

Inž. Vladimír H r u b ý , inž. Jiří P a v e l , VÚHU :

OCHRANA UHELNÝCH SKLÁDEK PŘED SAMOVZŇICENÍM

V současné době vzhledem k rostoucí těžbě hnědého uhlí, která převyšuje okamžitou potřebu, vystupuje do popředí problém skladování hnědého uhlí jako nutné rezervy pro krytí případných výpadků těžby. Také pro předzásobení paliv v průmyslových podnicích je aktuální dlouhodobé skladování hnědého uhlí, jehož reaktivita vyvolává řadu problémů, zejména vždy probíhající nízkotepefnou oxidaci uhelné hmoty, která za obvyklých podmínek může přejít v samovznícení skládky.

Nízkotepefná oxidace, která za podmínek skladování paliva probíhá, vede ke zhoršení chemicko-technologických vlastností, snížení pevnosti, soudržnosti i výhřevnosti a tím k znehodnocení skladovaného uhlí, které je tím větší, čím delší dobu je nutno palivo skladovat.

Při zvětrávání, kterému je palivo na skládkách vystaveno, dochází k složitým pochodům, které závisí jednak na vlastnostech uhlí a stupni prouhelnění, jednak na skladovacích podmínkách a jejich průběhu. U výše prouhelněných typů, méně náchylných k zvětrávání, probíhá nízkotepefná oxidace selektivně, tj. nejdříve se oxidují látky k oxidaci nejnáchylnější, jejichž koncentrace se postupně snižuje.

Z chemického hlediska nastává při oxidaci uhelné hmoty nejprve hromadění hydroxylových skupin, které se v další fázi odštěpují ve formě vody. Tento pochod je charakterizován z počátku růstem poměru $H : C$, který se další oxidací postupně snižuje. V této fázi převládá vznik karboxylových skupin, což dále zvyšuje pokles poměru $H : C$. Po této karboxylaci se začíná projevovat přírůstek obsahu huminových kyselin, který se postupně zvyšuje. Někdy lze v tomto stadiu pozorovat pokles obsahu spalitelné síry a její přechod na sulfátovou formu. Nízkotepefnou oxidací při skladování dochází rovněž k výraznému poklesu výtěžku dehtu.

Stupeň oxidace uhelné hmoty závisí na vlastnostech oxidačního činidla, teplotě, tlaku a samozřejmě i na druhu paliva. Při mírné oxidaci vzdušným kyslíkem probíhají reakce většinou na povrchu uhlí a nevyvolávají hlubší změny v jeho složení a vlastnostech. Při dlouhodobém působení může nastat štěpení uhelné hmoty za tvorby složitějších i jednodušších látek, a konečně při intenzivní oxidaci dochází ke vzniku jednoduchých produktů oxidačního štěpení, tj. ke vzniku kysličníku uhličitého a vody.

Povrchová oxidace uhlí je charakterizována adicí kyslíku a vznikem kyselých skupin, při čemž působením vzdušného kyslíku dochází k značným změnám v chemickém složení, spékavosti a spalném teple.

Z oxidačních činidel nejmírněji působí za normální teploty a tlaku vzdušný kyslík. Hnědá uhlí ve styku se vzdušným kyslíkem se při delším skladování rozpadají, mění barvu a nabývají zemité struktury. Po delší době dochází k podstatnému úbytku uhlíku a vodíku za současného vzestupu obsahu kyslíku, zejména v povrchových vrstvách skladovaného paliva.

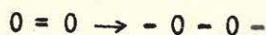
Adsorpce kyslíku se zvyšuje se stoupající teplotou až do charakteristického maxima a po jeho dosažení lze pozorovat převahu odštěpování kysličníku uhlíčitého, uhelnatého a vody nad množství adsorbovaného kyslíku. Stupeň oxidace lze pokládat za funkci druhu uhlí, teploty, parciálního tlaku kyslíku a povrchu paliva.

Charakteristickou zvláštností oxidačních reakcí je schopnost uhlé hmoty aktivovat molekulární kyslík i při nižších teplotách. V mnohých případech dochází k působení vnější energie v různých formách, např. při většině reakcí biologické oxidace, v reakcích probíhajících působením slunečního záření a katalytickými vlivy, které snižují aktivací energii reakčního systému.

Vznik peroxidů je v první fázi autooxidace (tj. samovolné oxidace) ovládán větší či menší aktivací energií. Vlastní reakce vzniku peroxidů a jejich následný rozklad je provázen vývinem tepla, vznikajícího snížením celkového množství energie systému na úkor oxidované hmoty. Základními znaky autooxidace jsou :

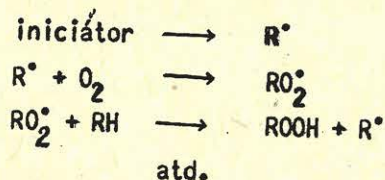
- 1) adice molekulárního kyslíku na oxidovanou látku za vzniku peroxidu,
- 2) schopnost rozvíjení reakce na úkor energie oxidované látky, případně na úkor vnější energie,
- 3) schopnost reakcí vzniklých peroxidů katalyzovat probíhající oxidaci,
- 4) počáteční vznik peroxidů jako základní stadium všech procesů oxidace molekulárním kyslíkem.

Základním principem této tzv. peroxidové teorie je ta okolnost, že při autooxidaci se kyslík aduje na oxidovanou látku v molekulární formě a přechází přitom v aktivní stav, charakterizovaný přerušením jedné z kovalentních vazeb, vázajících atomy kyslíku v jeho molekule :

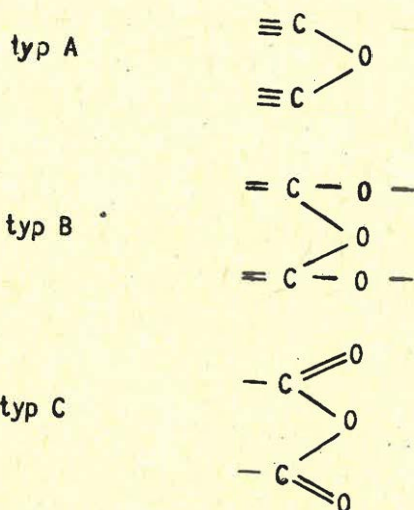


Jako konečné produkty adice vznikají peroxidy charakteristických vlastností, ve kterých polovina adovaného kyslíku je v labilním aktivním stavu a snadno reaguje s plynnými látkami nebo skupinami v uhlí, které oxiduje. Tato iniciovaná oxidace

probíhá za určitých podmínek velmi intenzivně a lze ji vyjádřit následujícím reakčním schématem :



Vedle peroxidů z řady nestálých produktů autooxidace uhlí vznikají i stabilní kyslíkaté sloučeniny. Studium těchto stabilních kyslíkatých sloučenin se zabývala řada autorů (např. v SSSR N.A. Šilov, M.N. Dubinin, L.K. Lepin, N.N. Avgul aj.). Podle těchto autorů vznikají při aktivované autooxidaci uhlí tři základní typy povrchových kysličníků v závislosti na vazbě uhlíku :



Kysličníky typu A a B jsou zásadité povahy a mohou reagovat s kyselinami i rozpustnými solemi. Třetí typ kysličníku (C) je naopak kyselé povahy a jeho vlastnosti jsou dány anhydridovou formou. Vzniká při vyšších teplotách (kolem 300° C). Změna fyzikálních vlastností uhlé hmoty, jako smáčivost, koksovatelnost a flotovatelnost je závislá na množství a charakteru uvedených kysličníků.

Při dlouhodobém působení vzdušného kyslíku, ke kterému při skladování uhlí dochází, vznikají oxidační produkty, tzv. regenerované huminové kyseliny, které jsou podobné jako přirozené huminové kyseliny zjevně acidického charakteru a jsou schopny tvořit rozpustné i nerozpustné humáty.

Ztráty paliva samovznícením vedly ve všech státech s rozvinutým báňským průmyslem k vypracování směrnic a norem, upravujících způsoby skladování a ochranu

skladovaného uhlí před samovznícením. V ČSSR jsou tyto zásady uvedeny v celostátní normě ČSN - 44 1315, která definuje jednotlivé druhy paliva z hlediska jejich sklonu k samovznícení.

Náchylnost uhlí k samovznícení je dána jeho fyzikálními a chemickými vlastnostmi a lze ji určit stanovením základních faktorů, ovlivňujících sklon uhelné substance k samovznícení. Pro klasifikaci hnědých uhlí byla vypracována metoda, u které je přihlíženo k šesti základním faktorům, tj. k hodnotám bodů vznětu původních a bezvodých vzorků, relativnímu oxidačnímu stupni, adsorpční schopnosti uhelné substance vůči kyslíku a k hodnotám smáčivých a oxidačních tepel.

V souhlase s řadou praktických pozorování sklon uhlí k samovznícení klesá přirozeným, případně uměle vyvolaným stárnutím. Tato skutečnost se projevuje v praxi při skladování paliv bezprostředně po vytěžení jak z hlubinných, tak i povrchových provozů, kdy sklon uhelné substance k samovznícení vlivem oxidace vzdušným kyslíkem stoupá. Proto je nutno předpokládat zvýšené nebezpečí samovznícení zejména u skládek, budovaných v bezprostřední blízkosti důlních provozů.

Reaktivnost uhelné hmoty je značně ovlivněna jejím povrchem, který je dán třídností paliva. Z tohoto hlediska jsou nejnebezpečnější uhelné prachy a těžná uhlí netříděná. U kusového paliva je reaktivnost vzhledem k povrchu a možnosti odvodu vznikajícího tepla při oxidačních reakcích minimální.

Nepříznivě se při skladování uhlí projevuje příměs látek organického i anorganického charakteru jako dřeva, čistící vlny, popela, látek obsahujících kovové kyslíčníky apod.

Protože adsorpční schopnost uhelné hmoty vůči kyslíku stoupá se zvyšující se teplotou, zvyšuje se nebezpečí samovznícení při skladování uhlí těžného ze zapařených úseků, případně z úseků postižených požáry. Pokud je nutno z jakýchkoliv důvodů i tato paliva skladovat, musí se zajistit jejich předchozí řádné vychlazení, a to predispozicí skládky, rozprostřením paliva v tenké vrstvě apod.

Dosáhne-li teplota v některých partiích uhelné skládky hodnoty přes 60°C , je nutno předpokládat, že v těchto místech nedojde již bez vnějšího zásahu k samovolnému poklesu teploty a vznikají lokální ohniska vznícení. Pokud teplota ve skládce nepřesáhne 55°C , nastává obvykle pozvolné klesání teploty jako důsledek odeznění akutního stadia oxidace a přirozené stárnutí paliva a tím i snížení náchylnosti skladovaného uhlí k samovznícení. Po odeznění akutního stadia oxidace lze předpokládat, že ani nepříznivé skladovací podmínky nevyvolají pozdější samovznícení paliva.

Volně sypané skládky bez dodatečné povrchové úpravy jsou z hlediska samovznícení nejnebezpečnější, zejména v těch případech, kdy volným sypáním dochází zvláště u netříděného uhlí k oddělování jednotlivých frakcí. V okolí svislé osy hromady vzniká hutné jádro z prachu a drobného uhlí. Hrubé zrno a větší kusy se shromažďují u paty hromady, kde tvoří vrstvu s mezerami, které vytvářejí průduchy s komínovým účinkem, vyvolávají proudění a výměnu vzduchu a tím urychlují nízkoteplotnou oxidaci.

Proto dochází pravidelně ve větrané patě volně sypané skládky nejčastěji k samovznícení, obvykle v době několika týdnů až měsíců, podle stupně sklonu paliva k samovznícení. Z tohoto důvodu určuje norma ČSN 44 1315 dovolené výšky hromad při volně sypaných skládkách hnědých uhlí :

Lignit a měkké hnědé uhlí	1,5 - 2,0 m
tvrdé hnědé uhlí	2,5 - 3,5 m
hnědouhelný polokoks	3,0 m

Pro budování dlouhodobých nekrytých skládek je nutno upravit ložnou plochu. Úprava ložné plochy v nejjednodušším případě spočívá v odstranění porostu z prostoru a bezprostředního okolí skládky a zajištění nepropustnosti ložného prostoru mechanickou úpravou (válcováním, betonáží, dlažbou apod.). Ložná plocha musí být rovněž situována tak, aby byl spolehlivě zajištěn odtok vody.

Toto opatření je odůvodněno tím, že bezprostřední styk skladovaného uhlí s některými horninami, zvláště aktivními jíly, může vyvolat zvýšení sklonu k samovznícení. Rovněž možnost působení vody, projevující se vznikem smáčivého tepla, může vytvořit podmínky pro samovznícení paliva. Zvýšení teploty vlivem smáčivého tepla při skladování poměrně suchého uhlí na vlhkém nebo neodvodněném podkladu, bylo prokázáno pokusy E. Erdmana, H. Stolzenberga, J. Hoskína aj.

K ověření vlivu vlhkosti na proces samovznícení při skladování uhlí bylo použito I. Threlfalllem dvou skladovacích prostorů se zásobou 250 tun paliva o obsahu síry cca 0,5 %. Oba prostory byly vystaveny účinkům atmosféry za stejných podmínek jen s tím rozdílem, že jeden z prostorů byl naplněn uhlím relativně suchým a druhý vlhkým. Měřením teplot bylo zjištěno, že teplota vlhkého uhlí nepřestoupila za skladovacích podmínek hodnotu 50° C. Teplota skladovaného suchého uhlí naproti tomu značně stoupala a po desetitýdenním trvání pokusu dosáhla hodnoty bodu vznětu. Protože jediný rozdíl při tomto pokusu spočíval v různé vlhkosti skladovaného uhlí, byl tím prakticky potvrzen zásadní vliv smáčivého tepla na proces samovznícení.

Z výsledků těchto pokusů lze usuzovat, že rozhodující úlohu v těchto případech hrála kondenzace vlhkosti na uhlí a tím vznikající smáčivé teplo. K těmto názorům

dospěl i W. Olpiński ve své práci, pojednávající o vlivu vlhkosti na proces samovznícení uhlí.

Podle J. Hoskina došlo k samovznícení uhlí, které bylo podle všech znaků pokládáno za nenáchylné bez jakékoliv zřejmé příčiny. Hlubším studiem ohniska požáru bylo zjištěno, že toto uhlí bylo uskladněno na značně vlhkém podkladu a na styčné ploše došlo vlivem smáčivého tepla k vznícení skladovaného paliva. V druhém případě bylo použito suchých frakcí paliva uskladněných delší dobu bez známek jakéhokoliv zapáření jako podklad pro uskladnění vlhkého uhlí, nenáchylného k samovznícení. Třináct dnů po uskladnění došlo k požáru, jehož ložisko bylo zjištěno na styčné ploše obou druhů skladovaného uhlí.

Tyto závěry je nutno vztahovat výhradně na druhy uhlí se značným vnitřním povrchem jako jsou níže prouhelněné typy uhlí, u kterých smáčivé teplo dosahuje poměrně vysokých hodnot a může značně ovlivnit průběh oxidačních reakcí.

Vžitý způsob ovětrávání volně ložených skládek pomocí větracích trubek a průduchů je nutno pokládat z hlediska samovznícení za nevhodný a nebezpečný, protože nedochází k předpokládanému odvodu tepla, ale naopak k zvýšení výměny vzduchu i v těch partiích skládky, kde by k cirkulaci vzduchu za normálních okolností nedošlo a tudíž k rozšíření patních zón, ve kterých dochází k intenzivní oxidaci.

K opatřením, která umožňují kontrolu a sledování procesu samovznícení skládky, patří normou předepsané sledování průběhu teplot. Nejjednodušší způsob spočívá v kontrole teploty kovovou tyčí nebo trubkou, která se vkládá do sledované skládky a po vytažení se její teplota zjišťuje subjektivně odhadem. Objektivní způsob hodnocení je založen na sledování průběhu teploty termočlánky, bimetalovými teploměry, případně termistory. Při teplotách kolem 70°C hrozí zvláště v krytých skládkách s omezenou výměnou vzduchu nebezpečí otravy kyslíčkem uhelnatým, vznikajícím v průběhu nízkotepečné oxidace.

Měření teplot je základním opatřením, které umožňuje včasný zásah v místech skládky, ohrožených samovznícením. Při dosažení teploty 50°C u menších skládek je možno zamezit samovznícení predispozicí skládky na volný prostor a rozprostřením paliva ve vrstvě maximálně 0,5 m silné. Toto opatření vede k vychlazení zásoby a utlumení procesu nízkotepečné oxidace uhlí. Vychladlou zásobu je pak možno deponovat na původní skládku. U velkých skládek je nutno obdobným způsobem separovat zapálené partie, případně zajistit jejich přednostní odčerpání.

Při teplotách kolem 70°C je nutno přistoupit k úplné likvidaci skládky, protože nelze zajistit dodatečné bezpečné uskladnění jednoduchým zásahem.

Opatření, kterým lze dosáhnout snížení vlivu intenzivního slunečního záření, zejména v letních měsících, spočívá v postřiku skládky vápenným mlékem nebo kaolínem. Toto opatření snižuje sekundární ohřev uhelné hmoty adsorpcí slunečního záření, které za příznivých klimatických poměrů může dosáhnout hodnot, odpovídajících záparové teplotě. Za těchto klimatických podmínek se rovněž nepříznivě projevuje i vyšší teplota nasávaného vzduchu.

Protože vlivem omezených skladovacích prostorů nejen na skládkách situovaných přímo v blízkosti důlních provozů, ale i u spotřebitelů dochází k nutnému nedodržování ustanovení normy ČSN 44 1315 o dovolených výškách hromad uhlí, byly v rámci výzkumného úkolu R-8 řešeny otázky možné ochrany uhelných skládek, u kterých nelze dodržet ustanovení citované normy.

Z těchto důvodů bylo přikročeno k ověření látek, které při laboratorním výzkumu vykazovaly maximální snížení adsorpce kyslíku uhelnou substancí. Přehled o ovlivnění adsorpce a stupně sklonu k samovznícení (S) u některých sledovaných látek je zřejmý z následující tabulky :

Inhibitor	Snížení adsorpce %	Snížení S %
Uhličitan sodný	53,6	27,8
Fosforečnan sodný terc.	52,5	44,0
Chlorid amonný	27,0	21,1
Siřičitan sodný	65,6	12,5
Chlorid draselný	52,3	35,6
Dvojchroman sodný	51,6	59,1
KMC T-20 + Na ₂ CO ₃	33,5	25,6
Depremol	48,6	12,6

Maximálního snížení adsorpce kyslíku při laboratorním výzkumu bylo dosaženo látkami oxidačně-redukčního charakteru, a to siřičitanem sodným, dvojchromanem sodným a zásaditými látkami jako uhličitanem sodným a terciárním fosforečnanem sodným.

Adsorpční schopnost lze rovněž podstatně ovlivnit látkami, schopnými vytvářet souvislý a málo propustný film na povrchu uhelných zrn, např. vodorozpustnými aminoplasty. Zkoušený 10 % roztok vodorozpustného aminoplastu Depremol vykazoval při pokusné inhibici snížení adsorpční schopnosti téměř o 50 %.



Obr. č. 1

Pro ověření laboratorního výzkumu byl připraven ve spolupráci s pracovníky dolu Šmeral v Čepirozích poloprovozní pokus inhibice uhelné skládky. Byly vytvořeny dvě ekvivalentní kuželové hromady netříděného těžného uhlí po cca 200 t s výškou asi 4 m. Skládky byly sypány na vodorovný pevný nánitý podklad střídavě (obr. č. 1), aby byla zajištěna rovnoměrná kvalita skládek a možnost objektivního hodnocení.

Pro sledování průběhu teplot, zvláště v patních částech hromad, byly do jejich obvodu zabudovány termočlánky ve spodní i střední části skládek. Teplota mezi měřicími body byla zjišťována tyčovými bimetalovými teploměry Metraterm.

Po zabudování termočlánků bylo přikročeno k průběžnému měření teplot (obr.č.2). K pokusné inhibici byl použit 10 % vodný roztok Depremolu, který při laboratorním výzkumu vykazoval podstatné snížení adsorpční schopnosti uhelné substance vůči kyslíku.

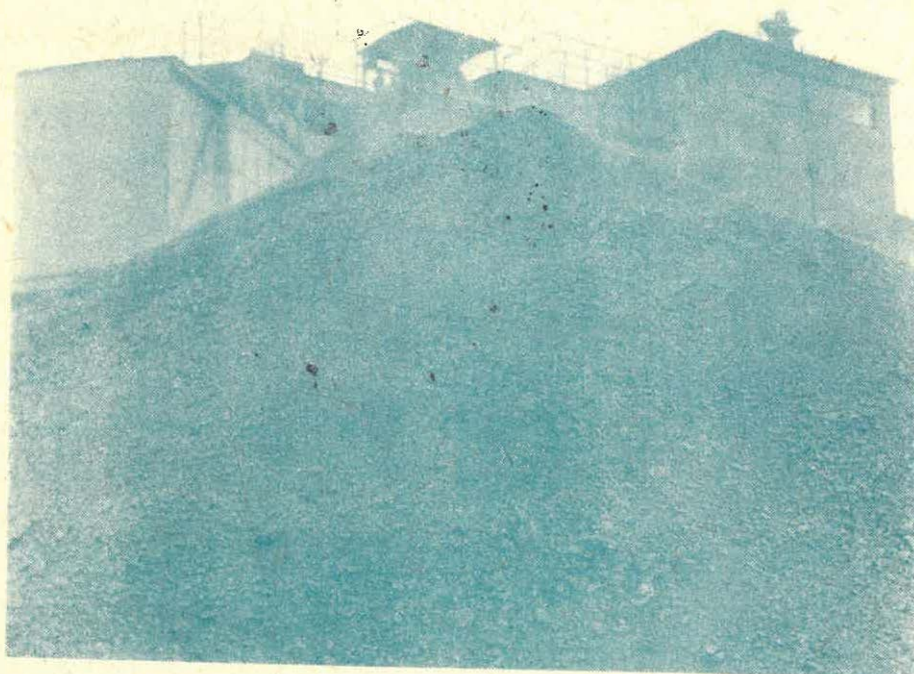
Do pokusné skládky byl roztok Depremolu vpraven postřikovací soupravou, vybavenou rozprašovacími tryskami. Pro postřik inhibované skládky bylo spotřebováno 4 000 litrů roztoku (tj. 400 kg Depremolu).

Po deseti dnech trvání pokusu byl průběh teplot u obou skládek prakticky vyrovnáný. U inhibované skládky byl rozsah naměřených hodnot v rozmezí 28 - 34° C,

u skládky srovnávací 24 - 32° C.



Obr. č. 2

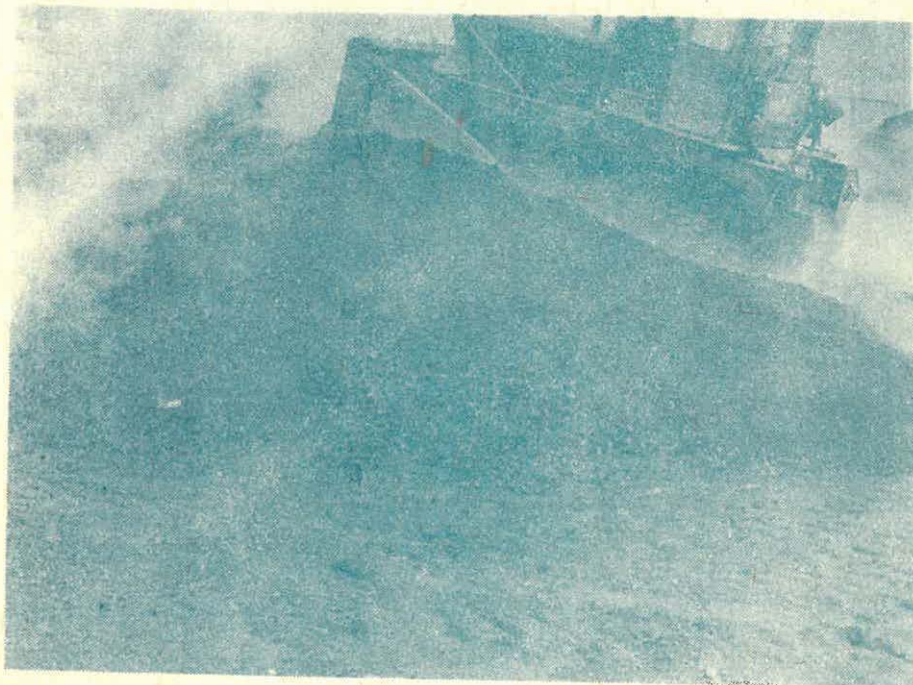


Obr. č. 3

Po 25 dnech se na vrcholu srovnávací skládky projevíly zřetelné známky počínajícího samovznícení (obr. č. 3). V měřených bodech dosahovala teplota hodnot $44 - 80^{\circ}\text{C}$. U inhibitované skládky byly v téže době naměřeny teploty $33 - 40^{\circ}\text{C}$. Dalšího dne dosáhla teplota srovnávací skládky kritické hranice a bylo nutno přikročit k její likvidaci (obr. č. 4).

Inhibitovaná skládka byla nadále průběžně sledována po dobu 16 týdnů, kdy došlo z provozních důvodů k její likvidaci, aniž byly zjištěny zjevné známky zapaření. V řadě kontrolních bodů byla před likvidací skládky naměřena teplota v rozmezí $36 - 42^{\circ}\text{C}$.

Pokus probíhal v letních měsících za normální srážkové činnosti. Denní teploty ve sledovaném období se pohybovaly v rozmezí $16 - 34^{\circ}\text{C}$.



Obr. č. 4

Poloprovazní zkoušky s ekvivalentními skládkami prokázaly nové možnosti ochrany skladovaného paliva před samovznícením látkami snižujícími adsorpci vzdušného kyslíku uhelnou hmotou, případně látkami inhibičního charakteru, které snižují sklon uhlé substance k samovznícení.

Pro praktickou aplikaci inhibitorů samovznícení je nutno provést předběžnou laboratorní klasifikaci a ověření, protože účinnost inhibitorů je pro různé druhy a typy uhlí individuální.

V případech, kdy je požadována dlouhodobá ochrana uhelné skládky před účinky nízkoteplotné oxidace, bylo by možno využít tvorby nepropustných nebo málo propustných povlaků v kombinaci s předchozí mechanickou úpravou skládky zhutněním.

Ochranné povlaky lze vytvořit nástřikem vrstvy vodorozpustných aminoplastů, lehčených umělých hmot, tmelených inertních materiálů apod. Účinnost tohoto způsobu je pochopitelně vázána předpokladem, že ze skládky nebude palivo po dobu požadované ochrany odebráno a v případě manipulace bude zásoba určena k přímé spotřebě.

Literatura

- 1) J.C. Junkers a kol. : Chemická kinetika, nakl. ČSAV (1963)
- 2) M.M. Dubinin : Poverchnostnyje chimičeskije sojediněnija i jich rol v javlenijach adsorpciji, MGU (1957)
- 3) L.K. Lepin : Uspěchy chimiji 9 (1940)
- 4) ČSN 44 1315 - Skladování tuhých paliv (1958)
- 5) V. Hrubý : Klasifikace hnědých uhlí dle sklonu k samovznícení, výzkumná zpráva VÚHU (1961)
- 6) E. Erdman - M. Dolch : Die Chemie der Braunkohle, Verlag von W. Knapp (1927)
- 7) W. Olpiński : Wplyw wilgoci na proces samozagrzania wegla, Archiwum Górnictwa VI, č. 1 (1961)
- 8) V. Hrubý : Výzkum prostředků ovlivňujících adsorpční schopnost uhelné hmoty vůči kyslíku, výzkumná zpráva VÚHU (1966)
- 9) Zpravodaj VÚHU č. 3-4, str. 3 - 17 (1966)

S h r n u t í

V článku jsou uvedeny zásady pro skladování hnědého uhlí a faktory vyvolávající nízkoteplotnou oxidaci uhelné hmoty a přechod k samovznícení. Poloprovozně ověřena aplikace látek snižujících adsorpční schopnost uhlí vůči kyslíku. Naznačeny nové možnosti dlouhodobé ochrany skladovaného paliva.