

Miroslav B a l e j, VÚHU

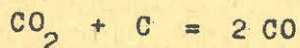
Laboratorní výzkum inertizace uhelné hmoty kysličníkem uhličitým

Při dobývání uhlí se často setkáváme s překážkami, které značně zvyšují výrobní náklady. Patří mezi ně v neposlední řadě i důlní požáry a ohně. Rozvoj dobývacích metod v posledních letech vyžaduje zvýšené úsilí v boji proti důlním požárům a výzkum nových účinnějších metod jejich likvidace. Kromě škod na zdraví pracujících, způsobují důlní požáry a ohně značné národohospodářské škody jak v přímých nákladech na jejich zdolávání, tak v nákladech na nové vypravení důlního pole.

Výzkum ve většině průmyslových zemí se dosti podrobně zabývá problémem výskytu endogenních požárů, to znamená požárů vzniklých samovznícením uhlí, avšak teorie jak předcházet zapaření uhlí, není dosud spojena s praxí. Nebyly prozatím vyzkoušeny a uveřejněny metody založené na dokonalejších zásadách, než jsou způsoby dosavadní, které by důlní požáry úplně odstranily.

Ve všech velkých uhelných revírech věnuje se předcházení a zdolávání požárů značná pozornost. Snaha o rychlou obnovu provozu v případě, že přes veškerá opatření došlo k havárii v důlním provozu požárem a k jeho prostorovému uzavření, vedla k použití inertních plynů. Lze je použít v případech, kdy požár není přístupný pro přímé hašení, je-li hašení spojeno s velkým nebezpečím nebo, nejsou-li ostatní způsoby hašení účinné. Inertní plyny se vyznačují tím, že snadno pronikají do dutin, pórů a mikroskopických trhlin v uhelné hmotě, což je velmi důležité pro zdolávání, zejména endogenních požárů. Účinky inertních plynů záleží v tom, že nepodporují hoření a vytlačují vzdušný kyslík ze vzduchu přiváděného větráním k požářišti. Inertní plyny tedy brání přístupu vzduchu k hořícím předmětům, popř. ochlazují hořící látky. Nejčastěji se používá kysličník uhličitý CO_2 nebo kouřové plyny, dále vodní pára a na Ostravsku s velmi dobrým úspěchem - plyný dusík.

Z jednotlivých inertních plynů je kysličník uhličitý těžší než vzduch (měrná váha 1,524), a proto dobře vytlačuje vzduch z požářiště. Při vzájemném působení rozžhaveného uhlíku se kysličník uhličitý redukuje podle reakce:



Tato reakce probíhá endotermicky za odnímání tepla v množství 387,9 kcal, a tím klesá při hašení jeho pomocí rychle teplota obklopujícího prostředí. Znamená to, že při použití kysličníku uhličitého při zásahu proti otevřeným důlním ohnům lze, podle některých autorů, nepříznivě ovlivnit skladbu požárních plynů tvořícím se kysličníkem uhelnatým a zvýšit tak nebezpečí výbuchu.

Z inertních plynů byl v SHR použit kysličník uhličitý nejen pro svoje některé přednosti, ale zejména proto, že v CHEZA ČSSP v Záluží je k dispozici zcela vyhovující výroba CO_2 a není tedy problém zajistit potřebné množství pro podniky SHR.

Zkušenosti s použitím CO_2 při likvidaci důlních požárů a zápar v SHR a zásady při jeho použití byly předneseny Ing. K.Jankem na celostátní technické konferenci "Hnědé uhlí 1973" a je možno citovat závěry, které autor mimo jiné uvádí:

- 1) Propočtený objem uzavřených důlních děl musí být napuštěn alespoň 30 % objemu CO_2
- 2) Tekutý CO_2 může být napuštěn ihned po uzavření pracoviště
- 3) V průběhu napouštění je nutno kontrolovat změny ve skladbě požárních plynů a udržovat přetlak až do doby otvírky
- 4) Regulaci teploty v uzavřené prostora na žádanou úroveň lze docílit napuštěným množstvím
- 5) Výrazné zvýšení CO_2 v odebraných vzorcích po napuštění a vzrůstající přetlak je důkazem spojitosti důlních děl a dá se usuzovat, že nedošlo k závalu.

Při uváděných likvidacích havárií nedošlo po napuštění uzavřených prostor ani v jednom případě k nárůstu kysličníku uhelnatého či kyslí-

ku. Skladba plynů po napuštění uzavřené prostory umožňovala vždy bezprostředně zahájit otvirkové práce jak pro příznivou skladbu plynů, tak pro jejich teplotní úroveň.

V laboratorních Výzkumného ústavu pro hnědé uhlí byly v rámci úkolu "Výzkum vlivu inertních plynů na samovznícení uhlí" realizovány modelové zkoušky samovznícení uhelné hmoty a výzkum vlivu kysličníku uhličitého a jeho působení při déletrvajícím styku na proces opětovného samovznícení s určením kritických teplot pro některé hlubinné provozy. Úkol přinesl zajímavé poznatky.

Stručné teoretické základy samovznícení a oxidace uhelné hmoty

Většina požárů v provozech hnědouhelných dolů je způsobena samovznícením uhelné substance. K provádění účinných preventivních a represivních opatření je nutno znát průběh samovznícení uhlí a základní činitele podmiňující tento složitý proces.

Řada autorů se v minulosti snažila vysvětlit proces samovznícení. Vznikalo tak mnoho teorií. V současné době je nejrozšířenější teorie vazby uhlík - kyslík. Podle této teorie je samovznícení uhlí podmíněno adsorpčními a chemisorpčními pochody, k nimž dochází při styku uhelné substance se vzdušným kyslíkem. Při molekulárním mechanismu samovznícení jsou rozeznávána dvě stadia.

Prvé stadium lze charakterizovat jako období skryté přípravy uhlí k samovznícení. Vzdušný kyslík je adsorbován uhelnou substancí, na jejímž povrchu vznikají nestálé organické peroxidy, což je provázeno malým tepelným zabarvením reakce a zvětšením váhy uhlí, které odpovídá množství pohlceného kyslíku.

V druhém stadiu dochází k rozkladu organických peroxidů a ke vzniku produktů konečné oxidace uhlí, to je vody, kysličníku uhličitého, uhelnatého apod. V průběhu druhého stadia dochází k vybavení 60 - 70 % všeho tepla vzniklého nízkotepelnou oxidací.

Faktory, které ovlivňují vznik a vývoj zapařování a samovznícení uhlí, lze rozdělit na vnitřní a vnější činitele. Vnitřní činitele jsou

dání fyzikálně chemickou povahou uhelné substance a určují stupně náchylnosti uhlí k samovznícení. Vnější činitelé jsou charakterizováni podmínkami přístupu vzdušného kyslíku k uhlí a rozptylem nebo akumulací vznikajícího tepla.

Základní podmínkou pro vznícení uhelné hmoty je dosažení teploty, definované bodem vznětu uhlí za daných podmínek. Bod vznětu závisí nejen na povaze oxidovaného uhlí, ale i na podmínkách zahřívání, a proto různé metody nedávají shodné výsledky. Reprodukovatelnost výsledků je rovněž ovlivňována probíhající nízkotepeľnou oxidací uhelné hmoty, která je provázena snižováním bodu vznětu až po určitou mezní hodnotu, nad kterou dochází opět ke zvyšování hodnot bodu vznětu.

Při nízkotepeľné oxidaci je základním pochodem chemisorpce, která umožňuje reakci mezi určitými molekulárními skupinami uhlí a vzdušným kyslíkem. V první fázi dochází k tvorbě mezikomplexů peroxidického typu, které se nakonec rozpadají za tvorby produktů totální oxidace uhelné hmoty. Vzhledem k heterogennímu průběhu těchto reakcí musíme předpokládat, že k nim dochází nejen při styku vzdušného kyslíku s vnějším povrchem uhlí, ale převážně v kapilárních prostorech vnitřního povrchu. Tento vnitřní povrch dosahuje u obvyklých druhů uhlí hodnot přes $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a nemá obdobu u jiných přírodních materiálů.

Z fyzikálně chemického hlediska probíhá proces nízkotepeľné oxidace uhelné hmoty ve třech fázích:

- a) uhlí nenarušené oxidací z počátku reaguje při styku se vzdušným kyslíkem v zónách bezprostředně pod povrchem uhelných zrn a postihuje přírodní kapiláry do nepatrné hloubky. Tento proces probíhá poměrně velkou rychlostí, zasahuje zejména hrany a trhliny uhelných zrn a je úměrný koncentraci kyslíku.
- b) v druhé fázi dochází ke zpomalení procesu oxidace, protože kyslík, aby dosáhl reakce schopných skupin přítomných v uhlí, musí difundovat zoxidovanou vrstvou,
- c) v konečné fázi dosáhne reakční zóna limitní hranice, kdy už dlouhá difuzní cesta kyslíku molekulárními póry znemožňuje další oxidaci a

dochází prakticky k zastavení nízkoteplné oxidace.

Oxidace molekulárním kyslíkem probíhá řetězovou reakcí a je aktivována přítomností katalyzátorů, to je v případě oxidace uhlí peroxidy, které vznikají při chemisorpci vzdušného kyslíku, případně minerálními složkami obsaženými v uhelné hmotě.

Určení náchylnosti uhlí k samovznícení

Podle svého složení jsou různé druhy uhlí různě náchylné k samovznícení. Zhruba můžeme říci, že tato náchylnost závisí na stupni prouhelnění. Méně prouhelněné druhy uhlí jsou náchylnější k samovznícení než druhy více prouhelněné. Dá se to potvrdit i tím, že hnědé uhlí je náchylnější k samovznícení než uhlí černé a z druhů černého uhlí je náchylnější uhlí z kladenské pánve než uhlí ostravské, které má větší stupeň prouhelnění.

Většina vypracovaných laboratorních metod určujících sklon uhlí k samovznícení vyhovuje pro výše prouhelněné typy uhlí a respektuje pouze některé z rozhodujících faktorů, majících vliv na proces samovznícení. Nejrozšířenější byly metody, spočívající ve zjištění bodu vznětu zkoušeného uhlí, tj. teploty, na kterou je nutno vzorek zahřát, aby došlo ke vznícení. Je zřejmé, že čím nižší bude tato teplota, tím snadněji se uhlí při samovolném zahřívání vznítí. Zařazení uhlí podle bodu vznětu, zjištěného i nejpřesnější metodou, odpovídá pouze v průměru bezpečnosti uhlí z požárního hlediska. V případě, že by klasifikace byla provedena pouze na základě absolutních hodnot bodu vznětu bez přihlédnutí k jiným faktorům, budou se v takto vytvořených skupinách vyskytovat podle sebe jak druhy uhlí náchylné k samovznícení, tak i druhy nenáchylné. Je zřejmé, že body vznětu samy o sobě nemohou charakterizovat náchylnost uhlí k samovznícení a z toho důvodu i navržené klasifikace nesouhlasí se skutečným sklonem uhelné substance k samovznícení.

Hlubším studiem této otázky bylo zjištěno, že nízkoteplnou oxidací uhelné hmoty se značně snižuje hodnota bodu vznětu původního vzor-

ku nenarušeného oxidací vzdušným kyslíkem. Tato skutečnost dala vzniknout typům uhlí, z nichž lze uvést klasifikaci vypracovanou laboratoří pyrogenních procesů Báňského ústavu AV SSSR a klasifikaci Ústavu pro důlní bezpečnost při Bergakademie ve Freibergu (NDR).

Vzhledem k tomu, že dosavadní způsoby klasifikace se zabývají problematikou výše prouhelněných typů uhlí a k charakteristice sklonu uhelné hmoty k samovznícení používají pouze jednoho nebo dvou základních faktorů, nelze jich použít k hodnocení hnědých uhlí. Proto byla ve VÚHU vypracována metoda klasifikace hnědých uhlí podle sklonu k samovznícení, která vychází z hodnocení bodů vznětu, adsorpční schopnosti uhelné substance vůči kyslíku, smáčivých a oxidačních tepel.

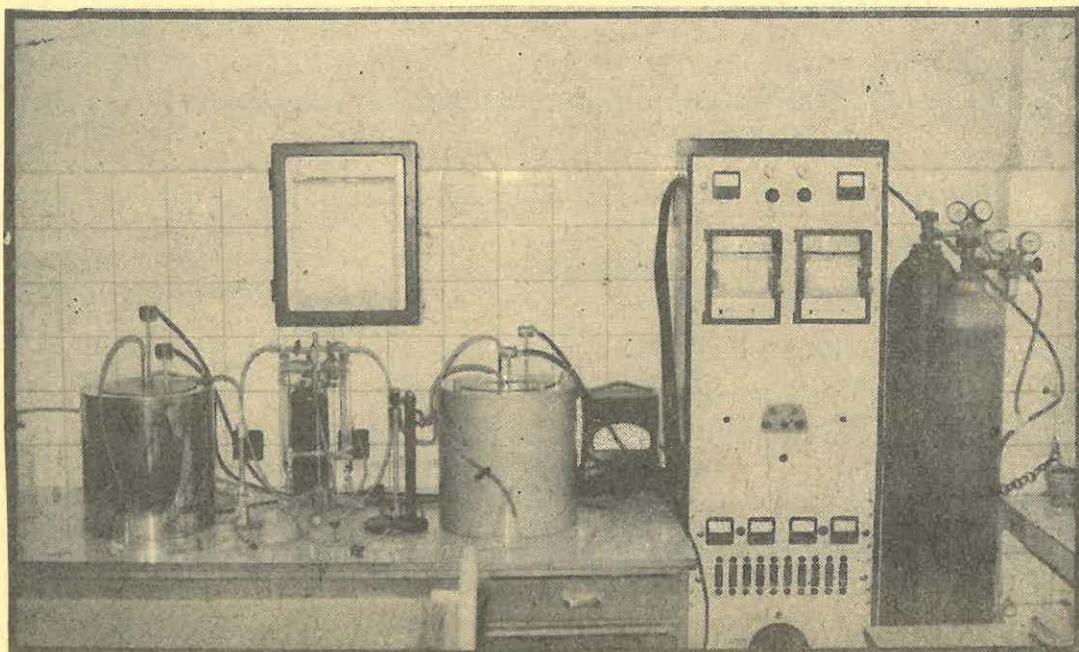
Podle ověřeného klasifikačního systému, vypracovaného pro hodnocení náchylnosti uhlí k samovznícení, byly vzhledem k charakteru méně prouhelněných typů uhlí a specificky se uplatňujícím provozním poměrům jednotlivé faktory považovány za rovnocenné. Při výpočtu pro uvažovanou klasifikaci, přihlížejíc k šesti základním faktorům, jsou pak hnědá uhlí zařazena do čtyř kategorií podle hodnot stupně sklonu k samovznícení.

Stanovení bodu vznětu a modelové zkoušky inertizace

Stanovení bodů vznětu vzorků uhlí z vybraných dolů SHR použitých k inertizaci bylo provedeno na prototypu přístroje PSU vyvinutého ve VÚHU, který sestává ze tří hlavních částí: části pokusné, plnicí a měřicí.

Pokusná část přístroje je tvořena elektricky vyhřívanou bombou se zkoušeným vzorkem, která je tepelně izolována ochranným pláštěm ve tvaru zdvojeného válce. Ve víku a v tělese bomby jsou zabudovány odporové teploměry pro měření primární a sekundární teploty, tj. teploty vstupujícího oxidačního media (vzduch, kyslík) a teploty vzorku během pokusu.

Plnicí zařízení přístroje sestává ze zdroje tlakového vzduchu (příp. kyslíku), redukčního ventilu a rotametu s rozsahem 1-3 l/min.



Obr. č. 1 - Zařízení pro modelové zkoušky samovznícení hnědého uhlí s úpravou pro inertizaci

Měřicí část přístroje pak z panelu s ovládacími prvky přístroje a registrací teplot.

Při stanovení bodu vznětu se vzorek zrna 4 - 2 mm vpraví do vložky v tělese bomby, ve stanovený čas je spuštěn záhřev a pod děrované dno pouzdra se vzorkem je přes trubkovou spirálu kontinuálně přiváděn vzduch. Záhřev je volen tak, aby přírůstek teploty nebyl větší než 0,5-1,0 °C a byl tak zajištěn rovnoměrný záhřev celého objemu vzorku uhlí v proudu vzduchu. Modelová zkouška končí vývinem dýmů, kdy je zaznamenán bod vznětu.

Pro inertizaci byl přístroj doplněn tlakovou lahví s CO_2 a manostatickou trubicí pro vytvoření konstantního přetlaku CO_2 shodného s provozními podmínkami.

Vypracovanou metodikou modelových zkoušek vlivu inertizace CO_2 na proces samovznícení byly zjištěny hodnoty bodů vznětu vzorků původních, předsušených a dlouhodobě inertizovaných po samovznícení vzorků původních, předem inertizovaných a bylo provedeno jejich srovnání s hodno-

tami bodů vznětu vzorků neinertizovaných. Byl zaveden pojem kritická teplota samovznícení ($^{\circ}\text{C}$), tj. teplota, na kterou by bylo nutno uhelnou substanci ochladit při likvidaci důlních požárů a zápar inertizací CO_2 , aby po obnovení normální atmosféry nedošlo k opětovnému vznícení.

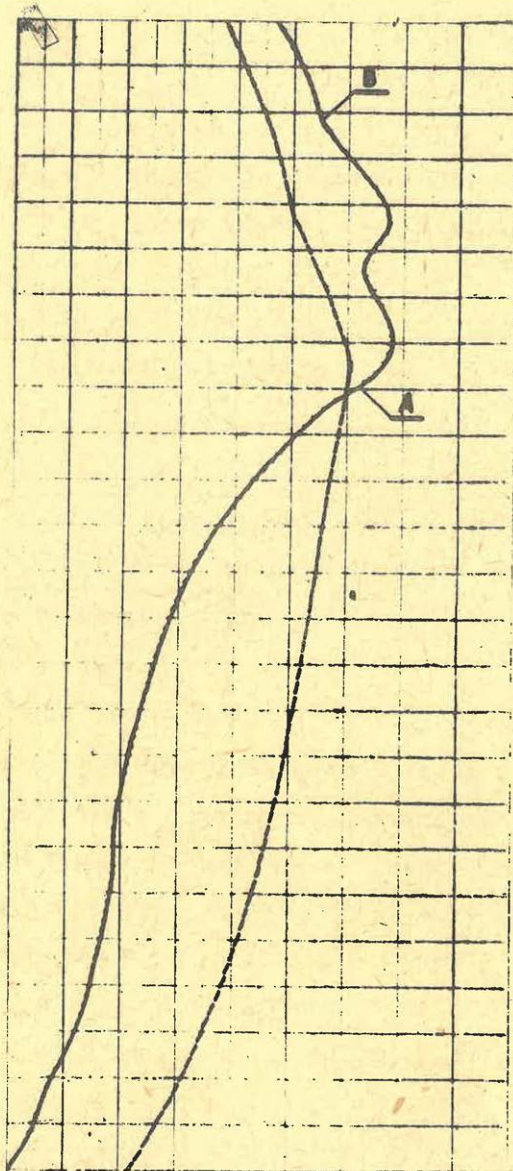
1/ Inertizace vzorků CO_2 po samovznícení

Vliv inertizace CO_2 na opětovné samovznícení byl proveden se vzorky těžného uhlí odebranými na dolech Centrum, Vítězný úner, Pluto, Kohinoor, Gottwald a Žižka. Po dosažení bodu vznětu, to je vývinu dýmů ze zkoušeného uhlí, byl zastaven přítok vzduchu, vypnuto zahřívání vzorku a v bombě se vzorkem byla vytvořena atmosféra CO_2 . Vzorek byl pozvolna ochlazován vstupujícím CO_2 na teplotu o $5 - 10^{\circ}\text{C}$ nižší než stanovený bod vznětu a opětovně byla vytvořena již bez zahřívání atmosféra vzduchu za průtoku 1 l/min. Reakce vzorku se vzduchem byla sledována na registraci teplot. V případě, že došlo ke zvýšení teploty a k vznícení vzorku projevem vývinu dýmů, byla inertní atmosféra obnovena stejným způsobem, ale teplota snížena o dalších $5 - 10^{\circ}\text{C}$. Toto bylo opakováno vždy s dalším snížením teploty až se dosáhlo bodu, kdy vzorek reagoval se vzduchem jen částečně nebo nereagoval vůbec. Několikrát opakovaním zkoušky byla tak hledána pravděpodobná kritická teplota, na kterou je nutno uhelnou substanci po samovznícení ochladit CO_2 , aby po obnovení normální atmosféry nedošlo k opětovnému vznícení.

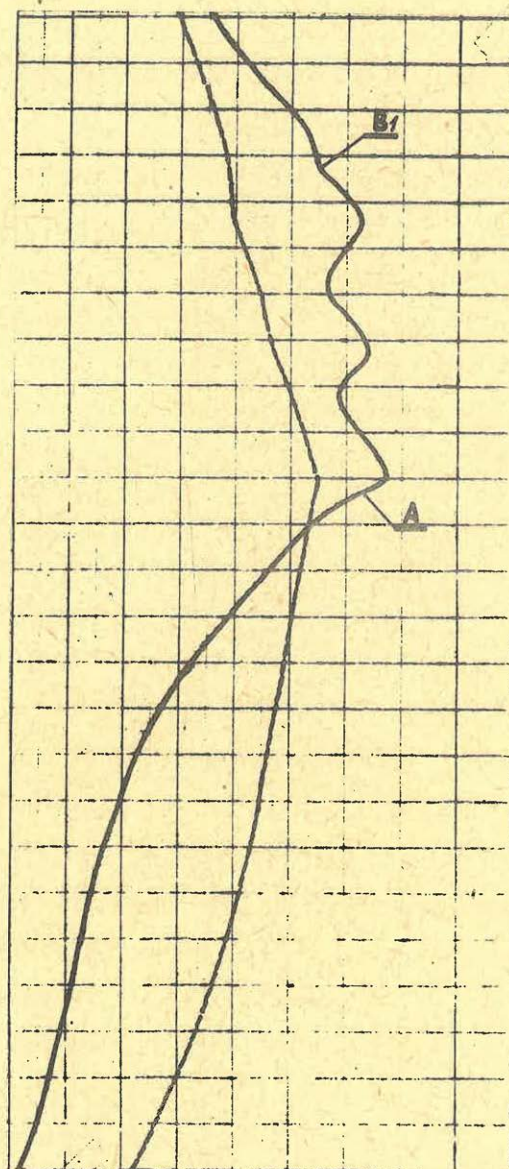
Pro srovnání byly pak stejné vzorky zpracovány tímž způsobem bez použití CO_2 .

U každého jednotlivého vzorku byla provedena zkouška čtyřikrát. Výsledný bod vznětu, uvedený v tabulce, je aritmetickým průměrem všech čtyř zkoušek; za pravděpodobnou kritickou teplotu je však považována dosažená nejnižší hodnota ze všech čtyř provedených zkoušek.

Typický teplotní průběh modelové zkoušky inertizace vzorku uhlí a jeho srovnání se vzorkem neinertizovaným je uveden v registračním záznamu 1 a 2. Tabulka výsledků inertizovaných vzorků z vybraných dolů SHR je uvedena v závěru článku.



Registracní záznam - 1



Registracní záznam - 2

Typický teplotní průběh procesu samovznícení těžného uhlí z dolu Kohinoor ($A = 143; 140^{\circ}\text{C}$) a určení pravděpodobné kritické teploty vzorku původního ($B = 125^{\circ}\text{C}$) a vzorku inertizovaného CO_2 ($B_1 = 125^{\circ}\text{C}$).

2/ Body vznětu a kritické teploty vysušených vzorků

U náhodně vybraného vzorku (Centrum) byla provedena zkouška a určením kritické teploty stejným způsobem jako u vzorků původních, i když podle teoretických předpokladů se neočekávaly výraznější změny proti vzorkům původním. Pouze body vznětu dosáhly vyšších hodnot, což je v dobré shodě s teorií o samovznícení, kde tento bod je nutný k výpočtu náchylnosti uhlí k samovznícení, ale není skutečným bodem vznětu.

Zkoušky byly provedeny paralelně a jejich výsledky spolu pro srovnání se vzorkem neinertizovaným jsou uvedeny v tabulce:

Díl Centrum - vysušený vzorek	bod vznětu	kritická teplota	
		inert. CO ₂	původní
1	127	102	107
2	129	104	104

3/ Bod vznětu a kritické teploty vzorků dlouhodobě inertizovaných

Po stanovení bodu vznětu a vytvoření inertní atmosféry ve vzorku CO₂ stejným způsobem jako v předchozích případech, byl vzorek ponechán při úplném zchladnutí v takto vytvořené atmosféře po dobu čtyřiceti hodin. Po této době byla obnovena normální atmosféra a stanoven bod vznětu po inertizaci a hledaná kritická teplota samovznícení. Tentýž pokus byl proveden se vzorkem původním - neinertizovaným.

Zkoušky byly provedeny paralelně a výsledky bodů vznětu, bodů vznětu po inertizaci a kritické teploty samovznícení spolu se vzorkem neinertizovaným jsou uvedeny v tabulce:

Díl Centrum - inertizovaný	bod vznětu	bod vznětu po samovznícení	kritická teplota
1	117	138	98
2	124	136	108
původní			
1	120	137	109
2	118	133	103

4/ Určení bodu vznětu a kritické teploty vzorku předem inertizovaného

Po vložení vzorku do přístroje PSU byl vzorek ponechán v atmosféře CO_2 po dobu cca 40 hod. Pak byl vzorek přiveden k bodu vznětu a byla hledána kritická teplota samovznícení. Zkouška byla provedena paralelně, výsledky jsou uvedeny v tabulce:

Díl Centrum	bod vznětu	kritická teplota
1	128	97
2	130	103

Z výsledků modelových zkoušek je zřejmé, že při určení bodů vznětu samovznícení nedochází k rozdílným výsledkům vzorků původních a vzorků inertizovaných CO_2 . Při určení kritické teploty je z teorie o samovznícení známo, že pokud je vlastní proces samovznícení uhelné hmoty zpomalen, případně zastaven (zamezen přístup vzduchu) a teplota snížena pod charakteristický bod vznětu, vyvolá již tato skutečnost snížení sklonu uhelné hmoty k samovznícení. Tuto skutečnost ovlivňovala vytvořená inertní atmosféra CO_2 po stanovení bodů vznětu v době chlazení vzorku spíše negativně, neboť po obnovení normální atmosféry došlo ve všech případech k opětovnému samovznícení snadněji a v kratším čase, než u vzorků původních neinertizovaných, za přibližně stejných konečných hodnot určených jako kritická teplota samovznícení.

Tyto poznatky spolu s příznivými provozními výsledky dosaženými v SHR při likvidaci požárů inertizací CO_2 jsou teoreticky zdůvodnitelné sorpčními pochody mezi CO_2 a uhelnou hmotou a difuzí inertovaného CO_2 s kyslíkem. Průběh sorpčních izoterm CO_2 na uhelné hmotě je shodný s průběhem sorpčních izoterm pro CH_4 . Za atmosférického tlaku je však srovnatelné množství CO_2 na váhovou jednotku uhelné hmoty 3 - 4krát větší než CH_4 . Naoxidovaná uhelná hmota v průběhu samovznícení, zejména její povrchové vrstvy, působí jako bariéra proti plynové difúzi. Experimentálně bylo prokázáno, že tento předpoklad platí pro uhlovodíky (např. CH_4), ale i CO_2 nastává naopak vzrůst adsorpce, ovlivněný zvýšenou sorpcí vody a CO_2 na naoxidovaném povrchu.

Dosavadní dobré výsledky s použitím CO_2 pro likvidaci důlních požárů a zápar potvrdily vhodnost jeho použití v podmínkách SHR. Lze jím příznivě ovlivnit skladbu a teplotu požárních plynů. Tím se podstatně zkracuje čekací doba a snižuje se pracnost a rizikovost otvírkových prací. Z výsledků modelových zkoušek samovznícení vzorků inertizovaných CO_2 je však zřejmé, že i déletrvající styk CO_2 s uhlíkovou hmotou nezvyšuje jeho bod vznětu, tzn. nesnižuje riziko opětného samovznícení.

Body vznětu vzorků těžného uhlí z dolů SHR a jejich srovnání s kritickými teplotami

	bod vznětu	kritická teplota	
		inert. CO_2	původní
Centrum	120	92	103
Kohineor	141	120	125
Vítězný únor	138	117	118
Pluto	139	118	121
Gottwald	125	110	113
Žižka	129	97	102

S h r n u t í

Laboratorní výzkum inertizace uhlíkové hmoty kyslíčným uhlíkem

V úvodu článku jsou uvedeny stručné teoretické základy samovznícení a oxidace uhlíkové hmoty a popis způsobu určení bodu vznětu na přístroji PSU pro výpočet stupně náchylnosti uhlí k samovznícení. Dále je popsána metodika laboratorního výzkumu uhlíkové hmoty kyslíčným uhlíkem na upraveném přístroji PSU a jeho vliv na zpětné samovznícení. V tabulkách a v registračních záznamech teplot jsou uvedeny výsledky jednotlivých způsobů zkoušek inertizace a jejich srovnání se zkouškami vzorků původních.