



Instituto Tecnológico
GeoMinero de España

ESTUDIO DE LAS CARACTERISTICAS DEL
CALENTAMIENTO Y COMBUSTION ESPONTANEA
EN CAPA DE LAS HULLAS SUBBITUMINOSAS
PENINSULARES

ENSAYOS DE LABORATORIO

Septiembre, 1992



MINISTERIO DE INDUSTRIA, COMERCIO Y TURISMO

INFORME FINAL

**DEL LABORATORIO OFICIAL MADARIAGA EN EL PROYECTO
"ESTUDIO DE LAS CARACTERISTICAS DEL CALENTAMIENTO
Y COMBUSTION ESPONTANEA EN CAPA DE LAS HULLAS
SUBBITUMINOSAS PENINSULARES"**

JUNIO, 1992



INDICE

RESUMEN

1. INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

- 1.1. Planteamiento del riesgo de autocombustión del carbón
- 1.2. El proceso de combustión espontánea
- 1.3. Procesos que favorecen la generación de calor
 - 1.3.1. Piritas
 - 1.3.2. Acción bacteriana
 - 1.3.3. Absorción de agua
 - 1.3.4. Movimientos de tierra
- 1.4. Mecanismo de reacción

2. EL PROYECTO DE INVESTIGACION

- 2.1. Legislación
- 2.2. Objetivos y desarrollo del proyecto
- 2.3. Revisión de factores que afectan a la combustión espontánea del carbón
 - 2.3.1. Factores que intervienen en la propensión a fuegos
 - 2.3.2. Indices de autocombustión
 - 2.3.3. Cuadro comparativo

3. METODOLOGIAS DE ENSAYO

3.1. Revisión de técnicas experimentales

A. METODOS DE AVIDEZ POR EL OXIGENO

A.1. Análisis de peroxocompuestos

A.2. Estudios de velocidad de oxidación al aire

A.3. Otros métodos

B. ESTUDIO DE DATOS TERMICOS

B.1. Inflamabilidad

B.2. Comportamiento durante la combustión

B.2.1. Ensayo de combustión a temperatura ambiente

B.2.2. Ensayo de combustión a temperatura elevada

B.2.3. Ensayo de velocidad de combustión

B.3. Temperatura de inflamación

B.3.1. Ensayo de temperatura en capa

B.3.2. Ensayo de temperatura en nube

B.4. Autoignición

B.4.1. Ensayo de temperatura de autoignición relativa

B.4.2. Ensayo de almacenamiento de la muestra

B.4.3. Metodo ruso para la determinación de la temperatura de ignición

B.5. Descomposición exotérmica

B.5.1. Ensayo en recipiente abierto (según Lutolf)

B.5.2. Ensayo en recipiente con gas inerte

B.5.3. Análisis térmico diferencial

B.5.4. Análisis termogravimétrico asociado a ATD

B.5.5. Determinación de la descomposición exotérmica

B.5.6. Ensayos de calorimetría adiabática

B.5.7. Método del agua oxigenada

B.5.8. Índice de Olpinski

C. METODOS DE ENSAYO ESPECIALES

3.2. Métodos puestos en funcionamiento

3.3. Instrumentación y equipos utilizados

4. RESULTADOS OBTENIDOS

4.1. Mina Cañizara

- 4.1.1. Análisis inmediato
- 4.1.2. Análisis elemental
- 4.1.3. Formas de azufre
- 4.1.4. Sensibilidad a la ignición e índice de Maciejasz
- 4.1.5. Almacenamiento isoterma
- 4.1.6. Calorimetría adiabática
- 4.1.7. Análisis térmico

4.2. Mina Oportuna

- 4.2.1. Análisis inmediato
- 4.2.2. Análisis elemental
- 4.2.3. Formas de azufre
- 4.2.4. Sensibilidad a la ignición e índice de Maciejasz
- 4.2.5. Almacenamiento isoterma
- 4.2.6. Calorimetría adiabática
- 4.2.7. Análisis térmico

4.3. Mina Saldes

- 4.3.1. Análisis inmediato
- 4.3.2. Análisis elemental
- 4.3.3. Formas de azufre
- 4.3.4. Sensibilidad a la ignición e índice de Maciejasz
- 4.3.5. Almacenamiento isoterma
- 4.3.6. Calorimetría adiabática
- 4.3.7. Análisis térmico

4.4. Mina Santa Bárbara

- 4.4.1. Análisis inmediato
- 4.4.2. Análisis elemental
- 4.4.3. Formas de azufre
- 4.4.4. Sensibilidad a la ignición e índice de Maciejasz
- 4.4.5. Almacenamiento isoterma
- 4.4.6. Calorimetría adiabática
- 4.4.7. Análisis térmico

- 4.5. Otras muestras de carbón
 - 4.5.1. Análisis inmediato
 - 4.5.2. Análisis elemental
 - 4.5.3. Formas de azufre
 - 4.5.4. Sensibilidad a la ignición e índice de Maciejasz
 - 4.5.5. Almacenamiento isoterma
 - 4.5.6. Calorimetría adiabática
 - 4.5.7. Análisis térmico

5. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

5.1. Determinaciones experimentales

- 5.1.1. Análisis químicos
- 5.1.2. Temperaturas de inflamación
- 5.1.3. Índice de Maciejasz
- 5.1.4. Almacenamiento isoterma
- 5.1.5. Calorimetría adiabática
- 5.1.6. Análisis térmico

5.2. Estudio estadístico de los resultados

- 5.2.1. Descripción general de los datos
- 5.2.2. Correlaciones entre variables
- 5.2.3. Agrupamiento de casos para todas las variables
- 5.2.4. Análisis factorial y componentes principales
- 5.2.5. Estudio con variables y casos limitados

6. CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

1. INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

1.1. Planteamiento del riesgo de autocombustión del carbón

El carbón es una roca orgánica heterogénea y estratificada, con un contenido en carbono que puede variar desde menos del 70% (lignito) hasta el 96% (antracita). El carbón está constituido por unos componentes, los macerales, que son homogéneos desde el punto de vista petrográfico. Esos macerales se formaron como consecuencia de la transformación de las plantas originarias bajo rigurosas condiciones externas de calor y presión, así como a partir de procesos bioquímicos.

El carbón es un polímero altamente poroso, con una gran área superficial interna, especialmente en el caso de carbones de bajo rango, aunque la porosidad es muy elevada en todos los carbones, sea cual sea su grado de madurez.

Los principales componentes elementales del carbón son carbono, hidrógeno y oxígeno, aunque la constitución química no está todavía perfectamente definida. Sin embargo, parece existir acuerdo en que el carbón está constituido por una macromolécula que contiene grandes bloques aromáticos, en los que se incorporan algunos átomos y grupos funcionales. Además de la matriz orgánica, también aparece abundante materia mineral unida al carbón.

Debido a la propia naturaleza y génesis de la fracción orgánica del carbón, durante las operaciones de laboreo se producen, con relativa cierta frecuencia, incidentes debidos a la autocombustión del carbón. Lo cierto es que el problema de los fuegos de mina es tan antiguo como la propia historia de la minería. Aunque en diferentes países se están llevando a cabo importantes investigaciones, abordando el problema desde diversos puntos de vista, no parece que se haya llegado a encontrar una solución totalmente eficaz para resolver a la perfección todos los casos.

Los fuegos de mina pueden abarcar zonas muy amplias y extenderse aún más si no se les presta atención inmediatamente. Cada situación particular debe estudiarse a conciencia teniendo presentes las circunstancias específicas de la explotación y del método de laboreo.

Además de suponer unas pérdidas importantes de materia prima, los fuegos de mina provocan perturbaciones de ventilación y dificultan el ritmo de trabajo normal, lo que produce una disminución en la producción y, en general, un motivo de distorsión sobre los rendimientos.

Estos fuegos pueden suponer también una amenaza para las estructuras, tanto interiores como del exterior, así como para las propiedades vecinas y pueden además dar lugar a problemas de contaminación.

Sin embargo, todos estos problemas, aunque graves, se ven superados por otros de carácter más inmediato, que surgen como consecuencia directa de los fuegos. En efecto, los riesgos debidos a fuegos o incendios se pueden clasificar en tres categorías:

- Intoxicación y asfixia debidas a los humos causados por la combustión indeseada del carbón.
- Quemaduras y golpes de calor debidos a las temperaturas alcanzadas.
- Explosión de mezclas gaseosas inflamables o de nubes de polvo de carbón.

Los humos pueden llegar a ser lo bastante espesos como para impedir las labores normales incluso en galerías alejadas. Si se incrementa la ventilación para dispersar el humo se corre el peligro de activar aún más el fuego, lo que agravaría la situación. En las inmediaciones de la zona afectada puede llegar a ser prácticamente imposible realizar los trabajos de extinción aún con los equipos de rescate.

Los humos implican la generación de una serie de gases, en su mayoría perjudiciales. Entre los gases comunmente producidos en caso de fuego, el monóxido de carbono es el que representa el mayor riesgo. El CO engendra efectos muy dañinos sobre el organismo humano al desplazar al oxígeno de la sangre, puesto que posee una afinidad 300 veces mayor que el O₂ para formar un compuesto estable con la hemoglobina. La mayor dificultad estriba en que las personas expuestas a este gas no sienten sus efectos venenosos. El grado del daño causado por el CO depende de la concentración del gas y del tiempo de exposición, dando lugar a molestias y síntomas no peligrosos (dolor de cabeza, náuseas) para una concentración del 0,1 % de CO durante una hora, hasta provocar la muerte para una concentración del 0,4% durante menos de una hora.

Otro de los gases generados en caso de fuego es el dióxido de carbono. Sin embargo, su toxicidad no aparece hasta concentraciones muy superiores a las que pueden encontrarse en la mina. Para un 2% de CO₂ la respiración comienza a hacerse más profunda; con un 4-5% pueden aparecer síntomas de fatiga. Pero puede estarse respirando aire con contenidos de hasta el 8-10% de CO₂ durante horas sin que aparezca ningún efecto dañino apreciable.

El dióxido de azufre también puede aparecer y se suele permitir una concentración máxima de 5 ppm para evitar daños en el organismo. Las concentraciones permitidas de otros gases también están restringidas, como la del dióxido de nitrógeno (10 ppm) o la del sulfuro de hidrógeno (10 ppm), aunque estos gases no suelen llegar a representar una seria amenaza en las minas de carbón.

Uno de los mayores peligros que puede entrañar un fuego de mina es el riesgo de explosión si el fuego entra en contacto con una atmósfera que contenga una concentración adecuada de metano. Pero también puede llegar a producirse una explosión de polvo de carbón.

Si se imagina una capa de polvo en la que se ha producido un autocalentamiento y se ha alcanzado la temperatura de ignición, aunque exteriormente no se observen llamas, resulta evidente que en el interior del lecho se estará produciendo una combustión. Si ahora esa capa pasa repentinamente a la atmósfera en forma de nube debido a una sacudida o a vibraciones o incluso por el efecto de una onda de presión, se habrá formado una suspensión de partículas incandescentes a las que el oxígeno tiene ahora fácil acceso, de forma que se generarán llamas casi instantáneamente; estas llamas encuentran las condiciones propicias para propagarse a las partículas vecinas que constituyen la nube de polvo, lo que dará lugar al fenómeno de combustión rápida que constituye el proceso de explosión.

1.2. El proceso de combustión espontánea

El carbón empieza a oxidarse en cuanto entra en contacto con la atmósfera. Se trata de un proceso exotérmico que eleva la temperatura, lo cual favorece la reacción y el calentamiento se va incrementando pudiendo alcanzarse la temperatura de inflamación. Por debajo de 80°C la reacción se puede esquematizar de la siguiente forma:

Carbón + oxígeno --> complejos (carbón-oxígeno) + calor

A temperaturas superiores a los 80°C esos complejos formados entre el carbón y el oxígeno pueden descomponerse:

Complejos (carbón-oxígeno) --> CO + CO₂ + H₂O + calor

Esta propiedad que tiene el carbón de liberar calor cuando está en contacto con el oxígeno del aire, unida a su baja conductividad térmica, favorecen la acumulación de calor, lo que puede generar un continuo calentamiento.

Evidentemente, la liberación de calor en el carbón debido a su interacción con el oxígeno no es suficiente; las condiciones físicas deben ser tales que se verifique una situación de acumulación de calor para la iniciación del fenómeno de calentamiento espontáneo. Así pues, se facilitará ese calentamiento espontáneo cuando la cantidad de carbón presente sea muy grande y cuando la ventilación no sea ni muy baja (se impide la interacción carbón-oxígeno) ni muy alta (disipa el calor generado en el proceso).

Por tanto, si no existe una adecuada disipación del calor liberado se puede alcanzar una auténtica combustión en el aire:

Carbón + aire --> CO₂ + calor

ya que puede estimarse que por cada 10°C que aumente la temperatura, la velocidad de oxidación prácticamente se duplica.

El tiempo transcurrido entre el momento en el que el carbón es sometido a las condiciones favorables para el calentamiento espontáneo y el punto en el que se alcanzan las condiciones de ignición se suele denominar período de incubación.

Si, por el contrario, las condiciones propias de la mina o del método de laboreo no permiten la acumulación de calor, el calor liberado en la interacción entre el carbón y el oxígeno se disipará. El carbón, o más propiamente, la superficie del carbón afectado alcanza un estado de saturación de forma que, a temperatura ambiente, ya no tiene lugar ninguna otra interacción con el oxígeno.

Por otro lado, el proceso de adsorción (acumulación del oxígeno de la atmósfera en la superficie porosa del carbón) está siempre asociado a la evolución del calor y, al menos en sus etapas iniciales, es bastante rápido. En este aspecto, el que una sustancia se adsorba a un sólido va a depender de la naturaleza o propiedades físicas y químicas de ambos.

La causa del fenómeno de adsorción se suele atribuir a la presencia de un campo residual de fuerzas en la superficie del sólido que hace que ésta tienda a alcanzar un estado de mínima energía.

Según la naturaleza de las fuerzas entre la superficie del sólido y la sustancia adsorbida, se distinguen dos tipos de adsorciones.

Cuando las fuerzas son de carácter físico debidas a atracciones intermoleculares, la adsorción se dice que es física o de Van der Waals, mientras que si las fuerzas son de naturaleza química y son casi tan importantes como las de los enlaces en un compuesto estable, la adsorción se denomina química, activada o quimisorción. En el caso de la adsorción física, el equilibrio entre el sólido y el gas es reversible y está asociado a calores de adsorción bajos, del orden de 5 kcal/mol o menos. Sin embargo, las fuerzas responsables de la quimisorción suelen ser irreversibles e implican unos cambios energéticos mucho mayores, del orden de 20 a 100 kcal/mol.

En general, la adsorción física predomina a bajas temperaturas, mientras que la química tiene lugar a temperaturas elevadas (a bajas temperaturas la velocidad del proceso de quimisorción es muy baja).

1.3. Procesos que favorecen la generación de calor

La interacción del oxígeno con el carbón es exotérmica, al igual que todas las reacciones de oxidación. Además hay otros procesos que pueden contribuir a la generación de calor, aunque el principal responsable de la iniciación de la combustión espontánea sea siempre la oxidación de la materia carbonosa.

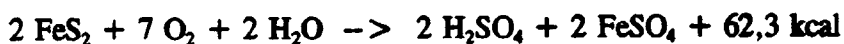
1.3.1. Piritas

El calentamiento debido a la oxidación de las piritas es un hecho bien conocido en la minería del carbón (en ocasiones el carbón puede llegar a contener hasta un 12% de pirita). Durante mucho tiempo se pensó que la oxidación de las piritas era la responsable del calentamiento espontáneo del carbón. Sin embargo, hoy se sabe que la pirita puede favorecer la oxidación de la materia carbonosa del carbón al producir la rotura de éste en trozos de menor tamaño que ofrecen una mayor superficie al aire, a la vez que produce una elevación de la temperatura debido al calor liberado en su propia oxidación. Sólo cuando la pirita está en grandes proporciones y en estado de fina división puede ser la causa del calentamiento del carbón; si está en forma de vetas o agregados cristalinos de gran tamaño contribuye muy poco al calentamiento inicial.

La reacción de oxidación de la pirita en aire húmedo puede representarse mediante la siguiente reacción:



o también según:



Ambas reacciones muestran el efecto exotérmico, pero también puede verse que los productos de la reacción tienen un volumen mucho mayor que el de la pirita inicial. En consecuencia, los gases producidos pueden provocar la rotura del carbón en el que estén embebidos, produciendo así un aumento de la superficie del carbón en contacto con el aire que le rodea.

1.3.2. Acción bacteriana

Se sabe que en la madera y en montones de heno se producen calentamientos debidos a la acción bacteriana. Sin embargo, la contribución al calentamiento del carbón por la acción de las bacterias no está completamente clara. Mientras algunos investigadores han encontrado un aumento de temperatura mediante el cultivo de ciertas bacterias en el carbón, otros afirman que las bacterias sólo pueden causar calentamientos muy leves, que en ningún caso pueden influir sustancialmente sobre el mecanismo global.

1.3.3. Absorción de agua

Un carbón que esté más seco de lo correspondiente a su humedad en la capa manifestará su carácter higroscópico y tenderá a reabsorber o ganar humedad siempre que esté en un ambiente de elevada humedad.

Este proceso de humidificación es exotérmico y generará calor, llegando a ser el calor generado incluso mayor que el debido a la oxidación anteriormente descrito.

1.3.4. Movimientos de tierra

La rotura del carbón debida a la presión generada por el peso de los estratos superiores puede, en ocasiones, contribuir al calentamiento del carbón. Una caída repentina del techo con la consiguiente compresión adiabática del aire puede elevar temporalmente la temperatura ambiente. En cualquier caso, el calentamiento debido a este proceso es siempre mucho menor que el debido a la oxidación superficial.

Sin embargo, esos movimientos de tierra tienen un interés adicional porque implican una mayor fragmentación del carbón con el correspondiente aumento del área superficial, lo que sí puede ser importante por aumentar la velocidad de oxidación.

1.4. Mecanismo de reacción

A pesar de los numerosos proyectos de investigación y desarrollo sobre los fuegos de mina que en numerosos países se están llevando a cabo, los mecanismos mediante los que tienen lugar las reacciones no son totalmente conocidos. Sin embargo, la mayoría de los investigadores coinciden en que se trata, esencialmente, de una combinación en superficie, cuya naturaleza depende del tiempo de oxidación, de la temperatura y del tipo de carbón.

Es evidente que no todos los carbones se comportan del mismo modo frente al riesgo de calentamiento espontáneo. Dado que existen tipos muy diferentes de carbones, se comprende que la composición, la estructura, el rango y la madurez del carbón van a influir de manera definitiva en la mayor o menor tendencia del carbón al autocalentamiento.

Esta, en general, disminuye a medida que el rango del carbón aumenta, es decir, es mayor en un lignito que en una antracita. Por otro lado, se ha observado que la facilidad para el calentamiento espontáneo aumenta al reducirse el tamaño de las partículas, pues hay mayor área superficial disponible y, además, se mejora la transferencia de calor entre granos. Sin embargo, existe un tamaño crítico por debajo del cual la velocidad de oxidación permanece prácticamente constante.

Todo ello, unido a algunas observaciones microscópicas, ha conducido a afirmar que la oxidación del carbón y, por tanto, su autocalentamiento, es un proceso que tiene lugar fundamentalmente en superficie. Las fuerzas de atracción entre el oxígeno y la superficie del carbón pueden variar enormemente, de manera que, como ya se ha descrito en 1.2, a bajas temperaturas se tiene adsorción física, mientras que a mayores temperaturas el proceso se debe a la adsorción química, seguida de las reacciones que dan lugar a productos tales como CO, CO₂, H₂O, etc.

Las reacciones químicas que dan lugar a esos gases no son, en general, sencillas. En efecto, el proceso se ha descrito mediante una serie de reacciones consecutivas, cuya cinética viene marcada por la aparición de un compuesto intermedio que es quien regula la velocidad global del proceso. A su vez, la formación y descomposición de ese complejo intermedio depende de la temperatura del sistema.

El complejo intermedio se ha descrito como un compuesto formado por el carbón más el oxígeno, que se suele denominar oxicompuesto. Midiendo las concentraciones de los gases producidos a diferentes temperaturas, se ha llegado a la conclusión de que el punto crítico a partir del cual la velocidad de descomposición del oxicompuesto se hace mayor que la de su formación se sitúa en torno a los 70-80°C.

Durante el proceso de oxidación del carbón se produce una serie de cambios en su estructura. Así, una vez superada la temperatura crítica, la reacción progresa y la estructura del carbón comienza a romperse. Por debajo de 220°C se produce fundamentalmente la oxidación de la estructura no aromática del carbón, permaneciendo prácticamente inafectados los anillos aromáticos hasta temperaturas superiores.

Cuando la reacción se acelera y la temperatura comienza a elevarse es más que probable que se produzca una pirólisis del carbón con la consiguiente liberación de volátiles. A partir de entonces habrá reacción tanto en fase homogénea como en fase heterogénea, dependiendo su preponderancia de la velocidad de calentamiento y del tamaño de las partículas, al igual que ocurre en el proceso normal de combustión (y en el de explosión) del carbón.

2. EL PROYECTO DE INVESTIGACION

2.1. Legislación

Además de representar un problema real y diario en muchas de nuestras minas de carbón¹, la propensión al fuego no está lo suficientemente estudiado como para determinar cuantitativamente el riesgo, ni desde el punto de vista técnico y analítico, ni desde el puramente legalista.

El Reglamento General de Normas Básicas de Seguridad Minera recoge en su artículo 21 la necesidad de clasificar las labores subterráneas respecto a los riesgos, entre otros, de propensión al fuego. El artículo 22 dice que se clasificarán como minas o zonas con propensión a fuegos aquéllas en las que existan referencias de que se produce la autocombustión espontánea del mineral o de sus rocas encajantes. Finalmente, en el párrafo 5.3. del Capítulo V se enumeran algunas medidas de control y prevención de fuegos de minas. En este párrafo, el artículo 98 dice que los trabajos en las minas propensas a fuegos deberán realizarse según instrucciones técnicas complementarias.

Parece una necesidad evidente conocer con certeza la tendencia a la combustión espontánea de nuestros carbones antes de establecer una clasificación de nuestras minas.

2.2. Objetivos y desarrollo del proyecto

Durante los años 1.990, 1.991 y parte de 1.992, el Laboratorio Oficial Madariaga (LOM) ha participado con la Fundación Gómez Pardo (FGP) y la Asociación de Investigación Tecnológica de Equipos Mineros (AITEMIN) en el proyecto de investigación sobre las características del calentamiento y combustión espontánea en capa de las hullas subbituminosas peninsulares.

Los objetivos generales de este proyecto, financiado parcialmente por la Asociación Gestora para la Investigación y Desarrollo Tecnológico del Carbón (OCICARBON) y por el Instituto Tecnoló-

¹ En la minería subterránea de lignitos de Teruel se han contabilizado 327 fuegos entre los años 1892 y 1989.

gico Geominero de España (ITGE), eran el mejor conocimiento de los mecanismos de reacción, las causas que favorecen el inicio del calentamiento espontáneo, la influencia de los métodos de explotación y de las condiciones geológicas que rodean al carbón, el estudio de los procesos que aceleran el autocalentamiento y, en definitiva, los medios que pueden emplearse para reducir el riesgo de que el carbón sufra un calentamiento espontáneo y, si éste se produce, las acciones que se pueden llevar a cabo para impedir el desarrollo de un fuego de mina.

Los objetivos concretos del LOM en este proyecto eran la definición de la instrumentación y la metodología experimental y la puesta en funcionamiento de unos ensayos de laboratorio que permitan cuantificar de forma fiable la susceptibilidad o tendencia al autocalentamiento de los diferentes tipos de carbones explotados actualmente en España.

Una de las primeras tareas desarrolladas por el LOM en este terreno ha sido la de recopilar y estudiar los diversos métodos de ensayo empleados en distintos países para caracterizar el riesgo de combustión espontánea del carbón. Como fruto de este trabajo, se han encontrado muy diversos métodos, basados en diferentes propiedades o características. En el capítulo 3 de este informe se resumen los más relevantes.

Una vez definidas las técnicas experimentales más adecuadas, se iniciaron las actividades encaminadas a hacer posible la medición de las características o parámetros de autocombustión en nuestro laboratorio. Para ello se adquirieron algunos equipos disponibles comercialmente y se diseñaron y construyeron otros, siguiendo las conclusiones obtenidas previamente por investigadores de otros países. En particular, se han tenido en cuenta los métodos propuestos por la estación de ensayos francesa INERIS, que han sido adaptados a los equipamientos e instrumentación actualmente disponibles.

Paralelamente se fueron tomando muestras de carbón en explotaciones peninsulares de hullas subbituminosas. La mayor parte de estas muestras han sido tomadas por el LOM en cuatro minas. Las muestras de carbón han sido analizadas y sometidas a los ensayos de autocalentamiento obteniendo un considerable número de datos. Estos resultados, así como la descripción de las minas y muestras, se recogen en el capítulo 4.

En los capítulos 5 y 6 se analizan los datos obtenidos y se presentan las conclusiones obtenidas.

La susceptibilidad o propensión a la autocombustión, que es fundamentalmente lo que el LOM ha tratado de medir en este trabajo, no es, en definitiva, más que uno de los múltiples factores que llevan al posible desencadenamiento de un fuego. Antes de entrar en la evaluación de la susceptibilidad a la autocombustión, se presenta a continuación un análisis resumido de los diversos factores que, según distintos autores, afectan a la generación de fuegos de mina.

2.3. Revisión de factores que afectan a la combustión espontánea del carbón

Para que se produzca la combustión espontánea del carbón son precisas tres condiciones básicas: tendencia del carbón a la oxidación, mala transmisión de calor y afluencia de aire. Estas tres condiciones dependen de un buen número de factores, como son la clase de carbón y la naturaleza de la capa, el método de laboreo y las características geológicas del entorno minero. Los aspectos más destacables son los siguientes:

- Naturaleza de la capa de carbón

Sobre el mayor o menor riesgo influyen, en primer lugar, las características geológicas de la zona. Si el carbón aparece en capas finas y distribuidas en lugar de una capa única de mayor potencia, es frecuente que aparezcan grietas o fisuras y el carbón sea, normalmente, más friable. En consecuencia, la conductividad térmica del carbón será menor y el riesgo de autocalentamiento aumentará.

La profundidad de la capa es también importante, pues si ésta tiene una gran carga es más probable que aparezcan fisuras debido a las grandes presiones, lo que aumenta el riesgo. Si, por el contrario, el recubrimiento es excesivamente pequeño (menor de 50 m), entonces el aire exterior puede tener un acceso más fácil a la capa, lo que favorecerá cualquier proceso de combustión espontánea.

Naturalmente, todo lo anterior depende en gran medida del grado de compactación del terreno. Cuanto más consolidado sea, más dificultad tendrá el aire para llegar a la zona de autocalentamiento y, además, mayor será la conductividad térmica, lo que evitará la acumulación de calor.

Las intrusiones de rocas ígneas suelen aportar un factor de riesgo pues suelen crear una mayor fracturación del carbón, además de dar lugar a mayores pérdidas (menor extracción) en el arranque.

Finalmente, cuando la capa es de mucha potencia también aumenta el riesgo de fuego espontáneo, especialmente si baja el grado de extracción.

- Métodos de laboreo

El método de extracción puede entrañar riesgos adicionales. Así, en general, puede afirmarse que los huecos dejados aumentan el riesgo, como también lo hace el dejar carbón sin extraer. No es infrecuente la aparición de calentamiento en los pilares o fuegos en el techo, especialmente si el carbón es muy friable. Todo ello se puede evitar en gran medida empleando un relleno adecuado.

Ya se ha mencionado que la ventilación puede jugar también un papel muy importante. Si ésta es muy baja no puede tener lugar la oxidación por falta de aire, y si es lo suficientemente elevada se impide la acumulación del calor producido en la oxidación. El riesgo aumenta para velocidades del aire intermedias, afirmando algunos autores rusos que el mayor peligro se encuentra para velocidades comprendidas entre 0,1 y 0,9 m/min.

- Entorno minero

Cuanto mayor es la acumulación de carbón, especialmente si éste es de tamaño reducido (polvo), mayor es el riesgo de autocalentamiento.

Si existe una elevación de la temperatura, bien sea por el gradiente geotérmico, por la presencia de manantiales termales o por la existencia de fuegos previos, mayor será el riesgo.

Los contenidos elevados en humedad suelen facilitar el calentamiento espontáneo, aunque si se llega a valores suficientemente altos de humedad el riesgo disminuye.

Las velocidades elevadas de emisión de gases traen como consecuencia una reducción del contenido en oxígeno del aire, lo que dificulta la oxidación del carbón, reduciendo el riesgo.

En general, puede afirmarse que las siguientes características aumentan el riesgo de combustión espontánea del carbón:

- Espacio suficiente para la liberación de la humedad del carbón.
- Largos períodos de exposición de la superficie del carbón.
- Incremento del área superficial.
- Suministro de aire a la superficie del carbón.

En definitiva, la posibilidad de que se produzca un proceso de autocombustión depende de toda una serie de factores intrínsecos a la capa, impuestos por la naturaleza, y otra serie de factores extrínsecos debidos a la explotación. La prevención del fuego debe realizarse intentando que no se presenten las condiciones básicas de autoinflamación, y para ello se puede actuar sobre los factores extrínsecos.

La elaboración de un índice de riesgo de autocombustión es complicada debido a que hay que combinar factores de tipo natural y factores de tipo tecnológico, los cuales requieren para su valoración un cierto juicio subjetivo.

No obstante, existen numerosos índices creados por investigadores en distintos países y épocas, que recogen muchos de los factores mencionados. A continuación se enumeran dichos factores agrupados según su origen, se presentan algunos de los índices o métodos más relevantes y se expone un cuadro comparativo de éstos.

2.3.1. Factores que intervienen en la propensión a fuegos

La mayoría de los factores que intervienen en la autocombustión del carbón tienen carácter natural. Tal es el caso de las propiedades físicas y químicas, las características geológicas, la localización, etc. La elección de un método adecuado de explotación, el diseño correcto de la ventilación, etc. son esenciales para reducir el riesgo y los efectos de la combustión espontánea. Evaluar el riesgo de autocombustión equivale a evaluar los factores susceptibles de acelerar la oxidación del carbón. Seguidamente se enumeran esos posibles factores:

- Factores intrínsecos a la capa

* Factores debidos al carbón

- Clase de carbón
 - Rango
 - Constitución petrográfica
 - Contenido en materias volátiles
 - Contenido en cenizas
 - Humedad
- Presencia de piritas
- Granulometría
- Meteorización
- Estado físico del carbón
 - Grado de trituración
 - Friabilidad del carbón
 - Gases adsorbidos
- Tiempo de incubación
- Explosividad del carbón

* Factores debidos a la geología de la capa

- Potencia de la capa
- Inclinación de la capa
- Profundidad de la capa
- Compactación del terreno
- Forma de presentarse el carbón (capas múltiples)
- Intrusiones
- Elevación de temperatura
- Contenido en humedad
- Naturaleza de los hastiales
- Anomalías geológicas: fallas
- Carboneros y capas de techo
- Capas gruesas con bandas inferiores de carbón

- Factores externos debidos a la explotación minera

* Método de explotación

- Aumento de la superficie descubierta del carbón
- Suministro de aire a la superficie del carbón
- Largos períodos de exposición
- Espacio suficiente para la liberación de humedad
- Relleno
- Conducción de la explotación
- Grado de extracción
- Extracción en rebanadas
- Tamaño de los cuarteles
- Acumulación de finos
- Fisuración en galerías de transporte y macizos de protección

* Ventilación

- Esquema de ventilación
- Frenos en la ventilación
- Intensidad de la ventilación
- Sentido de circulación del aire en yacimientos inclinados
- Aumento de circulación del aire por los cambios estacionales
- Existencia de sondeos

* Acción del agua

* Factores dinámicos

- Desarrollo de la fisuración
- Variación de caudal de las infiltraciones de aire

- * **Medidas preventivas y de protección**
 - **Prevención de fuegos en pilares residuales**
 - **Tratamiento del carbón fisurado**
 - **Protección de los frentes inicial y final del taller**
 - **Impermeabilización de los laterales de las galerías**
 - **Trastornos geológicos**
 - **Cierre de labores abandonadas**
 - **Atmósfera inerte preventiva**

- * **Vigilancia: detección del calentamiento**
 - **Observación de síntomas físicos**
 - **Inspección térmica**
 - **Vigilancia de la ventilación**
 - **análisis del aire de la mina**
 - **detección de gases emanados**
 - **medición de proporciones relativas**

2.3.2. Indices de autocombustión

Existen numerosos criterios seguidos para caracterizar la tendencia a la autocombustión que tienen en cuenta algunos de los factores que se acaban de enumerar. A continuación se presentan, brevemente, algunos de los métodos empleados para valorar el riesgo.

a) Método polaco

Considera siete factores:

- Carbón dejado en la mina
- Sistema de laboreo
- Método de ventilación
- Accesibilidad del aire
- Grado de humedad de la capa de carbón
- Profundidad de la mina
- Intensidad de la ventilación

b) Método de Banerjee

Establece una clasificación del riesgo de fuego espontáneo en función de 22 parámetros mineros, cada uno de los cuales influye sobre el total aportando un riesgo alto (A) o bajo (B). Los elementos considerados y su influencia son los siguientes:

<u>PARAMETRO MINERO</u>	<u>CARACTERISTICA</u>	<u>RIESGO</u>
1. Categoría del carbón	a) Muy susceptible al cal. espon.	A
	b) Poco " " " "	B
2. Friabilidad	a) Alta	A
	b) Baja	B
3. Método de laboreo	a) Cámaras y pilares	A
	b) Frente largo	B
4. Relleno	a) Extracción con huecos	A
	b) Relleno completo	B
5. Potencia de capa	a) Más de 5 m	A
	b) Menos de 4 m	B
6. Grado de extracción	a) Sólo posible extracción parcial	A
	b) Extracción casi completa	B
7. Forma de extracción	a) Más de una capa o rebanada	A
	b) Una capa o rebanada	B
8. Anomalías geológicas	a) Presentes	A
	b) Ausentes	B
9. Desprendimientos rocas	a) Presentes	A
	b) Ausentes	B
10. Intrusiones	a) Presentes	A
	b) Ausentes	B
11. Recubrimiento	a) Mayor de 300 m	A
	b) Menor de 300 m	B

<u>PARAMETRO MINERO</u>	<u>CARACTERISTICA</u>	<u>RIESGO</u>
12. Macizo, hastiales	a) Arcilla/estructura fracturada	A
	b) Rocoso/consolidado	B
13. Galerías de transporte, macizo protección	a) Fracturado	A
	b) Bien consolidado	B
14. Acumulación de finos	a) Presente	A
	b) Ausente	B
15. Ventilación	a) Avance	A
	b) Retroceso	B
16. Caudal ventilación	a) Alta presión diferencial	A
	b) Baja " "	B
17. Humedad	a) Minas húmedas	A
	b) " secas	B
18. Focos/manant. calient.	a) Presentes	A
	b) Ausentes	B
19. Veloc. emisión gases	a) Baja	A
	b) Alta	B
20. Tamaño cuarteles	a) Grandes	A
	b) Pequeños	B
21. Vel. avance frente	a) Lenta	A
	b) Rápida	B
22. Paradas por entibac.	a) Presentes	A
	b) Ausentes	B

c) Método del período de incubación

Para carbones de bajo rango, el período de incubación varía entre 3 y 6 meses, y para los de alto rango, entre 9 y 18 meses. El riesgo puede cuantificarse según la siguiente tabla:

PERIODO DE INCUBACION (meses)	INDICE DE RIESGO ASIGNADO	CLASIFICACION DE LA CAPA
0 - 3	> 40	Muy alto riesgo
3 - 9	20 - 40	Riesgo alto
9 - 18	10 - 20	Riesgo medio
> 18	1 - 10	Riesgo bajo

d) Método de Olpinski

Se basa en un índice de probabilidad de fuego, P, que se calcula según la siguiente expresión:

$$P = S_{xb} + (S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5 + S_6 + S_7)$$

en la que:

S_{xb} = susceptibilidad del carbón al calentamiento espontáneo

S_1 = carbón dejado en la mina

S_2 = método de explotación

S_3 = método de ventilación

S_4 = fugas de aire

S_5 = grado de humedad

S_6 = profundidad de la mina

S_7 = Intensidad de la ventilación

Cuando resulta $P < 120$ se considera el carbón como seguro, mientras que si $P > 120$ se entiende que existe riesgo de autocalentamiento

e) Método de Feng, Chakravorty y Cochrane

Se utiliza un índice de riesgo basado en dos características: la temperatura relativa de ignición y un índice ambiental. Este, a su vez, depende de las pérdidas de carbón, la fisuración y la presión diferencial de ventilación.

$$IC = \text{Índice de riesgo del carbón} = (R_{110-220}/T_i) \times 1000$$

$R_{110-220}$ = Velocidad media de calentamiento entre 110 °C y 220 °C

T_i = Temperatura relativa de ignición

En función de IC, el riesgo de calentamiento se clasifica como sigue:

INDICE IC	RIESGO DE CALENTAMIENTO
0 - 10	Bajo
10 - 20	Medio
20 - 40	Alto

f) Método de Bystron y Urbonski

Este método es adecuado para valorar el riesgo en pilas de carbón, que se calcula según los valores de la siguiente tabla:

FACTORES INTRINSECOS	VALOR
Rango del carbón	+1 a +8
Tamaño del carbón	0 a +7
Contenido en cenizas	-2 a 0
FACTORES EXTRINSECOS	
Ambiente	0 a +2
Método de apilamiento	-25 a +8
Masa de carbón en apilam.	0 a +10
Altura apilamiento	-5 a +8
Presencia partes sueltas en el carbón apilado	0 a +6
Período de almacenamiento	-1 a +10
Método de control	-10 a +5

g) Método de oxidación adiabática

Se basa en un ensayo consistente en la oxidación adiabática de 100g de carbón a una temperatura inicial de 40 °C, con un caudal de 100 cc/min de aire a través de la muestra. En función de la elevación total de la temperatura debida a la oxidación del carbón, la velocidad inicial de aumento de la temperatura, el contenido en pirita, el contenido en volátiles y el rango del carbón, se establecen cuatro categorías de riesgo.

h) Método de predicción de Mina Innominada

Se trata de un método de predicción del riesgo de fuegos aplicado por técnicos soviéticos a los tajos de la mina "Innominada" de ENDESA, en Teruel. El método considera que para que se cebe el fuego, las fugas de aire no deben ser ni muy reducidas, pues existiría falta de oxígeno, ni muy elevadas, pues se produciría un efecto refrigerante que no permitiría el autocalentamiento. Las fugas de aire en el hundimiento dependen de la depresión del tajo y del orificio equivalente del circuito de fugas.

Los métodos de prevención buscan mantener estos parámetros dentro de unos intervalos que no resulten peligrosos para favorecer el fuego. La experiencia conduce a que las condiciones más favorables para un fuego se presentan cuando la depresión del tajo está comprendida entre 2 y 5 mm.c.a. y el orificio equivalente del hundimiento tiene valores comprendidos entre 0,2 y 0,36 m².

i) Metodo de Singh

Mediante una modificación del método de Bystron y Urbanski, se ha desarrollado un índice de riesgo práctico aplicable a minería con tajo largo. El valor del riesgo total se estima en función de la susceptibilidad del carbón al calentamiento, el tamaño del carbón, el contenido en cenizas, las pérdidas soportadas por el método, el tipo de tajo largo, el grado de recuperación, la potencia de la capa, la ventilación, el avance diario y el control del autocalentamiento.

j) Método de P. León

Este método, propuesto por D. Pascual León Marco en su tesis doctoral "Investigación sobre fuegos e incendios en las explotaciones subterráneas de lignito de Teruel. Análisis, prevención y valoración del riesgo de autoinflamación", utiliza diez criterios que ejercen una mayor o menor influencia sobre la inflamación espontánea, de forma que se establece un cuadro para valorar el riesgo de fuegos. En este cuadro, los criterios se han dispuesto en vertical, de arriba a abajo, según un peso "w" relativo. Dichos "pesos" pueden evaluarse entre 1 y 10 independientemente en cada mina, en función de la propia experiencia y de la opinión de los expertos.

Los criterios básicos y las características que deben tenerse presentes son los siguientes:

1. Clase de carbón
 - Grado de carbonización
 - Constitución petrográfica
 - Contenido en materias volátiles
2. Pendiente de la capa
3. Potencia de la capa
4. Contenido en piritas
5. Trastornos; tectónica fina
 - Tamaño de la falla o trastorno
 - Presencia de restos de carbón en la hundida
 - Estructura del carbón en la falla o trastorno
 - Situación respecto a galerías y montaje inicial
 - Alto contenido en piritas en las proximidades
6. Carboneros y capas en el techo
 - Distancia a las capas explotadas
 - Potencia
 - Contenido en piritas
7. Islotes de carbón. Pilares residuales
8. Impermeabilizaciones
9. Frentes inicial y final
10. Ventilaciones piratas

Para la evaluación del riesgo es necesario valorar previamente cada criterio entre 1 y 10, obteniendo así un valor B; éste se multiplica por el peso, w, correspondiente a cada criterio. Los productos (w x B) se sitúan en la alternativa de ventilación elegida para el taller y, finalmente, se suman los productos (w x B). La alternativa se clasifica de acuerdo con el valor $\sum(w \times B)$ de la siguiente forma:

$\sum(w \times B)$	RIESGO
0 - 50	Pequeño
50 - 100	Inicial
100 - 200	Mediano
200 - 300	Alto

2.3.3. Cuadro comparativo

En su Proyecto de Fin de Carrera "Parámetros de caracterización de inflamabilidad en capa de los lignitos peninsulares", D. Juan Luis Jaraba Obiols realizó una interesante comparación de los diversos índices de riesgo presentados, teniendo en cuenta los factores considerados por cada índice y sugiriendo cuáles son los factores fundamentales que se deberían tener en cuenta para evaluar el riesgo de fuego.

En el siguiente cuadro se presenta, de forma resumida, una recopilación de las características o factores tenidos en cuenta por diversos autores y una opinión sobre los que se deben incluir.

NOTAS:

P: METODO POLACO

B: METODO DE BANERJEE

I: METODO PERIODO DE INCUBACION

F: METODO DE FENG et al

OA:METODO DE OXIDACION ADIABATICA

IN:METODO UTILIZADO EN LA MINA "INNOMINADA"

T: METODO UTILIZADO PARA TAJO LARGO DE SINGH

PL:METODO DE PASCUAL LEON

A: METODO PROPUESTO POR J.L. JARABA

EL METODO POLACO VALORA LA "ACCESIBILIDAD DEL AIRE".

BANERJEE VALORA "DESPRENDIMIENTOS" Y "PARADAS POR ENTIBACION".

EL METODO DE VALORACION DE TAJO LARGO VALORA "VIGILANCIA CONTINUA, SISTEMATICA O NO EXISTE"

3. METODOLOGIAS DE ENSAYO

3.1. Revisión de técnicas experimentales

A. METODOS DE AVIDEZ POR EL OXIGENO.

A.1. Análisis de peroxocompuestos.

El primer método empleado consistía en añadir $TiCl_3$ en exceso al carbón y valorar el $TiCl_3$ que queda sin oxidar mediante potenciometría, usando $FeCl_3$. Este complejo activado se puede también estimar mediante tiocianato férrico; la sal férrica oxidada se mide mediante colorimetría. El método se puede simplificar haciendo uso de la facilidad de oxidación de una disolución ferrosa de sulfato amónico para producir una cantidad equivalente de ión férrico. Después de que la reacción entre el oxidante (peroxocompuesto) en el carbón y la sal ferrosa se complete (15 minutos), el ión férrico formado puede valorarse con una disolución patrón de nitrato mercurioso, añadiendo exceso de tiocianato amónico.

A.2. Estudios de velocidad de oxidación al aire.

En este método se hace pasar una corriente de aire a una determinada velocidad, u , a través de un lecho de carbón de volumen conocido, v . Midiendo la concentración de oxígeno, x , a la salida de la cámara en la que se encuentra el lecho de carbón, se pueden calcular valores constantes de la velocidad de oxidación, k , mediante la siguiente expresión:

$$k = \frac{u}{v} \ln \frac{20,93}{x}$$

Se pueden determinar así los valores de k para distintas temperaturas comprendidas entre $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir de la velocidad de variación de k con la temperatura, se puede determinar la energía de activación, E , asociada al proceso y el factor de frecuencia, A , mediante el empleo de la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E/RT}$$

Los valores de k y, sobre todo, los de A sirven para establecer un criterio en cuanto a la tendencia del carbón a la combustión espontánea.

A.3. Otros métodos.

Además de los citados, existen otros métodos de caracterización de los carbones respecto a su susceptibilidad a la combustión espontánea basados en técnicas de absorción de oxígeno o en la formación de ácidos húmicos.

B. ESTUDIO DE DATOS TERMICOS.

B.1. Inflamabilidad.

En este ensayo se considera que una capa de polvo es inflamable si se produce la ignición a partir de una fuente de ignición externa y si la combustión se propaga en una cierta longitud una vez que la fuente de ignición se ha retirado. Las fuentes de ignición son de diversos tipos: chispas mecánicas, cigarrillos encendidos, cerillas ardiendo, llamas de mechero, etc.

B.2. Comportamiento durante la combustión.

No sólo es importante el comportamiento de la muestra frente a diferentes fuentes de ignición, sino también lo es la aparición de llamas y la velocidad a la que se propagan después de producirse la ignición. Se pueden realizar ensayos de tres tipos, según se indica a continuación.

B.2.1. Ensayo de combustión a temperatura ambiente.

Se depositan unos 5 ml del producto en un plato cerámico resistente al calor, formando una capa alargada de 4 cm de longitud y 2 cm de anchura. Durante 5 segundos se introduce en la muestra una resistencia incandescente, a una temperatura de, aproximadamente, 1.000 °C. En función del resultado obtenido, se establecen hasta 6 clases de comportamiento.

Existe otro ensayo diferente basado en las mismas consideraciones. Este ensayo consiste en exponer una cantidad significativa de muestra en forma de capa (depósito de varios cientos de gramos) a una llama oxiacetilénica para comprobar si la combustión se extiende a toda la capa. Se precisan unos 2 kg de producto para este ensayo.

B.2.2. Ensayo de combustión a temperatura elevada.

Si es interesante estudiar el comportamiento a temperatura elevada, puede realizarse el mismo ensayo anterior introduciendo la muestra y su soporte en un horno abierto que se calienta hasta la temperatura deseada.

B.2.3. Ensayo de velocidad de combustión.

Para este ensayo se emplea un molde especial, de 25 cm de longitud, con el que se forma una capa alargada de polvo sobre una superficie resistente a la llama. Igual que en los ensayos anteriores, se inicia la combustión en un extremo mediante la resistencia incandescente, y ahora se mide el tiempo que tarda en quemarse una longitud de 20 cm de polvo. Si el producto tarda menos de 90 segundos, se considera como fácilmente inflamable.

B.3. Temperatura de inflamación.

Los siguientes ensayos son los reconocidos por la Comisión Electrotécnica Internacional para caracterizar la inflamabilidad de polvos combustibles en relación con el riesgo de explosión.

B.3.1. Ensayo de temperatura en capa.

El dispositivo de ensayo para medir la temperatura mínima de inflamación en capa consiste en una placa metálica cuya temperatura se puede fijar a voluntad, sobre la que se deposita la muestra. Si la temperatura de ésta supera a la de la placa, se entiende que se ha producido la ignición (no es necesario que aparezcan llamas).

B.3.2. Ensayo de temperatura en nube.

Este ensayo determina si una fuente de calor presente es capaz o no de iniciar el proceso de inflamación. El aparato de ensayo empleado consiste en un cilindro vertical calentado eléctricamente a una cierta temperatura, en el que se provoca la dispersión del polvo. La aparición de llamas por la parte inferior evidencia la inflamación de la muestra a la temperatura fijada.

B.4. Autoignición.

La autoignición implica la ignición de la materia combustible en aire sometida a un calentamiento uniforme. La temperatura de la atmósfera circundante (temperatura de almacenamiento) que inicia la autoignición después de producirse el autocalentamiento del producto se denomina temperatura de autoignición.

El autocalentamiento del producto se produce por una oxidación en el aire a la temperatura de almacenamiento. Tal oxidación libera una cierta cantidad de calor por unidad de tiempo y de masa. Si el calor no se transmite totalmente a los alrededores, se puede producir un aumento de la temperatura. El resultado final de este proceso acumulativo es la autoignición.

La aparición de un proceso de autocalentamiento o de autoignición depende de las velocidades de generación y transmisión de calor. La temperatura ambiente a la que se inicia el proceso depende, por tanto, no sólo del tipo de producto (naturaleza química, tamaño de partículas, contenido en humedad,...) sino también de la forma de almacenamiento, de la forma y tamaño del depósito de polvo y de la duración o tiempo de exposición al foco térmico.

B.4.1. Ensayo de temperatura de autoignición relativa.

Cuando el carbón se somete a una corriente termostática de aire/oxígeno muestra signos de calentamiento. Calentando el carbón de esta forma, puede producirse la combustión espontánea o un aumento de temperatura hasta alcanzar un cierto nivel, para producirse después un descenso de dicha temperatura. El experimento se repite a diversas temperaturas hasta que se encuentra la menor temperatura por debajo de la cual no es posible evitar el aumento progresivo de la temperatura debido al calentamiento espontáneo. Tal temperatura se denomina temperatura inicial.

También puede llevarse a cabo el calentamiento de las muestras de carbón en una atmósfera oxidante según una velocidad de aumento de temperatura previamente programada. La menor temperatura a la que se observa reacción exotérmica en el lecho de carbón de forma que tal reacción se autopropague bajo las condiciones experimentales, se denomina temperatura crítica de oxidación o temperatura crítica de ignición o, simplemente, punto de corte del carbón.

Una de las posibles técnicas experimentales para la determinación del punto de corte se basa en calentar a velocidad constante una muestra de carbón pulverizado en un baño de aceite, permitiendo que el oxígeno pase a través del lecho. La temperatura a la que el carbón empieza a calentarse por encima de la temperatura del baño se registra como punto de corte o temperatura crítica de ignición. Este método ha sido posteriormente modificado, permitiendo al oxígeno pasar a través del líquido o del baño de aire. En La India, el método empleado es similar; consiste en dejar que el aire pase a través de un lecho de carbón de 20 g, dejando que lo caliente a una velocidad de 0,5 °C por minuto, en un baño de glicerina. Los resultados obtenidos son óptimos si se emplea un caudal de 80 ml de aire húmedo por minuto.

Si se continúa el ensayo de temperatura de corte, empleando oxígeno, se llega a alcanzar la temperatura de ignición del lecho de carbón. El problema de este método es que en los carbones poco (o moderadamente) susceptibles a la combustión espontánea, el paso del punto de corte al punto de ignición no queda claramente definido.

El aparato de ensayo empleado en Europa consta de un horno con purga de aire en el que hay seis cestillas de tela metálica. Se pueden ensayar simultáneamente hasta cinco tipos de sustancias. El proceso de ensayo puede efectuarse según tres métodos distintos:

- a) Condiciones de temperatura programada. La muestra, de unos 7 a 8 ml, y una sustancia de referencia (grafito, normalmente) se someten a un calentamiento de 1 °C/min en una corriente de aire caliente (2 litros por minuto), hasta alcanzar 350 °C. Se dice que se produce reacción exotérmica cuando la curva de temperatura de la muestra corta a la correspondiente curva de la sustancia de referencia. Se debe especificar la temperatura a la que se produce ese corte. Si la temperatura de la muestra alcanza los 400 °C, el proceso se clasifica como autoignición; en caso contrario, se denomina autocalentamiento.
- b) Condiciones isotérmicas. El procedimiento de ensayo es similar, pero ahora se mantiene constante la temperatura del horno.
- c) Procedimiento CEI. En lugar de una cestilla cilíndrica, se emplea una cestilla cúbica. Los resultados de los ensayos son equivalentes.

B.4.2. Ensayo de almacenamiento de la muestra.

El producto que se va a estudiar se deposita en cestillas de tela metálica cilíndricas (diámetro = longitud) que se almacenan en un horno con purga de aire (2 litros por minuto) a temperatura constante. El tamaño normal del recipiente (cestilla) es 400 ml, aunque en ocasiones se pueden emplear recipientes de 1600 ml o incluso mayores. En general, la temperatura de autoignición relativa disminuye al aumentar el tamaño. La curva de temperatura de la muestra se compara con la curva de una sustancia de referencia (grafito).

El ensayo se repite con muestra nueva a diferentes temperaturas hasta que no se produce reacción exotérmica en un período de 24 horas. En el caso de producirse una reacción exotérmica a una cierta temperatura del horno, la duración del ensayo se aumenta, prolongándolo hasta que se alcanza un punto máximo de autocalentamiento.

El informe del ensayo debe incluir el volumen de la muestra, la temperatura del horno, la máxima temperatura de la muestra y el tiempo de inducción, que es el tiempo que tarda la muestra en alcanzar la temperatura máxima (pico de temperatura), después de haber alcanzado la temperatura del horno. Si no se produce autocalentamiento, se registra la duración total del ensayo. Se suelen representar los resultados gráficamente en diagramas temperatura de autoignición-tamaño de muestra (a temperatura de almacenamiento constante), tiempo de inducción-temperatura de almacenamiento (a volumen constante) y tiempo de inducción-tamaño de muestra (a temperatura de almacenamiento constante).

B.4.3. Metodo ruso para la determinación de la temperatura de ignición.

En este método, el carbón se mezcla con NaNO_2 en una proporción fija (normalmente 2:1) y se calienta en un bloque de cobre a una velocidad determinada (normalmente $5^\circ\text{C}/\text{min}$). Se llama temperatura de ignición a la temperatura a la que la mezcla mencionada resulta inflamada, lo que se manifiesta por una ligera explosión.

B.5. Descomposición exotérmica.

Cuando un producto se somete a elevadas temperaturas puede producirse su descomposición química. Este proceso, al contrario que el de autocalentamiento, no requiere que el oxígeno atmosférico esté presente. La reacción puede ser endotérmica o exotérmica; en este último caso, se habla de descomposiciones exotérmicas, las cuales pueden liberar gases que sean inflamables, originando un riesgo de explosión.

B.5.1. Ensayo en recipiente abierto (según Lutolf).

El aparato de ensayo consiste en seis tubos de ensayo colocados en un bloque metálico que se calienta eléctricamente. La temperatura del bloque se controla según se desee y la temperatura de la muestra contenida en los tubos de ensayo se registra de forma continua. En uno de los tubos se introduce grafito como sustancia de referencia. El ensayo se puede llevar a cabo bajo condiciones de temperatura programada (2,5 °C/min), o a temperatura constante.

B.5.2. Ensayo en recipiente con gas inerte.

El método de ensayo es el mismo que se ha especificado para la temperatura de autoignición relativa (2.4.1.), pero en lugar de aire se emplea un gas inerte: nitrógeno en el método de Grewer o helio en el de CERCHAR. En este último caso, el ensayo consiste en calentar el producto a una velocidad de 2,5 °C por minuto en una atmósfera de helio. En tales condiciones, las emisiones (CO, H₂, CH₄, CO₂) se analizan mediante cromatografía en fase gaseosa para diferentes temperaturas de emisión (variando en intervalos de 50 °C, por ejemplo). Este procedimiento permite conocer el orden de magnitud de las temperaturas a las que pueden desprenderse gases inflamables. Para este ensayo hacen falta unos 20 g de muestra.

B.5.3. Análisis térmico diferencial.

Este método permite determinar cuantitativamente el calor generado en una reacción de descomposición y su dependencia del tiempo y de la temperatura, bajo condiciones isoterma o de variación programada de temperatura. El ensayo se realiza en hornos abiertos o cerrados con 5 a 50 mg de producto.

Los resultados analíticos que se pueden obtener son: velocidad de producción de calor en función de la temperatura, energía máxima de descomposición, tiempo para alcanzar la generación máxima de calor, etc.

Empleando técnicas de análisis térmico diferencial (ATD) puede compararse la velocidad de aumento del calor durante la evolución del carbón en un proceso de oxidación al aire. En este caso suele seguirse un calentamiento a velocidad constante de una pequeña muestra del material que se desea ensayar, registrando de forma continua la diferencia de temperaturas (δT) entre dicha muestra y otra de material inerte calentada de manera idéntica. Ese incremento de temperatura se representa en función de la temperatura de referencia, que es la temperatura T medida en la muestra de material inerte. El termograma resultante, con sus intensidades y cambios de calor característicos, da una magnífica representación de los cambios físicos o químicos del material estudiado a cada temperatura y es una característica de dicho material.

Como materia de referencia se puede usar alúmina calcinada. Para el carbón es adecuado emplear 0,6 g con un tamaño de 72 mallas BS. La atmósfera oxidante se puede conseguir manteniendo la muestra de carbón expuesta al aire en un portamuestras dispuesto horizontalmente. Una velocidad de calentamiento adecuada puede ser 5°C/min.

En los termogramas se suelen distinguir tres transiciones de estado hasta llegar a unos 300 °C. En la etapa inicial de calentamiento predomina la reacción endotérmica debida a la pérdida de humedad en el carbón. En una segunda etapa del proceso se produce la reacción exotérmica, que lleva finalmente a una tercera etapa altamente exotérmica. La velocidad de aumento de la temperatura en la segunda etapa es mucho menor en carbones con baja tendencia al calentamiento espontáneo. En carbones muy poco susceptibles, esta etapa intermedia alcanza intervalos importantes de temperatura, retrasando la aparición de la tercera etapa. Sin embargo, una vez iniciada esta última etapa, el carácter exotérmico se muestra tan vigorosamente para los carbones poco reactivos como para los más susceptibles al autocalentamiento. En consecuencia, los criterios para caracterizar carbones según las técnicas de ATD se basan en la pendiente de la curva del termograma en la segunda etapa y en la temperatura de inicio de la tercera etapa.

B.5.4. Análisis termogravimétrico asociado a ATD.

Este ensayo consiste en calentar una muestra de unos pocos gramos en un horno, cuya temperatura aumenta linealmente con la temperatura de forma lenta y progresiva, mientras se observa el comportamiento del producto mediante técnicas termogravimétricas (registro de su pérdida de peso) y mediante un análisis térmico diferencial (que permite demostrar de forma semicuantitativa los fenómenos exotérmicos que pueden presentarse). Evidentemente, sólo pueden determinarse las reacciones más fuertemente exotérmicas. En general, éstas aparecen a temperaturas tanto más elevadas cuanto mayor es la velocidad de calentamiento. Dicha velocidad suele fijarse en 5°C/min. Por el horno se hace pasar un flujo de aire (pueden emplearse también otros gases) precalentado a la temperatura del horno. Para este ensayo se requieren unos 20 g de producto. El ensayo da indicación del orden de magnitud de la temperatura a la que existe probabilidad de que se inflame una capa del producto en forma de polvo.

Los equipos de análisis térmico más recientes incorporan un sistema de calorimetría diferencial de barrido (CDB, denominado habitualmente DSC en la literatura técnica) en lugar del sistema TDA, que introduce como ventaja fundamental el que la muestra y la referencia son calentadas mediante elementos calefactores individualmente. Los modernos calorímetros diferenciales de barrido están diseñados para determinar las entalpías de procesos tales como los cambios de estado físico o las reacciones químicas. Se pueden medir los flujos caloríficos diferenciales requeridos para mantener una muestra del material y una referencia a la misma temperatura. Esta temperatura está, normalmente, programada para barrer un rango de temperatura aumentando linealmente a una velocidad preestablecida.

B.5.5. Determinación de la descomposición exotérmica.

El ensayo de la estabilidad térmica se realiza casi bajo condiciones adiabáticas (no se elimina el calor generado por la descomposición exotérmica). En consecuencia, se produce el autocalentamiento de la sustancia, lo que acelera la descomposición. Si el aumento de temperatura es suficientemente grande, puede llegarse a la explosión térmica.

El ensayo consiste en almacenar la sustancia en un matraz Dewar dentro de un recipiente o caja caliente, a una temperatura constante. Se suelen emplear matraces de 200 ml, aunque también pueden usarse matraces de 500 ml, 1000 ml o 1500 ml, aumentando la sensibilidad del ensayo al aumentar el volumen.

En el matraz se introduce la sustancia, dejando sin llenar una altura de 2 cm; se tapa el matraz con un tapón de corcho, por el que se introduce un termopar cuya unión debe quedar dentro del producto. El corcho puede sellarse con cinta de teflón. Conviene precalentar el producto hasta unos 10 o 20 grados menos que la temperatura de ensayo. El matraz se pone en un horno que está calentado a la temperatura del ensayo. A la vez se introduce en el horno otro matraz (un Erlenmeyer, por ejemplo) que se habrá llenado con grafito y que también lleva acoplado un termopar. Las temperaturas de las dos muestras se registran, de forma que si se produce el autocalentamiento, se observará que la temperatura de la muestra de ensayo supera a la de referencia. En tal caso, el ensayo se repite con muestras nuevas, reduciendo la temperatura 10 grados, hasta que no se obtenga autocalentamiento durante tres días.

B.5.6. Ensayos de calorimetría adiabática.

Los calorímetros de tipo adiabático se han empleado frecuentemente para determinar la susceptibilidad del carbón a la combustión espontánea. El método se basa en medir la evolución del calor durante el proceso de oxidación, bajo condiciones adiabáticas.

Estando el calorímetro a una cierta temperatura, se introduce en él una muestra de unos pocos gramos. La temperatura del calorímetro se controla en función de la temperatura de la muestra, de forma tal que los intercambios de calor entre la muestra y el baño (de aceite) se mantienen en el mínimo posible. A través de la muestra se hace pasar una corriente de aire precalentado. Se determina, en primer lugar, la temperatura a la que tiene lugar un sobrecalentamiento espontáneo apreciable. A partir de esta temperatura se calcula la velocidad de calentamiento de la muestra en función del tiempo.

Si se teme que se produzca un aumento en la humedad, se realiza el mismo ensayo con circulación de aire seco. Esto permite estimar la tendencia del producto al sobrecalentamiento, cuando la humedad se condensa sobre el producto o en sus poros. En algunos productos, este fenómeno puede implicar un aumento de la temperatura lo suficientemente apreciable como para que el producto alcance un nivel en el que la oxidación debida al aire es capaz de producir un calentamiento peligroso.

Para este ensayo se requieren 100 g de producto. Estos ensayos permiten comprobar si el producto puede autocalentarse cuando se almacena en grandes cantidades a una temperatura cercana a la del ambiente.

B.5.7. Método del agua oxigenada.

La exotermicidad de la oxidación del carbón con H_2O_2 puede emplearse para comparar la tendencia a la combustión espontánea.

El método consiste en dejar reaccionar una cierta cantidad de carbón (3g) con H_2O_2 en un matraz, que se agita magnéticamente. Se anotan la máxima temperatura que puede obtenerse y el tiempo requerido para alcanzar $80^\circ C$ (normalmente, entre 3 y 30 minutos, dependiendo del tipo de carbón). Estas dos variables permiten establecer la clasificación de los carbones según su tendencia al calentamiento espontáneo.

La principal limitación de este método está en que el calor emitido durante el proceso no sólo depende de las características de oxidación del carbón, sino también del calor producido durante la descomposición del H_2O_2 .

Una variante del método consiste en medir el CO_2 producido en la oxidación del carbón durante el tratamiento con el agua oxigenada, además de los datos de evolución del calor.

B.5.8. Índice de Olpinski.

En este método se produce la oxidación al aire de pequeñas píldoras (pellets) de carbón, a una temperatura en torno a 235°C . La exotermicidad de la muestra de carbón a esa temperatura da una medida de la susceptibilidad al calentamiento espontáneo, S . Este método introduce una corrección debida al contenido en cenizas del carbón, C , expresando el índice de calentamiento espontáneo, S' , de la siguiente forma:

$$S' = S - \frac{100}{100 - C}$$

Para obtener la píldora de carbón se ponen 0,3 a 0,4 gramos de carbón húmedo pulverizado (< 200 mallas BS) en un cubito durante un cierto período de tiempo y con una presión determinada. La píldora se coloca en un baño de vapor de quinolina con un condensador de reflujo. Se deja circular el aire a través de la píldora a una velocidad de 4 a 5 ml por segundo. En la píldora se inserta un termopar que se conecta a un registrador. El experimento se continúa hasta que la temperatura pasa de 235°C , registrando la curva temperatura-tiempo. La tangente a la curva a esta temperatura da el valor de S . Los carbones con valores de S' menores de 80 tienen baja susceptibilidad, mientras que si $S' > 120$, la susceptibilidad es elevada.

C. METODOS DE ENSAYO ESPECIALES

Existen equipos de ensayo sofisticados que disponen de estaciones de adquisición de datos de análisis térmico, lo que permite realizar de forma sencilla y rápida análisis de tipo termogravimétrico, análisis térmico diferencial o también ensayos más complejos, como pueden ser los de calorimetría diferencial por rastreo o el análisis termomecánico.

3.2. Métodos puestos en funcionamiento

Como resumen de los métodos presentados en el apartado anterior, podemos afirmar que existen, fundamentalmente, dos tipos de métodos: los de **avidez por el oxígeno** y los referentes a **datos térmicos**. Entre los primeros se encuentran los métodos de análisis de peroxocompuestos y los estudios de velocidad de oxidación al aire.

Entre los métodos de estudio de datos térmicos, que son los más numerosos y extendidos, cabe citar los ensayos de inflamabilidad, los de estudio del comportamiento durante la combustión (ensayo de combustión a temperatura ambiente, ensayo de combustión a temperatura elevada y ensayo de velocidad de combustión), los de temperatura de inflamación (inflamación en nube e ignición en capa), los de autoignición (ensayo de temperatura de autoignición relativa, ensayo de almacenamiento de la muestras, método ruso para la determinación de la temperatura de ignición) y los de descomposición exotérmica (ensayo en recipiente abierto, según Lutolf, ensayo en recipiente con gas inerte, análisis térmico diferencial, análisis termogravimétrico asociado a ATD, determinación de la descomposición exotérmica, ensayos de calorimetría adiabática, método del agua oxigenada y, finalmente, índice de Olpinski).

De todos los métodos revisados, deben destacarse los siguientes por su sencillez o por su extensa aplicación:

- Temperatura mínima de ignición en capa
- Temperatura mínima de inflamación en nube
- Método del agua oxigenada (índice de Maciejasz)
- Ensayos en estufa isoterma
- Ensayos de calorimetría adiabática
- Termogravimetría asociada a análisis térmico diferencial o asociada a calorimetría diferencial de barrido.

Estos ensayos han sido, en definitiva, los que se han realizado sobre las muestras estudiadas. Todos ellos se han descrito, al menos someramente, en el apartado anterior y, únicamente, cabe decir algo sobre el origen o desarrollo de los equipos e instrumentación empleados en el transcurso de las mediciones efectuadas para este proyecto.

3.3. Instrumentación y equipos utilizados

Los ensayos de temperatura mínima de ignición en capa y temperatura mínima de inflamación en nube se vienen realizando en el Laboratorio Oficial Madariaga desde hace unos siete años. Los dispositivos de ensayo se diseñaron en el LOM siguiendo las recomendaciones de la Comisión Electrotécnica Internacional (CEI). Su eficacia y precisión están ampliamente confirmadas y cumplen las especificaciones de las normas UNE correspondientes². La experiencia en determinación de temperaturas en todo tipo de productos, y especialmente carbones, es muy extensa y realmente ni los equipos, ni la instrumentación ni las metodologías de ensayo ofrecen ninguna duda o dificultad.

Para los ensayos del agua oxigenada, estufa isoterma y calorímetro adiabático ha sido necesario desarrollar unos equipos específicos, ya que no se disponía de ningún dispositivo capaz de proporcionar las características que se pretendía medir, así como tampoco existen normas nacionales ni internacionales que definan las técnicas experimentales ni la instrumentación necesaria para ello.

El criterio que se ha seguido ha consistido en aprovechar la experiencia de la estación de ensayos francesa INERIS, que empezó a desarrollar pruebas o ensayos específicos sobre autocombustión hace ya algunas décadas.

De estos tres ensayos, el del calorímetro adiabático es el que más problemas ha dado, debido fundamentalmente a la dificultad de conseguir un calentamiento totalmente adiabático (siempre es difícil minimizar las pérdidas de calor) y a la limitada precisión de la instrumentación de control disponible en el mercado. Superadas estas dificultades, ha sido posible obtener datos que han sido corroborados en ensayos repetitivos.

² Norma UNE 22.330 "Explosividad de polvo de carbón. Método de ensayo para la determinación de la temperatura mínima de ignición en capa de polvos combustibles".

Norma UNE 22.334 "Explosividad de polvo de carbón. Método de ensayo para la determinación de la temperatura mínima de inflamación en nube".

El ensayo del agua oxigenada es relativamente sencillo de llevar a la práctica y los resultados que se obtienen son también fiables, como se ha comprobado en numerosos ensayos. La principal limitación del método reside en lo selectivo del índice de Maciejasz obtenido en relación al contenido de azufre pirítico del carbón.

El ensayo de estufa isoterma presenta una dificultad media en cuanto a equipamiento e instrumentación. La puesta en funcionamiento y calibración no ha supuesto excesivas complicaciones, aunque conviene remarcar que se trata de un ensayo bastante largo (puede durar varios días obtener los resultados para una muestra), lo que debe tenerse en cuenta a la hora de la realización sistemática de ensayos. La parte más negativa del método es la extrapolación de los resultados que se han obtenido: existe un algoritmo basado fundamentalmente en la experiencia de INERIS, que permite llevar los datos obtenidos en muestras de pequeño tamaño hasta tamaños reales, por ejemplo, almacenamientos de grandes dimensiones. Lo cuestionable aquí es la fiabilidad o aplicabilidad de los resultados a escala real.

Finalmente, para los ensayos de análisis térmico se ha adquirido un sistema completo, que incorpora las técnicas de termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). El sistema se compone de un procesador o centro de control que gobierna las operaciones de la termobalanza para TG y de las celdas de medida empleadas en DSC. El sistema incorpora programas básicos para la evaluación de datos y se completa con un ordenador que soporta un conjunto de programas que permiten el almacenamiento y posterior tratamiento completo de los datos obtenidos en el análisis.

4. RESULTADOS OBTENIDOS

Como áreas carboníferas más afectadas por el riesgo de fuegos de mina, se seleccionaron las de Teruel y Cataluña. En la primera se eligieron dos minas, Cañizara y Oportuna, con diferentes características propias y diferencias notables en el tipo de carbón explotado.

En lo que respecta al área de Cataluña se seleccionaron las zonas Pirenaicas de Berga y Pedraforca, centrándose la toma de muestras en las minas de Saldes y Santa Bárbara.

Dentro de la campaña de mediciones in situ efectuadas por AITEMIN, se han tomado ocho muestras adicionales de carbón en la mina Oportuna, en diferentes estados de avance de las labores en un cuartel.

Por último, se han incluido dos muestras tomadas previamente por el LOM, en relación con otros trabajos de investigación, de forma que se han completado la treintena de carbones inicialmente prevista.

A continuación se describen las muestras de carbón tomadas y se presentan los resultados obtenidos en la determinación de las diferentes variables.

4.1. Mina Cañizara

Esta mina, de la empresa SAMCA, explota una capa de carbón de unos 4 m de potencia, dividida en dos subcapas con una intercalación de estéril de unos 0,4 m.; la subcapa inferior tiene 1,5 m de potencia y la superior 2,7 m. Este carbón pertenece al denominado miembro 2 de la serie de lignitos de Escucha; tiene una naturaleza más continental que el miembro 1, explotado en otras zonas de Teruel y, en principio, debería tener más tendencia al fuego por la propia naturaleza y características del carbón. Sin embargo, debido a las grandes velocidades de avance en los frentes y de arranque del carbón, apenas se producen fuegos en esta mina.

Para la toma de muestras se buscaron las zonas que podrían ser más propensas al fuego por estar el carbón más debilitado, fisurado o alterado, por tener más tiempo de exposición a la corriente de aire, por haber mayor humedad, etc. Con estos criterios se tomaron cinco muestras, de tipo roza, es decir, sobre la propia capa de carbón. Las características de estas muestras se describen en la siguiente tabla:

MUESTRA	PROCEDENCIA Y CARACTERISTICAS
F-1	Tajo en retirada, nivel cabeza. Zona debilitada y alterada por estar próxima a plano de extracción.
F-2	Tajo nivel cabeza. Zona debilitada por cruce de la galería principal con el pozo de explotación.
F-3	Galería dirección Sur. Nivel fondo. Zona de drenaje.
F-4	Tajo en retirada, nivel pié. Hastiales debilitados.
F-5	Tajo nivel pié. Zona debilitada por cruce de la galería principal con el pozo de explotación.

4.1.1. Análisis inmediato

Los siguientes análisis se presentan sobre muestra recibida.

MUESTRA	VOLATILES (%)	CENIZAS (%)	HUMEDAD (%)	CO ₂ (%)
F-1	30,00	28,50	2,15	0,24
F-2	26,70	47,90	1,85	1,66
F-3	31,55	18,00	4,15	0,80
F-4	28,80	25,65	3,45	0,52
F-5	34,40	26,30	2,60	0,48

4.1.2. Análisis elemental

Los siguientes análisis se presentan sobre muestra recibida.

MUESTRA	CARBONO (%)	HIDROGENO (%)
F-1	48,18	3,47
F-2	31,30	2,75
F-3	55,03	3,68
F-4	49,30	3,47
F-5	43,01	3,23

4.1.3. Formas de azufre

Los siguientes análisis se presentan en porcentaje en peso, sobre muestra recibida.

MUESTRA	S total	S sulfato	S pirítico	S orgánico
F-1	5,50	0,19	1,60	3,71
F-2	8,05	0,74	4,75	2,56
F-3	7,45	0,38	4,90	2,17
F-4	6,95	0,33	2,65	3,97
F-5	7,40	2,95	2,35	2,10

4.1.4. Sensibilidad a la ignición e índice de Maciejasz

MUESTRA	TM _{ic} (°C)	TM _{in} (°C)	INDICE MACIEJASZ
F-1	230	510	6,2
F-2	240	470	21,2
F-3	230	400	29,8
F-4	230	420	10,7
F-5	240	420	43,5

4.1.5. Almacenamiento isoterma

MUESTRA	T50	T150	T400
F-1	130	130	120
F-2	150	130	120
F-3	140	120	100
F-4	130	120	120
F-5	140	130	120

4.1.6. Calorimetría adiabática

MUESTRA	ΔT_{AD}
F-1	53
F-2	13
F-3	37
F-4	52
F-5	49

4.1.7. Análisis térmico

A. Termogravimetría

MUESTRA	GP (%)	TDM (°C)	TI (°C)
F-1	0,01	367	322
F-2	0,00	342	289
F-3	0,07	350	315
F-4	0,07	399	335
F-5	0,00	317	290

B. Calorimetría diferencial de barrido

MUESTRA	TIE (°C)	TFE (°C)	TCP (°C)
F-1	110	294	213
F-2	118	302	217
F-3	105	283	213
F-4	110	285	220
F-5	150	291	219

4.2. Mina Oportuna

Esta mina, de la empresa nacional ENDESA, explota una capa, denominada P, que pertenece al miembro 1 de la serie de lignitos de Escucha. La capa tiene una potencia variable; se eligió para el muestreo la zona Este, con mayor potencia, que alcanza los 14 m. Esta zona está más fracturada y, dentro de ella, se seleccionaron los cuarteles que se encontraban explotándose en retirada, a la altura de la planta 9ª, que tiene una profundidad de unos 350 m desde el nivel de superficie.

En la siguiente tabla se identifican las muestras tomadas.

MUESTRA	PROCEDENCIA Y CARACTERISTICAS
F-6	Cuartel 922, recorte 9, nivel 2992. Tajo en retirada. Terreno muy hinchado y fisurado.
F-7	Cruce de recorte 9 con nivel 2992.
F-8	Recorte 9, a unos 15 m del nivel 2992. Zona más baja de la capa, junto a muro, abierto unos dos meses antes. Se observan muchas formaciones piríticas.
F-9	Cuartel 1012, recorte 1, nivel 3011. Tajo en retirada, junto a cámara en explotación.
F-10	Cruce nivel 3012 con recorte 1. Parte baja de la capa, cerca del muro.

4.2.1. Análisis inmediato

Los siguientes análisis se presentan sobre muestra recibida.

MUESTRA	VOLATILES (%)	CENIZAS (%)	HUMEDAD (%)	CO ₂ (%)
F-6	29,35	38,55	1,80	0,52
F-7	25,95	45,85	1,80	0,88
F-8	27,05	43,30	3,05	0,54
F-9	31,40	27,15	2,30	0,34
F-10	26,20	45,20	0,70	0,62

4.2.2. Análisis elemental

Los siguientes análisis se presentan sobre muestra recibida.

MUESTRA	CARBONO (%)	HIDROGENO (%)
F-6	38,60	3,02
F-7	31,56	2,61
F-8	28,63	2,62
F-9	46,13	3,37
F-10	31,27	2,53

4.2.3. Formas de azufre

Los siguientes análisis se presentan en porcentaje en peso, sobre muestra recibida.

MUESTRA	S total	S sulfato	S pirítico	S orgánico
F-6	7,85	1,03	4,35	2,47
F-7	9,05	1,35	4,50	3,20
F-8	12,60	2,20	8,85	1,55
F-9	10,10	1,15	6,00	2,95
F-10	10,10	1,55	7,25	1,30

4.2.4. Sensibilidad a la ignición e índice de Maciejasz

MUESTRA	TMIc (°C)	TMin (°C)	INDICE MACIEJASZ
F-6	230	420	52,3
F-7	240	440	57,6
F-8	240	440	100,4
F-9	230	440	78,4
F-10	240	460	84,4

4.2.3. Formas de azufre

Los siguientes análisis se presentan en porcentaje en peso, sobre muestra recibida.

MUESTRA	S total	S sulfato	S pirítico	S orgánico
F-6	7,85	1,03	4,35	2,47
F-7	9,05	1,35	4,50	3,20
F-8	12,60	2,20	8,85	1,55
F-9	10,10	1,15	6,00	2,95
F-10	10,10	1,55	7,25	1,30

4.1.4. Sensibilidad a la ignición e índice de Maciejasz

MUESTRA	TM _{ic} (°C)	TM _{ln} (°C)	INDICE MACIEJASZ
F-6	230	420	52,3
F-7	240	440	57,6
F-8	240	440	100,4
F-9	230	440	78,4
F-10	240	460	84,4

4.2.5. Almacenamiento isoterma

MUESTRA	T50	T150	T400
F-6	140	120	110
F-7	150	130	120
F-8	140	120	110
F-9	130	120	110
F-10	140	130	120

4.2.6. Calorimetría adiabática

MUESTRA	ΔT_{AD}
F-6	41
F-7	53 (*)
F-8	40
F-9	55 (*)
F-10	25

(*) Temperatura alcanzada antes del tiempo final del ensayo

4.2.7. Análisis térmico

A. Termogravimetría

MUESTRA	GP (%)	TDM (°C)	TI (°C)
F-6	0,00	333	280
F-7	0,00	328	289
F-8	0,00	330	301
F-9	0,00	333	294
F-10	0,00	330	285

B. Calorimetría diferencial de barrido

MUESTRA	TIE (°C)	TFE (°C)	TCP (°C)
F-6	137	283	219
F-7	145	229	218
F-8	150	305	215
F-9	107	317	211
F-10	115	326	204

4.3. Mina Saldes

Esta mina, de la empresa Carbones de Berga, S.A., está clasificada como de segunda categoría por el grisú. En la actualidad se explota un paquete de pequeñas capas de carbón intercaladas en un semiestéril de margas carbonosas. Al conjunto lo denominan capas cuartas.

No se han producido problemas de fuegos, quizá por estar las explotaciones aún poco desarrolladas y existir sólo galerías de gran sección (18-22 m²), en avance sobre roca y sobre carbón. Se observan acumulaciones de polvo, que en algunos puntos está seco.

La toma de muestras se realizó en el frente de la cámara número 2, exceptuando una de las muestras (la F-15) que se tomó en los hastiales del plano inclinado, en una zona algo anómala, en la que el avance del minador había sido menor, quizá por estar el carbón menos fisurado. Se tomaron muestras en las venas de carbón, así como en las margas, ya que la roca encajante puede también sufrir un proceso de autocalentamiento o participar en el proceso de combustión.

Las características de estas muestras se describen en la siguiente tabla:

MUESTRA	PROCEDENCIA Y CARACTERISTICAS
F-11	Avance frente cámara 2. Capas cuartas, disposición vertical. Vena de techo.
F-12	Avance frente cámara 2. Capas cuartas, disposición vertical. Vena central.
F-13	Avance frente cámara 2. Capas cuartas, disposición vertical. Vena de muro.
F-14	Avance frente cámara 2. Capas cuartas. Marga carbonosa, entre venas de muro y central.
F-15	Estrechón cámara 2. Capas cuartas. Vena central, sobre hastiales plano inclinado.

4.3.1. Análisis inmediato

Los siguientes análisis se presentan sobre muestra recibida.

MUESTRA	VOLATILES (%)	CENIZAS (%)	HUMEDAD (%)	CO ₂ (%)
F-11	38,95	36,90	0,45	18,85
F-12	34,65	22,45	0,70	8,26
F-13	30,20	13,95	0,85	4,48
F-14	30,75	43,40	0,40	28,04
F-15	38,65	31,30	0,60	17,65

4.3.2. Análisis elemental

Los siguientes análisis se presentan sobre muestra recibida.

MUESTRA	CARBONO (%)	HIDROGENO (%)
F-11	45,35	2,93
F-12	60,91	4,17
F-13	72,42	4,87
F-14	35,65	1,98
F-15	49,43	3,23

4.3.3. Formas de azufre

Los siguientes análisis se presentan en porcentaje en peso, sobre muestra recibida.

MUESTRA	S total	S sulfato	S pirítico	S orgánico
F-11	3,90	0,05	2,10	1,75
F-12	4,40	0,13	0,55	3,72
F-13	3,60	0,03	0,45	3,12
F-14	1,80	0,03	0,40	1,37
F-15	3,40	0,05	0,45	2,90

4.3.4. Sensibilidad a la ignición e índice de Maciejasz

MUESTRA	TMic (°C)	TMIIn (°C)	INDICE MACIEJASZ
F-11	280	480	4,9
F-12	260	510	ND
F-13	260	510	ND
F-14	300	510	ND
F-15	280	530	ND

ND = No alcanza el incremento de temperatura requerido.

4.3.5. Almacenamiento isoterma

MUESTRA	T50	T150	T400
F-11	170	150	140
F-12	160	140	130
F-13	170	150	130
F-14	180	160	150
F-15	170	150	140

4.3.6. Calorimetría adiabática

MUESTRA	ΔT_{AD}
F-11	3 (*)
F-12	1 (*)
F-13	8 (*)
F-14	7 (*)
F-15	2 (*)

(*) Temperatura alcanzada antes del tiempo final del ensayo

4.3.7. Análisis térmico

A. Termogravimetría

MUESTRA	GP (%)	TDM (°C)	TI (°C)
F-11	1,01	459	387
F-12	1,78	450	387
F-13	2,00	464	391
F-14	0,77	475	409
F-15	1,39	459	386

B. Calorimetría diferencial de barrido

MUESTRA	TIE (°C)	TFE (°C)	TCP (°C)
F-11	73	310	235
F-12	51	305	224
F-13	81	299	221
F-14	54	329	234
F-15	73	331	217

4.4. Mina Santa Bárbara

Esta mina, de la empresa Carbones de Pedraforca, S.A., explota el mismo conjunto de capas de carbón que la mina Saldes (la distancia entre ambas labores es de unos cientos de metros), aunque al estar más desarrollada incluye otros paquetes de venas de carbón, que fueron los elegidos para tomar las muestras.

La mina es también de segunda categoría y ha tenido antecedentes de fuegos, que se combatieron tabicando e inyectando nitrógeno. Hay acumulaciones de polvo, aunque en general, el carbón está húmedo.

En la siguiente tabla se identifican las muestras tomadas.

MUESTRA	PROCEDENCIA Y CARACTERISTICAS
F-16	Nivel 6. Paquete General-Vieja. Vena de muro capa Vieja. Avance minador. Oeste.
F-17	Nivel 6. Idem. Vena central capa Vieja.
F-18	Nivel 6. Idem. Vena de techo capa Vieja.
F-19	Nivel 6. Capas segundas. Roza perpendicular a capa, cortando carbón y piedra.
F-20	Nivel 5. Capa General. Hastiales del recorte de acceso a la cámara Oeste.

4.4.1. Análisis inmediato

Los siguientes análisis se presentan sobre muestra recibida.

MUESTRA	VOLATILES (%)	CENIZAS (%)	HUMEDAD (%)	CO ₂ (%)
F-16	38,75	36,20	0,35	22,11
F-17	32,30	37,00	0,40	24,25
F-18	39,85	32,75	0,35	17,60
F-19	34,45	26,35	0,50	7,40
F-20	22,75	53,50	0,60	4,60

4.4.2. Análisis elemental

Los siguientes análisis se presentan sobre muestra recibida.

MUESTRA	CARBONO (%)	HIDROGENO (%)
F-16	44,14	2,79
F-17	43,15	2,75
F-18	48,95	3,26
F-19	58,00	4,16
F-20	34,74	2,85

4.4.3. Formas de azufre

Los siguientes análisis se presentan en porcentaje en peso, sobre muestra recibida.

MUESTRA	S total	S sulfato	S pirítico	S orgánico
F-16	3,30	0,03	0,55	2,72
F-17	3,05	0,03	0,30	2,72
F-18	3,95	0,04	0,25	3,66
F-19	4,30	0,08	1,60	2,62
F-20	4,40	0,08	1,70	2,62

4.4.4. Sensibilidad a la ignición e índice de Maciejasz

MUESTRA	TM _{ic} (°C)	TM _{ln} (°C)	INDICE MACIEJASZ
F-16	400	510	ND
F-17	400	560	ND
F-18	320	580	ND
F-19	260	540	8,7
F-20	400	510	ND

4.4.5. Almacenamiento isoterma

MUESTRA	T50	T150	T400
F-16	180	160	150
F-17	180	160	150
F-18	170	160	140
F-19	160	140	130
F-20	180	160	150

4.4.6. Calorimetría adiabática

MUESTRA	ΔT_{AD}
F-16	3 (*)
F-17	1 (*)
F-18	3 (*)
F-19	1 (*)
F-20	6 (*)

(*) Temperatura alcanzada antes del tiempo final del ensayo

4.4.7. Análisis térmico

A. Termogravimetría

MUESTRA	GP (%)	TDM (°C)	TI (°C)
F-16	0,89	468	401
F-17	1,06	472	400
F-18	1,44	465	394
F-19	1,41	444	376
F-20	1,04	459	391

B. Calorimetría diferencial de barrido

MUESTRA	TIE (°C)	TFE (°C)	TCP (°C)
F-16	49	223	242
F-17	49	313	243
F-18	46	321	231
F-19	70	299	224
F-20	57	326	239

4.5. Otras muestras

Como ya se ha dicho, AITEMIN tomó ocho muestras en la mina Oportuna en diferentes momentos de la explotación. Estas muestras se han numerado con las etiquetas F-21 a F-28. Además se ha completado el estudio con dos muestras tomadas por el LOM, cuya experiencia previa ha conducido a valores de explosividad (sensibilidad a la inflamación) elevados. La primera corresponde a una roza, mezcla de todo el frente de carbón, tomada en la Mina María y Regina (Teruel), de la empresa Aragón Minero. La segunda de estas muestras procede de la Mina Segre, de la empresa Carbonífera del Ebro, en Mequinenza (Zaragoza); en esta mina se explota una capa única con una potencia de unos 4 m, con intercalaciones de estéril, aunque la muestra corresponde a carbón "puro". Estas muestras se han identificado con las etiquetas F-29 y F-30. A continuación se indica la procedencia de todas ellas.

MUESTRA	PROCEDENCIA Y CARACTERISTICAS
F-21	Mina Oportuna. Recorte 1001.
F-22	Mina Oportuna. Fin nivel 3111-P1101.
F-23	Mina Oportuna. Principio nivel 3121-P1101.
F-24	Mina Oportuna. Fin nivel 3121-P1101.
F-25	Mina Oportuna. Principio nivel 3152-P1101.
F-26	Mina Oportuna. Recorte 1001. Conserv. en agua.
F-27	Mina Oportuna. Fin nivel 3152-P1101.
F-28	Mina Oportuna. Principio nivel 3171-P1101.
F-29	Mina María y Regina. Roza tajo nivel pié.
F-30	Mina Segre. Vena carbón sin estéril intercapa.

4.5.1. Análisis inmediato

Los siguientes análisis se presentan sobre muestra recibida.

MUESTRA	VOLATILES (%)	CENIZAS (%)	HUMEDAD (%)	CO ₂ (%)
F-21	37,00	10,20	6,15	0,60
F-22	36,95	11,50	3,85	1,60
F-23	36,05	18,60	2,05	0,80
F-24	37,35	12,00	1,10	1,60
F-25	39,85	9,65	0,10	0,40
F-26	37,60	12,75	0,15	1,00
F-27	33,35	12,70	6,00	1,40
F-28	34,55	9,10	7,15	0,40
F-29	34,75	13,95	6,75	0,00
F-30	42,45	32,95	2,70	4,29

4.5.2. Análisis elemental

Los siguientes análisis se presentan sobre muestra según recibida.

MUESTRA	CARBONO (%)	HIDROGENO (%)
F-21	62,47	4,55
F-22	62,95	4,18
F-23	57,43	4,00
F-24	64,11	4,02
F-25	66,41	4,17
F-26	63,29	4,02
F-27	59,13	4,19
F-28	62,45	4,73
F-29	53,41	4,35
F-30	44,35	3,73

4.5.3. Formas de azufre

Los siguientes análisis se presentan en porcentaje en peso, sobre muestra recibida.

MUESTRA	S total	S sulfato	S pirítico	S orgánico
F-21	4,60	0,12	0,05	4,43
F-22	4,96	0,18	0,53	4,25
F-23	5,56	0,18	1,15	4,23
F-24	5,32	0,05	0,50	4,77
F-25	5,24	0,25	0,02	4,97
F-26	6,65	0,07	1,40	5,18
F-27	6,44	0,38	1,40	4,66
F-28	4,68	0,08	0,65	3,95
F-29	6,15	1,15	2,80	2,20
F-30	10,05	0,27	0,11	9,67

4.5.4. Sensibilidad a la ignición e índice de Maciejasz

MUESTRA	TM _{ic} (°C)	TM _{in} (°C)	INDICE MACIEJASZ
F-21	-	460	ND
F-22	-	460	14,1
F-23	-	480	16,4
F-24	-	440	12,1
F-25	-	460	10,1
F-26	-	440	18,7
F-27	220	460	24,3
F-28	220	460	11,3
F-29	220	340	43,5
F-30	240	460	18,6

4.5.5. Almacenamiento isoterma

MUESTRA	T50	T150	T400
F-21	-	-	-
F-22	-	-	-
F-23	-	-	-
F-24	-	-	-
F-25	-	-	-
F-26	-	-	-
F-27	130	110	100
F-28	120	110	100
F-29	-	-	-
F-30	-	-	-

4.5.6. Calorimetría adiabática

MUESTRA	ΔT_{AD}
F-21	1 (*)
F-22	0
F-23	9 (*)
F-24	12 (*)
F-25	2 (*)
F-26	53
F-27	2 (*)
F-28	44
F-29	41
F-30	43

(*) Temperatura alcanzada antes del tiempo final del ensayo

4.5.7. Análisis térmico**A. Termogravimetría**

MUESTRA	GP (%)	TDM (°C)	TI (°C)
F-21	0,18	356	314
F-22	0,18	352	212
F-23	0,32	368	324
F-24	0,30	358	312
F-25	0,27	356	311
F-26	0,47	362	323
F-27	0,41	345	310
F-28	0,39	349	308
F-29	0,00	345	272
F-30	0,02	386	322

B. Calorimetría diferencial de barrido

MUESTRA	TIE (°C)	TFE (°C)	TCP (°C)
F-21	105	279	212
F-22	111	279	217
F-23	117	303	208
F-24	111	279	207
F-25	105	267	209
F-26	108	279	213
F-27	99	285	219
F-28	105	303	215
F-29	105	283	219
F-30	106	283	217

5. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

5.1. Determinaciones experimentales

5.1.1. Análisis químicos

Las treinta muestras corresponden a lignitos, lo que queda patente en los análisis químicos. En todos los casos se observan altos porcentajes de volátiles e importantes contenidos en azufre. El azufre total se ha desglosado en sulfato, pirítico y orgánico.

Cabe destacar que las muestras F-1 a F-10, procedentes de Teruel, presentan contenidos en azufre superiores a los de las muestras F-11 a F-20, procedentes de Cataluña. En las primeras, el azufre es, principalmente, de origen pirítico, mientras que en las segundas el azufre de origen orgánico adquiere mayor importancia. Otra característica destacable de los carbones F-11 a F-20 es que muestran elevados porcentajes de CO_2 en los análisis, lo que significa un elevado contenido en carbonatos; esto propicia también el que estos carbones de Cataluña presenten contenidos más elevados en materias volátiles, ya que la descomposición de los carbonatos produce CO_2 , que hace aumentar el porcentaje de volátiles. La humedad de los carbones F-11 a F-20 es menor que la de las muestras F-1 a F-10.

Las muestras F-21 a F-29 provienen también de Teruel, pero los análisis evidencian una forma diferente de realizar el muestreo. En efecto, se observan contenidos en cenizas notablemente inferiores a los de las muestras F-1 a F-10 (y, en consecuencia, mayores porcentajes de Carbono y volátiles) y los contenidos en azufre son algo menores, pero, sobre todo, se observa que el origen del azufre es, fundamentalmente, orgánico. La humedad de estas muestras es más variable que en las diez primeras, consecuencia también del muestreo y del método de preparación de las muestras para el transporte desde la mina al laboratorio.

Finalmente, la muestra F-30 presenta características propias, ya que procede de la zona de Mequinenza: tiene un contenido en volátiles muy elevado y la cifra de azufre orgánico es también muy alta.

5.1.2. Temperaturas de inflamación

Los ensayos de temperatura de ignición en capa e inflamación en nube (denominadas en este informe Tc y Tn, respectivamente) se han realizado siguiendo los procedimientos de ensayo normalizados. Se trata de ensayos muy conocidos y que no presentan dificultades prácticas ni de interpretación.

El ensayo de temperatura en capa precisa una cantidad de muestra importante, ya que deben hacerse sucesivas mediciones con porciones de muestra nueva. Al haberse presentado poca cantidad de carbón en las muestras F-21 a F-26, este ensayo no ha podido realizarse en esas muestras.

Casi todas las muestras estudiadas han respondido a ambos ensayos, lo que indica que se trata de carbones sensibles a la inflamación por focos térmicos. Las muestras F-11 a F-20 arrojan valores de las temperaturas de inflamación superiores a los de las restantes muestras.

5.1.3. Índice de Maciejasz

Para este ensayo se ha seguido la técnica experimental puesta a punto por CERCHAR, descrita en el capítulo 3 de este informe. La variable medida es el tiempo necesario para que la muestra aumente su temperatura en 65 °C desde la temperatura inicial ambiente. A partir de ese tiempo t, expresado en minutos, se calcula el índice de Maciejasz mediante la expresión

$$IM = 100 / t$$

Se considera que existe riesgo de autocombustión cuando es $IM > 10$. De las muestras estudiadas, prácticamente todas las de Teruel han respondido al ensayo, siendo en algunos casos el índice IM muy superior a 10. Por el contrario, sólomente dos muestras de Cataluña han respondido en alguna medida al ensayo, no superando el valor $IM = 10$ ninguna de ellas.

5.1.4. Almacenamiento isoterma

Este ensayo consiste en poner una cantidad de carbón a temperatura constante en una estufa, probando a temperaturas crecientes hasta que se produce la ignición. Este proceso se repite para varios volúmenes homotéticos. La granulometría empleada está comprendida entre 74 μm y 250 μm . El carbón se seca previamente a 104 °C - 106 °C durante una hora.

Para la realización del ensayo, el carbón se deposita en unas celdas de tela metálica (de 74 μm) de las siguientes dimensiones:

Celda pequeña L= 40 mm; D= 40 mm; V= 50 cm³
Celda mediana L= 57 mm; D= 57 mm; V= 150 cm³
Celda grande L= 80 mm; D= 80 mm; V= 400 cm³

En el centro de cada celda se pone un termopar que indica la temperatura de la muestra. Si ésta supera en más de 20° C la temperatura de la estufa (temperatura de consigna), se considera que el ensayo es positivo. En algunos ensayos a temperaturas ligeramente inferiores a la de autocalentamiento, la temperatura de la muestra sube unos grados por encima de la temperatura de consigna y después vuelve a bajar, tendiendo a la temperatura de consigna, a la cual se llega después de mantener la muestra durante un tiempo suficiente. Una vez superado el máximo de temperatura y comprobado que es inferior a 20° C, el ensayo finaliza. Se determina así la temperatura a la que el ensayo es positivo y la inmediata a la que éste es negativo, con una diferencia de temperatura de 10° C.

Este proceso se repite para los tres tamaños de celda (T50, T150 y T400), obteniéndose, normalmente temperaturas menores para las celdas de mayor tamaño.

En las muestras estudiadas se observan, en general, mayores temperaturas de autocalentamiento isoterma en los carbones de Cataluña.

5.1.5. Calorimetría adiabática

El ensayo consiste en poner una muestra de aproximadamente 13 g de carbón a una temperatura de 40° C en un baño adiabático (sin intercambio de calor con el exterior), y hacer circular una corriente de aire saturado de humedad, precalentado a la temperatura de la muestra. Si la muestra sufre un calentamiento debido a la absorción de humedad, se producirá un aumento de temperatura en la muestra; la temperatura del baño se controla de forma que siga la temperatura de la muestra, impidiendo así el intercambio de calor. De esta forma, cuando la muestra se calienta, el baño se va calentando al mismo tiempo, de forma que ambas temperaturas vayan aumentando paralelamente. El carbón es de una granulometría menor que 74 μm , y se seca previamente a la temperatura de 104 °C-106 ° C.

Durante la realización del ensayo se anotan las temperaturas cada 5 minutos, y la diferencia de temperatura entre la inicial y la máxima alcanzada después de una hora. En el caso de que la máxima temperatura se obtenga antes de una hora, se indica esto expresamente. Este incremento de temperatura (DT) es el parámetro buscado.

De nuevo se observa que los carbones de Teruel producen mayores incrementos de temperatura, lo que significa que son más sensibles a la reacción exotérmica de reabsorción de humedad.

5.1.6. Análisis térmico

Para la realización del análisis térmico del carbón se han seguido dos técnicas: el análisis termogravimétrico (TG) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El ensayo de TG consiste en registrar la pérdida de peso experimentada por una muestra cuando ésta es sometida a un calentamiento programado. Para ello se tara un crisol de unos 70 ml, se llena de carbón y se pesa. Después se pone en el interior del horno, y se somete a un calentamiento según los siguientes parámetros:

Temperatura inicial.....30° C
 Tempertura final.....800° C
 Grado de calentamiento.....5° C/min
 Tiempo isoterma a 800° C.....10 min

Para evaluar los resultados se representa gráficamente el peso de la muestra frente a la temperatura, obteniéndose un registro típico como el de la figura siguiente:

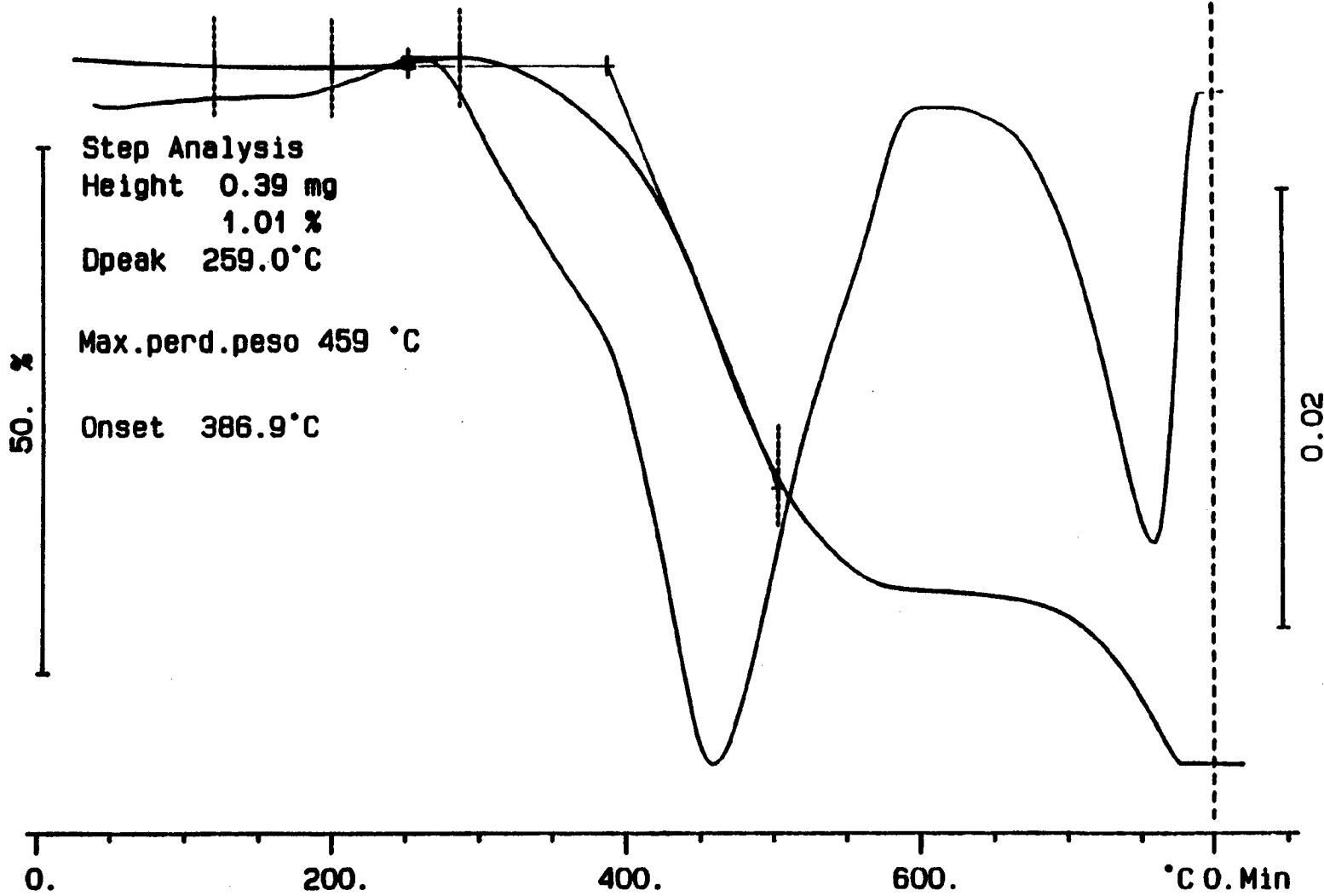
F 11

38.322 mg

Rate: 5.0 °C/min

File: 80065.001 TG METTLER 13-Feb-92

Ident: 80047.0 LABORATORIO OFIC. MADARIAGA



Al analizar las numerosas variables medibles en este tipo de ensayos, se ha encontrado que los parámetros más significativos para la diferenciación de las muestras son la temperatura de inducción a la combustión (TI), la temperatura de máxima pérdida de peso (TDM), y el incremento de peso al inicio del calentamiento (GP). En consecuencia, estos han sido los parámetros determinados para las treinta muestras. En general, se observan mayores temperaturas en las muestras de Cataluña, lo que significa que las reacciones de calentamiento se producen a temperaturas más altas.

En cuanto al ensayo de DSC, se trata de medir los intercambios de calor sufridos por la muestra de carbón, por comparación con una muestra de referencia, determinando cuantitativamente los procesos exotérmicos y endotérmicos. El ensayo consiste en calentar la muestra de carbón en un crisol de aluminio, siguiendo un grado de calentamiento constante previamente fijado; se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia y se registra frente a la temperatura del horno. Las condiciones de ensayo empleadas han sido las siguientes:

Grado de calentamiento.....20° C/min
Temperatura inicial.....30° C
Temperatura final.....550° C
Tiempo isotermico a 550° C....10 min

Para evaluar los resultados se representa la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia frente a la temperatura del horno, obteniéndose una gráfica de la forma siguiente.

F 7

16.000 mg

Rate: 20.0 °C/min

File: 80082.001 DSC METTLER 20-Feb-92

Ident: 80082.0 LABORATORIO OFIC. MADARIAGA

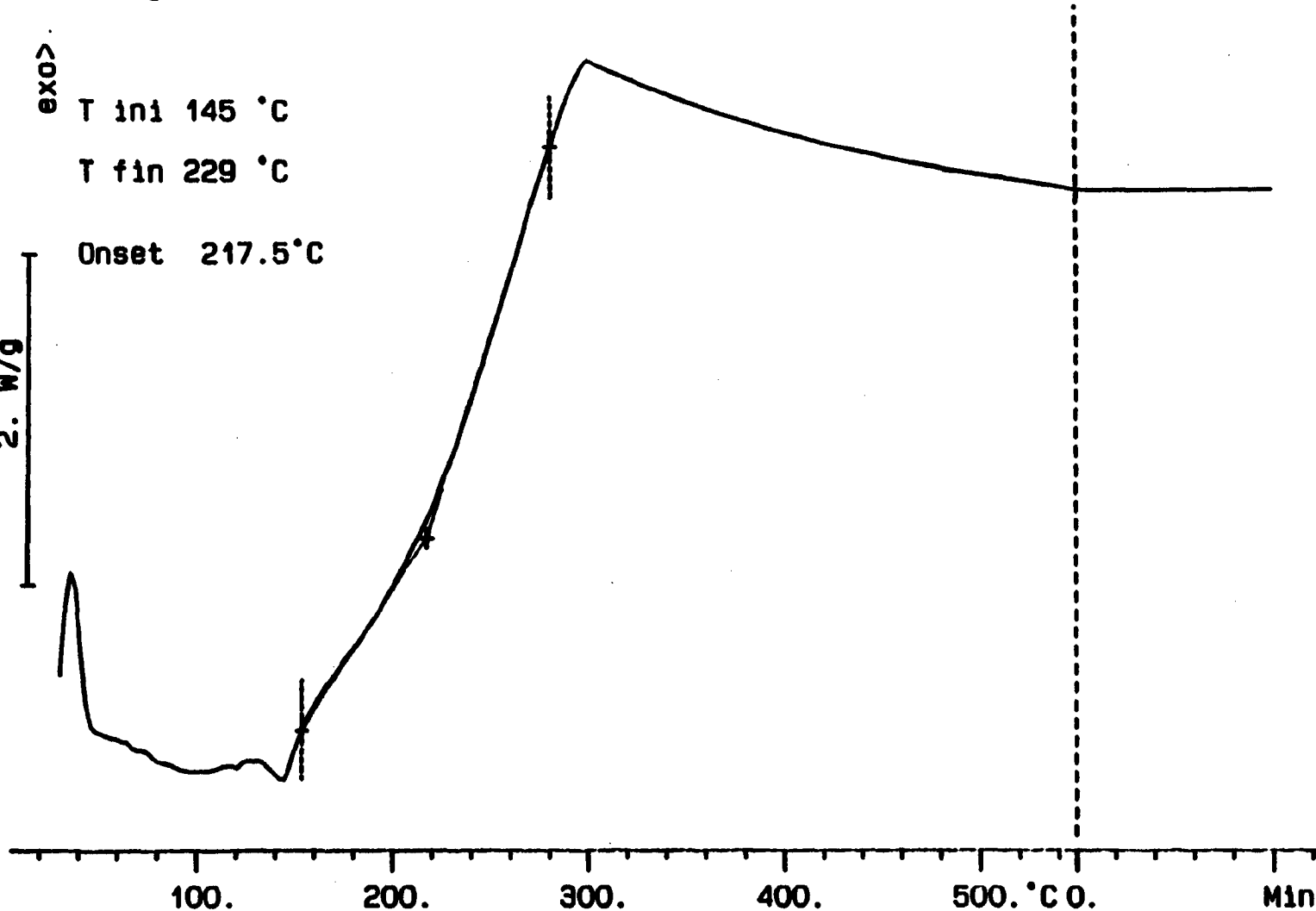
exo>

T ini 145 °C

T fin 229 °C

Onset 217.5 °C

2. W/g



Se ha comprobado que los parámetros que mejor caracterizan los distintos carbones son la temperatura mínima de inicio de la reacción exotérmica (temperatura inicial, TIE), la temperatura máxima alcanzada durante la reacción exotérmica (temperatura final, TFE), y la temperatura a la que se inicia la reacción exotérmica rápida (temperatura de cambio de pendiente, TCP).

En las muestras estudiadas se han encontrado temperaturas iniciales más bajas y temperaturas finales y de cambio de pendiente más elevadas en los carbones de Cataluña.

5.2. Estudio estadístico de los resultados

Para el estudio estadístico de los datos se ha seguido el procedimiento de analizar, en primer lugar, los datos en conjunto de las treinta muestras para las veintitrés variables (diez de análisis y trece de ensayos). Seguidamente se han calculado las correlaciones existentes entre las variables, para pasar, a continuación, al estudio de agrupamientos de casos. La siguiente herramienta empleada ha sido el análisis factorial y de componentes principales.

Tras la primera fase del estudio y a la vista de las conclusiones empleadas, se han limitado algunos de los datos y se han llevado a cabo nuevos estudios de agrupamientos y análisis factorial.

A continuación se describen los pasos seguidos en el estudio estadístico de los resultados.

5.2.1. Descripción general de los datos

El primer paso lógico es determinar una serie de estadísticos que permitan una primera aproximación al conjunto de datos para conocer algunas de las principales características de la población. Para ello se han calculado, entre otros, los valores de la siguiente tabla:

VARIABLE	MEDIA	MEDIANA	MODA	DESVIACION TIPICA	MINIMO	MAXIMO
VOL	33,42	34,43	39,85	4,93	22,75	42,45
CEN	27,45	26,75	13,95	13,33	9,10	53,50
HUM	2,17	1,80	0,40	2,08	0,10	7,15
CO2	5,73	1,20	0,40	8,41	0,00	28,04
CAR	49,73	49,13	48,18	12,11	28,63	72,42
HIDRO	3,52	3,47	3,23	0,74	1,98	4,87
St	6,03	5,41	10,10	2,53	1,80	12,60
Ss	0,51	0,18	0,03	0,72	0,03	2,95
Sp	2,14	1,40	0,45	2,32	0,02	8,85
So	3,38	3,04	2,72	1,61	1,30	9,67
Tc	267	240	240	57,22	220	400
Tn	470	460	510	49,48	340	580
IM	22,24	11,70	0,00	27,59	0,00	100,4
T50	153	150	140	19,80	120	180
T150	136	130	120	17,33	110	160
T400	125	120	120	16,83	100	150
DT	22,00	10,50	1,00	21,47	0,00	55,00
GP	0,52	0,29	0,00	0,61	0,00	2,00
TDM	384	357	459	60,01	268	475
TI	332	319	289	49,55	212	409
TIE	97	105	105	30,48	46	104
TFE	294	297	283	25,31	223	108
TCP	220	218	217	10,21	204	243

5.2.2. Correlaciones entre variables

Se han obtenido los coeficientes de correlación entre las diferentes variables. Se observa que, en general, hay poca correlación entre las variables de análisis químico (sólo correlación significativa, muy elevada y negativa entre cenizas y Carbono), mientras que entre las variables de los ensayos realizados existen muchas correlaciones significativas elevadas. En la siguiente figura se muestra, de forma esquemática, la matriz de correlaciones, en la que se han señalado las más significativas, asignando un signo + a las positivas (ambas variables evolucionan en el mismo sentido, es decir, a un aumento de una de las variables le corresponde un aumento de la otra variable) y un signo - a las negativas (las variables evolucionan en sentido contrario).

Puede observarse la correlación entre el índice de Maciejasz y el contenido en azufre (recogido en la bibliografía frecuentemente) y la influencia de los carbonatos en los diferentes ensayos. En cuanto a las correlaciones entre distintos ensayos pueden observarse las siguientes tendencias:

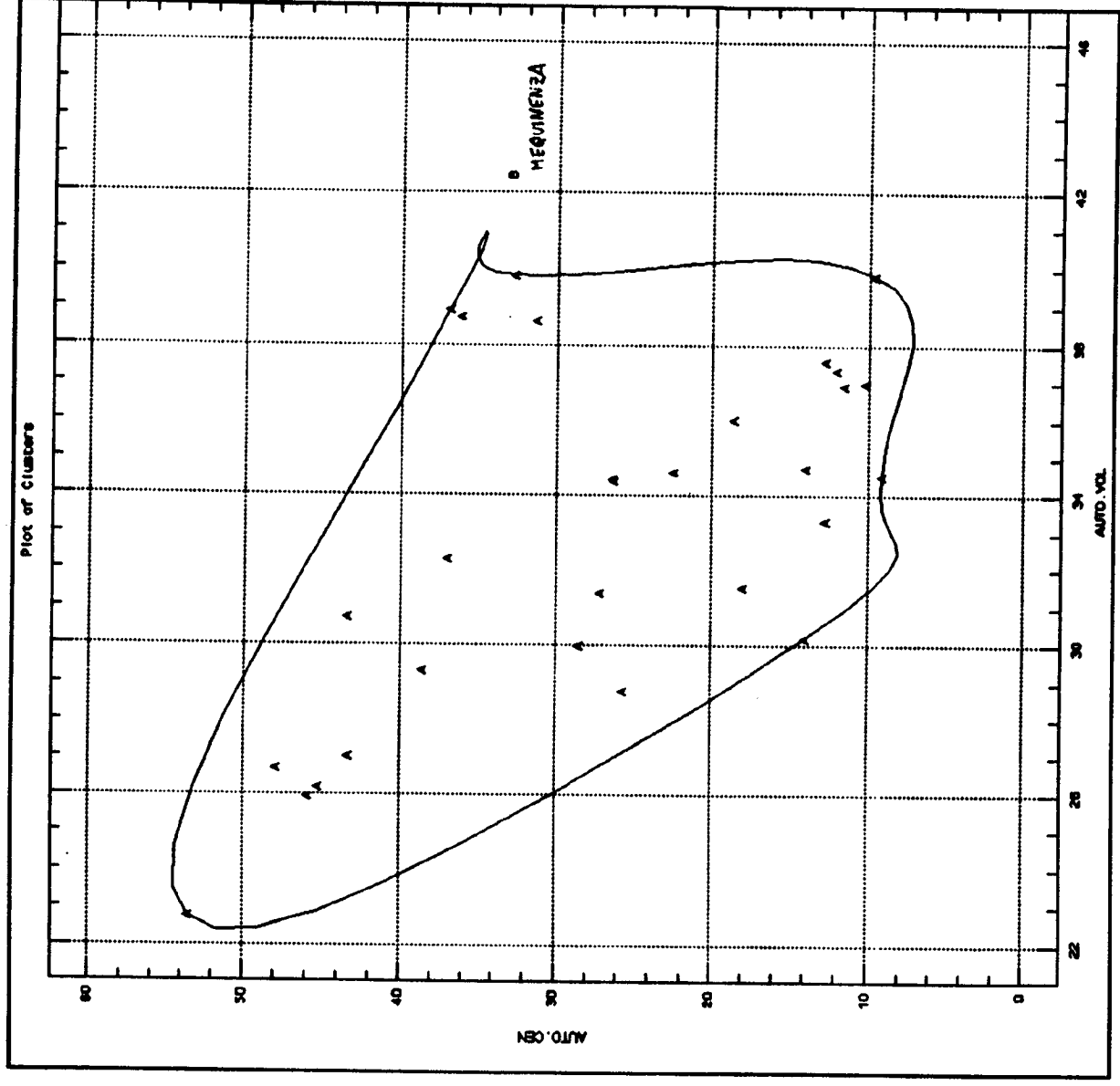
- El ensayo de temperatura en capa está muy correlacionado positivamente con la estufa isoterma.
- El ensayo de temperatura en nube está muy correlacionado positivamente con la termogravimetría.
- El ensayo de estufa isoterma está muy correlacionado positivamente con la termogravimetría.
- La variable TIE de calorimetría diferencial de barrido está muy correlacionada positivamente con los ensayos de temperatura en nube e índice de Maciejasz y negativamente con los ensayos de estufa isoterma y termogravimetría.
- La variable TCP de calorimetría diferencial de barrido está muy correlacionada positivamente con los ensayos de temperatura en capa, estufa isoterma y termogravimetría y negativamente con la variable TFE de calorimetría diferencial de barrido.

5.2.3. Agrupamiento de casos para todas las variables

Este análisis permite agrupar las observaciones de un conjunto de datos multivariantes en "racimos" o grupos de puntos "similares", entendiéndose por tales aquellos datos que estarían próximos unos a otros si se pudieran representar en un espacio multidimensional.

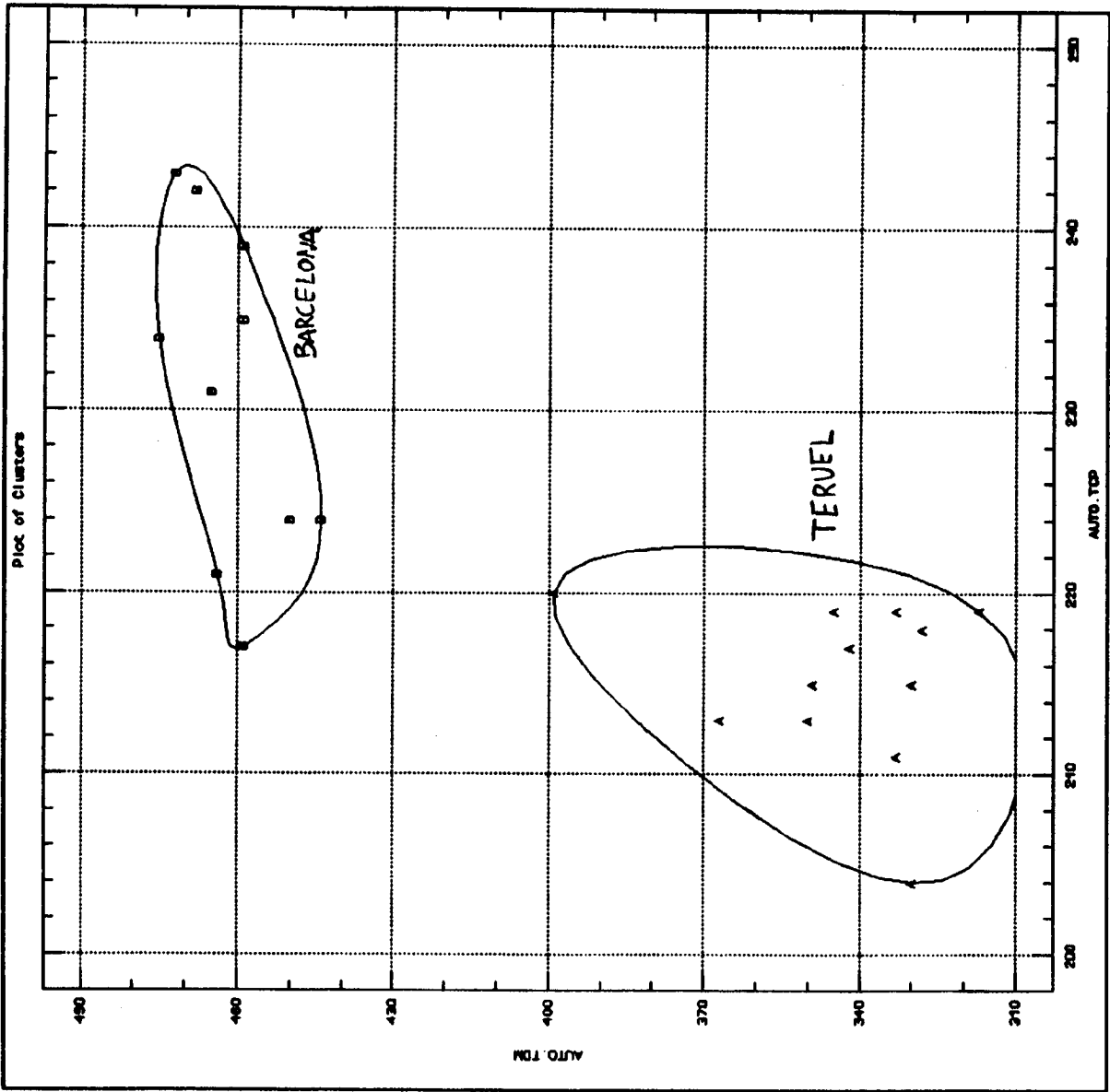
El agrupamiento se ha llevado a cabo independientemente para las variables de los análisis químicos y para las de los ensayos de susceptibilidad.

Al realizar los agrupamientos en función de los análisis químicos, se observa que se pueden separar dos grupos de muestras: uno contiene exclusivamente la muestra F-30 (Mequinenza), mientras que el otro grupo contiene todas las demás muestras. Si se repite el análisis para tres grupos, se obtiene un primer grupo compuesto de nuevo sólo por la muestra F-30, un segundo grupo de 23 muestras y un tercer grupo de 6 muestras, con la particularidad de que no se obtienen distinciones o agrupamientos de los carbones de Teruel y los de Cataluña. Este importante resultado indica que el análisis químico de los carbones sólo pone en evidencia que el carbón de Mequinenza se aparta de los demás, mientras que los restantes no son tan diferentes, desde el punto de vista químico, como a priori cabría esperar. En la siguiente figura se muestra el agrupamiento de las muestras según los análisis químicos.



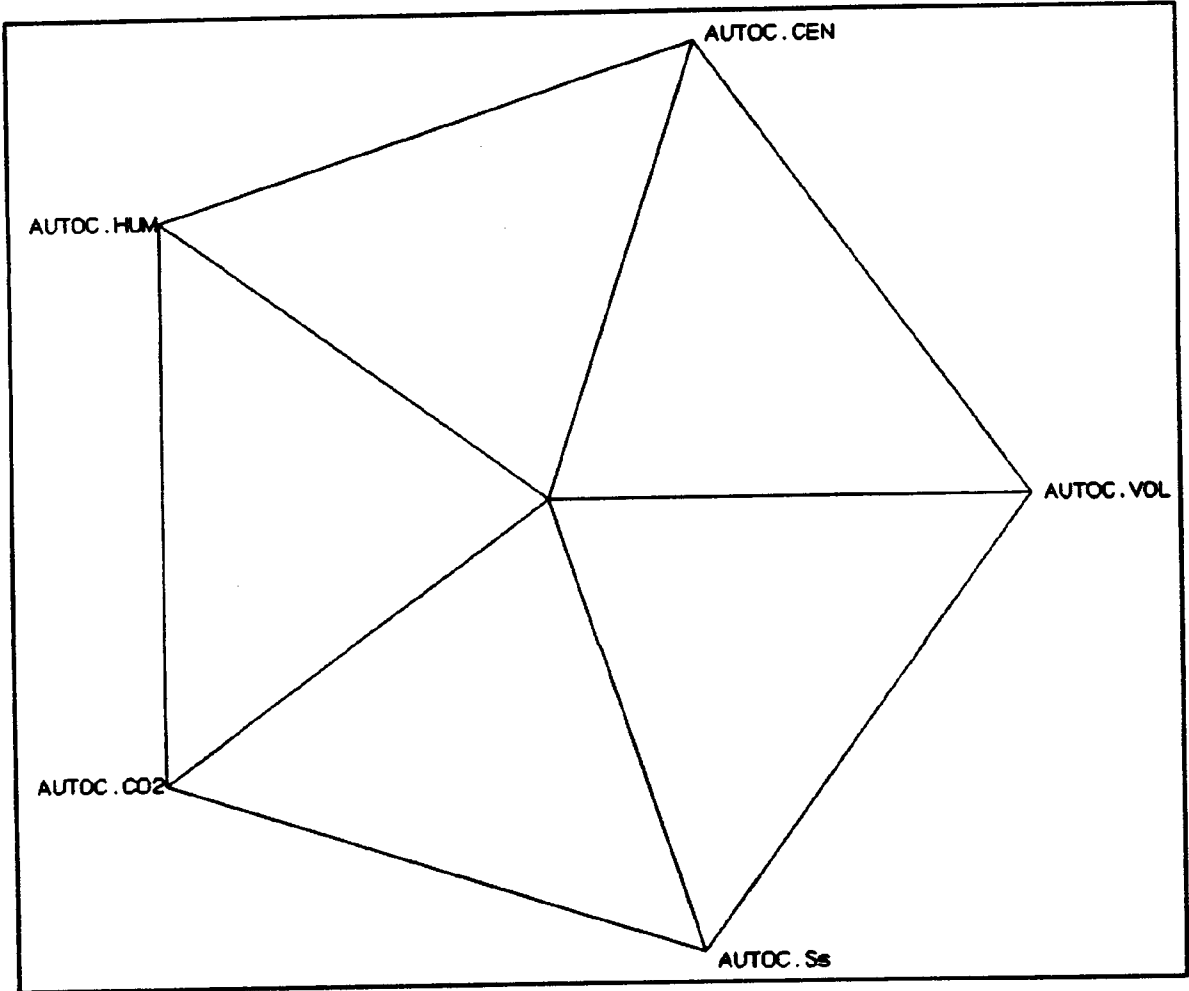
El análisis de agrupamientos se ha repetido para las variables determinadas en los ensayos de susceptibilidad al autocalentamiento. Al obtener dos grupos de datos se observa que ahora sí se separan las muestras procedentes de Teruel de las de Cataluña; esto significa que los parámetros medidos en el laboratorio sí son selectivos a la hora de establecer diferenciaciones en la tendencia de los carbones a la autocombustión, siendo además más significativa la diferenciación debida a estos parámetros que la debida a los análisis químicos.

En la siguiente figura se representa la agrupación debida a las variables determinadas experimentalmente.

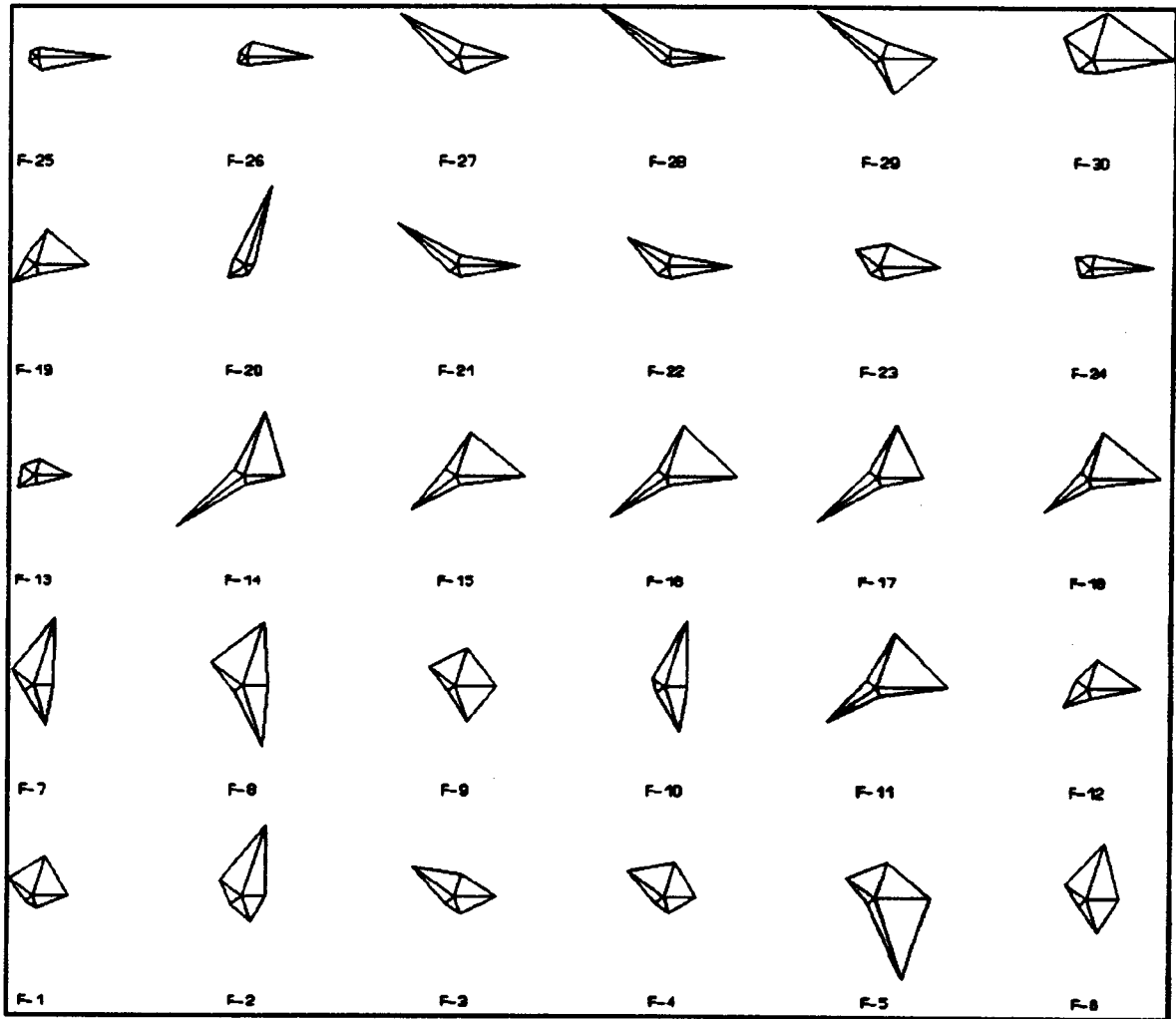


Una forma muy gráfica de ver las conclusiones anteriores es mediante las denominadas figuras de símbolo de estrella. Cada estrella representa una muestra estudiada y consiste en una serie de rayos dibujados desde un punto central; cada rayo representa una variable, de forma que el menor valor de cada variable queda representado por el rayo más corto, mientras que cuanto mayor es el valor de la variable, mayor es la longitud del rayo.

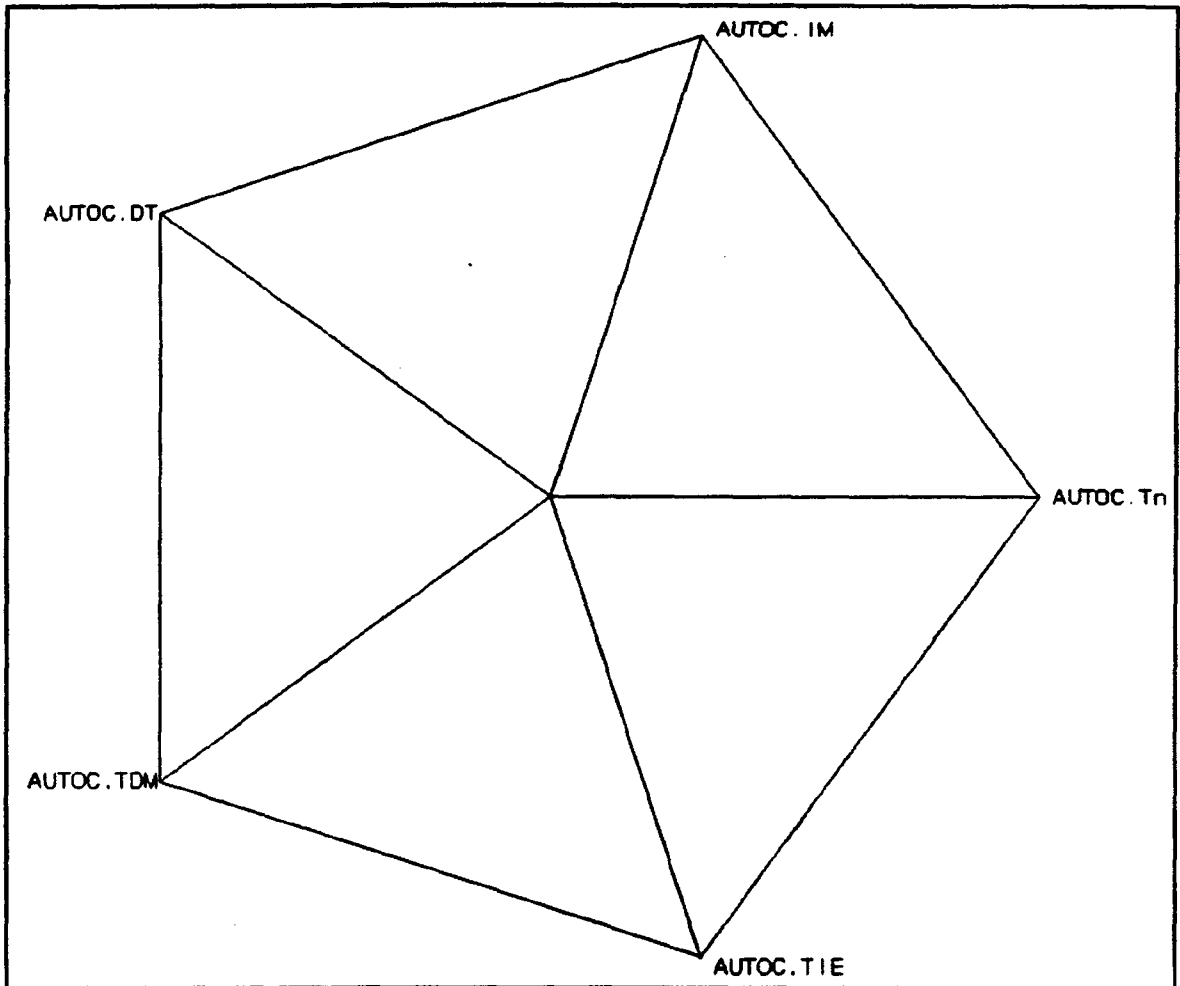
Así, para los análisis químicos se tiene una figura de símbolo de estrella como la siguiente:



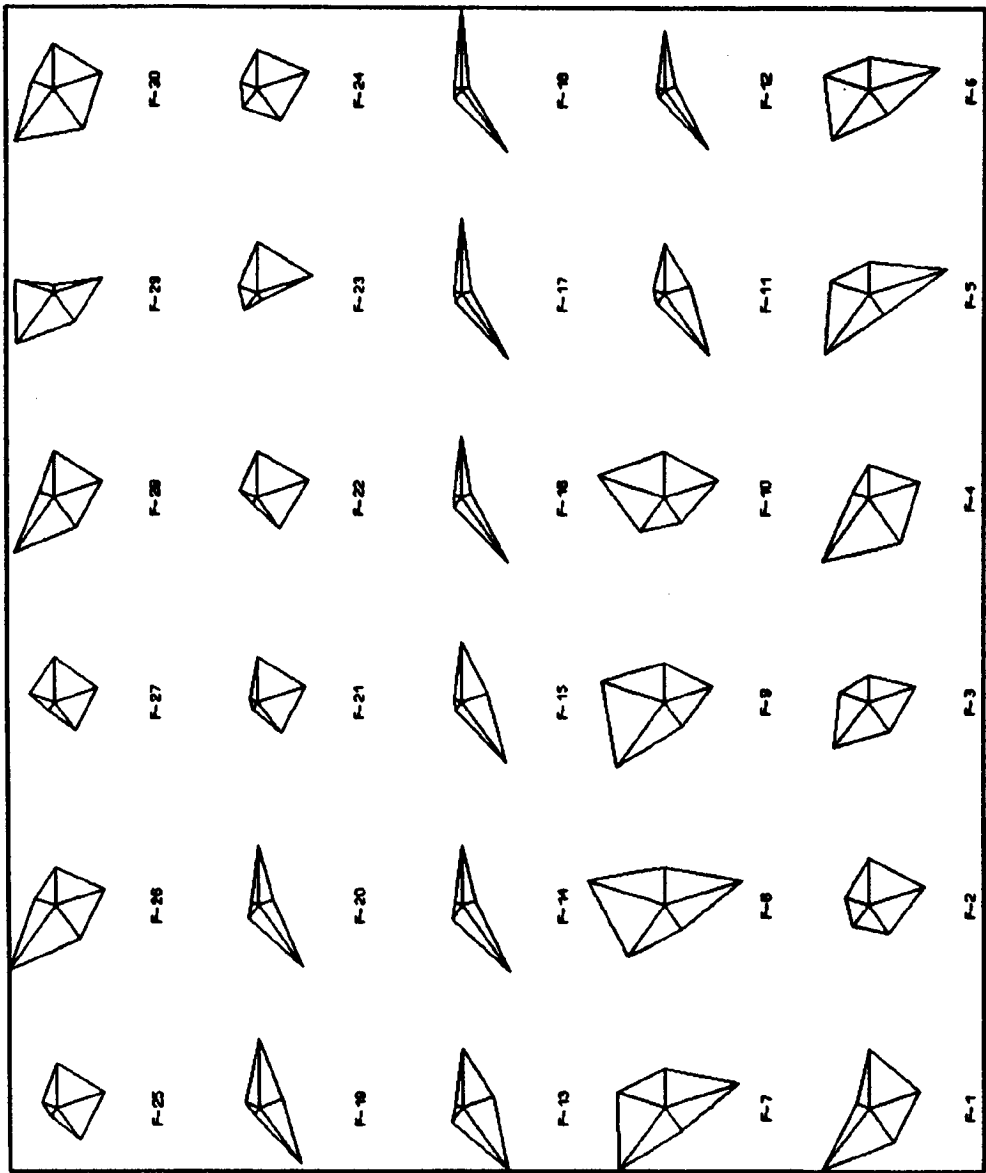
Al aplicar a las muestras esta simbología se obtiene el siguiente conjunto de figuras de estrella:



Si se realiza una representación gráfica de este estilo para las variables de susceptibilidad a la autocombustión, de forma que los rayos sean los indicados en la siguiente figura,



entonces se obtiene el siguiente diagrama, en el que, a diferencia del relativo a los análisis químicos, se puede ver el parecido de las muestras de Cataluña y, a la vez, la diferente morfología de las muestras de Teruel.



5.2.4. Análisis factorial y componentes principales

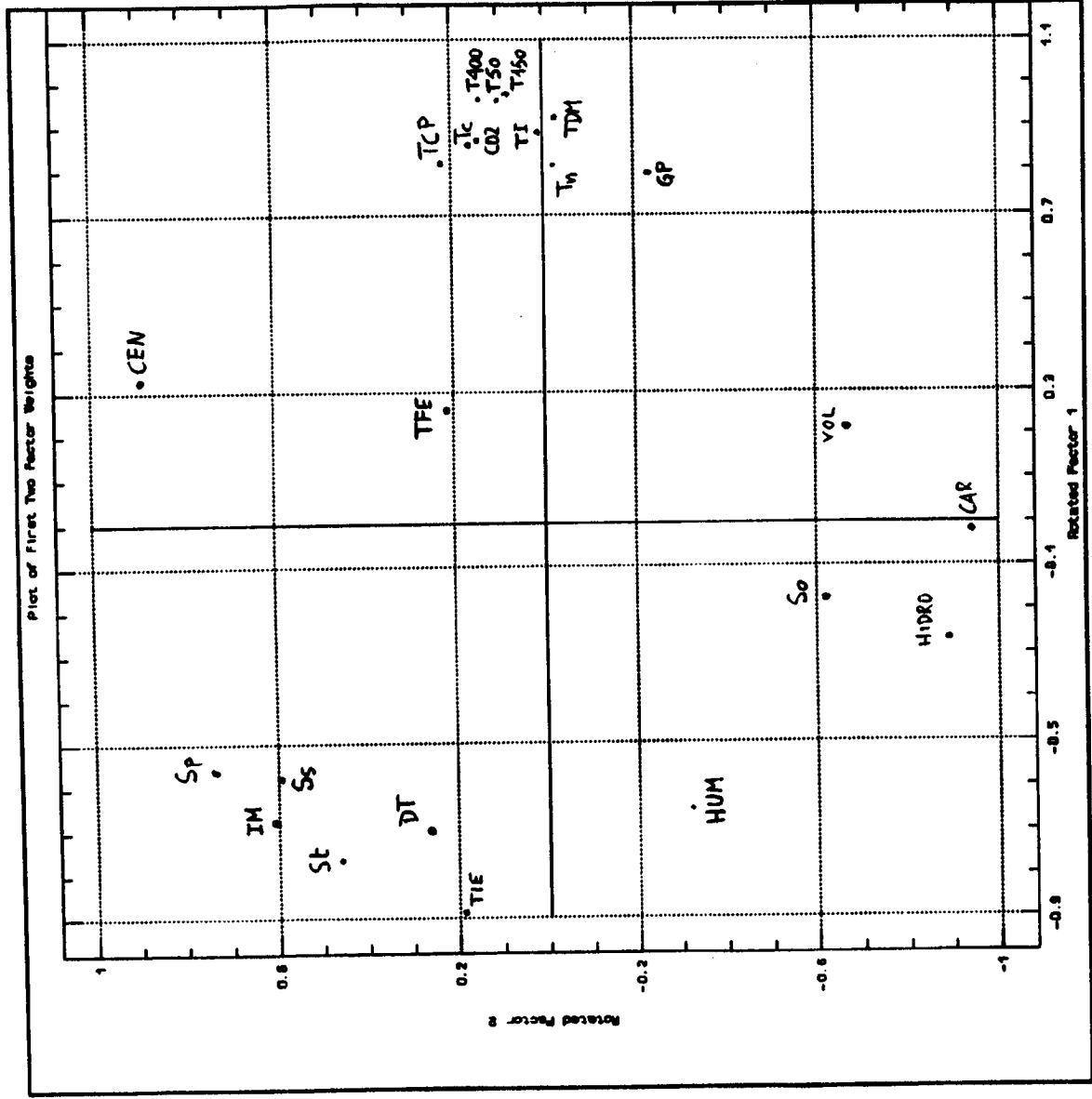
El análisis de componentes principales es una técnica útil para reducir el número de variables en un conjunto de datos mediante la búsqueda de combinaciones lineales de aquellas variables que mejor explican la variabilidad. puesto que las variables estudiadas están altamente correlacionadas, debe haber una o dos combinaciones lineales de las variables que pueden formarse para explicar las variaciones de los resultados obtenidos, al menos de forma tan efectiva como el conjunto completo de variables. A partir de la matriz de correlaciones, o de los propios datos, se obtienen los autovalores y la proporción de la varianza total contabilizada para cada componente.

El análisis factorial extrae las componentes principales para las variables de interés usando también las variables originales o la matriz de correlaciones, de forma similar al análisis de componentes principales, con la diferencia de que los pesos de los factores se escalan, de forma que la suma de los cuadrados es igual al autovalor asociado y, por tanto, está relacionado con la varianza total explicada por ese factor.

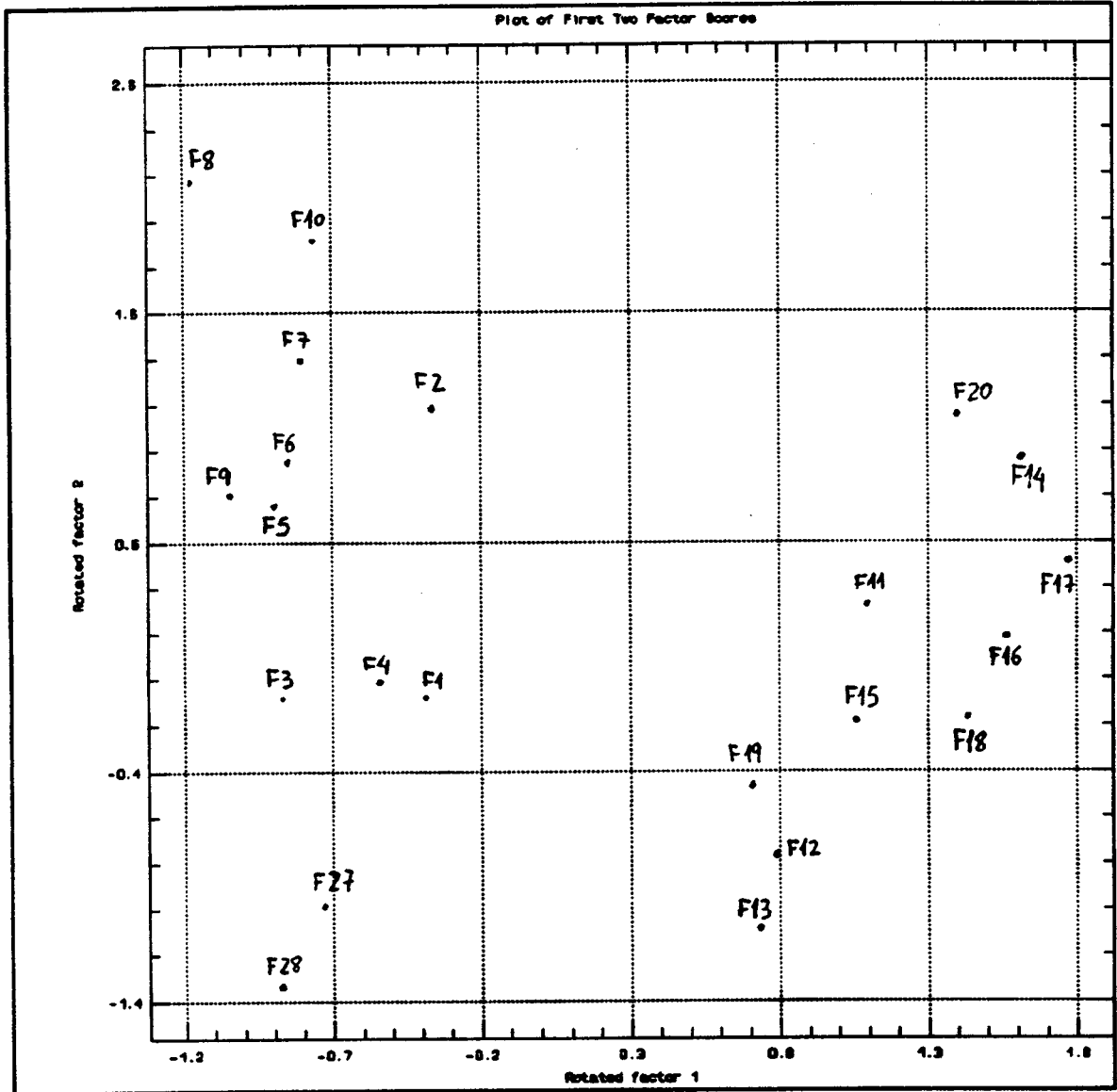
Al aplicar esta técnica a los datos obtenidos se observan los dos siguientes componentes principales o factores:

- 1) Un factor en el que intervienen en un sentido las variables TCP, Tc, CO₂, T400, T50, T150, Tn, TDM, TI y GP, muy agrupadas o relacionadas, y en sentido opuesto las variables Sp, Ss, IM, St, DT y TIE.
- 2) Un segundo factor en el que aparece la variable CEN y, con variación opuesta, las variables So, VOL, HIDRO y CAR.

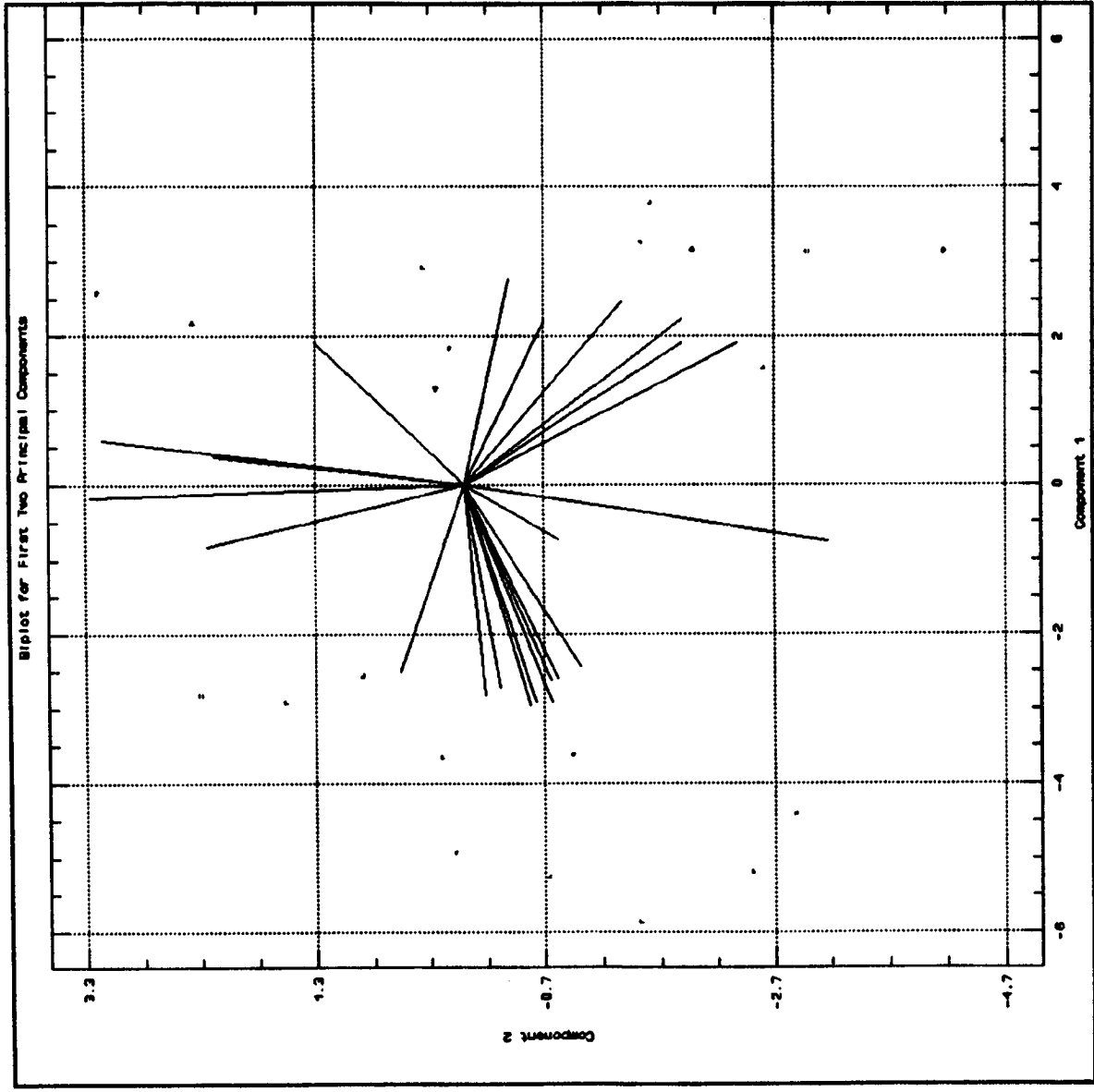
En la siguiente figura se representan estos dos factores, así como los pesos de las variables incluidas en cada uno de ellos.



Sobre los mismos ejes se pueden representar también los individuos o muestras estudiadas, obteniendo una representación como la siguiente:



En esta figura se puede ver cómo las muestras se separan en dos grupos: el de la derecha corresponde a los carbones de Cataluña, mientras que el de la izquierda corresponde a los de Teruel. Puesto que en algunas muestras los datos de los ensayos no están completos, no aparecen en esta representación todas las muestras estudiadas. Es posible representar simultáneamente los pesos de las variables y los de los individuos, tal y como recoge la siguiente figura.



Volviendo al análisis factorial y a la primera de las figuras presentadas en este apartado, puede verse que el primero de los dos factores obtenidos (eje horizontal) recoge la mayoría de las variables correspondientes a los ensayos de autocalentamiento, además de la variable CO₂ (carbonatos) y las St, Ss y Sp (azufre total, sulfato y pirfítico); los puntos representativos de estas últimas variables aparecen junto al punto representativo de la variable IM (índice de Maciejasz), lo que demuestra nuevamente la alta relación existente entre dicho índice y el contenido en azufre de origen inorgánico.

Se observa que la variable TFE entra con un peso mucho menor que las demás variables, lo que significa que conlleva menos variabilidad en los resultados, es decir, explica el comportamiento de los carbones en menor medida que las otras variables.

Como ya se ha mencionado, DT, IM y TIE evolucionan en sentido contrario que TCP, Tc, CO₂, T400, T50, T150, Tn, TDM, TI y GP. Esto significa que valores elevados de las primeras y valores bajos de las segundas dan indicación del mismo comportamiento: tendencia al autocalentamiento. En consecuencia este factor es una clara medida de la susceptibilidad del carbón a la combustión espontánea y, además, se puede afirmar que si se representa sobre este eje un carbón, cuanto más a la izquierda quede, mayor será su riesgo de autocombustión.

Como puede verse, las muestras de Teruel quedan representadas en la zona izquierda del diagrama, mientras que las de Cataluña quedan en la derecha. Esto significa que, aunque históricamente ambos tipos de lignitos sean propensos al fuego y haya habido fuegos en explotaciones de ambas zonas mineras, las características intrínsecas de los lignitos turolenses indican una mayor susceptibilidad que las de los lignitos catalanes.

El segundo factor (eje vertical) es un indicador de la composición, puesto que en él intervienen la mayoría de las variables del análisis químico. En la parte superior se encuentra la variable CEN, y en la parte inferior las variables VOL, CAR, HIDRO y So, lo que significa que cuanto más abajo aparezca una muestra, menor será su ensuciamiento. Como puede verse, las muestras F-27 y F-28 se encuentran en la parte baja, lo que está indicando que, teniendo el mismo origen que las muestras F-6 a F-10, fueron tomadas evitando las cenizas de los hastiales.

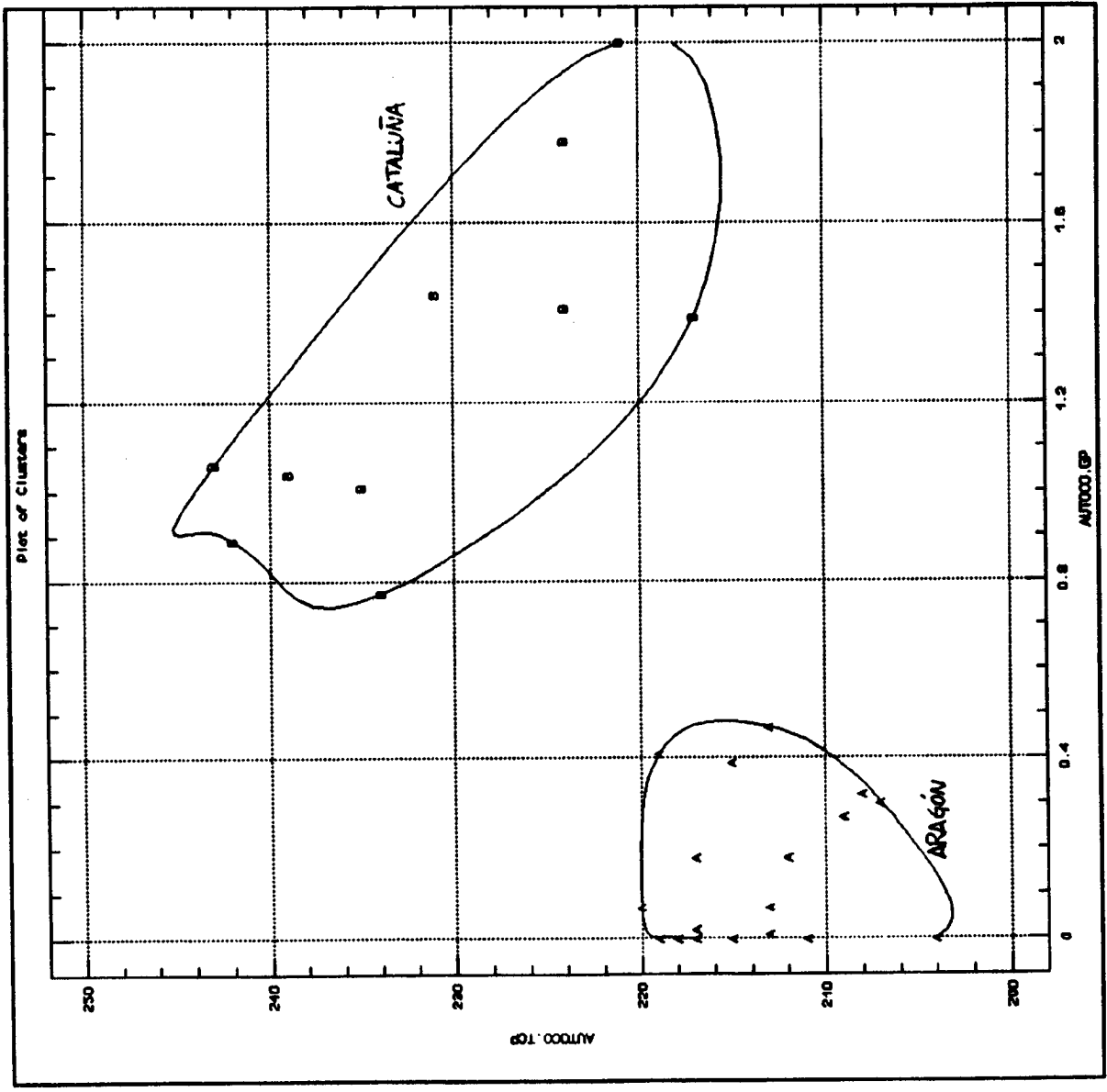
Al la vista de los resultados hasta aquí obtenidos se decidió realizar el mismo estudio limitando las variables analizadas e incluso los casos considerados. En efecto, al variar distintos parámetros significativamente en la misma dirección, se pueden eliminar algunos y ver si el resto de las variables siguen dando las mismas indicaciones. Esto es especialmente adecuado en nuestro caso, en el que las muestras F-21 a F-26 y F-29 a F-30 quedaban parcialmente excluidas por no disponerse de los datos correspondientes a las variables Tc, T50, T150 y T400. Como los puntos representativos de estas cuatro variables se encuentran muy próximos a los puntos representativos de otras variables, se pueden obviar y, de esta forma, entran en el análisis las treinta muestras.

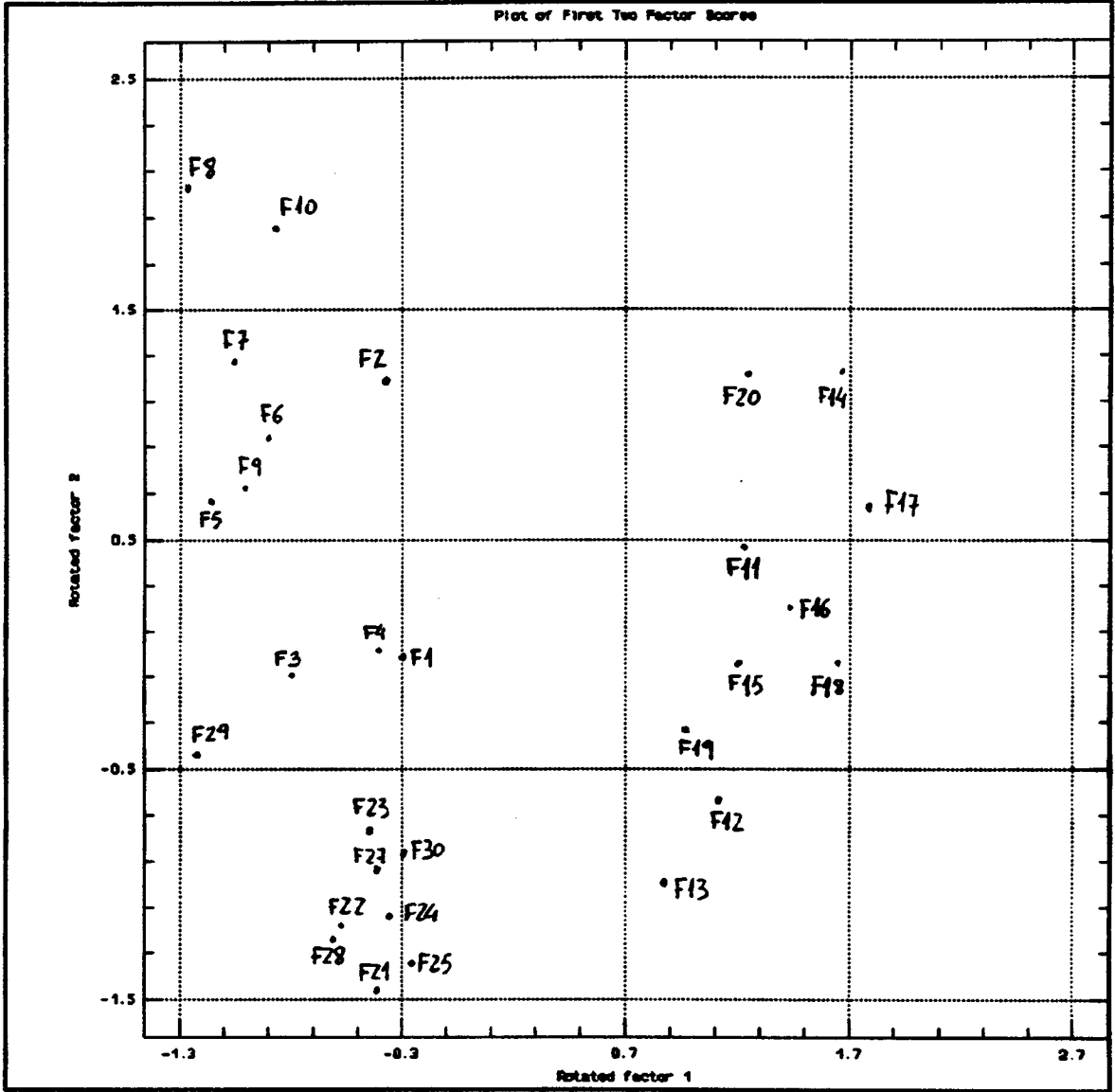
5.2.5. Estudio con variables y casos limitados

Al realizar el estudio de agrupamientos de manera similar a la anteriormente descrita (considerando las variables de los ensayos de autocombustión) y con la particularidad de haber eliminado las variables Tc, T50, T150 y T400, se obtiene el mismo resultado: aparecen dos grupos: uno compuesto por los carbones de Cataluña y otro por los de Teruel más el de Mequinenza. Es destacable el hecho de que éste último carbón (muestra F-30) se agrupe con los de Teruel a pesar de tener distinto origen y composición. Precisamente esto ocurre así porque su susceptibilidad a la autocombustión aparece como similar a la de los lignitos turolenses, es decir, superior a la de los lignitos catalanes.

En la siguiente figura se muestra el agrupamiento obtenido en estas condiciones.

Al realizar nuevamente el análisis factorial, ahora sobre un número reducido de variables, no se observan variaciones y, de nuevo se encuentran dos factores: uno de composición (vertical) y otro de susceptibilidad (horizontal). Lo que sí se pone aún más de manifiesto es el diferente procedimiento seguido al tomar las muestras, puesto que ahora pueden verse todas las muestras que antes no aparecían (F-21 a F-26), agrupadas en la parte inferior izquierda del diagrama.





6. CONCLUSIONES

Como conclusión general, puede afirmarse que los objetivos propuestos en este estudio se han cumplido, ya que se han puesto en funcionamiento técnicas nuevas de laboratorio capaces de medir la susceptibilidad del carbón a la combustión espontánea, habiéndose comprobado la validez de los parámetros medidos y su selectividad a la hora de diferenciar la distinta propensión a la autocombustión.

Como conclusiones particulares cabe destacar las siguientes:

- 1) Los datos de los análisis químicos de los carbones estudiados no permiten una clara diferenciación entre carbones con distinta tendencia al autocalentamiento, haciéndose esta separación mucho más definida cuando se analizan los datos obtenidos en los ensayos puestos en funcionamiento.
- 2) La toma de muestras es de gran importancia, ya que puede afectar a los resultados finales, dificultando la interpretación de los mismos.
- 3) El ensayo de calorimetría adiabática presenta importantes dificultades prácticas y es muy sensible a la precisión de la instrumentación empleada.
- 4) El ensayo de estufa isoterma también presenta dificultades de tipo práctico, ya que exige un importante consumo de muestra y la duración de los ensayos es muy superior a la de otros ensayos: puede llevar incluso varias semanas la determinación completa de las temperaturas para los diferentes tamaños de celdas empleadas. Por otra parte, se ha comprobado que este ensayo está muy correlacionado con la termogravimetría.
- 5) Se ha comprobado la alta correlación entre los resultados del ensayo del índice de Maciejasz y el contenido en azufre del carbón.
- 6) Las variables T50, T150 y T400 están altamente correlacionadas entre sí y con la Tc, es decir, el ensayo de temperatura en capa está muy correlacionado positivamente con la estufa isoterma.

7) El ensayo de temperatura en nube está muy correlacionado positivamente con la termogravimetría. Esta última técnica, junto a la calorimetría diferencial de barrido, se muestran como herramientas de laboratorio muy sólidas, fiables y sencillas de ejecución práctica, precisando poca cantidad de muestra y ofreciendo una repetitividad elevada.

8) La variable TIE de calorimetría diferencial de barrido está muy correlacionada positivamente con los ensayos de temperatura en nube e índice de Maciejasz y negativamente con los ensayos de estufa isoterma y termogravimetría.

9) La variable TCP de calorimetría diferencial de barrido está muy correlacionada positivamente con los ensayos de temperatura en capa, estufa isoterma y termogravimetría y negativamente con la variable TFE de calorimetría diferencial de barrido.

10) Las variables TCP, Tc, CO₂, T400, T50, T150, Tn, TDM, TI y GP, están muy relacionadas y evolucionan en el mismo sentido. Las variables Sp, Ss, IM, St, DT y TIE, evolucionan en sentido opuesto a las anteriores.

11) Valores elevados de las variables experimentales DT, IM y TIE, así como valores bajos de TCP, Tc, Tn, T50, T150, T400, TDM, TI y GP son indicativos de la tendencia al autocalentamiento del carbón.

12) La variación de la variable CEN es opuesta a las de las variables So, VOL, HIDRO y CAR.

13) La variable TFE (temperatura final de la reacción exotérmica, en DSC) se muestra menos significativa que otras variables aquí determinadas.

Finalmente, como sugerencias para próximos estudios en este campo, se citan las siguientes actividades posibles:

- a) Ampliar el número de muestras estudiadas, incluyendo otros tipo de carbones, de forma que se obtenga una población representativa de los carbones nacionales.
- b) Mejorar la técnica experimental del calorímetro adiabático, minimizando los intercambios de calor y aumentando la precisión de la instrumentación.
- c) Analizar la validez de los resultados de la estufa isotérmica y su aplicabilidad a procesos de almacenamiento.
- d) Realizar una nueva selección de técnicas de ensayo con indicación de los parámetros o variables óptimas para caracterizar la susceptibilidad a la autocombustión.
- e) Profundicar el estudio de la técnicas analíticas que en este estudio se han mostrado más sólidas (T_c , T_n , análisis térmico), analizando las condiciones de operación y la influencia de variables como las siguientes.
- Granulometría del carbón.
 - Grado de oxidación o envejecimiento.
 - Espesor de capa de polvo depositado.
 - Tiempo de residencia a alta temperatura.
 - Temperatura inicial.
 - Flujo de gases.
 - Velocidad de calentamiento.
 - Tamaño de la muestra.
- f) Establecer valores de corte en las variables o parámetros más significativos, de forma que se pueda diferenciar cuantitativamente la susceptibilidad a la autocombustión.
- g) Comparar distintas metodologías de toma y preparación de muestras, estableciendo los métodos más adecuados para la correcta medición de la reactividad del carbón.
- h) Incorporar las tendencias actualizadas sobre la evaluación del riesgo de autocalentamiento desde el plano reglamentario, manteniendo para ello una estrecha relación con los grupos de trabajo encargados de redactar las directrices de seguridad, a los que se aportarán ideas y conocimientos derivados de los trabajos experimentales desarrollados.

BIBLIOGRAFIA

1. AENOR. LABORES SUBTERRANEAS. CLASIFICACION DE LAS MINAS CON PROPENSION A FUEGOS. ITC MIE S.M. 04.1.03,1989
2. Alula, M.; Cagniant, D.; Lauer, J.C.,CONTRIBUTION TO THE CHARACTERIZATION OF PYROLISIS COAL PRODUCTS BY MEANS OF THERMAL ANALYSIS,Fuel, Vol. 69, No. 2, pp177-182,1990
3. Alvarez Arroyo, M.A.,INFORME SOBRE EL FUEGO DESENCADENADO EN EL TAJO 854 C/4 DE LAS EXPLOTACIONES DEL POZO PILAR DE M.F.U.,Informe M.F.U.,1987
4. Babrauskas, V.; Mulholland, G.,SMOKE AND SOOT DATA DETERMINATIONS IN THE CONE CALORIMETER,ASTM STP 983,1988
5. Balek, V.; Koranyi, A.,DIAGNOSTICS OF STRUCTURAL ALTERATIONS IN COAL,Fuel, Vol. 69, No. 12, pp1502-1506. Dec.,1990
6. Bamber, T.F.,THE PREVENTION OF SPONTANEOUS COMBUSTION IN SOUTH NOTTINGHAMSHIRE, Symp. on the prevention of spontaneous combustion. IME. Harrogate,1970
7. Banerjee, S.C.,SPONTANEOUS COMBUSTION OF COAL AND MINE FIRES,A.A. Balkema, Rotterdam,1985
8. Banerjee, S.C.; Singh, B.,RECENT ADVANCES IN MINE FIRE RESEARCH IN INDIA,20 SMRI,1981
9. Bardocz, V.,A NEW HYPOTHESIS CONCERNING THE CATALYTIC ROLE OF MICROELEMENTS IN THE PROCESS OF SELF-OXIDATION OF COAL,21 SMRI,1985

10. Bartknecht, W.,**DUST EXPLOSIONS**,Springer-Verlag, Berlín,1989
11. Beever, P.F.,**SPONTANEOUS COMBUSTION**,Building Research Establishment Information Paper IP 6/82,1982
12. Beever, P.F.,**SELF-HEATING OF POWDERS IN THEORY AND PRACTICE**,VDI-Berichte Nr. 494,1984
13. Bell, R.; Schultz, L.,**THE CONTROL OF SPONTANEOUS COMBUSTION IN THE DONCASTER AREA**,Symp. on the prevention of spontaneous combustion. IME. Harrogate,1970
14. Bowes, P.C.; Townshend, S.E.,**IGNITION OF COMBUSTIBLE DUSTS ON HOT SURFACES**,Journal of Applied Physics, Vol. 13, 105-114,1962
15. Burchill, P. et al.,**A STUDY OF REACTIONS OF COALS AND COAL MINERALS UNDER COMBUSTION-RELATED CONDITIONS BY THERMAL ANALYSIS**,Fuel, Vol. 69, No. 8, pp950-956. Aug.,1990
16. Burton, R.C. et al.,**AN AUTOMATIC FIRE DETECTION SYSTEM FOR UNDERGROUND AIR RECIRCULATION**,Underground Mining Methods and Technology. Elsevier.,1987
17. Butani, S.J.; Pomroy, W.H.,**A STATISTICAL ANALYSIS OF METAL AND NONMETAL MINE FIRES INCIDENTS IN THE UNITED STATES FROM 1950 TO 1984**,US Bureau of Mines, IC 9132,1987
18. CERCHAR,**SERVICES OFFERED BY THE EXPLOSION GROUP IN THE FIELD OF DUST EXPLOSION**,Private communication,1984
19. CERCHAR,**DESCRIPTION DES METHODES D'ESSAIS DE LABORATOIRE: ATD, CALORIMETRE ADIABATIQUE, ETUVE ISOTHERME**,Comunicación particular,1991

20. CERCHAR, DESCRIPTION DES PHENOMENES D'AUTO-ECHAUFFEMENT, Comunicación particular, 1991
21. Carpenter, A.M., COAL CLASSIFICATION, IEA Coal Research, IEACR/12, 1988
22. Cohn, B.M., A FIRE LOSS MODELING CODE FOR INDUSTRIAL FACILITIES, ASTM STP 983, 1988
23. Commission of the European Communities, MEASURES TO REDUCE THE EXPLOSION AND FIRE RISK IN AUXILIARY VENTILATED WORKINGS AND TO IMPROVE THE PROTECTION, Doc. No. 5147/89 EN, SHCMOEI, Luxembourg, 1990
24. Cooper, L.R.; Jones, T.A.; Tricys, P., NEW DEVELOPMENTS IN THE DETECTION OF FIRES AND SPONTANEOUS COMBUSTION, 20 SMRI, 1981
25. Cooper, L.Y. et al., A PROGRAM FOR THE DEVELOPMENT OF A BENCHMARK COMPARTMENT FIRE MODEL, ASTM STP 983, 1988
26. Cumming, J.W., REACTIVITY ASSESSMENT OF COALS VIA A WEIGHTED MEAN ACTIVATION ENERGY, Fuel, Vol. 63, No. 10, pp1436-1440. October, 1984
27. Cwiek, B.; Jaworski, J., PREVENTION AND FIGHTING OF AN EXPLOSION HAZARD DURING UNDERGROUND FIRES SUPPRESSION OPERATIONS, 22 SMRI, 1987
28. Cwiklinski, C. et al., STRATEGY FOR FIRE SAFETY, 23 Int. Conf. of Safety in Mines Research Institutes. Washington, 1989
29. Chakravorty, R.V.; Kolada, R.J., PREVENTION AND CONTROL OF SPONTANEOUS COMBUSTION IN COAL MINES, Mining Engineering, Vol. 40, No. 10 October, 1988

30. Chamberlain, E.A.C., RECENT DEVELOPMENTS IN THE CONTINUOUS MONITORING OF MINE AIR FOR THE DETECTION OF SPONTANEOUS COMBUSTION, Symp. on the prevention of spontaneous combustion. IME. Harrogate, 1970
31. Chambers, W.R., THE PREVENTION OF SPONTANEOUS COMBUSTION IN WARWICKSHIRE, SOUTHDERBYSHIRE AND LEICESTERSHIRE, Symp. on the prevention of spontaneous combustion. IME. Harrogate, 1970
32. Chauvin, R. et al., SAFETY IN STORAGE AND TRANSPORT OF PULVERIZED COAL, First European Dry Fine Coal Conference, 1987
33. Chauvin, R.; Kazmierczak, M.; Dangreaux, BEHAVIOR OF POLYMERIC MATERIALS IN A MINE GALLERY FIRE, 21 SMRI, 1985
34. Chauvin, R.; Lodel, R.; Philippe, J.L., SPONTANEOUS COMBUSTION OF COAL, 21 SMRI, 1985
35. Desconocido, FORMULA PREDICTS THE SPONTANEOUS COMBUSTION OF BITUMINOUS COALS, Technology News, No. 324 February, 1989
36. Dubrawski, J.V.; Warne, S.S., USE OF DSC IN MEASURING THE THERMAL DECOMPOSITION OF MINERAL CARBONATE OCCURRING IN COAL, Fuel, Vol. 66, No. 12, pp1733-1736. Dec., 1987
37. D'albrand, N.; Josien, J.P., SOFTWARE PROGRAM FOR COLLIERY VENTILATION WITH ASSIMILATION OF MINE FIRES, 21 SMRI, 1985
38. Earnest, C.M., THERMAL ANALYSIS IN THE COAL INDUSTRY, Int. Coal Testing Conference, Vol. 4, pp44-47, 1984
39. Edwards, J.C., MATHEMATICAL MODELLING OF SPONTANEOUS HEATING OF A COALBED, US Bureau of Mines, RI 9296, 1990

40. Evans, E.L., THE PREVENTION OF SPONTANEOUS COMBUSTION IN THE SOUTH YORKSHIRE AREA, Symp. on the prevention of spontaneous combustion. IME. Harrogate, 1970
41. Evans, R.A.; Hart, R., THE PREVENTION OF SPONTANEOUS COMBUSTION IN WEST WALES, Symp. on the prevention of spontaneous combustion. IME. Harrogate, 1970
42. Evseev, V., NEW METHODS FOR THE PREVENTION OF SPONTANEOUS FIRES IN UNDERGROUND COAL MINES, 21 Int. Conf. of SMRI, 1985
43. Fauth, G.; Hein, N., MONITORING OF MINE FIRES AND FIRE-FIGHTING MEASURES BY MEANS OF AN AUTOMATIC FIRE GAS ANALYZING SYSTEM, 22 SMRI, 1987
44. Fowell, A.J., THE ROLE OF ASTM IN FIRE MODELING, ASTM STP 983, 1988
45. Funkemeyer, M.; Kock, F.J., FIRE PREVENTION IN WORKINGS WITH RIDER SEAMS PRONE TO SPONTANEOUS COMBUSTION, 23 Int. Conf. of Safety in Mines Research Institutes. Washington, 1989
46. Galloway, F.M.; Hirschler, M.M., MODEL FOR THE MASS TRANSFER AND DECAY OF HYDROGEN CHLORIDE IN A FIRE, ASTM STP 983, 1988
47. Garg, P.C., DEVELOPMENT OF NITROGEN INFUSION TECHNOLOGY FOR FIGHTING AND INHIBITION OF FIRES, CIM Bulletin, May, 1987
48. Gouws, M.J.; Wade, L., THE SELF-HEATING LIABILITY OF COAL: PREDICTIONS BASED ON SIMPLE INDICES, Mining Science and Technology, Vol. 9, No. 1, pp75-80, 1989
49. Gouws, M.J.; Wade, L., THE SELF-HEATING LIABILITY OF COAL: PREDICTIONS BASED ON COMPOSITE INDICES, Mining Science and Technology, Vol. 9, No. 1, pp81-85, 1989

50. Green, A.R.; Bilger, R.W.,ASSESSMENT OF FLAMMABILITY BEHAVIOUR OF POLYMERIC MATERIALS USED UNDERGROUND,21 SMRI,1985
51. Guerrero Campelo, M.R.;Lavilla Corcovado,PREDICCIÓN DEL RIESGO DE INFLAMACION ESPONTANEA DEL CARBON,Industria Minera, No. 279, pp33-38,1988
52. Hall, D.A. ; Lang, A.Z.,THE PREVENTION OF SPONTANEOUS COMBUSTION WITH SPECIAL REFERENCE TO NORTH DURHAM,Symp. on the prevention of spontaneous combustion. IME. Harrogate,1970
53. Haus Aden Mine,VENTILATION OF A LARGE UNDERGROUND MINE STRUCTURE AND EARLY DETECTION OF MINE FIRES BY MEANS OF A COMPUTER,22 SMRI,1987
54. Herbert, M.J.,A PRACTICAL GUIDE TO THE DETECTION AND CONTROL OF MINE FIRES,23 Int. Conf. of Safety in Mines Research Institutes. Washington,1989
55. Herring, J.R.,SPONTANEOUS COAL COMBUSTION: MECHANISMS AND PREDICTION,Int. Conf. on Coal Science. Pittsburgh, Pennsylvania,1983
56. Heyn, W.; Foit, W.,NEW FINDINGS FROM FIRE TESTS ON DIESEL-POWERED FREE-STEERED VEHICLES FOR UNDERGROUND MINES,23 Int. Conf. of Safety in Mines Research Institutes. Washington,1989
57. Heyn, W.; Foit, W.,FIRES AT DIESEL-DRIVEN TRACKLESS VEHICLES IN ROADWAYS WITH AUXILIARY VENTILATION,21 SMRI,1985
58. Heyn, W.; Holke, K.,TESTING OF FIRE DETECTION SYSTEMS FOR THE EARLY DETECTION OF FIRES IN AN UNDERGROUND BELT CONVEYOR ROAD,22 SMRI,1987
59. Ignashin, V.P. et al.,PYROLYSIS OF COAL IN AN INERT ATMOSPHERE. 1. THE DSC METHOD,Coke and Chemistry (USSR), No. 12, pp8-12,1988

60. Janikowski, S.K.; Stenberg, V.I., THERMAL ANALYSIS OF COALS USING DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY AND THERMOGRAVIMETRY, Fuel, Vol. 68, No. 1, pp95-99. Jan., 1989
61. Jolliffe, G.V.; Yates, D.C., EXPERIENCE WITH SPONTANEOUS COMBUSTION IN THE COALFIELDS OF NORTH STAFFORDSHIRE, Symp. on the prevention of spontaneous combustion. IME. Harrogate, 1970
62. Jones, R.B. et al., MACERAL AND RANK INFLUENCES ON THE MORPHOLOGY OF COAL CHAR, Fuel, Vol. 64, pp1460-1467, October, 1985
63. Karmakar, N.C., METHODS FOR ESTIMATION OF SPONTANEOUS HEATING SUSCEPTIBILITY OF COAL, Journal of Mines, Metals and Fuels, Vol. 37, No. 1, pp21-23, 1989
64. Kininmonth, R.J., THE ESTABLISHMENT OF A REGIONAL INERTISATION FACILITY, 22 SMRI, 1987
65. Komai, T. et al., UNDERGROUND OPEN FIRE FIGHTING BY A RAPID EVAPORATION METHOD OF LIQUID NITROGEN, 22 SMRI, 1987
66. Komai, T. et al., EXPERIMENTAL STUDY ON WATER SPRAY ZONE FOR SUPPRESSION OF MINE FIRE SPREADING, 20 SMRI, 1981
67. Kondo, Y. et al., EARLY DETECTION OF SPONTANEOUS COMBUSTION, 20 SMRI, 1981
68. Kuchta, J.M.; Rowe, V.R.; Burgess, D.S., SPONTANEOUS COMBUSTION SUSCEPTIBILITY OF U.S. COALS, US Bureau of Mines, RI 8474, 1980
69. Lambert, G.G., PREVENTION OF SPONTANEOUS COMBUSTION IN THE BARNESLEY AREA, Symp. on the prevention of spontaneous combustion. IME. Harrogate, 1970

70. León Marco, P., PLANIFICACION DE EXPLOTACIONES SUBTERRANEAS DE CARBON CON RIESGO DE AUTOINFLAMACION, VIII Cong. Int. de Minería y Metalurgia. Oviedo., 1988

71. León Marco, P., INVESTIGACION SOBRE FUEGOS E INCENDIOS EN LAS EXPLOTACIONES SUBTERRANEAS DE LIGNITO DE TERUEL, Universidad Politécnica de Madrid, 1989

72. León Marco, P., ELABORACION DE UN CUADRO PARA VALORAR EL RIESGO DE FORMACION DE FUEGOS EN MINAS SUBTERRANEAS DE CARBON, Industria Minera, No. 297, pp33-38. Marzo, 1990

73. León Marco, P., PLANIFICACION DE EXPLOTACIONES SUBTERRANEAS DE CARBON CON PROPENSION A FUEGOS, Industria Minera, No. 307, pp61-64. Marzo, 1991

74. Linares-Solano, A. et al., COAL LIQUEFACTION YIELDS IN TETRALIN. THEIR PREDICTION FROM HEAT MEASUREMENTS OF COAL HYDROG. BY DSC, Fuel, Vol. 66, No. 5, pp715-717. May, 1987

75. Litton, C.D., RELATIONSHIPS BETWEEN SMOKE AND CARBON MONOXIDE AND THEIR IMPLICATION TOWARD IMPROVED MINE FIRE DETECTION, 23 Int. Conf. of Safety in Mines Research Institutes. Washington, 1989

76. Litton, C.D.; Furno, A.L.; Opferman, J.J., APPLICATION OF SUBMICRON PARTICULATE DETECTOR TO REAL MINE FIRES, 20 SMRI, 1981

77. Lizzio, A.A.; Piotrowski, A.; Radovic, L., EFFECT OF OXYGEN CHEMISORPTION ON CHAR GASIFICATION REACTIVITY PROFILE OBTAINED BY THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS, Fuel, Vol. 67, No. 12, pp1691-1695. Dec., 1988

78. Ludkin, A., THE PREVENTION OF SPONTANEOUS COMBUSTION IN NORTH SCOTLAND, Symp. on the prevention of spontaneous combustion. IME. Harrogate, 1970

79. Lloyd, M.R.; Green, A.R.; Bilger, R.W., DESIGN OF A FULL SCALE FIRE GALLERY AT THE LONDONDERRY INDUSTRIAL SAFETY CENTRE, 20 SMRI, 1981
80. Matsuura, S. et al., EXPERIMENTAL STUDY ON WATER SPRAY ZONES FOR SUPPRESSION OF SPREADING MINE FIRES. REQUIRED WATER QUANTITY, 21 SMRI, 1985
81. Ma, S.; Hill, J.O.; Heng, S., A THERMAL ANALYSIS STUDY OF THE PYROLYSIS OF VICTORIAN BROWN COAL, Journal of Thermal Analysis, Vol. 35, No. 3, pp977-988, 1989
82. McAllister, W.H., PREVENTION OF SPONTANEOUS COMBUSTION IN SCOTTISH SOUTH AREA, Symp. on the prevention of spontaneous combustion. IME. Harrogate, 1970
83. McNaughton, J.L.; Mortimer, C.T., CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO, Perkin Elmer Corporation, Connecticut. 57pp, 1975
84. Mintz, K.J., CONVEYOR BELTING FLAMMABILITY TESTING IN CANADA, 21 SMRI, 1985
85. Mitchell, J. et al., DSC: A NEW DESIGN FOR EVALUATING THE THERMAL BEHAVIOR OF MATERIALS, International Laboratory, pp 44-48, Jan. Feb., 1991
86. Morgan, P.A.; Robertson, S.D.; Unsworth, COMBUSTION STUDIES BY THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS. 2. CHAR OXIDATION, Fuel, Vol. 66, No. 2, pp210-215. February, 1987
87. Morgan, P.A.; Robertson, S.D.; Unsworth, COMBUSTION ESTUDIES BY THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS. 1. COAL OXIDATION, Fuel, Vol. 65, No. 11, pp1546-1551, November, 1986
88. Morris, R., RECOMMENDED VENTILATION TECHNIQUES TO BE USED IN COAL MINES, Underground Mining Methods and Technology. Elsevier., 1987

89. Nishimoto, T. et al., SPONTANEOUS COMBUSTION OF COAL. II STUDYING THE EFFECTS OF OXIGEN CONCENTRATION IN THE METHOD OF TGA, Fire Science Technology, Vol. 5, No. 2, pp123-128, 1985
90. Organo Permanente de las Comunidades, MEDIDAS RELATIVAS A REDUCIR LOS RIESGOS DE EXPLOSION Y DE INCENDIO EN LAS LABORES MINERAS, O.P. Doc. No. 5147/89 FR, 1990
91. Pagni, P.J. et al., DEFINING CHARACTERISTIC TIMES IN FORCED VENTILATION ENCLOSURE FIRES, ASTM STP 983, 1988
92. Parker, W.J., DETERMINATION OF THE INPUT DATA FOR A MODEL OF THE HEAT RELEASE RATE, ASTM STP 983, 1988
93. Poirier, L.J., CHARACTERIZATION OF PHARMACEUTICALS BY THERMAL ANALYSIS, International Laboratory, pp26-34, Jan-Feb., 1991
94. Pregermain, S., LUTTE CONTRE LES FEUX SOUTERRAINS DANS LES MINES DE CHARBON, Revue de l'Industrie Minerale. Serie Mine No. 1, 1972
95. Pregermain, S., MISE AU POINT D'UN CALORIMETRE ADIABATIQUE POUR L'ETUDE DES PHENOMENES D'AUTO-ECHAUFFEMENT, Public. Techniques des Charbonnages de France, No. 1, pp39-43, 1977
96. Pregermain, S., ESSAI DE CARACTERISATION DE LA SUSCEPTIBILITE DES VEINES ET DE DETECTION PRECOCE DES AUTO-ECHAUFFEMENTS, Charbonnages de France, Publications Techniques, No. 2, 1971
97. Prinz, B., GENERATION OF SPONTANEOUS COMBUSTION FIRES IN THE UNWORKED COAL SEAM CAUSED BY THE WORKING BOUNDARIES, 21 SMRI, 1985
98. Qi, Y.; Zhu, Y.; Kucharczycka, THE VENTILATION METHOD TO EXTINGUISH FIRES IN LARGE FIRE AREAS AND SIMULTANEOUSLY ENSURE SAFE MINING, 21 SMRI, 1985

99. Riddell, M., UNDERGROUND HEATINGS AT LYNEMOUTH COLLIERY, Symp. on the prevention of spontaneous combustion. IME. Harrogate, 1970
100. Rigsby, L.S., COAL SELF HEATING: PROBLEMS AND SOLUTIONS, 3 Int. Coal Testing Conf., pp102-106, 1983
101. Roberts A.F.; Moodie, K., THE APPLICATION OF A TWO DIMENSIONAL VENTILATION COMPUTER CODE TO MINE SAFETY PROBLEMS, 21 SMRI, 1985
102. Roberts, A.F., REVIEW PAPER: MINE FIRES, 23 Int. Conf of Safety in Mines Research Institutes. Washington, 1989
103. Robinson, R.; Scott, C.; Donaghue, W.R., PREVENTION OF SPONTANEOUS COMBUSTION IN SOUTH DURHAM AREA, Symp. on the prevention of spontaneous combustion. IME. Harrogate, 1970
104. Saayman, C.H., THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS AND ITS APPLICATION FOR ESTIMATING THE COMBUSTION PROPERTIES OF COAL, *Thermochimica Acta*, Vol. 2, No. 93, pp369-372, 1985
105. Scott, R.; Hewitson, J., THE PREVENTION OF SPONTANEOUS COMBUSTION IN THE NORTH NOTTINGHAMSHIRE AREA, Symp. on the prevention of spontaneous combustion. IME. Harrogate, 1970
106. Singh, R.N., A PRACTICAL SYSTEM OF CLASSIFYING COAL SEAMS LIABLE TO SPONTANEOUS COMBUSTION, *Journal of Coal Quality*, July, pp108-113, 1986
107. Singh, R.N.; Demirbilek, S.; Aziz, N.I., AN APPROACH TO SAFE DESIGN OF MINE WORKINGS AGAINST THE RISK OF SPONTANEOUS COMBUSTION, 21 SMRI, 1985
108. Smith, A.C.; Lazzara, C.P., SPONTANEOUS COMBUSTION STUDIES OF U.S. COALS, US Bureau of Mines, RI 9079, 1987

109. Smith, A.C.; Miron, Y.; Lazzara, C., INHIBITION OF SPONTANEOUS COMBUSTION OF COAL, US Bureau of Mines, RI 9196, 1988
110. Smith, A.C.; Miron, Y.; Lazzara, C.P., INHIBITION OF SPONTANEOUS COMBUSTION OF COAL, US Bureau of Mines, RI 9196, 1988
111. Smith, S.E. et al., DTGA COMBUSTION IN THE EXXON COAL LIBRARY, Fuel, Vol. 60, No. 6, pp458-462. Jun, 1981
112. Smorchkov, Y.; Myasnikov, A.; Maschenko, I., COMPREHENSIVE AERODYNAMIC METHODS TO CONTROL GAS, DUST AND SPONTANEOUS FIRES, 21 SMRI, 1985
113. Stach, E. et al., SPONTANEOUS COMBUSTION OF COAL, Coal Petrology (5.3). Pags. 474-476 Gebruder Borntraeger. Berlin, 1982
114. Starrk, A. et al., THE PRESENT STATE AND FUTURE DEVELOPMENT OF EARLY FIRE DETECTION, Glueckauf, 118, No. 8, 1982
115. Stefanov, T.P. et al., PREDICTION OF VENTILATION STABILITY AND THE SELECTION OF METHODS FOR ITS CONTROL DURING MINE FIRES, 21 SMRI, 1985
116. Stott, J.B., THE INTERACTION OF HEATS OF OXIDATION AND DRYING DURING THE SPONTANEOUS HEATING OF COAL, 21 SMRI, 1985
117. Stott, J.B. et al., COMPUTER SIMULATION OF ADIABATIC CALORIMETER MEASUREMENTS ON MOIST COAL IN OXIDISING ATMOSPHERES, 22 SMRI, 1987
118. Stricklin, K.G., CURRENT USAGE OF CONTINUOUS MONITORING SYSTEMS IN COAL MINES DISCUSSED, Mining Engineering, Vol. 39 No. 9, 1987
119. Sulimma, A. et al., THERMOGRAVIMETRIC STUDY ON CATALYTIC HYDROLYSIS OF COAL, Fuel, Vol. 65, No. 10, pp1457-1461, October, 1986

120. Sullivan, P., DETECTION AND CONTROL OF FIRES AND HEATINGS IN SHALLOW, ABANDONED COAL MINES, 23 Int. Conf. of Safety in Mines Research Institutes. Washington, 1989

121. Takeda, H., TRANSIENT MODEL OF EARLY STAGES IN COMPARTMENT FIRES, ASTM STP 983, 1988

122. Tartarelli, R. et al., DTG COMBUSTION BEHAVIOUR OF CHARCOALS, Fuel, Vol. 66, No. 12, pp1737-1738. Dec., 1987

123. Tromp, P.J.J. et al., THE THERMOPLASTICITY OF COAL AND THE EFFECT OF K₂CO₃ ADDITION IN RELATION TO THE REACTIVITY OF THE CHAR, Fuel, Vol. 65, No. 10, pp1450-1456, October, 1986

124. Tromp, P.J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A., CHARACTERIZATION OF COAL PYROLISIS BY MEANS OF DSC. 1. QUANTITATIVE HEAT EFFECTS IN AN INERT ATMOSPHERE, Fuel Processing Technology, Vol. 15, pp45-57, 1987

125. Van Krevelen, D.W., CHEMISTRY OF COAL WEATHERING AND SPONTANEOUS COMBUSTION, Coal. Cap. 13. pags. 238-262. Elsevier. Amsterdam, 1961

126. Vardy, S., THE PREVENTION OF SPONTANEOUS COMBUSTION IN THE NORTH WESTERN AREA, Symp. on the prevention of spontaneous combustion. IME. Harrogate, 1970

127. Vielledent, L., MEMENTO SUR LES FEUX ET INCENDIES DANS LES EXPLOITATIONS SOUTERRAINES, CERCHAR, 1987

128. Vukik, M.; Basic, A., ANALYSIS OF OCCURRENCE OF ENDOGENEOUS COMBUSTION DURING THE MINING OF THICK BROWN COAL AND LIGNITE SEAMS, 21 SMRI, 1985

129. Walker, G.; Coxon, J., THE PREVENTION OF SPONTANEOUS COMBUSTION IN THE NORTH YORKSHIRE AREA, Symp. on the prevention of spontaneous combustion. IME. Harrogate, 1970

130. Wiedemann, H.G. et al.,FROM WOOD TO COAL: A COMPOSITIONAL THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS,ASTM Spec. Tech. Publ., Vol. 997, pp227-244,1988

131. Wu, Z. et al.,AN INVESTIGATION OF THE CONNECTIONS BETWEEN LARGE FIRE-AREAS BY SF6 TRACER TECHNIQUES,23 Int. Conf. of Safety in Mines Research Institutes. Washington,1989

132. Yam o, S.; Nakagawa, K.,ESTIMATION OF MAXIMUM GAS TEMPERATURES DURING TIMBER LINED MINE ROADWAY FIRES,21 SMRI,1985

133. Yihui, Z.; Gemei, Y.; Xingshen, W.,A STUDY OF DYNAMIC PROCESS OF AIRFLOW IN VENTILATION NETWORK DURING UNDERGROUND FIRE,22 SMRI,1987

134. Zhi-cong, H.,THE RATIO OF ALKANES, ALKENE AND THE SPONTANEOUS COMBUSTION OF COAL IN LIUZH COAL MINING AREA,22 SMRI,1987

135. Zyska, B.; Pampuch-Karska, K.; Kostecka,INVESTIGATIONS OF THE THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF CONVEYOR BELTS IN LABORATORY AND FULL-SCALE TESTS,20 SMRI,1981