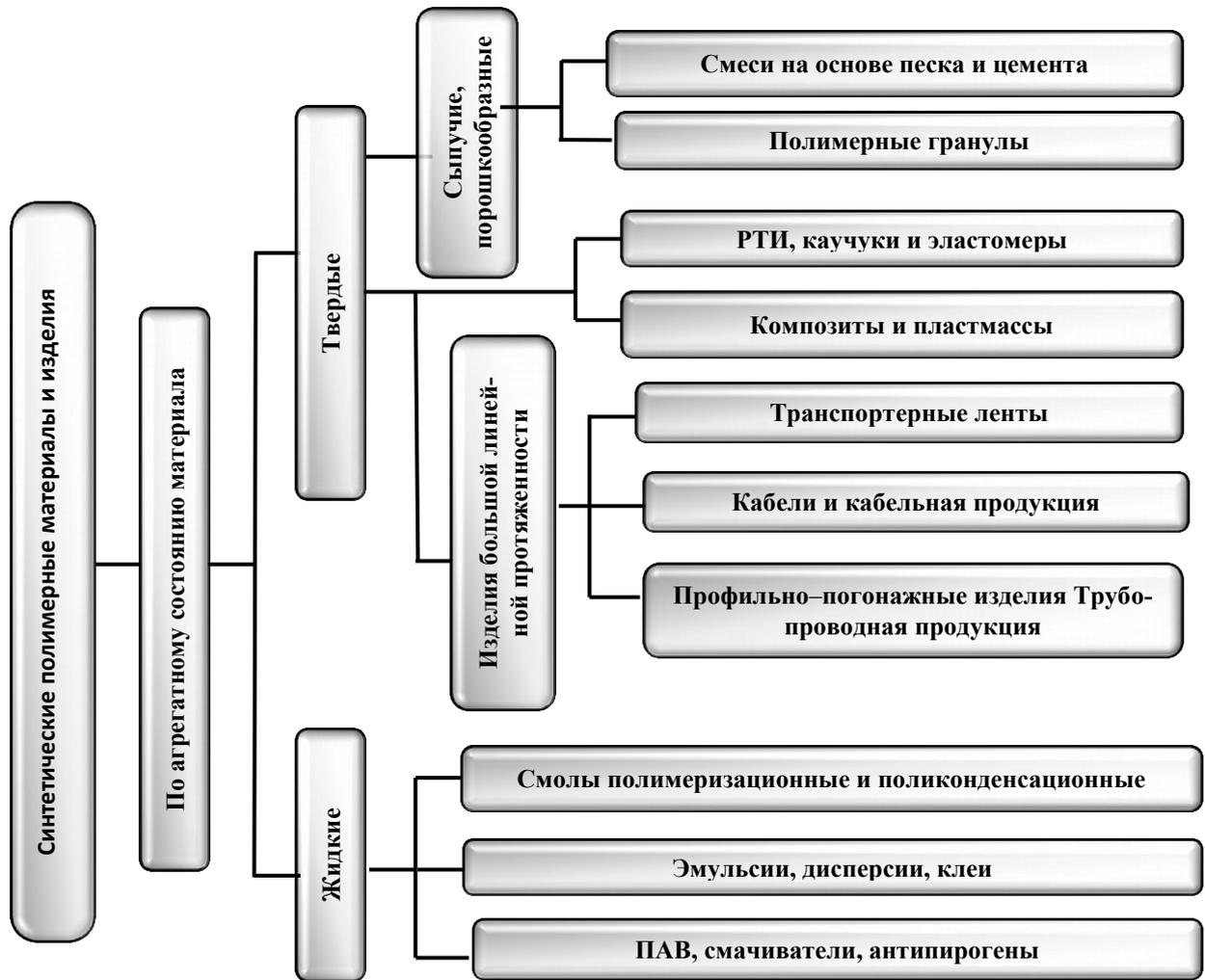


Рисунок 6.15 – Классификация шахтных полимерных материалов

На основе анализа и синтеза существующих систем классификации в системе контроля пожароопасных и токсических свойств полимерных материалов автором разработана классификация, приведенная ниже в п. 6.4.1, где в качестве основы взят перечень материалов по группам продукции. Выбор обусловлен тем, что данная классификация соответствует номенклатуре продукции, изложенной в нормативном документе «ОК 005–93. Общероссийский классификатор продукции» (ОКП) [187]. Это законодательно утвержденный, общепо-

требительный документ, уже имеющий в своем составе номенклатуру продукции, в том числе и те виды продукции, которые применимы на предприятиях угольной промышленности, что исключает двойное толкование фирменного и химического названия материала. Кроме этого, в классификации учитываются химический состав, физико–механические свойства и агрегатное состояние, а также геометрические параметры изделия.

6.4. Разработка алгоритма испытаний шахтных полимерных материалов по параметрам пожарной и токсической безопасности

Испытания основаны на определении комплекса параметров пожароопасности и токсической опасности материала (изделия) в условиях испытательной лаборатории (центра) и установлении соответствия критериям, изложенным в нормативных документах. Алгоритм проведения испытаний материалов на соответствие требованиям пожарной и токсической безопасности, разработанный автором, дан на рисунке 6.16.

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

6.4.1. Определение группы полимерной продукции

Важным этапом для идентификации и последующих испытаний является этап классификации продукции и отнесение ее к группам материалов. 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 (продукции).

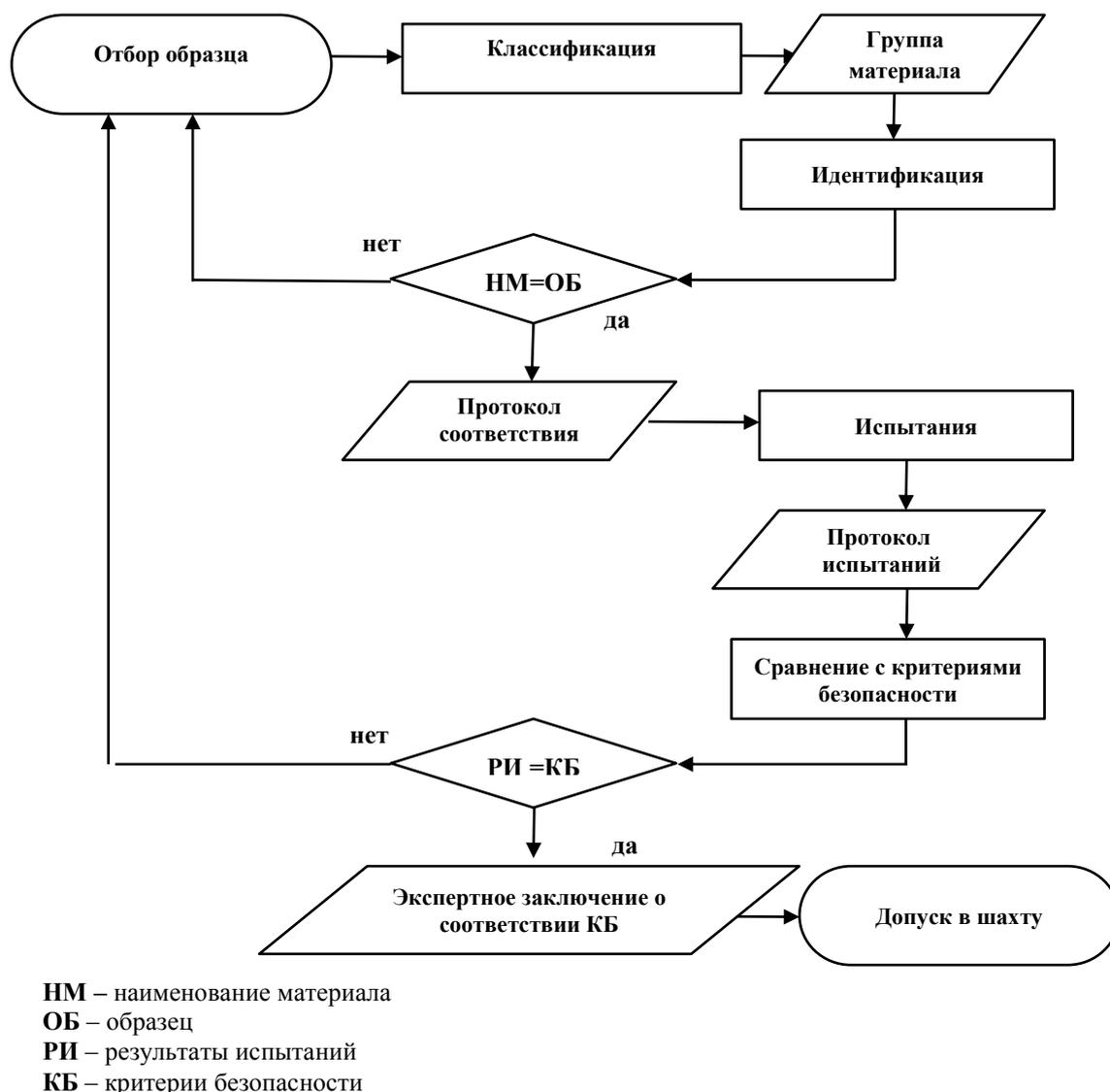


Рисунок 6.16 – Алгоритм испытаний полимерных материалов на соответствие требованиям безопасности

Как было сказано выше, в качестве основы для классификации материалов и изделий по группам продукции принят «ОК 005–93. Общероссийский классификатор продукции» (ОКП). В таблице 6.3 приведена классификация продукции, используемой на предприятиях УП, которая разбита на пять групп согласно номенклатуре ОКП [187] и таможенной номенклатуре Евро-Азиатского Экономического Союза (ТН ЕАЭС) [188].

Кроме этого, в данной классификации учитываются химический состав, физико–механические свойства, агрегатное состояние материала и геометрические особенности изделия (линейная протяженность).

Таблица 6.3– Классификация полимерной продукции 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 нестационарной 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
	Смолы полимеризационные и получаемые поликонденсацией	Смолы полиэфирные, фенолформальдегидные, карбамидоформальдегидные, полиуретановые	221100 222100	3901–3910
5	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	–

6.4.2. Процедура идентификации

Процедура идентификации полимерных материалов (рисунок 6.17) состоит из дополняющих друг друга форм и методов контроля: анализа документов фирмы–поставщика, визуального и органолептического метода и, как за-

вершающий этап, использования физико–химических методов, применение которых зависит от агрегатного состояния материала.

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



Рисунок 6.17 – Схема проведения процедуры идентификации

В таблице 6.4 даны параметры входного контроля в соответствии с особенностями каждой группы. Для групп продукции 1–4, то есть твердых материалов, в том числе изделий большой линейной протяженности, это будет горючесть в пламени газовой горелки. Для жидких материалов группы 5 – температуры воспламенения и самовоспламенения.

Таблица 6.4– Параметры входного контроля согласно группам продукции

Группа материала	Методы входного контроля
1, 2, 3, 4	Горючесть в пламени газовой горелки.
5	Температура воспламенения, самовоспламенения

С целью установления тождественности исходного материала, поставляемого потребителю, с образцами материала, прошедшего сертификационные испытания, могут применяться более сложные физико-химические методы идентификации.

6.4.3. Определение показателей пожарной и токсической безопасности для групп полимерных материалов

На основе анализа ряда российских нормативных документов, регламентирующих требования к промышленной безопасности полимерной продукции, таких как «Правила безопасности в угольных шахтах» [15], «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» [13], ГОСТ 12.1.044–89 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» [16], СанПиН 2.2.2948–11 «Гигиенические требования к организациям, осуществляющим деятельность по добыче и переработке угля (горючих сланцев) и организации работ» [23], РД 03–423–01 «Нормы безопасности на конвейерные ленты для опасных производственных объектов и методы испытаний» [17], ГОСТ Р 54772–2011 «Трубы вентиляционные гибкие шахтные и фасонные части к ним. Общие технические требования и методы испытаний» [19]; ГОСТ 31565 – 2012 «Кабельные изделия. Требования пожарной безопасности» [18], Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313–03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» [29], ОСТ 12.43.244–83 «Материалы и изделия для угольных и сланцевых шахт. Методы определения степени пожарной опасности» [8] и других автором разработан перечень показателей пожарной и токсической безопасности для полимерных материалов и изделий, применяемых на предприятиях УП (таблица 6.5).

Из таблицы видно, что основными показателями пожарной и токсической безопасности для полимерной продукции, применяемой на предприятиях УП,

являются: группа горючести, кислородный индекс, класс опасности по критерию токсичности продуктов горения (ТПГ), дымообразующая способность, определение массы аэрозолей термодеструкции. 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.

Таблица 6.5 – 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 ТПГ	+	+	+	+	+
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 (–)					

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 со-

ставе ампул химического крепления анкеров, смачивающих, связывающих веществ и антипирогенов, то есть тех 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.

6.4.4. Процедура испытаний материалов

Проведение испытаний является наиболее сложным и требующим больших материальных затрат этапом контроля. 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. Лаборатория должна располагать специальным помещением, лабораторной базой и штатом квалифицированных специалистов.

Основой работы испытательной лаборатории является реализация принципов, норм, правил, требований ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009 [189] с целью получения достоверных результатов измерений и эффективности их использования.

Измерения параметров пожарной и токсической опасности должны производиться в соответствии с основополагающими стандартами ГСИ, руководящими нормативными документами и методическими разработками 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 (СО), применяемые для градуировки СИ, контроля качества получаемых результатов измерений.

Методики (методы) измерения должны иметь свидетельства об аттестации, выданные Федеральным центром стандартизации, метрологии и испытаний. В таблице 6.6 указаны основные методики измерений параметров пожарной и токсической безопасности. Перечень методик сформирован автором на основе анализа нормативно–технической документации. Кроме уже имеющихся методик, в него включены впервые разработанные и апробированные методики, приведенные в 3, 4 и 5–ом разделах данной диссертационной работы.

Перечень содержит государственные стандарты, руководящие документы Ростехнадзора, разработанную автором данной диссертационной работы, утвержденную и внесенную Госреестр методику («Методика (метод) измерений показателя токсичности веществ и материалов» ФР.1.31.2014.18129) и ряд других методик, применяющихся в испытательной лаборатории НЦ ВостНИИ. Результаты испытаний оформляют в виде протоколов испытаний, в которых делается заключение о соответствии (либо несоответствии) результатов испытаний критериям безопасности.

Таблица 6.6 – Перечень методик измерений пожароопасных и токсических свойств 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 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

Показатель пожарной опасности	Наименование документа	Рекомендуемая методика измерения
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	<p>Метод экспериментального определения температуры вспышки жидкостей в закрытом тигле</p> <p>Метод экспериментального определения температуры вспышки жидкостей в открытом тигле</p> <p>Метод экспериментального определения температуры воспламенения жидкостей</p> <p>Метод экспериментального определения температуры воспламенения твердых веществ и материалов</p> <p>Метод экспериментального определения температуры самовоспламенения газов и жидкостей</p> <p>Метод экспериментального определения температуры самовоспламенения твердых веществ и материалов</p>
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 ТПП	ФР.1.31.2014.18129	Методика (метод) измерений показателя токсичности веществ и материалов*
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	<p>Определение количества выделяемых газов галогенных кислот</p> <p>Определение степени кислотности выделяемых газов измерением pH и удельной проводимости</p>
Нераспространение пламени	ГОСТ 54772–2011	Метод испытания вентиляционных гибких шахтных труб на нераспространение пламени
* – впервые разработанные методики		

6.4.5. Процедура оценки шахтных полимерных материалов по критериям безопасности

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

В таблице 6.7 дан сформированный автором перечень критериев безопасности для допуска полимерных материалов к использованию на предприятиях угольной промышленности с указанием регламентирующего документа и приведенного в нем норматива безопасности.

Оценка материалов по параметрам безопасности производится следующим образом. Результаты испытаний, оформленные в виде протокола, сравнивают с критериями безопасности и в случае соответствия передают в орган по сертификации, а в случае несоответствия передают заказчику – для повторного отбора пробы материала, предприятию–изготовителю для изменения рецептуры изготовления материала либо предприятию–потребителю для обоснования отказа в закупке партии некачественной продукции.

Таблица 6.7 – Критерии пожарной и токсической безопасности шахтных полимерных материалов

Показатель безопасности	Наименование документа	Критерии допуска материала для эксплуатации в угольных шахтах
Группа горючести	ГОСТ 12.1.044–89	Трудногорючие (трудносгораемые), трудновоспламеняемые
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

Показатель безопасности	Наименование документа	Критерии допуска материала для эксплуатации в угольных шахтах
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
Газовыделение при смешивании, отверждении 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 ТПГ, 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

6.4.6. Порядок допуска материалов к эксплуатации на предприятиях угольной промышленности

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

Заказчик информирует о результатах экспертизы ассоциацию предприятий–изготовителей и потребителей полимерной продукции, а также передает

протоколы испытаний в информационную систему Росаккредитации для широкого доступа и ознакомления заинтересованных лиц. Эта информация будет содержаться на сайте Росаккредитации (информационная система ФГИС) [159, 190] и в других печатных и информационных изданиях и средствах массовой информации и включать сведения о фирмах–производителях и продукции, прошедшей испытания на соответствие требованиям пожарной и токсической безопасности, сертификатах безопасности и экспертных заключениях, выданных испытательными центрами.

Предприятие–потребитель либо проектная организация на основе результатов испытаний и экспертного заключения о пожароопасных и токсических свойствах материала разрабатывает дополнительные меры пожарной безопасности и меры по защите работников от неблагоприятного воздействия вредных веществ.

Система контроля пожароопасных и токсических свойств полимерных веществ и материалов, таким образом, включает в себя ряд методологически обоснованных этапов: отбор проб, идентификацию, классификацию, установление группы продукции, испытания, сравнение с критериями безопасности, выдачу экспертного заключения, допуск к эксплуатации, а также процедуру информирования о безопасной полимерной продукции широкого круга потребителей и производителей [191]. Система контроля четко определяет порядок регистрации материала (изделия), идентификации, испытаний, подтверждения соответствия, приемки и ввода ее в эксплуатацию.

6.5. Комплекс противопожарных мероприятий и мер по предупреждению неблагоприятного воздействия вредных веществ при использовании полимерных материалов на угольных шахтах

Обеспечение безопасных условий труда на угольных шахтах при использовании синтетических и полимерных материалов возможно при строгом со-

блюденнии комплекса противопожарных, санитарно–гигиенических и организационно–технических мероприятий. На основе экспертных заключений АО «НЦ ВостНИИ», а также с учетом разработок специалистов по гигиене труда и профзаболеваниям [137] приводятся следующие рекомендации.

Работы, связанные с применением синтетических смол и материалов (нагнетание растворов смол в массив, химическое анкерование, нанесение изоляционных покрытий, обработка антипирогенными составами и т.д.), должны выполняться в соответствии с паспортом, в котором изложена схема и порядок выполнения работ, меры по обеспечению пожарной безопасности и безопасности труда. Паспорта и технологические карты на выполнение работ составляются администрацией горного предприятия в соответствии с техническими условиями, временными руководствами на применение используемой технологии, в которых изложены меры защиты и условия безопасной работы.

Кроме того, в указанных документах регламентируются свойства и химический состав материалов, концентрация компонентов в исходном и конечном продуктах, время между обработкой и выемкой горного массива, время допуска людей в выработку после проведения работ по герметизации вентиляционных сооружений, рекомендуемые средства индивидуальной защиты и др.

Применение полимерных материалов и технологий в зонах пластов с выявленными очагами эндогенных пожаров, в зонах геологических нарушений и пластов, опасных по горным ударам и внезапным выбросам угля, породы и газа, должно быть ограничено либо оговорено специально.

Места производства работ должны быть обеспечены первичными средствами пожаротушения, которые используются для локализации и ликвидации загораний, а также пожаров в начальной стадии их развития. Противопожарный инвентарь и средства пожаротушения следует размещать в хорошо доступных и видимых (освещаемых) местах.

Все работники должны знать свои обязанности при возникновении аварии, пожара, уметь пользоваться средствами первой медицинской помощи,

средствами пожаротушения, а также приборами защиты органов дыхания. На участке работ должны быть обтирочный материал, сосуд с чистой водой для промывания глаз при попадании в них раздражающих веществ. Для защиты кожных покровов от воздействия смол рекомендуется использовать защитные пасты и кремы. На участках с возможными очагами возникновения эндогенных пожаров и деструкции при этом полимерных материалов с образованием высокотоксичных продуктов горения, при большом объеме работ (нагнетание растворов смол в горный массив, возведение изоляционных перемычек и т.д.) все работающие на участке проведения этих работ должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты органов дыхания и глаз с коэффициентом защиты 50.

Для обеспечения безопасных условий труда при использовании фенолформальдегидных, карбамидоформальдегидных, полиэфирных смол для укрепления горных пород, анкерования, закладки выработанного пространства и возведения перемычек в соответствии с исходными данными технологического процесса должны быть рассчитаны и обоснованы параметры вентиляции и максимальный расход материала с учетом норм ПДК в воздухе рабочей зоны.

Горнорабочие не должны находиться ближе 5 м от обрушенных пород, в которые проводилось нагнетание скрепляющих составов на основе полимерных смол. При больших площадях обрушения и в случае передвижения крепи по всей длине лавы или одновременном перемещении более трех секций механизированной крепи нахождение людей на исходящей струе недопустимо.

Обслуживающий персонал предприятий должен знать характеристики применяемых веществ и материалов, которые следует обозначать и маркировать в установленном порядке. Применять в производственных процессах и хранить вещества и материалы с неизученными параметрами пожарной и токсической опасности запрещается.

Проникновение аэрозолей и паров вредных веществ при выполнении работ по возведению и герметизации вентиляционных сооружений способом

напыления пенополиуретановых составов на полиизоцианатной основе возможно как через органы дыхания, так и через неповрежденную кожу, поэтому все работы по напылению должны производиться с использованием индивидуальных средств защиты работающих: спецодежды, защитной обуви, резиновых перчаток и противогазов марки А. В момент производства изоляционных работ (напыление) пенополиуретановым составом и в течение 1 ч после окончания процесса напыления запрещаются другие работы и пребывание рабочих в местах, где проводились работы по возведению и герметизации вентиляционных сооружений.

Для создания безопасных условий труда при применении технологии упрочнения пород способом химического анкерования необходимо устье шпура после установки анкера закрывать уплотнительным резиновым или пенопластовым кольцом, которым снабжается анкерный стержень. Для предотвращения попадания летучих веществ, выделяющихся из шпура в зону дыхания, необходимо чтобы при установке анкерного стержня проходчик располагался лицом к устью шпура не ближе 30 см. При обращении с ампулами обязательно соблюдать осторожность, чтобы не раздавить пробирку, находящуюся внутри ампулы и не порвать полиэтиленовую оболочку. В случае вытекания полиэфирной смеси из полиэтиленовой оболочки ампулу можно использовать при анкеровании, закладывая ее в шпур между целыми ампулами. Если в ампуле разрушена пробирка, то содержимое ее следует залить водой. Реагируя с 2,4-толуилنديизоцианатом, вода превращает его в малолетучий и менее токсичный толуилنديамин, в результате чего прекращается выделение 2,4-толуилنديизоцианата в рудничную атмосферу. Испорченные за смену 1–2 ампулы разрешается засыпать в отработанной зоне; при большом количестве их следует возвращать на поверхность и уничтожать в соответствии с правилами обращения с химическими веществами. Транспортировка ампул и хранение их должны осуществляться в специальной таре (ящики с плотно закрывающимися

крышками: деревянные, металлические или пластмассовые). Брать ампулы и работать с ними без перчаток не разрешается.

Все виды работ, связанные с применением полимерных синтетических материалов, должны осуществляться специальной бригадой (бригадами), члены которой обучены безопасным приемам и правилам работы с химическими веществами и знакомы с токсическими свойствами используемых веществ, мерами профилактики, защиты и оказания первой помощи при химическом отравлении.

Производственные процессы, связанные с применением синтетических материалов (нагнетание в массив, набрызг-технологии для нанесения изоляционных покрытий, обработка угля смачивателями и антипирогенами и т.д.), должны быть механизированные с дистанционным управлением. Ручное нанесение материалов или с помощью полумеханизированных установок (пистолет, краскопульт и т.д.) может быть допущено при выполнении аварийных или малых по объему работ (склеивание изоляционных скорлуп и т.д.).

С целью снижения интенсивности выделения летучих продуктов в период миграции в воздушную среду шахт при применении синтетических материалов должны соблюдаться следующие требования:

– исходные компоненты синтетических материалов должны доставляться к месту использования в герметически закрытой металлической таре. В горных выработках, где ведутся работы с применением синтетических материалов, разрешается хранить минимальное количество исходных компонентов, необходимых на рабочий день (смену), остальное количество исходных компонентов хранится в емкостях на складе;

– переливание исходных компонентов в рабочие емкости и их перемешивание должны осуществляться механизированным способом (с помощью насоса или путем выдавливания воздуха из закрытой тары);

– при нагнетании шпуры должны иметь надежную герметизацию, при химическом анкерowaniu устье шпуры должно закрываться уплотнительными

(резиновыми, пенопластовыми) кольцами, которыми снабжается анкерный стержень;

– при проливе растворов синтетических смол на почву выработки (аварийные ситуации) они должны быть немедленно собраны в специальный герметически закрывающийся металлический ящик, который вместе с транспортными вагонетками должен вывозиться на поверхность для последующего обезвреживания.

Для предупреждения попадания летучих продуктов в период миграции в зону дыхания рабочих их направление (нагнетание в каждую последующую скважину, шпур; очередность установки каждого последующего анкера; нанесение изоляционного покрытия и т.д.) должно быть противоположным движению вентиляционной струи. При проведении работ с применением синтетических материалов в выработках должно осуществляться интенсивное проветривание, обеспечивающее разбавление вредных веществ до предельно допустимых концентраций.

При использовании полимерных материалов должен производиться контроль рудничной атмосферы, обеспечивающий мониторинг содержания вредных веществ на рабочих местах.

Выводы по 6 разделу

1. Сформулированы принципы прогнозирования и превентивного контроля параметров пожарной и токсической безопасности шахтных полимерных материалов.

2. Главенствующей в обеспечении качества и безопасности полимерной продукции, поступающей на предприятия УП, становится процедура добровольной сертификации этой продукции, инициатором которой должна явиться ассоциация производителей и потребителей полимерной продукции.

3. В качестве основы для классификации материалов и изделий по группам продукции принят «ОК 005–93. Общероссийский классификатор продукции» (ОКП) как законодательно утвержденный, общеупотребительный документ, уже имеющий в своем составе номенклатуру продукции, в том числе и те виды продукции, которые применимы на предприятиях УП.

4. Выбор физико–химических методов идентификации, параметров испытаний и критериев пожарной и токсической опасности материала производится согласно пяти групп полимерных материалов. Эти группы сформированы по их химическому составу, применению в технологических циклах, геометрическим размерам (линейной протяженности), агрегатному состоянию, а также видам продукции по кодам ОК 005–93.

5. Алгоритм испытаний включает в себя процедуры: отбор пробы, определение группы продукции, идентификация материала, измерение его пожароопасных и токсических свойств и параметров, оценка соответствия материала критериям безопасности, выдача экспертного заключения о соответствии требованиям безопасности, что является основанием для допуска продукции к применению на предприятиях УП.

6. Важным звеном системы контроля является информирование предприятий–изготовителей и потребителей полимерной продукции путем донесения до них сведений о безопасной продукции, поступающих из аккредитованных испытательных лабораторий (центров). Эта информация должна содержаться на сайте Росаккредитации (информационная система ФГИС) и в других средствах массовой информации и включать сведения о фирмах–производителях и полимерной продукции, прошедшей испытания на соответствие требованиям пожарной и токсической безопасности, сертификатах безопасности и экспертных заключениях, выданных испытательными центрами.

Заключение

В диссертации на основании выполненных автором исследований процесса термодеструкции синтетических полимеров и особенностей их применения в технологиях подземной угледобычи решена крупная научная проблема повышения 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 является токсичное газо– и дымовыделение при 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_{II} , 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: оксида углерода, диоксида серы, оксидов азота, формальдегида, хлористого водорода, цианистого водорода.

Морфологические и физико–химические исследования твердых аэрозолей термодеструкции – фиброгенов и канцерогенов показали, что они в максимальном режиме разложения представлены мелкосажистыми частицами (размерами 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 выше установленного 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 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 результатами испытаний других лабораторий, проведенных стандартным методом экспериментальной токсикометрии (испытания с затравкой лабораторных животных), показало совпадение оценки класса 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 зависимостей 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 анкеров (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 пропилена, 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 подтвердили результаты теоретического прогноза, полученного на основе математических моделей и исследований кинетики газовыделения в лабораторных условиях.

6. Сформулированы принципы прогнозирования и превентивного контроля пожарной и токсической безопасности шахтных полимерных материалов. Впервые введена классификация шахтных полимерных материалов, 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. Разработан алгоритм испытаний полимерных материалов на соответствие требованиям безопасности, состоящий из этапов: отбор пробы, классификация, идентификация материала, измерение параметров пожароопасных и токсических свойств и параметров оценка соответствия материала критериям безопасности, допуск продукции к эксплуатации на угольных шахтах.

На основе полученных результатов экспериментов разработаны и 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 на угольных шахтах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В приоритетах развития угольной отрасли модернизация и экология /Новости/ Энергоэффективная Россия. URL: http://www.energy2020.ru/news/news3611.php?sphrase_id=4333 (дата обращения: 09.04.14).
2. Технология физико-химического упрочнения горных пород / В.В. Васильев, В.И. Левченко. – М.: Недра, 1991. – 266 с.: ил.
3. Климчук, И.В. Опыт применения полимерных технологий на горнодобывающих предприятиях России / И.В. Климчук, В.М. Маланченко // Горная промышленность. – 2007. – № 4. – С. 22–25.
4. Чубриков, А.В. Технология упрочнения зон нарушения полимерной смолой для сохранения высоких нагрузок на очистной забой / А.В. Чубриков, А.С. Марков, В.В. Хрипков // Уголь. – 2005. – № 5. – С. 69–71.
5. Шатилов, С.В. Меры предупреждения обрушений пород в горных выработках угольных шахт / С.В. Шатилов, В.В. Васильев // Безопасность труда в промышленности. – 2014. – № 1. – С. 26–28.
6. Васильев, В.В. Затяжка горных выработок стеклопластиковыми материалами / В.В. Васильев, С.В. Шатилов // Безопасность труда в промышленности. – 2012. – № 8. – С. 74–77.
7. Полимерные композиции в горном деле / В.В. Васильев. – М.: Наука, 1986. – 294 с.
8. ОСТ 12.43.244–83. Материалы и изделия для угольных и сланцевых шахт. Методы определения степени пожарной опасности. – Донецк: ВНИИГД, 1984. – 20 с.
9. ГСТУ 12.11.402–97. Речовини, матеріали та вироби для вугільних шахт. Методи визначення пожежної небезпеки: введ. 01.07.1998. – Донецк: НИИГД, 1998. – 32 с.
10. О техническом регулировании: федер. закон Рос. Федерации от 27 декабря 2002 г. N 184–ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собр. Рос. Федерации 15

декабря 2002 г.; одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 декабря 2002 г. – М.: ЗАО НТЦ ПБ, 2015. – 102 с.

11. Технический регламент о безопасности машин и оборудования: утв. постановлением Правительства Рос. Федерации от 15 сентября 2009 г. N 753). Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 22.05.2015).

12. ГОСТ Р 51293–99. Идентификация продукции. Общие положения. Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 22.05.2015).

13. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности»: федер. закон от 22 июля 2008 г. № 123–ФЗ (с изм. и доп.): принят Гос. Думой Федер. Собр. Рос. Федерации 4 июля 2008 г.; одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 11 июля 2008 г. – Сер. 19. – Вып. 1. – М.: ЗАО НТЦ ПБ, 2015. – 198 с.

14. Об утверждении Правил безопасности в угольных шахтах от 5 июня 2003 г. № 50 (с изм. и доп.): постановление Госгортехнадзора России. Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 22.05.2015).

15. Правила безопасности в угольных шахтах: федер. нормы и правила в обл. пром. безопасности: утв. приказом Ростехнадзора от 19 ноября 2013 г. № 550. – Сер. 05. – Вып. 11. – М.: ЗАО НТЦ ПБ, 2014. – 250 с.

16. ГОСТ 12.1.044–89 (СТ СЭВ 4831–84, СТ СЭВ 6219–88, МС ИСО 4589, СТ СЭВ 6527–88). Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения: утв. постановлением Гос. комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 12 декабря 1989 г. N 3683 (с изм. и доп.). Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 22.05.2015).

17. РД 03–423–01. Нормы безопасности на конвейерные ленты для опасных производственных объектов и методы испытаний: утв. постановлением

Госгортехнадзора России от 26 июня 2001 г. N 24. – Сер. 03. – Вып. 5. – М.: ЗАО НТЦ ПБ, 2014. – 150 с.

18. ГОСТ Р 53315–2009. Кабельные изделия. Требования пожарной безопасности: утв. приказом Федер. агентства по техн. регулированию и метрологии от 18 февраля 2009 г. N 91–ст (с изм. и доп.). Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 22.05.2015).

19. ГОСТ Р 54772–2011. Трубы вентиляционные гибкие шахтные и фасонные части к ним. Общие технические требования и методы испытаний. Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 09.06.2015).

20. ГОСТ 12.1.004–91. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования: утв. постановлением Госстандарта СССР от 14 июня 1991 г. N 875 (с изм. и доп.). Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 22.05.2015).

21. ГОСТ 12.1.007–76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности: утв. постановлением Госстандарта СССР от 10 марта 1976 г. N 579). Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 22.05.2015).

22. О санитарно–эпидемиологическом благополучии населения: федер. закон Рос. Федерации от 30 марта 1999 г. N 52–ФЗ: принят Гос. Думой 12 марта 1999 г.; одобрен Советом Федерации 17 марта 1999 г. (с изм. и доп.). Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 22.05.2015).

23. СанПиН 2.2.2948 – 11. Гигиенические требования к организациям, осуществляющим деятельность по добыче и переработке угля (горючих сланцев) и организации работ: утв. постановлением гл. гос. санитар. врача Рос. Федерации от 21 июля 2011 г. № 102. Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 09.06.2015).

24. Об утверждении единого перечня продукции, подлежащей обязательной сертификации, и единого перечня продукции, подтверждение соответствия

которой осуществляется в форме принятия декларации о соответствии: постановление Правительства Рос. Федерации от 1 декабря 2009 г. N 982 (с изм. и доп.). Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 09.06.2015).

25. О применении санитарных мер в Таможенном союзе: решение Комиссии Таможенного союза от 28 мая 2010 г. N 299 (с изм. и доп.). Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 09.06.2015).

26. Постановление Правительства РФ от 17.03.2009 N 241 (ред. от 31.03.2015) "Об утверждении списка продукции, которая для помещения под таможенные режимы, предусматривающие возможность отчуждения или использования этой продукции в соответствии с ее назначением на территории Российской Федерации, подлежит обязательному подтверждению соответствия требованиям Федерального закона «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности». Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 09.06.2015).

27. Р 2.2.2006–05. Руководство по гигиенической оценке факторов рабочей среды и трудового процесса. Критерии и классификация условий труда: утв. гл. гос. санитар. врачом Рос. Федерации 29 июля 2005 г. Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 22.05.2015).

28. ГОСТ 12.1.005–88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно–гигиенические требования к воздуху рабочей зоны: утв. постановлением Госстандарта СССР от 29 сентября 1988 г. N 3388 (с изм. и доп.). Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 22.05.2015).

29. ГН 2.2.5.1313–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны: утв. гл. гос. санитар. врачом Рос. Федерации 27 апреля 2003 г. Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 22.05.2015).

30. Смирнов, Н.В. Прогнозирование пожарной опасности строительных материалов: дис. ... докт. техн. наук: 05.26.03 / Смирнов Николай Васильевич. – М., 2002. – 273 с.

31. Нагановский, Ю.К. Совершенствование методов идентификации и контроля пожароопасных свойств строительных материалов и средств огнезащиты: дис. ... канд. техн. наук: 05.26.03 / Нагановский Юрий Кузьмич. – М., 2007. – 215 с.

32. Молчадский, О.И. Прогноз пожарной опасности строительных материалов при использовании методов термического анализа: дис. ... канд. техн. наук: 05.26.03 / Молчадский Олег Игоревич. – М., 2001. – 209 с.

33. Трушкин, Д.В. Совершенствование методологии определения пожарной опасности строительных материалов: дис. ... канд. техн. наук: 05.26.03 / Трушкин Дмитрий Владимирович. – М., 2004. – 226 с.

34. Пузач, С.В. К определению показателя токсичности продуктов горения горючих веществ и материалов в помещении / С.В. Пузач, Доан Вьет Мань, В.Г. Пузач // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т. 20, № 4. – С. 4-13.

35. Методы расчета тепломассообмена при пожаре в помещении и их применение при решении практических задач пожаровзрывобезопасности / С.В. Пузач. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2005. – 336 с.

36. Пузач С.В., Сулейкин Е.В., Акперов Р.Г. и др. Повышение достоверности экспериментальных методов определения показателя токсичности веществ и материалов // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т. 22, № 2. – С. 29-37.

37. Прогнозирование опасных факторов пожара в помещении / Ю.А. Кошмаров. – М.: Академия ГПС МВД России. – 2000. – 118 с.

38. Барботько, С.Л. О комплексной оценке пожарной опасности материалов / С.Л. Барботько, Н.И. Голиков // Пожаровзрывобезопасность. – 2008. – Т.17. – № 6. – С. 18–24.

39. Определение показателя токсичности продуктов горения материалов экспериментально–расчетным методом / В.С. Иличкин, Н.В.Смирнов, Ю.Н. Елисеев, Ю.Ю. Белоусов, А.А. Зайцев, М.А. Комова // Пожаровзрывобезопасность. – 2005. – № 3. – С. 29–34.

40. Трушкин, Д.В. Проблемы определения дымообразующей способности строительных материалов / Д.В. Трушкин, И.М. Аксенов // Пожаровзрывобезопасность. – №1. – 2002. – С. 29–37.

41. Беляева, Л.С. Процедура и методы идентификации шахтных материалов / Л.С. Беляева, А.В. Бондаренко, И.Н. Непочатых // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. / НИИГД. – Донецк: НИИГД, 2010. – С. 106–114.

42. Идентификация веществ, материалов и средств огнезащиты перед испытаниями на пожарную опасность / Н.Г. Дудеров, Н.В. Смирнов, Ю.К. Нагановский, Е.Д. Михайлова, О.И. Молчадский, М.В. Чиликин // Пожаровзрывобезопасность. – 1999. – № 5. – С. 20–28.

43. Попова, Г.С. Идентификация полимерной матрицы в сложных композиционных материалах / Г.С. Попова, В.М. Рябикова // Пластические массы. – 1986. – № 2. – С. 46 – 48.

44. Беляева, Л.С. Кислородный индекс в системе показателей пожароопасности конвейерных лент / Л.С. Беляева, А.В. Бондаренко, А.С. Чумак // Уголь Украины. – 2001. – № 6. – С. 37–38.

45. Беляева, Л.С. Метод комплексного термического анализа для определения пожароопасности шахтных конвейерных лент / Л.С. Беляева, А.В. Бондаренко, О.Н. Митяшова // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. / НИИГД. – Донецк: НИИГД, 1999. – С. 143–149.

46. Определение пожароопасности материала шахтных конвейерных лент / Л.С. Беляева, А.В. Бондаренко, В.И. Саранчук, Л.Я. Галушко // Уголь Украины. – 2000. – № 1. – С. 37 – 39.

47. Чумак, О.С. Параметри пожежонебезпеки конвеєрних стрічок для вугільних шахт – деякі висновки з роботи сертифікаційного центру / О.С. Чумак,

Л.С. Беляева, О.В. Бондаренко // Хімічна промисловість України. – 2000. – № 6. – С. 53 – 57.

48. Чумак, А.С. Входной контроль веществ, материалов и изделий для угольных шахт / А.С. Чумак, Л.С. Беляева // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. / НИИГД. – Вып. 47. – Донецк: НИИГД, 2010. – С. 69–74.

49. Анализ полимеризационных пластмасс / Г.С. Попова, В.П. Будтов, В.М. Рябикова, Г.В. Худобина. – Л.: Химия, 1988. – 304 с.

50. 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).

51. Берлин, А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №9. – С. 57–63.

52. Щеглов, П.П. Пожароопасность полимерных материалов / П.П. Щеглов, В.Л. Иванников. – М.: Стройиздат, 1992. – 110 с.

53. 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.

54. 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.

55. 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.

56. 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.

57. 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.

58. 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.

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

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

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

62. 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.

63. Purser D. A. Toxic product yields and hazard assessment for fully enclosed design fires // J. Polym. Int., 2000. – Vol. 49. – No.10. – P. 1232–1255.

64. Austin C. C., Wang D., Ecobichon D. J., Dussault G. Characterization of volatile organic compounds in smoke at municipal structural fires// J. Toxicol. Environ. Health, Part A, 2001. – Vol. 63. – Iss. 6. – P. 437–458.

65. Цендровская, В.А. Некоторые закономерности миграции вредных веществ из строительных полимерных материалов / В.А. Цендровская // Гигиена и санитария. – 1982. – №7. – С.14–17.

66. Грабовецкая, Н.Н. Разработка методов оценки и снижения токсичности полимерных конструкционных материалов при их эксплуатации и горении: дис. ... канд. техн. наук: 05.26.03 / Грабовецкая Наталья Николаевна. – СПб., 2006. – 103 с.

67. Симонов, В.А. Анализ воздушной среды при переработке полимерных материалов / В.А. Симонов, Е.В. Нехорошева, Н.А. Заверовская. – Л.: Химия, 1988. – 224 с.

68. Кустов, В.В. Комбинированное действие промышленных ядов /В.В. Кустов. – М.: Химия, 1975. – 276 с.

69. Петрунь, Н.М. Газообмен через кожу и его значение для организма человека / Н.М. Петрунь. – М.: Медгиз, 1961. –150 с.

70. Бобков, С.С. Синильная кислота / С.С. Бобков, С.И. Смирнов. – М.: Химия, 1970. – 172 с.

71. EcoCat / Требования к воздуху рабочей зоны. URL:<http://ecocat.biz/vozduh%20trebovania> (дата обращения: 03.07.2013).

72. Разработать методику оценки выделения хлопьевидных аэрозолей при термическом разложении негорючей резиноканевой ленты шириной 800–1200 мм: отчет о НИР / ВостНИИ; рук. В.И. Хавова; исполн.: С.П. Ворошилов, Ю.А. Миллер. – Кемерово, 1993. – 37 с. – № ГР 1691114000.

73. 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.

74. 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.

75. ГСТУ 10.1–0017102–008–2003. Зони загазування гірничих виробок вугільних шахт продуктами термодеструкції від підземних пожеж. Методика розрахунку. – Київ: Мінпаливенерго України, 2003. – 25 с.

76. Чумак, А.С. Оценка предельной массы размещенного в горной выработке материала по пожарной опасности / А.С. Чумак, Л.С. Беляева // Горноспасательное дело. – 2011. – Вып. 48. – С.144–151.

77. Иличкин, В.С. Токсичность продуктов горения полимерных материалов. Принципы и методы определения / В.С. Иличкин. – СПб.: Химия, 1993. – 136 с.

78. Токсичные компоненты пожаров / Н.Ф. Маркизова, Т.Н. Преображенская, В.А. Башарин, А.Н. Гребенюк. – М.: Фолиант, 2008. – 203 с.

79. Лирова, Б.И. Анализ полимерных композиционных материалов: учебное пособие / Б.И. Лирова, Е.В. Русинова. – Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2008. – 187с.

80. Бояркина, В.В. Комплексные санитарно–химические и токсикологические исследования полимерных материалов с учетом возрастной чувствительности организма: дис. ... канд. биол. наук: 14.00.07 / Бояркина Вера Васильевна. – СПб. – 1999. – 103 с.

81. Шафран, Л.М. Токсикология горения: Основные задачи и перспективы развития / Л.М. Шафран //Актуальные проблемы транспортной медицины. – № 4 (6). – 2006. – С. 23–32.

82. Kaplan H. L., Grand A. F., Hatzell G. E. Combustion Toxicology: Principles and Test Methods. – Lancaster: Technomic Publishing Co., 1983. – 174 p.

83. Hertzberg N. Isocyanates in fire smoke can be more dangerous than carbon monoxide // BrandPosten, 2003. – No. 28 June 2003. – P. 8–9.

84. Тиунов, Л.А. Токсикология окиси углерода / Л.А. Тиунов, В.В. Кустов. – Л.: Медицина, 1969. – 285 с.
85. Carbon Monoxide (Sec. ed.). IPCS Environmental Health Criteria 213. – Geneva: WHO, 1999. – 464 p.
86. Gad S. C., Anderson R. C. Combustion Toxicology. – Boston: CRC Press, 1990. – 205 p.
87. Гахнапетян, А. П. Судебно–медицинские аспекты отравлений продуктами горения полимерных материалов: автореф. дис. ... канд. мед. наук: 14.00.20 / Гахнапетян Арам Петросович. – СПб., 1997. – 140 с.
88. Мурзаев, А.М. Судебно–медицинская характеристика отравлений продуктами горения азотсодержащих полимерных материалов: дис. ... канд. мед. наук: 14.00.24 / Мурзаев Атай Мурадович. – СПб., 1998. – 124 с.
89. Оценить экологическую опасность по газовому и аэрозольному факторам при термическом разложении материалов, рекомендуемых к использованию в шахтах: отчет о НИР / ВостНИИ; рук. В.И. Хавова; исполн.: С.П. Ворошилов, Т.М. Грачева, В.А. Уварова [и др.] – Кемерово, 1996. – 46 с. – № ГР 16.1032.001.02.
90. 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.
91. Королев, Д.В. Определение физико–химических свойств компонентов и смесей дериватографическим методом: метод. указания к лабораторной работе / Д.В. Королев, К.А. Суворов. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2003. – 33 с.
92. Чумак, А.С. Определение пожарной опасности конвейерных лент методом дериватографии / А.С.Чумак, А.В. Бондаренко // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. / НИИГД. – Вып. 41. – Донецк: НИИГД, 2004. – С. 5–11.

93. Идентификация веществ, материалов и средств огнезащиты перед испытаниями на пожарную опасность / Н.Г. Дудеров, Н.В. Смирнов, Ю.К. Нагановский [и др.] // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. – 1999. – № 5. – С. 20–28.

94. Беляева, Л.С. Сравнительный анализ идентификационных термоаналитических параметров конвейерных лент при определении пожарной опасности / Л.С. Беляева, А.В. Бондаренко // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. / НИИГД. – Донецк: НИИГД, 2009. – С. 101 – 108.

95. 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.

96. 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.

97. Иличкин, В.С. Экспериментальное обоснование метода определения токсичности продуктов горения жидких и порошкообразных веществ / В.С. Иличкин, В.Г. Васильев, В.Л. Смирнов // Пожаровзрывобезопасность. – 1997. – № 4. – С. 11–15.

98. Sumi K., Tshuchiya Y. // Proc. Int. Symposium on Flammability And Fire Retardants. Toronto 1977. Westport, 1977. – P. 241–248.

99. Петров, И.В. Итоги науки и техники. Сер.: провода и кабели / И.В. Петров, М.К. Каменский. – М.: ВРШИТИ, 1987. – Т. 13. – 93 с.

100. Метрологическое обеспечение безопасности труда: справочник. – Т.1. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 240 с.

101. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий (ОНД–86). – Л.: Гидрометеопиздат, 1987. – 68 с.

102. 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.

103. 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.

104. 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.

105. 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.

106. 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.

107. Трушкин, Д.В. Проблемы определения дымообразующей способности строительных материалов /Д.В. Трушкин, И.М. Аксенов // Пожаровзрывобезопасность. –2002.– №1.– С. 29–37.

108. Пожарная опасность строительных материалов / А.Н. Баратов, Р.А. Андрианов, А. Я. Корольченко [и др.]; под ред. А.Н. Баратова. – М.: Стройиздат, 1988. – 380 с.

109. Сидорюк, В.М. Дымообразующая способность и токсичность продуктов горения материалов / В.М. Сидорюк // Пожарная защита судов: сб. науч. тр. / ВНИИПО. – Вып. 10. – М.: ВНИИПО, 1979. – С. 41–45.
110. Драздейл, Д. Введение в динамику пожаров / Д. Драздейл. – М.: Стройиздат, 1990. – 424 с.
111. Батчер, Е. Опасность дыма и дымозащита / Е.Батчер, А. Парнелл. – М.: Стройиздат, 1983. – 152 с.
112. Снегирев, А.Ю. Учет коагуляции дыма при численном моделировании пожара в помещении / А.Ю. Снегирев, Г.М. Махвиладзе, Дж. Робертс // Пожаровзрывобезопасность. – 1999. – Т.8. – № 3. – С. 21–31.
113. Кулев, Д.Х. Морфологические свойства дисперсной фазы дыма при горении полимерных материалов / Д.Х. Кулев, В.Л. Млынский, В.А. Марченко // Безопасность людей при пожарах: сб. науч. тр./ ВНИИПО. – М.: ВНИИПО, 1984. – С.100–107.
114. Bankston C. P. Initial Data on the Physical Properties of Smoke Produced by Burning Materials under Different Conditions / C. P. Bankston, R. A. Cassanova, E. A. Powell, B. T. Zinn // J. Fire and Flammability – 1976. – V.7. – № 2. – P.165–179.
115. Фукс, Н.А. Механика аэрозолей / Н.А. Фукс. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 353 с.
116. Zinn B. T. Investigation of Smoke Particulates Generated During the Thermal Degradation of Natural and Synthetic Materials / B. T. Zinn, E. A. Powell, R. A. Cassanova // Fire Res. – 1977. – V.1. – № 1. – P. 23–36.
117. Меркушина, Т.Г. Определение критического уровня задымленности / Т.Г. Меркушина, Ю.С. Зотов // Безопасность людей на пожарах: сб. науч. тр. / ВНИИПО. – М.: ВНИИПО, 1984. – С. 85–91.
118. Бугер, П. Оптический трактат о градации света / П. Бугер. – М.: Изд-во АН СССР, 1950. – 78 с.

119. Вейцер, Ю.П. Химия и физика маскирующих дымов / Ю.П. Вейцер, Г.П. Лучинский. – М.–Л.: ГИОП, 1938. – 320 с.

120. Лыков, Л.В. Оптические свойства дымов – основа для разработки дымовых фотоэлектрических извещателей / Л.В. Лыков // Пожарная профилактика: сб. науч. тр. / ВНИИПО. – М.: ВНИИПО, 1976. – С. 85–94.

121. Gaskill J. R. Smoke Development of Plastics under Various Fire Parameters / J. R. Gaskill // Soc. Plast. Eng. 30th Annu. Techn. Conf. –Chicago, 1972. – Part 1. – S.1. – P.264–275.

122. Seader J.D. and Chien W.P. Mass Optical Density as a Correlating Parameter for the NBS Smoke Density Chamber // J. Fire and flammabil. V. 5 (April, 1974). – P.151–163.

123. Сидорюк, В.М. Использование законов фотометрии для исследования дымообразующей способности материалов / В.М. Сидорюк // Пожарная защита судов: сб. науч. тр. / ВНИИПО. – Вып. 9. – М.: ВНИИПО, 1978. – С. 54–58.

124. ГОСТ 24632–81. Материалы полимерные. Метод определения дымообразования: утв. постановлением Госстандарта СССР от 10 марта 1981 г. № 1247. Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 10.04.2015).

125. Романенков, И.Г. Огнестойкость строительных конструкций из эффективных материалов / И.Г. Романенков, В.Н. Зигерн–Корн. – М.: Стройиздат, 1984. – 240 с.

126. Ани, Э.В. Режимы испытаний материалов на дымообразующую способность / Э.В. Ани, Д.Х. Кулев // Современные методы определения пожаро-взрывоопасности веществ и материалов: сб. науч. тр. / ВНИИПО. – М.: ВНИИПО, 1991. – С. 83–85.

127. Виноградов, В.В. Газо– и дымообразование при термоокислительном разложении и горении полимерных материалов / В.В. Виноградов, В.В. Само-

шин // Пожарная опасность веществ и технологических процессов: сб. науч. тр. / ВНИИПО. – М: ВНИИПО, 1988. – С.56–58.

128. Смирнов, Н.В. Перспективы развития методов оценки пожарной опасности материалов и средств огнезащиты / Н.В. Смирнов, Н.Г. Дудеров // Юбилейный сборник трудов Всероссийского научно–исследовательского института противопожарной обороны. – М.: ВНИИПО МВД России, 1997. – С. 206–231.

129. 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.

130. 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.

131. «DIN EN 13823 Reaction to fire tests for building products - Building products excluding floorings exposed to the thermal attack by a single burning item (includes Amendment A1:2014)» (источник: ИС «ТЕХЭКСПЕРТ»).

132. «ISO 5660-1 Reaction-to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement) - Third Edition» (источник: ИС «ТЕХЭКСПЕРТ»).

133. Васильев, В.В. Физико–химическое упрочнение горных пород на шахтах / В.В. Васильев, В.Т. Волков, В.И. Левченко / ЦНИЭИуголь. Обзор. – Вып. 18. – М., 1985. – 57 с.

134. 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.

135. 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.

136. Weber–mining. URL: <http://www.weber–mining.com/> (дата обращения: 01.06.14).

137. Синтетические и полимерные материалы в угольной промышленности и гигиена труда при их использовании. В.В. Суханов, О.Н. Путилина, Г.П. Гаджиев [и др.] // ЦНИЭИуголь. Обзор. – М., 1988. – 42 с.

138. Данильченко, И.М. Оценка химического упрочнения транспортируемых антрацитов / И.М. Данильченко, В.В. Суханов, О.Н. Путилина // Уголь Украины. – 1984. – № 10. – С. 44–46.

139. 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.

140. Санитарно–химический контроль воздуха промышленных предприятий: руководство / С. И. Муравьева [и др.]; ред. С. И. Муравьева. – М.: Медицина, 1982. – 352 с.

141. Разработка комплекса методик по определению вредных и опасных производственных факторов для аттестации рабочих мест и сертификации работ по охране труда на предприятиях угольной промышленности: отчет о НИР / НЦ ВостНИИ; рук. А.А. Трубицын; исполн.: Н.В. Трубицына, В.А. Уварова [и др.] – Кемерово, 2003. – 94 с. – Инв. № 2002–02–186.

142. Разработка проекта методики оценки состояния работ по охране труда предприятий угольной промышленности с целью снижения отраслевых тарифов обязательного социального страхования от несчастных случаев и профзаболеваний: отчет о НИР / НЦ ВостНИИ; рук. А.А. Трубицын; исполн.: В.И. Мартышкин и др. – Кемерово, 2002. – 49 с.

143. Уварова, В.А. Разработка метода контроля вредных веществ в воздухе рабочей зоны на предприятиях угольной промышленности: дис. ... канд. техн. наук: 05.26.01 / Уварова Варвара Александровна. – Кемерово, 2004. – 143 с.

144. Фомин, А.И. Методологические принципы управления риском профессиональных заболеваний на угольных шахтах Кемеровской области: дис. ... докт. техн. наук: 05.26.01 / Фомин Анатолий Иосифович. – Кемерово, 2008. – 240 с.

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

146. 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.

147. 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.

148. 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.

149. 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.

150. 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.

151. 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.

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

153. 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; опубли. 20.06.14, Бюл. № 7(93).

154. Инструкция по расчету и применению анкерной крепи на угольных шахтах Российской Федерации: федер. нормы и правила в обл. пром. безопасности: утв. приказом Ростехнадзора России от 17 декабря 2013 г. N 610. Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 14.05.2015).

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

156. 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.

157. Об аккредитации в национальной системе аккредитации: федер. закон от 28 декабря 2013 г. № 412–ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собр. Рос. Федерации 23 декабря 2013 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 25 декабря 2013 г. Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 11.06.2015).

158. О промышленной безопасности опасных производственных объектов: федер. закон от 21 июля 1997 г. № 116–ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собр. Рос. Федерации 20 июня 1997 г. Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 11.06.2015).

159. Уварова, 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.

160. Об обеспечении единства измерений: федер. закон от 26 июня 2008 г. № 102–ФЗ: принят Гос. Думой 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации 18 июня 2008 г. Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 11.06.2015).

161. Терентьев, Г.А. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов / Г.А. Терентьев, В.М. Тюков, Ф.В. Смаль. – М.: Химия, 1989. – 273 с.

162. Калякин, С.А. Пожаровзрывоопасность угольной пыли /С.А. Калякин, Ю.Ф. Булгаков // Горноспасательное дело. – 2012. – Вып. 49. – С. 14–27.

163. Яковенко, А.А. Совершенствование и создание принципиально новых изделий для горнодобывающей и металлургической промышленности / А.А. Яковенко // Горная промышленность. – 2004. – № 3. – С. 29–35.

164. Внедрение новых технологий крепления горных выработок на рудниках заполярного филиала / А.И. Ефимов, В.М. Маланченко, И.В. Климчук [и др.] // Горный журнал.– 2005. – № 2.– С. 38–42.

165. Технология возведения изолирующих, водоупорных и взрывоустойчивых перемычек на шахтах ОАО «Южный Кузбасс» / И.А. Шундулиди, А.В. Чубриков, В.А. Пуртов, И.Б. Коржов // Уголь. – 2005. – № 6. –С. 33–34.

166. Рихтер, А. Карбофил в горной промышленности – новый продукт оправдал себя / А. Рихтер, Ю. Вигард // Глюкауф.– 2006. – № 1(2). – С. 87.

167. Чубриков, А.В. Использование полимерного покрытия Текфлекс для профилактики эндогенных пожаров / А.В. Чубриков // Безопасность труда в промышленности.– 2006. – № 5. – С. 11– 12.

168. Климчук, И.В. Внедрение новых полимерных технологий на угледобывающих предприятиях Кузбасса / И.В. Климчук // Глюкауф. – 2007. – № 1(2). – С. 88–90.

169. Климчук, И.В. Опыт применения полимерных смол компании «Минова» при отработке мощного пласта 21 в условиях шахты «Ольжераская–Новая», УК ОАО «Южный Кузбасс», г. Междуреченск / И.В. Климчук, В.М. Маланченко, А.Ю. Ермаков // Глюкауф. – 2009. – № 1(2). – С. 72–75.

170. Гомулка, Г. Разработка и использование карбамидно–силикатных синтетических смол для упрочнения хрупких пород / Г. Гомулка, К. Тифлингер, У. Винк // Глюкауф. – 2009. – № 1(2). – С. 48–54.

171. Климчук, И.В. Решение проблем безопасности на горных предприятиях России / И.В. Климчук, В.М. Маланченко // Глюкауф. – 2008. – №2(3). – С. 95–97.

172. Изделия из полиамида стеклонеполненного /ТМК сервис. URL: http://www.tmkervis.ru/izdeliya_iz_poliamida_steklonapolnennogo.html (дата обращения: 22.11.2013).

173. Полиуретаны/Химик.URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3585.html> (дата обращения: 22.11.2013).

174. Продукция «Уником–Сервис» для горнодобывающей промышленности России // Горная промышленность. – 2010. – №4 (92). – С.54–55.
175. Полиэтилен/Химик.URL:
<http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3604.html> (дата обращения: 22.11.2013).
176. Водяные мешки «WaTa»/ Техгрупп. URL: http://gidro.tech-group.pro/vodyanye_meshki (дата обращения: 22.11.2013).
177. Металлическая крепь / Горная энциклопедия. URL:
<http://www.mining-enc.ru/m/metallicheskaya-krep/>(дата обращения: 05.02.2014).
178. Арматура/ Дедал. URL: <http://dedal-omsk.ru/armatura/> (дата обращения: 05.02.2014).
179. Сетка FiReP® FRP POWERMESH /Буклет FiReP: Minova. URL:
<http://www.geoizoltrade.ru/00/buklet-firep.pdf>. (дата обращения: 23.11.2013).
180. ЗАО НПП «Алтик». URL: <http://www.altik.su/> (дата обращения: 09.12.2013).
181. Анкерные крепи /Экос–С. URL: http://www.ekos-s.ru/products/?SECTION_ID=6&ELEMENT_ID=60 (дата обращения: 29.01.2014).
182. Смачиватели / Горная энциклопедия. URL: <http://www.mining-enc.ru/s/smachivateli-/> (дата обращения: 13.12.2013).
183. Ищук, И.Г. Средства комплексного обеспыливания горных предприятий: справочник / И.Г. Ищук, Г.А. Поздняков. – М.: Недра, 1991. – 253 с.
184. Ищук, И.Г. Методологические основы выбора эффективных составов жидкостей для предварительного увлажнения угольного массива / И.Г. Ищук, С.Н. Подображин // Борьба с силикозом. – Т.12. –М.: Наука, 1986. – С. 26–32.
185. Голоскоков, С.И. Выбор оптимальной концентрации растворов поверхностно–активных веществ по отношению к пыли угольных шахт для борьбы с запыленностью / С.И. Голоскоков, Н.М. Недосекина, М.С. Сазонов, Е.И. Голоскоков, Н.А. Терентьева // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2013. – № 2. – С. 5–9.

186. 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.

187. Общероссийский классификатор продукции ОК 005–93 (ОКП) (утв. постановлением Госстандарта РФ от 30 декабря 1993 г. N 301) (в ред. изменений №№ 1 – 31). Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 10.06.2015).

188. Об утверждении единой Товарной номенклатуры внешнеэкономической деятельности Евразийского союза и Единого таможенного тарифа Евразийского союза: решение Совета Евразийской экономической комиссии от 16 июля 2012 г. N 54 (с изменениями на 24 февраля 2015 года). Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 27.03.2015).

189. ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. Доступ из информ.–правового обеспечения «Гарант» (дата обращения: 11.06.2015).

190. Борьба за качество: интервью И.В. Лебедева порталу «Росконтроль» / Пресса о нас/ Прессцентр/ Росаккредитация. URL: http://fsa.gov.ru/news/press/show_id/753/ (дата обращения: 09.06.2014).

191. 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- АБП – арматура базальтопластиковая;
- АСП – арматура стеклопластиковая;
- ГН – гигиенические нормативы;
- ГСИ – государственная система обеспечения единства измерений;
- ГОСТ – межгосударственные и государственные стандарты;
- ГОСТ Р – российские стандарты;
- ГСТУ – государственный стандарт Украины;
- ДМА – диметилэтанолламин;
- ИЛ – испытательная лаборатория;
- ИЦ – испытательный центр;
- МВИ – методика (метод) выполнения измерений;
- НД – нормативная документация;
- ОКП – общероссийский классификатор продукции;
- ОПО – опасный производственный объект;
- ОС – орган по сертификации;
- ОСТ – отраслевой стандарт;
- ПА – полиамид;
- ПАВ – поверхностно–активные вещества;
- ПБ – правила безопасности;
- ПГВ – подземная горная выработка;
- ПДК – предельно допустимая концентрация;
- ПДК_{сс} – среднесменная предельно допустимая концентрация;
- ПКМ – полимерные композиционные материалы;
- РД – руководящий документ;
- РТИ – резино–технические изделия;
- СанПиН – санитарные правила и нормы;
- СИ – средства измерений;

СО – стандартные образцы;

СТП – стандарт предприятия;

ТБ – требования безопасности;

ТДУ – технически достижимый уровень;

ТПГ – токсичность продуктов горения;

ТН ЕАЭС – таможенная номенклатура Евро-Азиатского Экономического Союза;

ТР – технический регламент;

ТС – Таможенный союз;

ТУ – технические условия;

УП – угольная промышленность;

ФГИС – федеральная государственная информационная система;

в т.ч. – в том числе;

г. – город;

др. – другие;

мес. – месяц;

п. (пп.) – подраздел (ы);

сут – сутки.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- C_i – концентрация i -того летучего вещества в воздухе мг/м³;
- C_{if} – концентрация i -того газа, летальная или опасная для жизни человека при 30-минутном воздействии, мг/м³;
- CL_{50CO} , CL_{50HC} , ..., CL_{50i} – средние смертельные концентрации летучих веществ при 30-минутном воздействии на подопытных животных, мг/м³;
- $СТС_i$ – критическая концентрация, вызывающая при 15-минутном воздействии обратимые нарушения состояния организма, не отражающиеся впоследствии на здоровье (норматив Франции), мг/м³;
- C_{zc} – критическая концентрация z -того газа, допустимая для пребывания персонала в течение 30 мин в загазованной атмосфере (норматив Франции), мг/м³;
- C_d – концентрация частиц дыма в атмосфере, мг/м³;
- ΣC – приведенная концентрация веществ с эффектом суммации, мг/м³;
- D – показатель дымообразования;
- D_m – коэффициент дымообразования массовый, м²/кг;
- $D_{m\text{ эт.}}$ – коэффициент дымообразования массовый эталона, м²/кг;
- D_s – коэффициент дымообразования поверхностный, м²/м²;
- I – светопропускание, %;
- I_0 – начальное светопропускание, %;
- $IDLH_i$ – концентрация вредного вещества, «немедленно опасная для жизни и здоровья», при продолжительности экспозиции 30 мин (норматив Франции), мг/м³;
- $I_{iобр.}$, $I_{iэт.}$ – значения светопропускания в каждый момент времени от t_1 до t_1 , полученные при термодеструкции образца исследуемого материала и эталона, %;
- INC – условный показатель вредности, м³/г;
- ITC – условный показатель токсичности, м³/г;
- F – сумма отношений фактических концентраций веществ в воздухе рабочей зоны к их предельно допустимой концентрации, мг/м³;

K – размерный коэффициент, равный 0,28;

K_{gco} – критерий токсичности продуктов горения, мг/г;

K_n – коэффициент потенцирования;

k – коэффициент, зависящий от длины волны падающего света λ и электрооптических свойств частиц анализируемой среды, м²/мг;

K_m – суммарный индекс токсичности;

L – длина пути оптического луча, м;

l – длина участка условной горной выработки, м;

m_0 – исходная масса образца, г;

M_i – удельная масса i -того летучего вещества, выделившегося при термодеструкции, отнесенная к массе исходного материала, мг/г;

m_p – масса взвешенных в воздухе дымовых частиц, образовавшихся в условиях испытаний, кг;

$G_i(t)$ – скорость газовыделения i -того газообразного компонента при смешивании и отверждении компонентов полимерных смол, мг/г·ч;

m_z – масса выделившегося z -того газа, мг;

m_k – конечная масса образца после деструкции, г;

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

M_{co} – масса выделившегося при термодеструкции оксида углерода, отнесенная к массе материала, мг/г;

Δm – убыль массы образца, г, кг, %;

N_2 – расход материала на горение в подземной горной выработке, кг/с;

N_g – средняя скорость выгорания материала, г/кг·с;

POD, MOD, D_m – массовые коэффициенты дымообразования, м²/кг;

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

Q_{ci} – парциальное критическое количество токсиканта, м²/м³;

q_i – количество продукта, выделившееся при сгорании материала в расчете на единицу поверхности, мг/м², или массы, мг/г;

- QSM – критическое количество материала, при полном сгорании которого в объеме 1 м^3 создается критическая концентрация $СТС_i$, г/м^3 ; $\text{м}^2/\text{м}^3$; м/м^3 ;
- Q_e – расход воздуха в горной выработке, $\text{м}^3/\text{с}$;
- R_u – интегральный показатель величины дымообразования, $\text{м}^2/\text{кг}$;
- R^2 – корреляционное отношение;
- ΣT – фактор токсичности, кг/м^3 ;
- $S_{обр.}$ – площадь образца, м^2 ;
- S – поперечное сечение подземной горной выработки, м^2 ;
- t_0 – время начала измерения, мин;
- $t_{обр.}$, $t_{эм}$ – время окончания исследования образца и эталона, мин;
- Δt – время газовыделения, ч;
- V – объем дымовой камеры, м^2 ;
- V_0 – объем газовой смеси, м^3 ;
- V_k – внутренний объем установки для проведения термодеструкции, м^3 ;
- VLE_z – допустимая концентрация z -того газа в воздухе рабочей зоны в течение 8 ч/сут (норматив Франции), г/м^3 ;
- V_e – скорость движения воздуха в горной выработке, м/с ;
- τ – время термодеструкции образца, с;
- $ИТ_{п.м.}$ – индекс токсичности полимерного материала;
- $ЛК_{50}$ – концентрация продукта разложения или горения, вызывающая гибель 50 % животных при экспозиции 5–10 мин, мг/м^3 ;
- H_{CL50} – показатель токсичности продуктов горения, г/м^3 ;
- $П$ – эффект потенцирования;
- $ПДК_i$ – предельно допустимые концентрации летучих веществ в воздухе рабочей зоны, мг/м^3 ;
- $ПДК_{co}$ – предельно допустимая концентрация СО в воздухе рабочей зоны, мг/м^3 ;
- X_1, X_2, \dots, X_i – индексы токсичности индивидуальных продуктов горения или разложения.

ТЕРМИНЫ

Агрегатное состояние вещества – состояние одного и того же вещества в определённом интервале температур и давлений, характеризующееся определёнными, неизменными в пределах указанных интервалов, качественными свойствами: способностью (твёрдое тело) или неспособностью (жидкость, газ, плазма) сохранять объём и форму, наличием или отсутствием дальнего (твёрдое тело) и ближнего (жидкость) порядка и другими свойствами.

Анкер – крепёжное изделие, которое различными способами закрепляется в несущем основании и удерживает какую–либо конструкцию.

Аэрозоль – мельчайшие частицы твёрдого или жидкого вещества, находящиеся во взвешенном состоянии в газообразной среде.

Вентиляционное (аэродинамическое) сопротивление горных выработок – сопротивление, которое преодолевает воздух при движении по сети горных выработок. Подразделяется на сопротивление трения, лобовое сопротивление и местные сопротивления.

Воспламенение – пламенное горение вещества, инициированное источником зажигания и продолжающееся после его удаления.

Вспышка – быстрое сгорание газопаровоздушной смеси над поверхностью горючего вещества, сопровождающееся кратковременным видимым свечением.

Газовыделение удельное (интенсивность газовыделения) – количество газа, выделившегося из единицы объема, веса, поверхности, длины в единицу времени.

Газы – вещества, давление насыщенных паров которых при температуре 25 °С и давлении 101,3 кПа превышает 101,3 кПа;

Гели – дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в которых частицы дисперсной фазы образуют пространственную структурную сетку. Представляют собой твердообразные («студенистые») тела, способные сохранять форму, обладающие упругостью (эластичностью) и пластичностью.

Горение – экзотермическая реакция, протекающая в условиях ее прогрессивного самоускорения.

Горная выработка – искусственная полость, сделанная в недрах земли или на поверхности. Подземные горные выработки, независимо от наличия непосредственного выхода на поверхность, имеют замкнутый контур поперечного сечения.

Горная промышленность – совокупность отраслей производства, занимающихся разведкой и добычей полезных ископаемых, а также их первичной обработкой и получением полуфабрикатов.

Горнодобывающая промышленность – важнейшая отрасль первичного сектора, включающая добычу, переработку и обогащение минерального сырья – энергетического, рудного, горнохимического, строительных материалов.

Горное предприятие – предприятие горной промышленности.

Горное производство – комплекс отдельных технологических процессов, находящихся во взаимной связи и зависимости от горно–геологических условий месторождения и принятой системы его разработки.

Горные машины – машины, предназначенные для добычи, погрузки, доставки, транспортирования горной массы, для проведения горных выработок, возведения крепи или производства закладки выработанного пространства.

Группа горючести – классификационная характеристика способности веществ и материалов к горению.

Детали износа и защиты – детали, предназначенные для предохранения и защиты от износа, а также для изоляции объектов от воздействия окружающей среды (футеровки, уплотнения, подшипники, опоры, оболочки для водяных заслонов, химических ампул анкерного крепления, предохранительных взрывных устройств, бронированных экранированных кабелей, шахтерские каски).

Дымы – конденсационные аэрозоли с твердой дисперсной фазой.

Жидкости – вещества, давление насыщенных паров которых при температуре 25 °С и давлении 101,3 кПа меньше 101,3 кПа. К жидкостям относят также твердые плавящиеся вещества, температура плавления или каплепадения которых меньше 50 °С.

Идентификация – отождествление характеристик серийно поставляемого материала (изделия, вещества) и параметров, указанных фирмой–производителем или установленных при исследовании свойств образцов в ходе приемочных (сертификационных) испытаний.

Интегральный показатель дымообразования – показатель, геометрически представляющий собой площадь под кривой изменения величины светопропускания от времени и характеризующий общее количество дыма, образующееся в процессе термического разложения образца.

Кислородный индекс – минимальное содержание кислорода в кислородно–азотной смеси, при котором возможно свечеобразное горение материала в условиях специальных испытаний.

Клеи синтетические – клеи на основе синтетических мономеров, олигомеров, полимеров или их смесей.

Композиционный материал – материал, образованный объемным сочетанием двух или большего числа химически разнородных компонентов с четкой границей между ними.

Конвейерная (транспортёрная) лента – тяговый и грузонесущий орган ленточного конвейера.

Коэффициент дымообразования – показатель, характеризующий оптическую плотность дыма, образующегося при пламенном горении или термоокислительной деструкции (тлении) определенного количества твердого вещества (материала) в условиях специальных испытаний.

Критерии безопасности – установленные нормативно–техническими документами и (или) органами государственного надзора и контроля значения параметров и (или) характеристик материала, вещества, изделия.

Критерий токсичности продуктов горения – сумма значений удельных масс газообразных продуктов горения материала, приведенных условно к значению удельной массы оксида углерода.

Набрызг–технология – использование пленкообразующих материалов для склеивания и придания газо– и гидроизоляционных свойств покрытиям и перемычкам.

Опасный производственный объект (ОПО) в широком смысле этого выражения – производственный объект, при эксплуатации которого могут возникнуть аварии или инциденты (аварийные ситуации).

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — химические соединения, которые, концентрируясь на поверхности раздела термодинамических фаз, вызывают снижение поверхностного натяжения.

Пластические массы (пластмассы, пластики, пластические массы формовочные) – полимерные материалы, формуемые в изделия в пластическом или вязкотекучем состоянии обычно при повышенной температуре и под давлением.

Пожароопасность веществ и материалов – совокупность свойств, характеризующих их способность к возникновению и распространению горения.

Показатель токсичности продуктов горения – отношение количества материала к единице объема замкнутого пространства, в котором образующиеся при горении материала газообразные продукты вызывают гибель 50 % подопытных животных.

Полимерные (полимеризационные) смолы – высокомолекулярные соединения, широко применяемые в производстве пластических масс и строительных синтетических материалов.

Полимерные материалы – материалы на основе высокомолекулярных соединений; обычно многокомпонентные и многофазные, состоящие из длинноцепочечных и (или) поперечно сшитых молекул, образованные из элементов, называемых мономерами.

Полимерные пены – материалы, созданные путем образования ячеистой структуры, заполненной воздухом или другими газообразными веществами (или парами каких – либо веществ).

Полимерный композит, полимерный композиционный материал, ПКМ – композиционный материал, непрерывная фаза которого образована полимером.

Полимеры – неорганические и органические, аморфные и кристаллические вещества, состоящие из «мономерных звеньев», соединённых в длинные макромолекулы химическими или координационными связями.

Полимеры на основе карбамидоформальдегидных и фенолформальдегидных смол – продукты реакции поликонденсации мочевины (карбамида), формальдегида и фенолформальдегида.

Полиэфирная композиция – многокомпонентная система для ампул химического крепления, состоящая из ненасыщенной полиэфирной смолы, минерального наполнителя и технологических добавок.

Порошок – состояние вещества, при котором твёрдое вещество или вещества, входящие в его состав, очень сильно измельчены, причём его частицы не соединены друг с другом (например клеем), что позволяет придавать их скоплению произвольную форму.

Превентивный контроль – предупреждающий контроль, который осуществляется на стадии разработки, проектирования и утверждения технологических проектов подземного производства.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) – утверждённый в законодательном порядке санитарно–гигиенический норматив. Под ПДК понимается такая концентрация химических элементов и их соединений в окружающей среде, которая при повседневном влиянии в течение длительного времени на организм человека не вызывает патологических изменений или заболеваний, устанавливаемых современными методами исследований в любые сроки жизни настоящего и последующего поколений.

Приведенная масса – масса вещества, условно приведенная к значению массы другого вещества путем введения коэффициента пропорциональности, зависящего от соотношения ПДК этих веществ для воздуха рабочей зоны.

Производственный процесс – совокупность всех действий людей и орудий труда, необходимых на данном предприятии для изготовления продукции.

Пыли – диспергированные твердые вещества и материалы с размером частиц менее 850 мкм.

Рабочая зона – пространство высотой до 2 м над площадкой постоянного или временного пребывания работающих.

Резинотехнические изделия (РТИ) – изделия на основе резины, предназначенные для технических нужд (манжеты армированные, манжеты для гидравлических и пневматических устройств, кольца уплотнительные, уплотнения шевронные, шнуры резиновые круглого сечения разных диаметров, ремни и др.).

Рудничная атмосфера – воздушная оболочка, окружающая рабочие места горных предприятий.

Самовозгорание угля – воспламенение угля в результате непрерывно развивающихся окислительных реакций в самом веществе. В результате окисления угля вначале происходит повышение температуры (самонагревание).

Самовоспламенение – резкое увеличение скорости экзотермических объемных реакций, сопровождающееся пламенным горением и/или взрывом.

Связывающие вещества – материалы, обеспечивающие при определенных условиях (температура, давление и др.) связывание мелкодисперсных материалов в конгломерат.

Синтетические полимерные материалы – полимерные материалы, созданные искусственным путем;

Смачиватели – поверхностно–активные вещества, способные адсорбироваться на границе двух тел (сред, фаз), понижая свободную энергию поверхности.

Суспензии – дисперсные системы, в которых твердые частицы дисперсной фазы находятся во взвешенном состоянии в жидкой дисперсионной среде.

Сыпучий материал или сыпучее тело – совокупность мелких твердых частиц. В зависимости от размеров и формы частиц сыпучий материал может быть в пылевидном, порошкообразном, зернистом и кусковом видах.

Тампонаж – заполнение цементом, глиной, битумом, полимерными смолами пустот и трещин в горных породах, а также нефтяных скважин для изоляции от водоносных и газоносных пластов (горизонтов).

Твердые вещества и материалы – индивидуальные вещества и их смешанные композиции с температурой плавления или каплепадения больше 50 °С, а также вещества, не имеющие температуры плавления (например древесина, ткани и т.п.).

Температура воспламенения – наименьшая температура вещества, при которой в условиях специальных испытаний вещество выделяет горючие пары и газы с такой скоростью, что при воздействии на них источника зажигания наблюдается воспламенение.

Температура вспышки – наименьшая температура конденсированного вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания; устойчивого горения при этом не возникает.

Температура самовоспламенения – наименьшая температура окружающей среды, при которой в условиях специальных испытаний наблюдается самовоспламенение вещества.

Температура тления – температура вещества, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций окисления, заканчивающихся возникновением тления.

Термическая деструкция (термодеструкция) – процесс термоокислительного разрушения макромолекул полимера под воздействием высоких температур.

Технологическая операция – законченная часть технологического процесса, выполняемая на одном рабочем месте.

Технологический процесс – это упорядоченная последовательность взаимосвязанных действий, выполняющихся с момента возникновения исходных данных до получения требуемого результата.

Технологический цикл представляет собой суммарное время выполнения всех технологических операций данного технологического процесса.

Тление – беспламенное горение твердого вещества (материала) при сравнительно низких температурах (400–600 °С), часто сопровождающееся выделением дыма.

Токсикант, токсический компонент – вещество, оказывающее вредное (токсическое) действие на организм.

Токсичность (токсическая опасность) – степень вредного воздействия химического вещества на живой организм.

Туманы – конденсационные аэрозоли с жидкой дисперсной фазой.

Угольная промышленность – отрасль производства, включающая добычу (обогащение) и переработку (брикетирование) бурого и каменного угля.

Упрочнение горных пород (горного массива) – направленное воздействие на горный массив, в результате которого улучшаются его прочностные и другие характеристики.

Физико-химические методы воздействия (на пласты, горные породы, углепородный массив) – воздействие на горный массив растворов полимеризационных и поликонденсационных смол, композиций на их основе, поверхностно-активных веществ, пенных систем и других химических агентов.

Химическая ампула – это двухсекционная полиэтиленовая оболочка, в одной из секций которой содержится смола в жидком виде, в другой секции – отвердитель также в жидком виде.

Химическое анкерование – метод сверхпрочного крепления горных пород. В процессе применения высверленное отверстие заполняется двухкомпо-

нентным раствором, после чего в него вкручивается механический элемент (анкер).

Шахтные полимерные материалы – синтетические полимерные материалы, применяемые в подземных выработках шахт (в т.ч. угольных).

Шахтные перемычки – искусственно возводимые сооружения в горных выработках для регулирования вентиляционных потоков, изоляции выработок от газов, воды и пожаров, задержания закладочных и заиловочных материалов, а также предупреждения разрушающего воздействия ударной воздушной волны взрыва.

Эмульсии – дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и жидкой (реже газовой) дисперсной фазой.

Эндогенный пожар – пожар от самовозгорания угля, обнаруживаемый визуально по огню и дыму или по результатам температурного и газового контроля.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А1 – Каталог. Показатели пожароопасных свойств опытных образцов полимерных материалов

№ п/п	Материал (опытный образец)	Критерий токсичности $K_{гСО}$, мг/г	Класс опасности материала по значению показателя токсичности продуктов горения	Коэффициент дымообразования D_m , м ² /кг	Дымообразующая способность материала	Кислородный индекс, %	Группа горючести материала	Температура, °С		
								вспышки	воспламенения	самовоспламенения
Конвейерные ленты										
1	Конвейерная лента 2РТГ 1000–6–ТК4300	82,3	Умеренно–опасный	602,2	Высокая	29,0	–	–	–	–
2	Конвейерная лента 2РТГ 1000–6–ТК–300	11,2	Умеренно–опасный	1113,3	Высокая	28,0	–	–	–	–
3	Транспортерная резинотканевая лента EP 1000/5–1000–4+2V	113,5	Умеренно–опасный	1200,2	Высокая	36,5	–	–	–	–
4	Резинотканевая лента EP 800/4–1000–4+2KR	110,2	Умеренно–опасный	809,3	Высокая	–	Горючий трудновоспламеняемый	–	–	–
5	Резинотросовая лента 1РТЛТС (ТГ) 2500–1000–Л	98,5	Умеренно–опасный	1113,5	Высокая	39,0	–	–	–	–
6	Резинотросовая лента 1200–ST 2800–6+6–K+FR	99,2	Умеренно–опасный	905,3	Высокая	25,8	–	–	–	–
7	Резинотросовая лента 1400–ST 2500–6+6–K+FR	97,3	Умеренно–опасный	908,2	Высокая	25,6	–	–	–	–
8	Резинотросовая лента 1200–ST 2000–6+4ТГ	83,5	Умеренно–опасный	604,5	Высокая	32,5	–	–	–	–
9	Резинотросовая лента 1200–ST 2500–500–5+5V	84,6	Умеренно–опасный	1503,2	Высокая	32,5	–	–	–	–
10	Резинотканевая лента EP 800–500–4+4V	62,2	Умеренно–опасный	1291,2	Высокая	30,5	–	–	–	–

№ п/п	Материал (опытный образец)	Критерий токсичности K _{гсо} , мг/г	Класс опасности материала по значению показателя токсичности продуктов горения	Коэффициент дымообразования D _м , м ² /кг	Дымообразующая способность материала	Кислородный индекс, %	Группа горючести материала	Температура, °С		
								вспышки	воспламенения	самовоспламенения
11	Лента конвейерная шахтная PVG-3150/1-6+3	81,0	Умеренно-опасный	-	-	29,5	Трудногорючий	-	-	-
12	Конвейерная лента из вулканизированной резины, армированная текстильными материалами GI 1600/4	56,5	Умеренно-опасный	-	-	33,8	Трудногорючий	-	-	-
13	Лента конвейерная шахтная ХЕ Е400/3	53,6	Умеренно-опасный	465,0	Умеренная	-	Горючий трудновоспламеняемый	-	-	-
14	Лента конвейерная шахтная ЕР 315/3	63,2	Умеренно-опасный	653,3	Высокая	-	Горючий средней воспламеняемости	-	-	-
15	Лента конвейерная шахтная ЕР 800/4	59,4	Умеренно-опасный	491,6	Умеренная	-	Горючий трудновоспламеняемый	-	-	-
16	Лента конвейерная резинотканевая 2РТТ-1200-4-ЕР	80,6	Умеренно-опасный	-	-	30,0	Трудногорючий	-	-	-
17	Материал 2ШТС (ТГ)-1200-5-ЕР	47,8	Умеренно-опасный	722,6	Высокая	-	-	-	-	-
18	Конвейерная лента 1600ЕР1700/5	164,3	Высокоопасный	855,2	Высокая	-	-	-	-	-
19	Конвейерная лента 2ШТС-ТГ	140,1	Высокоопасный	984,4	Высокая	-	-	-	-	-
20	Конвейерная лента 2ШТС-800-4-ЕР	192,3	Высокоопасный	986,3	Высокая	-	-	-	-	-
21	Материал модельного образца конвейерной ленты 2ШТС-ТК-200-(ТГ)	77,9	Умеренно-опасный	855,9	Высокая	-	-	-	-	-
Стеклопластики и базальтопластики										
22	Трубы стеклопластиковые	-	-	-	-	29,5	Горючий средней воспламеняемости	-	-	-

№ п/п	Материал (опытный образец)	Критерий токсичности K _{гсо} , мг/г	Класс опасности материала по значению показателя токсичности продуктов горения	Коэффициент дымообразования D _м , м ² / кг	Дымообразующая способность материала	Кислородный индекс, %	Группа горючести материала	Температура, °С		
								вспышки	воспламенения	самовоспламенения
23	Труба стеклопластиковая (стеклоэпоксидная) КППН (на основе эпоксидной смолы «ЭД-22»)	56,50	Умеренно-опасный	347,7	Умеренная	30,00	Горючий средней воспламеняемости	-	-	-
24	Материал для изготовления стеклопластиковых труб и соединительных деталей с использованием в качестве связующего полиэфирной трудногорючей смолы ПН-ТГ-1Б	241,0	Высокоопасный	469,7	Умеренная	40,5	Трудногорючий	-	-	-
25	Базальтопластик – композиционный материал на основе трудногорючей полиэфирной смолы Polipol	76,0	Умеренно-опасный	417,4	Умеренная	-	-	-	-	-
26	Труба стеклопластиковая (стеклоэпоксидная) КППН, окрашенная электропроводной эмалью ХС	68,4	Умеренно-опасный	307,2	Умеренная	33	Трудногорючий	-	-	-
27	Композиционный материал	45,4	Умеренно-опасный	166,8	Умеренная	-	-	-	-	-
28	Труба стеклопластиковая	89,6	Умеренно-опасный	820,3	Высокая	-	-	-	-	-
29	Труба вентиляционная 1А-1000х2	45,9	Умеренно-опасный	134,7	Умеренная	30,8	Горючий трудновоспламеняемый	-	-	-
30	Арматура композитная базальтопластиковая РоБар	44,6	Умеренно-опасный	575,7	Высокая	43,5	Горючий трудновоспламеняемый	-	-	-
31	Стойка пневматическая. Стеклоэпоксидный материал	90,3	Умеренно-опасный	870,6	Высокая	34,2	Горючий трудновоспламеняемый	-	-	-
32	Анкер стеклопластиковый ФайРеп	93,3	Умеренно-опасный	920,3	Высокая	38,0	Трудногорючий	-	-	-
33	Анкер стеклопластиковый для крепления горных выработок MGSL	255,5	Высокоопасный	265,3	Умеренная	28,0	Трудногорючий	-	-	-
34	Арматура неметаллическая композитная (опытная партия)	99,4	Умеренно-опасный	-	-	41,0	Горючий трудновоспламеняемый	-	-	-
35	Крепь стеклопластиковая анкерная (КСА)	77,9	Умеренно-опасный	-	-	36,2	Трудногорючий	-	-	-
36	Стеклопластиковая анкерная крепь	90,2	Умеренно-опасный	-	-	34,0	Горючий трудновоспламеняемый	-	-	-

№ п/п	Материал (опытный образец)	Критерий токсичности K _{гсо} , мг/г	Класс опасности материала по значению показателя токсичности продуктов горения	Коэффициент дымообразования D _м , м ² / кг	Дымообразующая способность материала	Кислородный индекс, %	Группа горючести материала	Температура, °С		
								вспышки	воспламенения	самовоспламенения
37	Стеклопластик КПНН	–	–	–	–	47,4	Трудногорючий	–	–	–
38	Стеклопластиковая труба Флоутек	60,3	Умеренно–опасный	334,9	Умеренная	37,8	Горючий трудновоспламеняемый	–	–	–
39	Материал стеклопластиковых труб Сафит	65,0	Умеренно–опасный	299,9	Умеренная	32,1	Горючий трудновоспламеняемый	–	–	–
Сетки шахтные										
40	Стеклополимерная защитная сетка Doks	–	–	–	–	–	Трудногорючий	–	–	–
41	Сетка полипропиленовая растягиваемая для угольных шахт HW PP 15MS	170,0	Высокоопасный	–	–	26,8	Горючий средней воспламеняемости	–	–	–
42	Сетка полипропиленовая растягиваемая для угольных шахт JW PP 25MS	175,0	Высокоопасный	–	–	–	–	–	–	–
43	Синтетическая сетка Huesker	92,1	Умеренно–опасный	–	–	27	Горючий средней воспламеняемости	–	–	–
44	Сетка шахтная СШ (опытная партия)	44,7	Умеренно–опасный	704,0	Высокая	–	–	–	–	–
45	Сетка стеклянная шахтная СШ	45,1	Умеренно–опасный	559,0	Высокая	–	–	–	–	–
46	Решетка одноосноориентированная с добавлением негорючего модифицированного полипропилена Антифлейм	43,6	Умеренно–опасный	1965,0	Высокая	–	–	–	–	–
47	Сетка шахтная стеклянная СШ 100 с покрытием из ПВХ пасты	328,5	Умеренно–опасный	–	–	–	Трудногорючий	–	–	–
48	Сетка полимерная для крепления бортов и кровли горных выработок	140,1	Высокоопасный	–	–	28,2	Трудногорючий	–	–	–
49	Сетка шахтная полимерная	91,3	Умеренно–опасный	–	–	27,5	Горючий средней воспламеняемости	–	–	–
50	Сетка полимерная шахтная СПлШ 80/80	125,9	Высокоопасный	–	–	27,8	Горючий средней воспламеняемости	–	–	–

№ п/п	Материал (опытный образец)	Критерий токсичности K _{гсо} , мг/г	Класс опасности материала по значению показателя токсичности продуктов горения	Коэффициент дымообразования D _м , м ² /кг	Дымообразующая способность материала	Кислородный индекс, %	Группа горючести материала	Температура, °С		
								вспышки	воспламенения	самовоспламенения
51	Сетка полимерная шахтная СПШ 15/15	228,8	Высокоопасный	–	–	28,2	Горючий средней воспламеняемости	–	–	–
52	Сетка полимерная шахтная СПШ	298,6	Высокоопасный	255,0	Умеренная	31,2	Горючий средней воспламеняемости	–	–	–
Резинотехнические изделия, футеровки и пластикаты										
53	Материал пластикового скребка	–	–	–	–	27,5	Горючий средней воспламеняемости	–	–	–
54	ПВХ–пластикат типов ИТ–105	–	–	–	–	–	Горючий трудновоспламеняемый	–	–	–
55	Пластина резиновая ШТС (ТГ) для футеровки барабанов ленточных конвейеров	103,0	Умеренно–опасный	–	–	30,0	Трудногорючий	–	–	–
56	Пластина резиновая для футеровки барабанов шахтных конвейеров 2–757	115,0	Умеренно–опасный	–	–	–	–	–	–	–
57	Эластомер (на основе уретановых фторполимеров) для футеровки фрикционного ролика к монорельсовым дизелевозам	73,1	Умеренно–опасный	533,0	Высокая	35,5	Трудногорючий	–	–	–
58	Рукав резиновый высокого давления (неармированный с металлической оплеткой)	117,0	Умеренно–опасный	–	–	38	Трудногорючий	–	–	–
59	Смесь резиновая невулканизированная трудногорючая ТГ	110,3	Умеренно–опасный	1484,0	Высокая	–	–	–	–	–
60	Материал для футеровки приводных колес УНИКСПУР	89,2	Умеренно–опасный	829,0	Высокая	35,0	Горючий средней воспламеняемости	–	–	–
61	Футеровка сегментная для барабанов ленточных конвейеров Марафон	117,8	Умеренно–опасный	676,0	Высокая	37,8	Горючий трудновоспламеняемый	–	–	–
62	Резиновая футеровка для барабана	45,0	Умеренно–опасный	927,0	Высокая	29,0	Горючий средней воспламеняемости	–	–	–
63	Резина на основе смеси ТГ	94,2	Умеренно–опасный	–	–	39,2	Трудногорючий	–	–	–
64	Форполимер уретановый тип СКУ–ПФЛ	212,0	Высокоопасный	2072,0	Высокая	30,0	Горючий трудновоспламеняемый	–	–	–

№ п/п	Материал (опытный образец)	Критерий токсичности K _{гсо} , мг/г	Класс опасности материала по значению показателя токсичности продуктов горения	Коэффициент дымообразования D _м , м ² /кг	Дымообразующая способность материала	Кислородный индекс, %	Группа горючести материала	Температура, °С		
								вспышки	воспламенения	самовоспламенения
65	Ремень приводной SPC 4750, Lw к дробилке	163,7	Высокоопасный	2256,0	Высокая	23,0	Горючий средней воспламеняемости	–	–	–
66	Вентиляционная труба ТВГШ	118,2	Умеренно–опасный	1552,5	Высокая	28,5	Трудногорючий	–	–	–
67	Смесь силиконовая резиновая Весто–Силикон	23,7	Малоопасный	296,1	Малая	–	–	–	–	–
Химические ампулы анкерного крепления										
68	ПУР–патрон. Полиуретановая система смол Беведол/Беведан	146,8	Высокоопасный	1281,0	Высокая	25,3	Горючий средней воспламеняемости	–	–	–
69	Смесь ампульная минеральная двухкомпонентная для крепления анкеров АМД	7,2	Малоопасный	–	–	–	–	–	–	–
70	Ампулы анкерного крепления с полиэфирным вяжущим составом тип Фаслок	50,7	Умеренно–опасный	–	–	–	Горючий	245	250	–
71	Ампулы анкерного крепления с двухкомпонентным анкерным клеем ДАК	57,4	Умеренно–опасный	–	–	–	Горючий трудновоспламеняемый	–	–	–
72	Ампулы с полиэфирным составом АРПТУ	67,8	Умеренно–опасный	–	–	–	–	–	–	–
73	Двухкомпонентный вяжущий состав для ампул анкерного крепления на основе полиэфирной смолы и отвердителя	44,7	Умеренно–опасный	1922,2	Высокая	–	Горючий средней воспламеняемости	305	310	–
74	Ампула полимерная для химического крепления анкеров АДП	49,6	Умеренно–опасный	670,0	Высокая	28,0	Горючий трудновоспламеняемый	–	–	–
75	Ампулы анкерного крепления с двухкомпонентным анкерным клеем ДАК–2	22,0	Малоопасный	242,4	Умеренная	–	–	–	–	–
Полимерные пены и смолы										
76	Двухкомпонентная фенольная пена Марифлекс	148,6	Высокоопасный	–	–	–	–	Отс.	Отс.	550 (смола) 420 (катализатор)
77	Пена полимерная Иглонеж	80,7	Умеренно–опасный	–	–	–	–	–	–	–

№ п/п	Материал (опытный образец)	Критерий токсичности K _{гсо} , мг/г	Класс опасности материала по значению показателя токсичности продуктов горения	Коэффициент дымообразования D _т , м ² /кг	Дымообразующая способность материала	Кислородный индекс, %	Группа горючести материала	Температура, °С		
								вспышки	воспламенения	самовоспламенения
78	Пена монтажная двухкомпонентная полиуретановая Тач анд Сил	268,7	Высокоопасный	503,0	Высокая	28,0	Горючий средней воспламеняемости	–	–	–
79	Полиуретановая система смол Беведол/Беведан	55,3	Умеренно–опасный	812,1	Высокая	–	–	–	–	–
80	Полиэфирная смола Полисет	16,1	Малоопасный	–	–	37,0	Горючий труд–новоспламеняемый	–	–	–
81	Фенольная смола Блокфил	380,6	Высокоопасный	–	–	38,7	Трудногорючий	–	–	–
82	Органоминеральная смола Блоксил	45,9	Умеренно–опасный	1208,0	Высокая	33,4	Горючий средней воспламеняемости	–	–	–
83	Полиуретановая смола Блокпур	42,4	Умеренно–опасный	839,8	Высокая	25,3	Горючий средней воспламеняемости	–	–	–
84	Фенольная двухкомпонентная вспенивающаяся смола Карбофил	915,6	Чрезвычайно опасный	126,8	Умеренная	–	Трудногорючий	–	–	–
85	Органоминеральная двухкомпонентная смола Геофлекс	67,3	Умеренно–опасный	1098,5	Высокая	–	Трудногорючий	–	–	–
86	Однокомпонентная минеральная смесь Геолит	3,8	Малоопасный	3,7	Малая	–	Негорючий	Отс.	Отс.	Отс.
87	Полиуретановая однокомпонентная смола КарбоСтоп 6029	522,3	Чрезвычайно опасный	522,3	Высокая	–	Горючий средней воспламеняемости	–	–	–
88	Материал Гроднамид	129,0	Высокоопасный	1054,1	Высокая	38,8	Горючий труд–новоспламеняемый	–	–	–
89	Органоминеральная смола Блоксил	74,5	Умеренно–опасный	1146,4	Высокая	36,8	Горючий труд–новоспламеняемый	–	–	–
90	Полиуретановая смола Блокпур	41,9	Умеренно–опасный	911,3	Высокая	29,6	Горючий труд–новоспламеняемый	–	–	–
Герметики и средства для упрочнения грунта										
91	Гелеобразующий порошок для укрепления грунта Маригель		Умеренно–опасный	–	–	–	–	–	–	–

№ п/п	Материал (опытный образец)	Критерий токсичности K _{гсо} , мг/г	Класс опасности материала по значению показателя токсичности продуктов горения	Коэффициент дымообразования D _м , м ² /кг	Дымообразующая способность материала	Кислородный индекс, %	Группа горючести материала	Температура, °С		
								вспышки	воспламенения	самовоспламенения
92	Цементная смесь Текбленд	–	–	–	–	–	Негорючий	Отс.	Отс.	Отс.
93	Двухкомпонентный органоминеральный клей Марисил	88,5	Умеренно–опасный	1748,0	Высокая	–	–	Отс. (смола) 160 (катализатор)	Отс. (смола) 153 (катализатор)	600 (смола) 465 (катализатор)
94	Двухкомпонентный фенольный клей Фенофлекс	80,7	Умеренно–опасный	1754,0	Высокая	–	–	Нет (смола) 198 (катализатор)	Нет (смола) 132 (катализатор)	500 (смола) 500 (катализатор)
95	Двухкомпонентный полиуретановый клей Маритан	91,2	Умеренно–опасный	756,0	Высокая	–	–	244 (смола) 250 (катализатор)	205 (смола) 197 (катализатор)	370 (смола) 550 (катализатор)
96	Смесь двухкомпонентная полимерцементная Текфлекс	73,0	Умеренно–опасный	826,0	Высокая	–	Горючий	230 (смола) 176 (катализатор)	246 (смола) 176,3 (катализатор)	632 (смола) 370 (катализатор)
97	Смесь двухкомпонентная полимерцементная Защита	103,0	Умеренно–опасный	–	–	32,5	Трудногорючий	–	–	430
98	Полимерное двухкомпонентное покрытие Текфлекс	119,1	Умеренно–опасный	309,5	Умеренная	–	Трудногорючий	–	–	–
99	Компонент изолирующего покрытия Капцем КТ (цемент)	43,1	Умеренно–опасный	–	–	–	–	–	–	–
100	Компонент изолирующего покрытия Капцем КТ (латекс)	16,3	Малоопасный	–	–	–	–	–	–	–
101	Герметик двухкомпонентный Мастерфлекс	25,1	Малоопасный	444,1	Высокая	35,0	Трудногорючий	460	450	515
102	Материал клеевой основы Церабонд	214,4	Высокоопасный	743,4	Высокая	41,7	Трудногорючий	–	–	–
103	Материал двухкомпонентной полиуретановой смолы Шахтиклей	220,2	Высокоопасный	938,9	Высокая	–	–	–	–	–

№ п/п	Материал (опытный образец)	Критерий токсичности K _{гсо} , мг/г	Класс опасности материала по значению показателя токсичности продуктов горения	Коэффициент дымообразования D _м , м ² /кг	Дымообразующая способность материала	Кислородный индекс, %	Группа горючести материала	Температура, °С		
								вспышки	воспламенения	самовоспламенения
104	Материал полиуретанового связующего Шахтизол	85,2	Умеренно-опасный	1035,3	Высокая	–	–	–	–	–
105	Бетонная ткань для ремонта и строительства вентиляционных переемычек в шахтах	73,0	Умеренно-опасный	207,1	Умеренная	25,3	Горючий средней воспламеняемости	–	–	–
Полиэтилен и полиамиды										
106	Двухкомпонентная полимерная композиция полиамида стеклонаполненного ПА 6 и огнестойкой добавки	–	–	–	–	–	Трудногорючий	–	–	–
107	Полимерные гранулы полиамида литьевого стеклонаполненного ПА 6	90,0	Умеренно-опасный	–	–	32	Горючий трудновоспламеняемый	–	–	–
108	Полимерные гранулы для изготовления конвейерных роликов Брален	127,0	Высокоопасный	812,1	Высокая	–	–	–	–	–
109	Пленочный материал опытного образца мешков для сланцевых заслонов в шахтах	428,1	Чрезвычайно опасный	1713,7	Высокая	24,0	–	–	–	–
110	Полиэтилен ПЕ	85,5	Умеренно-опасный	1019,0	Высокая	27,2	Горючий трудновоспламеняемый	–	–	–
Смачивающие и связывающие составы										
111	Смачиватель Сапон	42,5	Умеренно-опасный	–	–	–	–	Отс.	Отс.	Отс.
112	Смачиватель Реатек	30,4	Малоопасный	–	–	–	–	135	145	482
113	Смачиватель Эльфор	21,6	Малоопасный	–	–	–	–	Отс.	Отс.	438
114	Смачиватель ACS	104,6	Умеренно-опасный	–	–	–	–	125	130	480
115	Смачивающе-связывающий состав Эльфор С	21,6	Малоопасный	–	–	–	–	Отс.	Отс.	438
116	Смачиватель Неолас	32,3	Малоопасный	–	–	–	–	Отс.	Отс.	600

№ п/п	Материал (опытный образец)	Критерий токсичности K _{гсо} , мг/г	Класс опасности материала по значению показателя токсичности продуктов горения	Коэффициент дымообразования D _ш , м ² /кг	Дымообразующая способность материала	Кислородный индекс, %	Группа горючести материала	Температура, °С		
								вспышки	воспламенения	самовоспламенения
117	Состав для купирования пыли в шахтах Эльфор-ДС	6,7	Малоопасный	–	–	–	–	Отс.	Отс.	495
118	Смачиватель СМУТ	35,3	Малоопасный	–	–	–	–	Отс.	Отс.	440
119	Смачиватель Экопав Б	27,4	Малоопасный	–	–	–	–	Отс..	Отс..	440
120	Смачивающий антипирогенный состав Эльфор АС	11,3	Малоопасный	–	–	–	–	Отс.	Отс.	Отс.
121	Смачиватель Эльфор М	23,4	Малоопасный	–	–	–	–	Отс.	Отс.	485
Угли и угольные концентраты										
122	Концентрат угольный марки Д, класс 0–150 мм	87,6	Умеренно–опасный	331,6	Умеренная	–	Трудногорючий	–	555	Отс.
123	Концентрат марки К, класс 0–80 мм, полученный в результате переработки рядовых углей марки К	283,7	Высокоопасный	49,6	Умеренная	–	Трудногорючий	–	405	Отс.
124	Угольный концентрат марки К	393,7	Высокоопасный	73,9	Умеренная	–	Трудногорючий	–	385	555
125	Угольный концентрат марки ГЖ+КО	339,3	Высокоопасный	211,3	Умеренная	–	Трудногорючий	–	335	535
126	Угольный концентрат марки КС+КО	341,6	Высокоопасный	27,2	Малая	–	Трудногорючий	–	405	585
127	Угольный концентрат марки К+КО	536,8	Чрезвычайно опасный	27,2	Малая	–	Трудногорючий	–	385	565
128	Угольный концентрат марки ОС	664,3	Чрезвычайно опасный	14,8	Малая	–	Трудногорючий	–	395	585
129	Угольный концентрат марки ГЖ	410,5	Чрезвычайно опасный	159,1	Умеренная	–	Трудногорючий	–	325	525
130	Угольный концентрат марки КО	191,4	Высокоопасный	16,3	Малая	–	Трудногорючий	–	385	565

№ п/п	Материал (опытный образец)	Критерий токсичности $K_{гсо}$, мг/г	Класс опасности материала по значению показателя токсичности продуктов горения	Коэффициент дымообразования D_m , м ² /кг	Дымообразующая способность материала	Кислородный индекс, %	Группа горючести материала	Температура, °С		
								вспышки	воспламенения	самовоспламенения
131	Уголь Элегестского месторождения, класс крупности 0 – 50 мм	253,4	Высокоопасный	182,5	Умеренная	–	Трудногорючий	–	340	555
132	Угольный концентрат марок Ж+ГЖ	369,4	Чрезвычайно опасный	345,2	Умеренная	–	Трудногорючий	–	270	520
133	Уголь (лава № 802)	358,6	Высокоопасный	434,9	Умеренная	–	Трудногорючий	–	–	–
134	Уголь пл. Байкаимского	231,5	Высокоопасный	513,5	Высокая	–	Трудногорючий	–	–	–
135	Уголь обогащенный марки СС	248,3	Высокоопасный	24,9	Малая	–	Трудногорючий	–	410	595
136	Уголь обогащенный марки КО	254,2	Высокоопасный	187,7	Умеренная	–	Трудногорючий	–	375	580
137	Уголь рассортированный марки СС	257,6	Высокоопасный	24,7	Умеренная	–	Трудногорючий	–	395	590
138	Уголь каменный марки ДГ	242,4	Высокоопасный	476,7	Умеренная	—	Трудногорючий	–	320	520
139	Концентрат угольный марки Ж	172,9	Высокоопасный	326,1	Умеренная		Трудногорючий		360	570
140	Уголь каменный, пласт Болдыревский	200,7	Высокоопасный	474,0	Умеренная		Трудногорючий		260	525
141	Уголь каменный, пласт Поленовский	339,8	Высокоопасный	405,9	Умеренная		Трудногорючий		285	530

Таблица А2 – Каталог. Качественный и количественный составы продуктов термодеструкции полимеров

№ п/п	Материал (опытный образец)	Температура термической деструкции, °С	Потеря массы образца, %	Газовая фаза термической деструкции, мг/г							Аэрозольная фаза термической деструкции, мг/г
				CO	CO ₂	CH ₂ O	NO+NO ₂	SO ₂	HCN	HCl	
Ленты конвейерные											
1	Лента конвейерная шахтная PVG	700	85	62,5	517,2	0,07	0,03	0,43	0,03	0,00	60,6
2	Конвейерная лента из вулканизированной резины, армированная текстильными материалами GI 1600/4-1200-4+3	550	91	45,0	237,2	0,00	0,11	0,73	0,06	0,00	49,5
3	Лента конвейерная шахтная ХЕ Е400/3	600	83	37,8	378,1	0,03	0,22	0,05	0,07	0,00	66,9
4	Лента конвейерная шахтная ЕР 315/3	600	67	36,6	419,0	0,05	0,13	0,07	0,04	0,00	50,6
5	Лента конвейерная шахтная ЕР 800/4	600	70	35,9	320,2	0,04	0,20	0,06	0,05	0,00	43,5
6	Лента конвейерная резинотканевая 2РТГ-1200-4-ЕР	600	71	40,3	371,3	0,19	0,11	0,27	0,48	0,00	31,0
7	Лента конвейерная 2ШТС (ТГ)-1200-5-ЕР	600	82,2	33,3	29,9	0,25	0,00	2,10	0,01	0,00	43,5
8	Конвейерная лента 1600ЕР1700	600	87	155,0	479,4	0,10	0,00	1,70	0,01	0,00	62,9
9	Конвейерная лента 2ШТС-ТГ	700	83	124,8	960,0	0,23	0,00	1,75	0,00	0,00	-
10	Конвейерная лента № 1962 2ШТС-800-4-ЕР	700	81,8	156,3	963,3	0,46	0,36	1,41	0,00	0,00	-

№ п/п	Материал (опытный образец)	Температура термической деструкции, °С	Потеря массы образца, %	Газовая фаза термической деструкции, мг/г							Аэрозольная фаза термической деструкции, мг/г
				CO	CO ₂	CH ₂ O	NO+NO ₂	SO ₂	HCN	HCl	
Стеклопластики и базальтопластики											
11	Конвейерная лента 2ШТС ТК-200 (ТГ)	700	65	36,6	443,2	0,24	0,00	1,62	0,00	0,04	–
12	Труба стеклопластиковая (стеклоэпоксидная)) КППН (на основе эпоксидной смолы ЭД-22)	700	23	9,7	163,0	0,07	0,13	0,00	0,00	0,00	59,4
13	Материал для изготовления стеклопластиковых труб и соединительных деталей с использованием в качестве связующего полиэфирной трудногорючей смолы марки ПН-ТГ	700	53	125,7	363,9	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	31,5
14	Базальтопластик – композиционный материал на основе трудногорючей полиэфирной смолы Polipol	700	38	57,2	157,9	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	64,7
15	Труба стеклопластиковая (стеклоэпоксидная) КПНН, окрашенная электропроводной эмалью ХС -5132	700	17	11,3	43,2	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	51,2
16	Композиционный материал	700	32	4,3	10,6	0,24	0,09	0,00	0,00	0,00	30,1
17	Труба стеклопластиковая	700	36	51,8	81,3	0,92	0,23	0,00	0,00	0,00	29,3
18	Труба вентиляционная 1А-1000x2	600	38	11,2	88,3	0,86	0,11	0,00	0,00	0,00	28,8
19	Арматура композитная базальтопластиковая РоБар	600	36	29,9	122,1	0,27	0,16	0,06	0,14	0,00	21,0
20	Стойка пневматическая. Стеклоэпоксидный материал	500	34	78,0	207,4	0,24	0,38	0,07	0,01	0,00	57,5
21	Анкер стеклопластиковый ФайРеП	700	35	59,5	249,9	0,81	0,06	0,00	0,00	0,00	44,5
22	Анкер стеклопластиковый для крепления горных выработок MGSL	700	78	170,3	403,8	0,93	0,00	13,70	0,00	0,04	33,8
23	Арматура неметаллическая композитная	700	43	71,4	5,0	16,10	0,60	6,20	0,00	0,10	39,1

№ п/п	Материал (опытный образец)	Температура термической деструкции, °С	Потеря массы образца, %	Газовая фаза термической деструкции, мг/г							Аэрозольная фаза термической деструкции, мг/г
				CO	CO ₂	CH ₂ O	NO+NO ₂	SO ₂	HCN	HCl	
24	Крепь стеклопластиковая анкерная (КСА)	700	43	52,3	1,3	21,70	1,20	1,30	0,00	0,00	36,9
25	Стеклопластиковая анкерная крепь	700	50	19,2	90,3	1,68	0,26	0,29	0,00	0,09	34,5
26	Стеклопластик КПНН	700	22	31,6	207,1	0,24	0,00	0,04	0,00	0,00	22,4
27	Вентиляционная труба ТВГШ	700	88	42,5	636,0	4,30	1,55	0,83	0,00	0,00	21,2
28	Стеклопластиковая труба Флоутек	700	22	26,2	601,7	0,70	0,00	0,06	0,06	0,00	–
29	Материал стеклопластиковых труб Сафит	650	33	31,6	784,0	0,77	0,00	0,46	0,00	0,00	–
Сетки шахтные											
30	Сетка полипропиленовая растягиваемая для угольных шахт HW PP	600	96	154,4	836,3	0,01	0,24	0,00	0,13	0,00	27,9
31	Сетка полипропиленовая растягиваемая для угольных шахт JW PP	600	42	70,4	78,7	0,00	0,38	0,00	0,02	0,00	37,6
32	Синтетическая сетка шахтная Huesker	500	93	22,4	226,9	1,29	0,11	0,58	0,19	0,00	65,9
33	Сетка шахтная СШ (опытная партия)	600	81	32,8	330,6	0,29	0,07	0,00	0,00	0,00	40,2
34	Сетка стеклянная шахтная СШ	600	90	42,5	75,9	0,06	0,05	0,00	0,00	0,00	50,5
35	Решетка одноосноориентированная с добавлением негорючего модифицированного полипропилена Антифлейм	600	73	25,6	402,8	0,27	0,04	2,50	0,00	0,03	32,6
36	Сетка шахтная стеклянная с покрытием из ПВХ пасты ПШС	600	92	313,1	91,00	13,40	0,70	0,00	0,00	0,30	37,6
37	Сетка полимерная для крепления бортов и кровли горных выработок	700	48	121,5	280,3	0,12	0,00	1,30	0,00	0,00	14,3
38	Сетка шахтная полимерная	400	75	60,3	258,3	0,48	0,00	5,60	0,01	0,00	45,6

№ п/п	Материал (опытный образец)	Температура термической деструкции, °С	Потеря массы образца, %	Газовая фаза термической деструкции, мг/г							Аэрозольная фаза термической деструкции, мг/г
				CO	CO ₂	CH ₂ O	NO+NO ₂	SO ₂	HCN	HCl	
39	Сетка полимерная шахтная СПЛШ	600	94	113,5	559,2	0,23	0,00	1,10	0,00	0,00	24,6
40	Сетка полимерная шахтная СПШ	600	85	211,9	318,0	0,11	0,00	2,50	0,00	0,00	44,1
Резинотехнические изделия, футеровки и пластикаты											
41	Пластина резиновая ШТС (ТГ) для футеровки барабанов ленточных конвейеров	600	54	52,8	112,0	0,00	0,02	1,13	0,03	0,02	37,2
42	Пластина резиновая для футеровки барабанов шахтных конвейеров 2-757	600	41	44,7	42,4	0,05	0,00	0,25	0,00	0,00	31,8
43	Эластомер на основе уретановых фторполимеров для футеровки фрикционного ролика к монорельсовым дизелевозам	600	96	60,3	711,6	0,04	0,00	0,00	0,13	0,00	18,3
44	Рукав резиновый высокого давления (неармированный с металлической оплеткой)	500	55	61,2	145,5	0,03	0,16	0,38	0,00	0,00	33,0
45	Смесь резиновая невулканизованная трудногорючая 2-757 ТГ	600	46	109,1	79,6	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	27,8
46	Материал для футеровки приводных колес УНИКСПУР	600	71	71,8	244,0	0,17	0,02	3,50	0,00	0,02	39,7
47	Футеровка сегментная для барабанов ленточных конвейеров Марафон	600	38	75,5	46,3	0,09	0,02	2,60	0,00	0,01	25,3
48	Резиновая футеровка для барабана	600	50	29,4	34,2	0,22	0,00	3,30	0,00	0,01	43,8
49	Резина на основе смеси резиновой 2-757 ТГ	600	50	68,3	241,6	0,46	0,00	3,70	0,10	0,00	18,8
50	Форполимер уретановый СКУ-ПФЛ-100	600	41	202,0	39,1	0,07	0,22	0,00	0,33	0,00	17,0
51	Ремень приводной тип SPC Lw к дробилке	600	50	143,7	112,9	0,26	0,00	4,70	0,10	0,00	23,3
Химические ампулы анкерного крепления											
52	ПУР-патрон. Полиуретановая система смол Беведол/Беведан	600	95	76,7	491,1	59,60	0,00	0,00	100,20	0,35	21,1

№ п/п	Материал (опытный образец)	Температура термической деструкции, °С	Потеря массы образца, %	Газовая фаза термической деструкции, мг/г							Аэрозольная фаза термической деструкции, мг/г
				CO	CO ₂	CH ₂ O	NO+NO ₂	SO ₂	HCN	HCl	
53	Смесь ампульная минеральная двухкомпонентная для крепления анкеров АМД	750	17	0,8	3,5	0,00	0,07	0,02	0,00	0,00	14,4
54	Ампулы анкерного крепления с полиэфирным вяжущим составом Фаслок	600	91	32,0	545,5	0,28	0,56	0,00	0,01	0,00	27,1
55	Ампулы анкерного крепления с двухкомпонентным анкерным клеем ДАК	700	88	20,6	288,7	0,53	1,84	0,00	0,00	0,00	52,9
56	Ампулы с полиэфирным составом АРПТУ	700	94	24,5	593,6	0,76	2,27	0,00	0,00	0,00	28,2
57	Двухкомпонентный вяжущий состав для ампул анкерного крепления на основе полиэфирной смолы и отвердителя	600	62	14,0	183,9	0,63	1,27	0,27	0,00	0,00	45,3
58	Ампула полимерная для химического крепления анкеров АДП	700	89	24,4	319,8	0,57	0,50	0,00	0,00	0,00	43,6
59	Ампула с двухкомпонентным анкерным клеем ДАК	700	55	11,0	481,6	0,24	0,00	0,25	0,00	0,00	–
Полимерные пены и смолы											
60	Пена полимерная Иглонеж	500	50	32,8	158,5	0,10	0,95	0,00	0,00	0,00	30,8
61	Двухкомпонентная фенольная пена Марифлекс	500	49	72,3	168,5	0,00	3,41	1,14	0,00	0,00	24,2
62	Пена монтажная двухкомпонентная полиуретановая Тач анд Сил	600	33	71,1	119,1	0,24	0,00	3,43	0,01	0,00	13,3
63	Полиуретановая система смол Беведол/Беведан	700	85	37,1	824,3	0,35	0,10	1,33	0,00	0,01	112,2
64	Полиэфирная смола Полисет	700	63,8	8,2	624,2	0,09	0,44	0,17	0,00	0,00	104,3
65	Фенольная смола Блокфил	700	21,7	332,6	524,3	0,59	4,26	2,28	0,01	0,00	99,4
66	Органоминеральная смола Блоксил	700	71,9	22,4	818,0	0,24	2,58	0,46	0,05	0,00	88,3
67	Полиуретановая смола Блокпур	700	78,0	13,6	933,8	0,20	3,50	0,56	0,00	0,00	–

№ п/п	Материал (опытный образец)	Температура термической деструкции, °С	Потеря массы образца, %	Газовая фаза термической деструкции, мг/г							Аэрозольная фаза термической деструкции, мг/г
				CO	CO ₂	CH ₂ O	NO+NO ₂	SO ₂	HCN	HCl	
68	Фенольная двухкомпонентная вспенивающаяся смола Карбофил	700	–	688,5	13,4	180,3	0,00	7,10	32,80	0,00	11,5
69	Органоминеральная двухкомпонентная смола Геофлекс	700	–	22,0	572,4	0,70	0,00	0,34	0,22	0,00	44,8
70	Материал Гроднамид	700	93	50,1	888,0	0,35	0,00	0,37	0,92	0,00	25,1
71	Органоминеральная смола Блоксил	700	74,5	19,2	581,0	0,04	0,00	0,00	0,25	0,00	10,2
72	Полиуретановая смола Блокпур	700	64,0	14,1	769,4	0,49	0,00	0,00	0,10	0,00	10,1
Герметики и средства для упрочнения грунта											
73	Полимерное двухкомпонентное покрытие Текфлекс	700	32	57,6	646,3	1,32	0,00	2,03	0,05	0,00	10,2
74	Однокомпонентная минеральная смесь Геолит	700	47	1,9	89,7	0,04	0,07	0,00	0,00	0,00	11,4
75	Полиуретановая однокомпонентная смола КарбоСтоп	700	67	204,9	667,8	4,55	0,00	2,44	6,97	0,00	11,8
76	Опытный образец бетонной ткани для ремонта и строительства вентиляционных перемычек в шахтах	700	26	38,3	871,1	0,77	0,00	0,32	0,09	0,00	12,3
77	Двухкомпонентный органоминеральный клей Марисил	600	72	29,6	334,5	0,12	1,99	0,00	0,33	0,00	38,0
78	Двухкомпонентный фенольный клей Фенофлекс	500	80	52,5	253,3	0,15	1,52	0,00	0,00	0,00	44,9
79	Двухкомпонентный полиуретановый клей Маритан	500	75	60,5	278,7	0,17	0,33	0,00	0,00	0,00	47,8
80	Смесь двухкомпонентная полимерцементная тип Защита	600	56	47,2	141,6	0,22	0,17	0,00	0,00	0,00	36,3
81	Компонент изолирующего покрытия КАПЦЕМ (цемент)	750	43	14,8	142,3	0,03	0,69	0,00	0,00	0,00	42,8

№ п/п	Материал (опытный образец)	Температура термической деструкции, °С	Потеря массы образца, %	Газовая фаза термической деструкции, мг/г							Аэрозольная фаза термической деструкции, мг/г
				CO	CO ₂	CH ₂ O	NO+NO ₂	SO ₂	HCN	HCl	
82	Компонент изолирующего покрытия КАПЦЕМ (латекс)	500	83	11,1	59,8	0,30	0,20	0,00	0,00	0,00	23,0
83	Гелеобразующий порошок для укрепления грунта Маригель	700	70	51,4	372,4	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	17,9
84	Герметик двухкомпонентный Мастерфлекс	750	31	7,14	29,83	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	27,1
85	Смесь двухкомпонентная полимерцементная Текфлекс	600	50	55,0	254,9	0,40	0,30	0,00	0,00	0,00	24,4
86	Материал клеевой основы Церабонд	700	47	80,5	427,3	3,70	0,00	5,20	0,00	0,00	37,4
87	Материал двухкомпонентной полиуретановой смолы Шахтиклей	700	33	55,8	268,2	3,80	1,40	2,40	0,00	0,00	57,5
88	Материал полиуретанового связующего Шахтизол	700	–	45,2	947,9	0,80	0,20	0,36	0,00	0,00	–
Полиамидные гранулы и полиэтилен											
89	Полимерные гранулы для изготовления конвейерных роликов Брален	600	93	117,9	601,6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	20,6
90	Полиэтилен ПЕ	700	71	85,5	714,3	0,17	1,19	2,24	0,04	0,00	–
91	Полимерные гранулы полиамида литьевого стеклонаполненного марки ПА-6	700	72	64,8	584,2	1,30	0,00	0,00	0,36	12,10	56,9
92	Пленочный материал опытного образца мешков для сланцевых заслонов в шахтах	600	80	216,7	602,8	4,10	0,00	3,98	0,34	9,80	–
Смачивающие и связывающие составы											
93	Смачиватель Сапон С	600	100	41,1	96,9	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	7,86
94	Смачиватель Реатек	600	91	25,9	316,0	0,03	0,10	0,00	0,00	0,00	4,7

№ п/п	Материал (опытный образец)	Температура термической деструкции, °С	Потеря массы образца, %	Газовая фаза термической деструкции, мг/г							Аэрозольная фаза термической деструкции, мг/г
				CO	CO ₂	CH ₂ O	NO+NO ₂	SO ₂	HCN	HCl	
95	Смачиватель Эльфор	600	100	17,3	36,3	0,11	0,00	0,02	0,00	0,00	6,2
96	Смачиватель ACS	500	98	56,2	35,6	1,14	0,08	0,00	0,00	0,00	1,8
97	Смачивающе-связывающий состав Эльфор С	500	100	17,3	36,3	0,11	0,00	0,02	0,00	0,00	6,2
98	Смачиватель Неолас	600	100	22,5	53,0	0,12	0,00	0,25	0,00	0,00	4,1
99	Состав для купирования пыли в шахтах Эльфор-ДС	700	100	1,0	13,9	0,12	0,14	0,05	0,00	0,00	4,7
Угли и угольные концентраты											
100	Концентрат угольный марки Д, класс 0-150 мм	700	51	80,0	774,3	0,07	0,19	1,37	0,00	0,00	10,5
101	Концентрат марки К, класс 0-80 мм, полученный в результате переработки рядовых углей марки К	700	-	277,3	689,2	0,06	0,50	0,90	0,00	0,00	12,3
102	Угольный концентрат марки К	700	25	340,1	766,1	1,21	0,00	1,54	0,04	0,00	15,6
103	Угольный концентрат марки ГЖ+КО	700	-	333,7	573,2	1,04	0,00	1,54	0,65	0,00	16,8
104	Угольный концентрат марки КС+КО	700	30	296,3	883,9	0,80	0,00	1,54	0,33	0,00	13,2
105	Угольный концентрат марки К+КО	700	53	480,0	501,7	0,88	0,02	1,48	0,58	0,00	18,2
106	Угольный концентрат марки ОС	700	59	600,0	471,4	0,64	0,09	2,10	0,00	0,00	15,6
107	Угольный концентрат марки ГЖ	700	53	307,5	773,2	2,10	0,00	1,60	0,80	0,00	26,1
108	Угольный концентрат марки КО	700	53	165,0	471,4	0,64	0,00	0,74	0,00	0,00	24,2
109	Уголь Элегестского месторождения, класс крупности 0 - 50 мм	700	54	284,1	744,0	1,17	0,00	0,21	0,46	0,00	12,6

№ п/п	Материал (опытный образец)	Температура термической деструкции, °С	Потеря массы образца, %	Газовая фаза термической деструкции, мг/г							Аэрозольная фаза термической деструкции, мг/г
				CO	CO ₂	CH ₂ O	NO+NO ₂	SO ₂	HCN	HCl	
110	Угольный концентрат марок Ж+ГЖ	700	–	331,5	668,0	0,68	0,00	2,44	0,11	0,00	24,8
111	Уголь, лава № 802	700	73	328,7	445,2	0,49	0,00	4,00	0,08	0,00	25,2
112	Уголь пл. Байкаимского	700	–	205,0	500,8	0,14	0,00	0,17	0,29	0,00	24,6
113	Уголь обогащенный марки СС	700	32	239,1	500,9	0,15	0,00	1,01	0,00	0,00	28,3
114	Уголь обогащенный марки КО	700	54	242,9	548,6	0,15	0,00	2,12	0,00	0,00	24,9
115	Уголь рассортированный марки СС	700	58	247,2	733,0	0,17	0,00	1,07	0,00	0,00	25,3
116	Уголь каменный марки ДГ	700	52	238,4	784,0	0,04	0,00	0,23	0,00	0,00	21,3
117	Уголь каменный марки ДГ	700	40	199,2	667,8	0,04	0,00	0,22	0,00	0,00	11,2
118	Концентрат угольный марки Ж	700	23	121,4	615,4	0,24	0,00	0,75	0,59	0,00	11,3
119	Уголь каменный, пл. Болдыревского	700	57	144,3	527,3	0,22	0,00	0,55	0,68	0,00	9,8
120	Уголь каменный, пл. Поленовского	700	30	240,5	683,0	0,25	0,00	1,15	1,29	0,00	12,6

Таблица А3 – Состав воздушной среды при производстве и переработке полимерных материалов

Материал	Применение	Сырье	Продукты деструкции	Контролируемые вещества
Полиолефины (полиэтилен, полипропилен)	Материалы для производства нитей, пленок, труб, сосудов для водяных заслонов (водяные мешки), оболочек для ампул и предохранительных взрывных устройств, оболочек для изоляции бронированных экранированных кабелей	Полимеризация этилена, пропилена	Формальдегид, ацетальдегид, непредельные углеводороды, уксусная, пропионовая кислоты, сложные эфиры, оксиды углерода, алифатические (метиловый, бутиловый, амиловый) спирты, хлороорганические соединения (полиэтилены, стабилизированные хлорсодержащими антиоксидантами), оксиды углерода	Формальдегид, ацетальдегид, уксусная и пропионовая кислоты, этилен (пропилен), оксиды углерода
Полистирол и сополимеры стирола	Материалы для производства нитей, пленок, труб, деталей износа и защиты	Полимеризация стирола	Стирол, этилбензол, ароматические и непредельные углеводороды, метанол, формальдегид, пропионовый альдегид, оксиды углерода	Акрилонитрил, стирол, циановодород, метилметакрилат, ацетальдегид, бензальдегид, толуол, бензол, предельные углеводороды

Материал	Применение	Сырье	Продукты деструкции	Контролируемые вещества
Поливинилхлорид	Материалы для производства нитей, пленок, труб, деталей износа и защиты, фасонных деталей	Полимеризация винилхлорида	Хлороводород, бензол, ксилол, толуол, стирол, оксиды углерода, водород, углеводороды предельные и непредельные, винилхлорид, дихлобензол, трихлорэтилен, хлорбензол, хлорстирол, трихлорпропилен, метиленхлорид, хлорэтан (более 90 соединений)	Винилхлорид, соединения свинца, хлороводород, сложные эфиры органических кислот (дихлорэтан дибутилфталат, диоктилфталат, дидодецилфталат)
Фенольные смолы Фенопласты	В технологиях химического укрепления угольных пластов; гидро-, газо-, теплоизоляци для производства текстолитов, гетинаксов	Поликонденсация фенола с формальдегидом. Связующие (фенолформальдегидные смолы). Наполнители (древесная мука, кварцевая, слюдяная мука, каолин, стеклянное волокно, известь, оксид магния и др.). Красители (нигрозин, судан, метилвиолет, сажа, литопон). Смазка (олеиновая и стеариновая кислоты, стеараты цинка, магния и алюминия, воски)	Фенол, метилаль, метилформиат, метанол, этанол, формальдегид, ацетон, ацетальдегид, аммиак, ароматические, предельные и непредельные углеводороды, оксиды углерода	Фенол, формальдегид, метанол, анилин, бензол Пресс-материалы: новолачные (термопластичные); резольные (термореактивные)

Материал	Применение	Сырье	Продукты деструкции	Контролируемые вещества
Пенополиуретаны	Технологии укрепления угольных пластов; гидро-, газо-, теплоизоляция, уплотнения, детали износа и защиты, футеровки	Реакция между изоцианатами (толуилендиизоцианат, дифенилметандиизоцианат и гексаметилендиизоцианат), полиэфирами и водой в присутствии катализатора (третичные амины: триэтиламин, диметилбензамил, метилморфолин)	Аммиак, предельные и непредельные углеводороды, ацетон, бензол, толуол, анилин, акрилонитрил, ацетонитрил, оксид углерода, оксид этилена, изоцианат, третичные амины, оксиды углерода	Изоцианаты (толуилендиизоцианат), дифенилметандиизоцианат и гексаметилендиизоцианат, циановодород, третичные амины: триэтиламин, диметилбензамил, метилморфолин, трихлорэтилфосфат
Полиамиды (капрон, капролон, капролактан, фенилен, терлон, нейлон)	Стеклонаполненные полиамиды для конвейерных роликов	Гомополиконденсация аминокислот (аминокислотная, аминокислотная) или их эфиров, гетерополиконденсация дикарбоновых кислот адипиновая, себациновая, их эфиров с диаминами (гексаметилендиамин), поликонденсация дигалогенангидридов дикарбоновых кислот с диаминами	Оксид и диоксид углерода, бензол, циановодород, толуол, бензонитрил, аммиак, оксиды азота, ароматические амины, капролактан, 1,6-гексаметилендиамин	Оксид углерода, циановодород, аммиак и дополнительно капролактан или гексаметилендиамин
Фторопласты (политетрафторэтилен, политрифторэтилен, политрифторхлорэтилен, поливинилфторид)	Для изготовления деталей электрического, антикоррозионного, антифрикционного назначения, химически стойких уплотнительных элементов конструкций	Свободнорадикальная полимеризация Тetraфторэтилен, трифторхлорэтилен, винилфторид, винилиденфторид, гексафторпропилен	Фтороводород, фторированные углеводороды, перфторизобутилен Фтормономеры, карбонилфторид, оксиды углерода	Фтороводород, перфторизобутилен, фторфосген гексафторпропилен

Материал	Применение	Сырье	Продукты деструкции	Контролируемые вещества
Полиметакрилаты (полибутилметакрилат, полиметилметакрилат, сополимеры метилметакрилата)	Оргстекло, электро- и радиодетали, латексная пленка, набрызг-технологии	Полимеры на основе производных (эфиров, нитрилов, амидов) акриловой и метакриловых кислот	Метилметакрилат, метан, оксиды углерода, метилизобутират	Метилметакрилат
Ненасыщенные полиэфирсы	Выпускаются в виде раствора в мономерах, чаще всего в стироле и диметакрилате триэтиленгликоля. Производство цементов, клеев, литевых компаундов, стеклопластиков	Поликонденсация ди- и полифункциональных кислот с гликолями Сырье: этилен-диэтилен-пропилен- и дипропиленгликоли, глицерин, диоксидифенилпропан и кислоты – малеиновая, фумаровая и метакриловая или их ангидриды. Инициаторы – пероксид бензоила в дибутилфталате или трикрезилфталате; пероксид метилэтилкетона в диметилфталате. Наполнители – минеральные вещества (песок, цемент)	Оксиды углерода, предельные C ₁ –C ₃ , углеводороды, оксиды азота, серы, альдегиды	Органические пероксиды (пероксид бензоила в дибутилфталате или трикрезилфталате), стирол, ацетофенон, ацетилацетон, малеиновый ангидрид, метилакрилат, метилметакрилат дибутилфталат

Материал	Применение	Сырье	Продукты деструкции	Контролируемые вещества
Эпоксидные смолы	Стеклопластики и базальтопластики	<p>Эпихлоргидрин, дифенилпропан.</p> <p>Отвердители: ароматические и алифатические амины и полиамины (полиэтиленполиамин, диэтилентриамин, гексаметилендиамин, триэтилентетрамин).</p> <p>Наполнители: натуральные и искусственные волокна и ткани</p>	<p>Оксиды углерода, предельные C₁–C₃ альдегиды, эпихлоргидрин, полиэтиленполиамин, фенилендиамин, гексаметилендиамин</p>	<p>Эпихлоргидрин, резорцин, анилин, фурфурол, бутанол, диамин, толуол, ацетон, фенол</p>
Резина	<p>Резинотехнические изделия.</p> <p>Конвейерные ленты</p>	<p>Вулканизация натурального или синтетического каучука.</p> <p>Синтетические каучуки (бутадиен–стирольный, бутил–каучук, хлоропреновый, изопреновый и др.) получают путем синтеза химических веществ (стирола, нитрила акриловой кислоты и других мономеров). После добавления в каучук ускорителей вулканизации (тиурам, каптакс и др.), противостарителей (неозон Д, сантофлекс и др.), смягчителей (вазелиновое масло), наполнителей (сажи и др.)</p>	<p>Оксиды углерода, предельные C₁–C₃, оксиды азота, серы, гидроцианид, гидрохлорид, водород, формальдегид</p>	<p>Стирол, хлорированные углеводороды, гидрохлорид, сернистый ангидрид (SO₂) и сероводород, оксид углерода, вулканизационные газы (по акрилонитрилу, N–нитрозамин)</p>

Таблица А4 – Качественный и количественный составы газовой фазы в продуктах термической деструкции шахтных материалов в пересчете на условную горную выработку

Изделие, материал	Температура, °С	Скорость выгорания материала, кг/м ³ ·с	Концентрация токсичных газов в условной горной выработке, мг/м ³							
			CO	CO ₂	NO+NO ₂	HCL	HCN	H ₂	Углеводороды C ₁ -C ₁₀	
									Σ _{пред.}	Σ _{непред.}
Конвейерная лента 2ШТКх4	200	2,0·10 ⁻³	2,7·10 ⁻²	6,5·10 ¹	6,3·10 ¹	2,0	8,1·10 ⁻¹	2,0·10 ⁻³	2,4·10 ⁻¹	1,1
	400	5,0·10 ⁻²	1,2·10 ⁵	3,9·10 ⁵	2,4·10 ¹	1,7·10 ¹	8,1·10 ¹	7,1·10 ¹	1,1·10 ⁵	1,6·10 ³
	500	7,0·10 ⁻²	2,9·10 ⁵	6,8·10 ⁵	2,4·10 ¹	2,4·10 ¹	7,7·10 ¹	2,8·10 ³	5,8·10 ²	9,5·10 ³
	600	6,0·10 ²	2,6·10 ⁵	6,8·10 ⁵	2,3·10 ¹	6,6·10 ²	1,3·10 ²	2,5·10 ³	4,2·10 ³	1,3·10 ⁴
	800	7,4·10 ⁻¹	2,9·10 ⁵	6,4·10 ⁵	6,4·10 ²	7,8·10 ²	1,1·10 ²	4,1·10 ³	5,5·10 ³	8,9·10 ³
Конвейерная лента Glide 800 Proposed Sianology	400	1,5·10 ⁻²	6,6·10 ³	9,4·10 ³	–	1,9·10 ²	4,8	3,4·10 ²	1,4·10 ¹	5,6·10 ¹
	500	3,0·10 ⁻²	4,6·10 ⁴	2,3·10 ⁴	–	1,1·10 ²	1,6·10 ¹	3,5·10 ²	1,5·10 ²	6,7·10 ²
	600	3,1·10 ⁻²	1,5·10 ⁵	4,9·10 ⁵	1,6·10 ³	1,1·10 ³	5,5·10 ³	4,5·10 ²	2,0·10 ¹	6,6·10 ²
	800	4,4·10 ⁻²	2,3·10 ⁵	1,3·10 ⁵	2,2·10 ³	3,8·10 ³	1,2·10 ³	4,4·10 ²	5,0	3,9·10 ²
Вентиляционная труба (винилискожа)	300	4,0·10 ⁻³	–	1,5·10 ³	9,6·10 ¹	3,7·10 ¹	0,7	0,7	–	–
	400	7,5·10 ⁻³	–	1,3·10 ⁴	2,3·10 ²	4,9·10 ¹	1,0	6,1	1,7·10 ¹	2,7·10 ¹
	500	1,1·10 ⁻²	5,4·10 ³	5,6·10 ³	3,3·10 ²	2,5·10 ¹	9,5	7,3·10 ¹	5,6·10 ¹	1,3·10 ²
	800	1,3·10 ⁻²	1,6·10 ⁴	1,1·10 ⁴	2,4·10 ²	4,0·10 ¹	2,1·10 ¹	1,2·10 ²	1,6·10 ²	6,2·10 ²
Вентиляционная труба на основе капрона	300	3,0·10 ⁻³	–	9,5·10 ²	–	2,8·10 ¹	–	–	0,5	0,1
	500	1,1·10 ⁻²	1,4·10 ³	2,6·10 ³	–	2,9·10 ²	9,8	6,1·10 ¹	1,1·10 ²	6,0·10 ²
	600	1,6·10 ⁻²	1,0·10 ⁴	3,5·10 ⁵	–	6,4·10 ¹	3,9·10 ¹	3,6·10 ²	9,9·10 ²	1,0·10 ³
	800	1,8·10 ⁻²	9,2·10 ³	4,1·10 ⁵	1,7·10 ²	6,4·10 ¹	8,2	4,2·10 ²	1,9·10 ²	1,3·10 ³

Изделие, материал	Температура, °С	Скорость выгорания материала, кг/м ³ ·с	Концентрация токсичных газов в условной горной выработке, мг/м ³							
			CO	CO ₂	NO+NO ₂	HCL	HCN	H ₂	Углеводороды C ₁ -C ₁₀	
									Σ _{пред.}	Σ _{непред.}
Кабель КОГРЭШ	300	1,0·10 ⁻³	0,3	3,1·10 ¹	–	2,6	0,1	–	–	–
	500	1,5·10 ⁻²	1,8·10 ³	1,2·10 ⁵	–	1,3·10 ²	6,4	7,7·10 ¹	6,7·10 ¹	2,1·10 ²
	600	1,8·10 ⁻²	2,6·10 ³	1,6·10 ⁵	9,8·10 ¹	3,2·10 ²	4,8·10 ¹	1,5·10 ²	1,3·10 ²	4,1·10 ²
	800	2,1·10 ⁻²	2,0·10 ³	1,2·10 ⁵	–	2,4·10 ²	9,5	9,7·10 ¹	1,1·10 ²	3,4·10 ²
Кабель КГЭШ	400	1,2·10 ⁻²	1,3·10 ⁴	7,7·10 ⁴	–	2,2·10 ¹	7,7	1,2	3,3·10 ¹	2,9·10 ²
	500	1,4·10 ⁻²	1,0·10 ⁴	5,3·10 ⁴	–	6,7	3,9	1,0·10 ¹	1,3·10 ¹	7,·10 ¹
	600	1,7·10 ⁻²	1,2·10 ⁴	7,4·10 ⁴	6,4·10 ¹	1,6·10 ¹	3,1·10 ¹	4,3·10 ¹	3,6·10 ¹	1,7·10 ²
	800	1,9·10 ⁻²	1,4·10 ⁴	6,4·10 ⁴	4,3·10 ¹	2,2·10 ¹	1,6·10 ¹	8,5·10 ¹	7,3·10 ¹	2,2·10 ²
Подставка под аккумуляторы (пластмасса)	400	2,0·10 ⁻³	5,7	2,5·10 ³	4,9·10 ¹	–	–	5,5	1,6	1,4·10 ¹
	500	6,8·10 ⁻³	2,7·10 ²	8,7·10 ¹	–	–	1,8·10 ²	–	0,2	1,9
	600	1,0·10 ⁻²	1,5·10 ³	6,3·10 ³	–	–	–	1,9·10 ¹	3,0·10 ¹	–
Дерево (хвойное)	300	2,2·10 ⁻³	–	2,0·10 ²	6,5·10 ¹	–	–	–	–	–
	400	9,0·10 ⁻³	1,4·10 ⁴	1,5·10 ⁴	5,3·10 ³	–	–	3,6·10 ¹	2,5·10 ¹	7,8
Уголь пл. Волковского ш. «Ягуновская»	400	7,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ²	1,3·10 ²	2,5·10 ¹	4,8	3,7	–	0,1	0,2
	600	5,1·10 ⁻³	3,6·10 ⁴	6,7·10 ³	2,7·10 ²	6,8·10 ¹	2,6·10 ²	7,6·10 ²	7,6·10 ²	1,5·10 ²
	800	9,0·10 ⁻³	8,3·10 ³	5,4·10 ⁴	2,3·10 ³	1,0·10 ²	1,3·10 ²	3,3	4,4	1,9
	900	6,6·10 ⁻³	6,4·10 ³	3,6·10 ⁴	9,6·10 ²	2,2·10 ²	1,8·10 ²	4,6	2,9	9,8

Таблица А5 – Характеристика влияния газов однонаправленного действия на состав рудничной атмосферы

Изделие, материал,	Скорость движения воздуха в выработке, V _в , м/с	Температура деструкции, °С	Концентрация токсичных газов, мг/м ³								$\sum_i \frac{C}{ПДК}$
			Оксид углерода		Оксиды азота		Гидроцианид		Гидрохлорид		
			C ₁	C ₁ /ПДК ₁	C ₂	C ₂ /ПДК ₂	C ₃	C ₃ /ПДК ₃	C ₄	C ₄ /ПДК ₄	
Конвейерная лента 2ШТКх4	1,5	500	48000	2400,0	3,3	0,8	12,9	43,0	3,9	0,8	2444,6
		800	49000	2450,0	108,0	21,6	18,7	62,3	130,0	26,0	5125,2
	0,25	500	290000	14500,0	23,5	4,7	77,4	258,0	23,5	4,7	14767,4
		800	290000	14500,0	648,0	129,6	112,4	374,7	780	156,0	15160,3
Конвейерная лента Glide 800 Proposed Sianology	1,5	500	7700	385,0	269,0	53,8	2,7	9,0	18,0	3,6	902,8
		800	38000	1900,0	371,0	74,2	213,0	710,0	629,0	12,0	2696,2
	0,25	500	46000	2300	1600	80,0	16,0	53,3	108,0	21,6	2454,9
		800	230000	11000	2200	110,0	1300,0	4330,0	3770,0	754,0	16194,0
Вентиляционная труба (винилискожа)	1,5	500	900	45,0	38,8	7,8	0,2	0,6	8,2	1,6	55,0
		600	2800	140,0	40,0	8,0	3,4	11,3	6,7	1,3	160,6
	0,25	500	5400	27,0	330,0	66,0	9,5	31,7	25,1	5,0	129,7
		600	16000	800,0	240,0	48,0	20,6	68,7	40,0	8,0	924,7
Вентиляционная труба на основе капрона	1,5	500	1696	46,0	10,2	2,0	6,5	21,7	10,6	2,1	71,8
		600	1537	28,1	28,1	5,6	1,4	4,7	10,6	2,1	40,5
	0,25	500	10000	500,0	10,4	2,1	39,1	130,0	63,6	12,7	645,1
		600	9200	460,0	168	33,6	8,2	27,3	27,3	62,4	533,4
Уголь пл. Волковского ш. «Ягуновская»	1,5	500	20	1,0	4,2	0,84	0,6	2,0	0,8	0,2	4,0
		600	6080	304,0	44,9	9,0	42,5	142,0	11,3	22,6	477,3
	0,25	500	120	6,0	25,1	5,0	3,7	12,3	4,8	1,0	138,3
		600	36480	1824,0	269	54,0	255,0	850,0	67,7	13,5	2741,5

Таблица А6 – Концентрация токсичных газов, приведенная к значениям эталонного вещества (оксида углерода)

Изделие. Материал	Скорость движения воздуха в выработке V_v , м/с	Температура де-струкции, °С	Концентрация оксида углерода C_1 , мг/м ³	Концентрация i-того газа, приведенная к значению CO, мг/м ³			Приведенная концентрация ΣC , мг/м ³	Увеличение концентраций, раз
				Азота оксиды	Гидроцианид	Гидрохлорид		
				$C_2 \cdot (ПДК_1/ПДК_2)$	$C_3 \cdot (ПДК_1/ПДК_3)$	$C_4 \cdot (ПДК_1/ПДК_4)$		
Конвейерная лента 2ШТКx4	1,5	500	48000	16	860	16	48892	1,02
		800	49000	432	1246	520	51198	1,04
	0,25	500	290000	94	5160	94	295348	1,02
		800	290000	2592	7494	3120	303206	1,05
Конвейерная лента Glide 800 Proposed Sianology	1,5	500	7700	1076	180	360	9316	1,20
		800	38000	1484	14200	12580	66264	1,74
	0,25	500	46000	1600	1066	432	49098	1,07
		800	230000	2200	86600	15080	333880	1,45
Вентиляционная труба (винилискожа)	1,5	500	900	156	66	32	1154	1,28
		600	2800	160	226	26	3012	1,16
	0,25	500	5400	1320	634	100	7454	1,38
		600	16000	960	1374	160	18494	1,16
Вентиляционная труба на основе капрона	1,5	500	1696	40	434	42	2212	1,3
		600	1537	112	94	42	1785	1,16
	0,25	500	10000	42	2606	254	12902	1,29
		600	9200	672	546	250	10668	1,16
Уголь пл. Волковского ш. «Ягуновская»	1,5	500	20	16,8	40	4,0	80,9	1,02
		600	6080	180,0	2834	452	9546	1,57
	0,25	500	120	100	246	20	486	1,05
		600	36480	1080	17000	270	54830	1,50