

Laboratorní šetření významu základních parametrů ovlivňujících oxidaci hnědého uhlí

Ing. Vlastimil Moni, Ph.D.¹, prof. Ing. Boleslav Taraba, CSc.²

¹Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., tř. Budovatelů 2830/3, Most

²Ostravská univerzita, Přírodovědecká fakulta, 30. dubna 22, Ostrava 1, boleslav.taraba@osu.cz

Přijato: 23. 1. 2013, recenzováno: 5. a 18. 3. 2013

Abstrakt

Předkládaný článek podává shrnující informace o řešení problematiky náchylnosti uhlí k samovznícení (oxireaktivita). Postupně je popsán postup při řešení laboratorních šetření na čtyřech vzorcích hnědého uhlí. Nejprve je ale pozornost věnována popisu studovaných hnědouhelných vzorků a technice průtokové kalorimetrie, která byla použita jako hlavní experimentální metoda. Příspěvek tak popisuje dílčí část výzkumu prováděného v rámci komplexních dlouhodobých měření na hnědouhelných deponiích.

Laboratory research of significance of basic parameters influencing lignite oxidation

The article presents summarising information of solving issue of lignite tendency toward self-ignition (oxireactivity). A procedure of solving laboratory research of four lignite samples will be gradually described. But at first attention is paid to the description of the studied lignite samples and to flow calorimetry technique which was used as a main experimental methodology. The article describes so a part of research carried out in frame of complex long-term measurements on lignite dumps.

Laboruntersuchung der Bedeutung von den die Oxidation der Braunkohle beeinflussenden Grundparametern

Der vorgelegte Aufsatz informiert zusammenfassend über eine Lösung der Problematik der Neigung der Kohle zur Selbstentzündung (Oxireaktivität). Es wird der Vorgang von Laboruntersuchungen der vier Braunkohleproben beschrieben. Zuerst wird aber die Aufmerksamkeit der Beschreibung der studierten Braunkohleproben und der Technik der Durchflusskalorimetrie gewidmet, die als Hauptexperimentalmethode eingesetzt wurde. Der Beitrag so beschreibt einen im Rahmen komplexer Langzeitmessungen auf den Braunkohledeponien durchgeführten Forschungsteil.

Klíčová slova: samovznícení uhlí, pulzní kalorimetrie, oxireaktivita, adiabatická oxidace, náchylnosti k samovznícení.

Keywords: coal self-ignition, pulse calorimetry, oxireactivity, adiabatic oxidation, tendency to self-ignition.

1 Úvod

V rámci řešení druhé etapy projektu Výzkum možností predikce vzniku záparů a následného samovznícení hnědouhelných paliv a provádění dlouhodobých komplexních měření na hnědouhelných skládkách byly v průběhu roku 2012 odebírány ze zkoumaných skládkových těles nebo uhelných pilířů vzorky uhlí, určené k laboratornímu ověření základních fyzikálně-mechanických a fyzikálně-chemických vlastností pro zmapování změny struktury uhelné hmoty v čase, laboratorním simulacím samovznícovacích procesů ke stanovení charakteristických plynových obrazů indikačních plynů samovznícení. Chemické rozborů předmětného paliva byly provedeny v Akreditovaných zkušebních laboratořích Výzkumného ústavu pro hnědé uhlí a.s. (dále VÚHU a.s.) – Laboratoře paliv, odpadů a vod. Současně s chemickými rozborů v laboratořích VÚHU a.s. byla Přírodovědeckou fakultou Ostravské univerzity v Ostravě prováděna laboratorní šetření zaměřená na stanovení náchylnosti uhlí k samovznícení dodaných vzorků hnědého uhlí, která jsou v příspěvku blíže popsána. Laboratorní šetření se opírají o kalorimetrické zkoušky a jsou zaměřeny na:

- stanovení náchylnosti uhlí k samovznícení (oxireaktivita),
- postihnutí vlivu zrnitosti na oxireaktivitu uhlí při dvou různých zrnitostech,
- postihnutí vlivu vlhkosti na oxireaktivitu uhlí při minimálně čtyřech různých obsazích vlhkosti,

- postihnutí vlivu teploty na oxireaktivitu uhlí v teplotním rozsahu 30 až 150 °C.

2 Analyzované vzorky hnědého uhlí

Při provádění laboratorních šetření byly proměřeny čtyři vzorky hnědého uhlí. První z nich (označení vzorku „1 Hrabák“) byl odebrán v březnu 2012 z lomu Hrabák, druhý vzorek (označení „2 Centrum“) byl odebrán v dubnu 2012 z dolu Centrum ve výchozí prorážce porubu 1413, třetí vzorek (označení „3 ČSA“) byl odebrán v květnu 2012 z velkolomu ČSA v Albrechticích a čtvrtý vzorek uhlí (označení „4 Hrabák-deponie“) byl odebrán počátkem července 2012 z pokusné hromady III (horní depo) na lomu Hrabák. Známé analytické ukazatele studovaných vzorků jsou souhrnně uvedeny v tabulce č. 1.

3 Metoda pulzní průtokové kalorimetrie

Ke sledování byla využita metoda (pulzní) průtokové kalorimetrie, kdy se do průtoku inertního plynu dává určité množství kyslíku a kalorimetricky se sledují tepelné projevy vyvolané průchodem této dávky kyslíku skrze uhelný vzorek. Schéma experimentálního uspořádání MPK s využitím kalorimetru SETARAM C80 ukazuje obrázek č. 1.

Inertní (nosný) plyn z tlakové láhve (1) prochází přes regulátor průtoku (2), sušicí trubici (3) respektive trubici zvlhčo-

Tab. 1: Analytické ukazatele studovaných vzorků hnědého uhlí.

Vzorek (lokalita) č.	W^a (%)	A^d (%)	C^{daf} (%)	H^{daf} (%)	N^{daf} (%)	O^{daf} (%)	S^{daf} (%)	Q_{sp}^d [MJ.kg ⁻¹]
1 Hrabák	16,6	26,2	71,9	6,8	1,2	18,6	-	21,58
2 Centrum	19,8	10,0	71,30	6,14	0,88	21,30	0,38	25,00
3 ČSA	16,26	24,73	72,63	6,24	1,24	18,60	1,29	22,47
4 Hrabák-deponie	13,3	20,46	72,9	6,5	1,0	17,8	1,85	23,77

vací (5) do kalorimetru (6). Průtok plynu je měřen bublinko-
vým průtokoměrem (7). Do průtoku nosného inertního plynu je
pomocí dávkovacího kohoutu (4) vpravena dávka kyslíku a zís-
kaná kalorimetrická křivka, odpovídající oxidačnímu teplu, je
monitorována zapisovačem (8), respektive počítačem (10). Jako
nosný inertní plyn je výhradně využíváno helium, s průtokem
cca 2,5 ml.min⁻¹. Dávka kyslíku je asi 80 ml, základní teplota
experimentů je 30 °C.

Výsledky kalorimetrických sledování jsou uváděny jako
tepla q^{30} [J.g⁻¹], představující hodnotu uvolněného tepla che-
mické reakce uhlí s kyslíkem po dobu třicetiminutového kon-
taktu vzorku uhlí s kyslíkem.

3.1 Kalorimetr SETARAM C80

Metoda průtokové kalorimetrie je praktikována s využitím ka-
lorimetru C80 francouzské firmy SETARAM. Vlastní zařízení
je demonstrováno na obrázku č. 2.

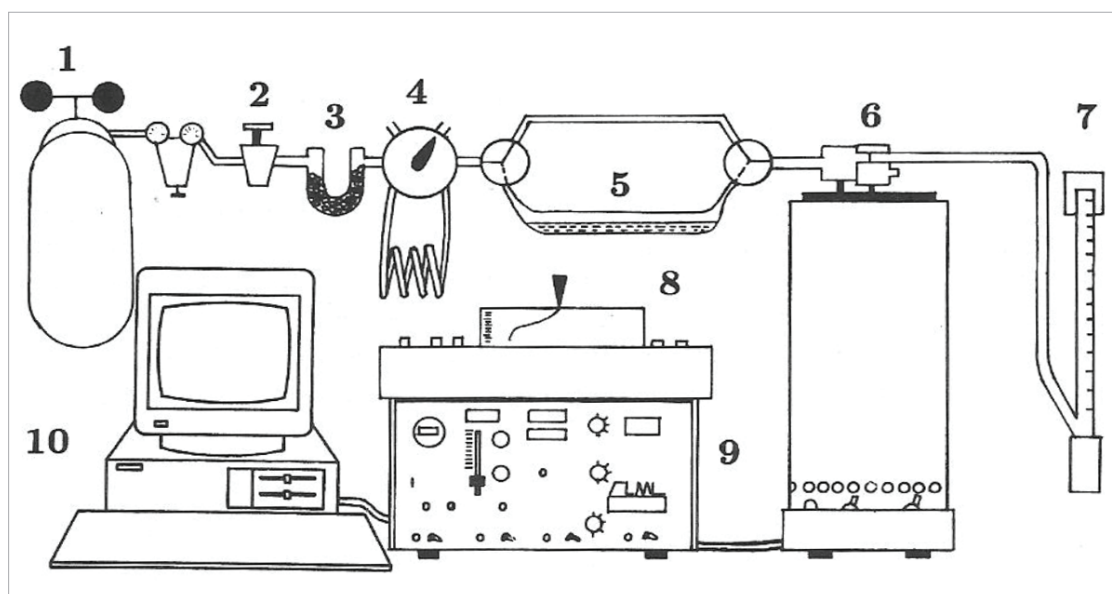
Kalorimetr C80 využívá tepelně vodivostní měřicí prin-
cip a patří tím mezi tzv. Tian-Calvetovy kalorimetry. Tepelně
vodivostní detektor měří intenzitu tepelných výměn (tepelného
výkonu) mezi vnitřní (kalorimetrickou) celou, v níž dochází
k uskutečnění děje s vývinem či spotřebou tepla, a vnějším
prostředím. Detektor je tvořen termoelektrickými články zapo-
jenými diferenčně, jejichž spojovací body jsou na jedné straně

v kontaktu s kalorimetrickou celou a na protilehlé straně s vněj-
ším (referenčním) obvodem. Každé vlákno termoelektrického
článku vede vyměněné teplo a vzniklá elektromotorická síla je
úměrná tepelnému výkonu v daných vláknech. Z toho vyplývá,
že celková elektromotorická síla je úměrná celkovému tepel-
nému toku, dokonce i tehdy, kdy teplota obvodu není ve všech
místech stejná. Vodivost vláken je velmi vysoká, aby tepelné
odezvy byly lineární a teplotní odchylky mezi vnitřním a refe-
renčním obvodem velmi malé, takže systém je téměř izotermní.

Jestliže se všechny tepelné výměny uskutečňují pouze přes
vlákna termoelektrických článků, jsou tyto vlastnosti přesně
definovány. Ve skutečnosti se však vedení uskutečňuje přes
podložky termoelektrických článků a mechanické spoje mezi
operátorem a zkoumaným objektem. Na druhé straně je však
citlivost fluxmetru taková, že je nemožné fixovat teplotu refe-
renčního bloku s dostatečnou přesností, aby při výměně tepla
mezi vnitřním obvodem a referenčním obvodem nedocházelo
k odchylkám. Uvedené důvody vedly k tomu, že se používá
diferenční zapojení kalorimetrických cel tak, aby byly kompen-
zovány vzniklé odchylky a umožněno dosažení velmi nízkého
prahu citlivosti.

3.2 Tvar kalorimetrických křivek

Použitá metoda průtokové kalorimetrie (PK) dovoluje rozlišit
mezi chemicky a fyzikálně interagujícím kyslíkem s uhlíkem



Obr. 1: Celkový pohled na aparaturu pulzní kalorimetrie

1 - tlaková láhev s inertním plynem; 2 - kontrola průtoku plynu; 3 - „U“ trubice naplněná silikagelem;
4 - dávkovací kohout se smyčkou; 5 - zvlhčovací trubice (pro měření při nenulovém obsahu vlhkosti uhlí);
6 - kalorimetr C80; 7 - bublinkový průtokoměr; 8 - zapisovač; 9 - ovládací panely kalorimetru C80; 10 - počítač.

hmotou. Exotermní část kalorimetrické křivky (registrována přístrojem během průchodu pulsu kyslíku přes uhlí) odpovídá totiž součtu tepel chemicky (nevratně) reagujícího i fyzikálně (vratně) sorbovaného kyslíku. Naproti tomu endotermní část křivky, objevující se po projití pulsu O_2 , když parciální tlak kyslíku v procházejícím inertu prudce klesne na prakticky nulovou hodnotu, odpovídá desorpci pouze fyzikálně (vratně) sorbovaného kyslíku.

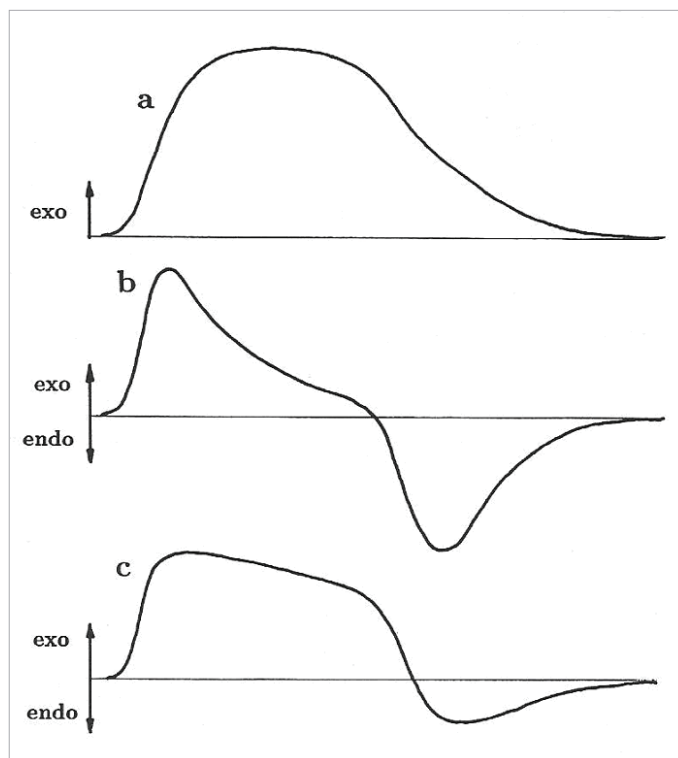
Jako ukazatel pro kvantitativní posouzení samovzněcovací predispozice (oxireaktivity) daného uhlí se přitom využívá hodnota tepla uvolněného chemickou reakcí kyslíku s uhlím, označovaná jako oxidační teplo q^{30} .

Proměřením prakticky celé prouhelňovací škály uhelných kaustobiolitů, od lignitu po antracit, byly nalezeny tři základní typy kalorimetrických křivek (viz obrázek č. 3):

- křivky vykazující výlučně chemickou interakci kyslíku (křivka *a*, obrázek č. 3),
- křivky vypovídající o dominantní fyzikální sorpci, přičemž chemická interakce kyslíku je zanedbatelná (křivka *b*, obrázek č. 2),
- křivky svědčící o průběhu jak chemické, tak fyzikální interakce O_2 s uhlím (křivka *c*, obrázek č. 3).

Křivky *a*, *b* lze pokládat za mezní případy, kdy zcela převládá chemická (*a*) nebo fyzikální (*b*) sorpce kyslíku. Typ (*a*) byl pozorován u lignitů, naprosté většiny hnědých uhlí a rovněž u oxidačně alterovaných černých uhlí. Typ (*b*) pak byl nalezen u antracitů a vysoce prouhelňných černých uhlí ($C^{daf} \sim 90\%$ a více). Křivky typu *c* jsou typické pro středně a málo prouhelňná černá uhlí.

Při sledování, která byla prováděna na vzorcích hnědého uhlí v rámci této práce, byly zjištěny kalorimetrické křivky výhradně typu *a* se zcela převládající chemickou (nevratnou, ireverzibilní) sorpcí kyslíku; takto zjištěné oxidační teplo je dále důsledně označováno symbolem q^{30} .



Obr. 3: Základní typy kalorimetrických křivek získaných metodou PK. *a* - převažující chemická interakce O_2 (vzorek hnědého uhlí, $V^{daf} = 48,0\%$, $C^{daf} = 70,4\%$); *b* - převažující fyzikální sorpce O_2 (vzorek pseudoantracitu, $V^{daf} = 7,4\%$, $C^{daf} = 91,3\%$); *c* - výrazná chemická interakce i fyzikální sorpce O_2 (vzorek černého uhlí, $V^{daf} = 40\%$, $C^{daf} = 83,0\%$).

4 Výsledky experimentálních šetření

4.1 Stanovení náchylnosti uhlí k samovznícení

Pro účel věrohodného porovnání predispozic k procesu samovznícení (oxireaktivitě) různých uhelných vzorků je nutné konfrontovat experimentální data získaná na vzorcích se stejnou oxidační „historií“. Základní postup, který se v podobných případech používá, spočívá v porovnávání experimentálních údajů zjištěných pro čerstvé vzorky uhlí. Tento postup jsme se pokusili akceptovat i v rámci této práce, což prakticky znamenalo:

- odebrat (pokud možno) kusové vzorky čerstvého uhlí,
- kalorimetrická sledování provést co nejdříve po odběru vzorku (do doby analýzy skladovat vzorek v neprodyšném obalu v lednici),
- úpravu vzorku na požadovanou zrnitost provést až bezprostředně před experimentem, přičemž dobu úpravy omezit na minimum (≈ 20 min).

Při dodržení těchto bodů lze považovat analyzovaný vzorek uhlí za čerstvý. Hodnoty oxidačního tepla q^{30} [$J \cdot g^{-1}$] tak číselně odpovídají teplu chemické interakce uvolněnému jedním gramem čerstvého uhlí během půlhodinového kontaktu s kyslíkem při teplotě $30^\circ C$ a normálním tlaku (index 30 v označení q^{30} tak má dva významy – jednak vyjadřuje teplotu měření [$^\circ C$], jednak i dobu kontaktu uhlí s kyslíkem [min]).



Obr. 2: Kalorimetr C80 včetně ovládací a měřicí jednotky.

Tab. 2: Mezní hodnoty výsledků z metody pulzní kalorimetrie pro zařazení uhlí do jednotlivých kategorií náchylnosti k samovznícení.

Kategorie náchylnosti k samovznícení	q^{30} [J.g ⁻¹] - hnědá uhlí
I. Vysoce reaktivní uhlí	> 7,5
II. Reaktivní uhlí	3,5-7,5
III. Nereaktivní uhlí	< 3,5

Klasifikace hnědých uhlí dle náchylnosti k procesu samovznícení

Pro zařazení uhlí do jednotlivých kategorií podle predispozice k samovznícení se vychází z následujících mezních hodnot oxidačního tepla q^{30} , které vyplynuly z rozsáhlých zkoušek českých a slovenských typů uhlí [1]:

Výsledky stanovení náchylnosti k samovznícení studovaných vzorků

Náchylnost uhlí k samovznícení byla stanovena u všech čtyř sledovaných hnědouhelných vzorků. Z čerstvě odebraného vzorku byla připravena zrnitost 0,06-0,15 mm, která bezprostředně poté byla kalorimetricky proměřena při teplotě 30 °C. Vzorky byly měřeny bez úpravy vlhkosti (při původním obsahu vlhkosti). Z důvodu zamezení nežádoucí „preoxidace“ čerstvého vzorku vzdušným kyslíkem byl kladen důraz na to, aby příprava vzorku před vložením do kalorimetru byla co nejkratší.

Výsledky z měření hnědouhelných vzorků jsou shrnuty do následující výsledkové tabulky č. 3.

Z tabulky č. 3 je zřejmé, že nejvyšší oxidační teplo bylo stanoveno u vzorku „4 Hrabák-deponie“, které dané uhlí jednoznačně řadí do nejnebezpečnější kategorie I = vysoce reaktivní uhlí. Vzorek „3 ČSA“, s hodnotou oxidačního tepla 7,3 J.g⁻¹, pak „leží“ na samé hranici mezi kategoriemi I a II, z bezpečnostních důvodů byl ale tento vzorek také přiřazen do nejnebezpečnější kategorie I = vysoce reaktivní uhlí. Ostatní dva vzorky uhlí (1 Hrabák, 2 Centrum) lze pak charakterizovat jako reaktivní uhlí spadající do „střední“ kategorie II.

4.2 Postihnoutí vlivu zrnitosti na oxireaktivitu uhlí

Je známo, že rozmělněné uhlí podléhá oxidaci daleko snáze než uhlí kusové. Kvantifikací tohoto obecného poznatku se již dříve zabývali autoři, kteří sledovali rychlost oxidace v_{ox} pro různé zrnitostní frakce, charakterizované obvykle středním průměrem uhelných zrn d (2-10).

Výsledek bývá nejčastěji vyjádřen ve tvaru:

$$v_{ox} \sim d^{-k}, \quad (1)$$

kde k = exponent kvantifikující míru závislosti oxidační rychlosti na zrnitosti uhlí (v logaritmických souřadnicích $\log(v)$ vs. $\log(d)$ odpovídá hodnota k směrnici přímky).

Číselně se exponent k nejčastěji uvádí okolo hodnoty 0,33, což znamená, že oxidační rychlost je nepřímou úměrnou zhruba třetí odmocnině průměru zrn uhlí [3,7,9,10]. Některé zdroje však uvádějí, že rychlost oxidace prakticky nezávisí na velikosti uhelných zrn, tedy, že hodnota exponentu k je nulová [4,5,9,11].

Výsledky šetření vlivu zrnitosti na sledovaných vzorcích uhlí

Vliv zrnitosti uhlí na jeho oxireaktivitu byl v rámci tohoto projektu proměřen u tří vzorků – 1 Hrabák, 2 Centrum a 3 ČSA. U vzorku 1 Hrabák byla proměřena oxidační tepla q^{30} u zrnitostních frakcí 0,06-0,15 mm a 0,63-0,8 mm, u vzorků 2 Centrum a 3 ČSA u frakcí 0,06-0,15 mm a 0,8-1,0 mm. Zrnitostní frakce vzorku 1 Hrabák byly proměřeny ve vlhkém stavu, frakce dalších dvou vzorků byly (naopak) proměřeny ve vysušeném stavu. Sušení uhlí bylo přitom provedeno důsledně v průtoku inertního plynu (dusík, helium) při teplotě cca 100 °C. Následnou zkouškou inertně vysušeného uhlí bylo upřesněno, že zbytkový obsah vlhkosti takto upraveného uhlí byl menší než 0,5 %. Výsledky provedených kalorimetrických měření vlivu zrnitosti uhlí na oxidační teplo jsou shrnuty do výsledkové tabulky č. 3.

Výsledky vypovídají, že v rámci sledovaného rozmezí zrnitostí se oxidační teplo q^{30} de facto nemění. Na první pohled to je zřejmé u vzorků „2 Centrum“ i „3 ČSA“, kde jsou porovnávány vysušené zrnitostní frakce, přičemž naměřená oxidační tepla q^{30} jsou v obou případech prakticky totožná. U vzorku „1 Hrabák“, který byl proměřen ve vlhkém stavu, je situace poněkud složitější; pro hrubší zrnitost 0,63-0,8 mm byla totiž naměřena hodnota tepla q^{30} jednak větší (6,4 J.g⁻¹), jednak menší (2,5 J.g⁻¹) nežli pro frakci 0,06-0,15 mm (4,1 J.g⁻¹). Za pozornost ale stojí, že rozdílné hodnoty q^{30} pro frakci 0,63-0,8 mm byly stanoveny při rozdílném obsahu vlhkosti uhlí. Evidentně to signalizuje závislost oxidačního tepla na obsahu vlhkosti daného uhlí, v důsledku čehož vyplývá logický požadavek, aby šetření vlivu zrnitosti na oxireaktivitu uhlí byla provedena za stejného obsahu vlhkosti uhlí. Při respektování tohoto požadavku pak můžeme předpokládat, že v případě obsahu vlhkosti okolo 22 % jsou oxidační tepla q^{30} pro obě sledované zrnitostní frakce rovněž u vzorku „1 Hrabák“ zcela srovnatelná (přibližně 4 J.g⁻¹) a potvrzují tak praktickou nezávislost oxidačního tepla na zrnitosti uhlí (ve sledovaném rozmezí cca 0,1-1 mm).

Prokázaná nezávislost hodnot q^{30} na průměru zrn d u hnědého uhlí představuje de facto nulovou hodnotu exponentu k - viz vztah (1). Prakticky to znamená, že odkrývání nového

Tab. 3: Ukazatele predispozice sledovaných uhlí k samovznícovacímu procesu.

Vzorek (lokalita) č.	W^* (%)	Hodnota q^{30} [J.g ⁻¹]**	Kategorie, zařazení
1 Hrabák	22,1	4,1±0,4	II. reaktivní uhlí
2 Centrum	28,2	5,4±0,3	II. reaktivní uhlí
3 ČSA	25,4	7,3±0,4	I. vysoce reaktivní uhlí
4 Hrabák-deponie	17	10,2±0,5	I. vysoce reaktivní uhlí

* Obsah vlhkosti uhlí při kalorimetrické zkoušce.

** Hodnoty oxidačního tepla q^{30} jsou vztaženy na 1 gram bezvodého uhlí.

Tab. 4: Závislost oxidačních tepel q^{30} na zrnitosti uhlí.

Vzorek	Zrnitostní frakce (mm)	Obsah vlhkosti při zkoušce (%)	Oxidační teplo q^{30} [J.g ⁻¹]
1 Hrabák	0,16-0,15	22,1	4,1
	0,63-0,8	28	2,5
	0,63-0,8	17,5	6,4
2 Centrum	0,06-0,15	< 0,5	4,2±0,2
	0,8-1,0	< 0,5	4,2±0,4
3 ČSA	0,06-0,15	< 0,5	2,8
	0,8-1,0	< 0,5	2,6

* Chybové odchylky u vzorku 2 Centrum odpovídají maximálním odchylkám od střední hodnoty ze dvou opakování měření.

povrchu při rozmělnování hnědého uhlí nevede ke zpřístupnění nových reakceschopných míst a tedy, že kyslík je schopen dosáhnout všech reakčních center již při zkouškách s nejhrubší sledovanou zrnitostní frakcí daných uhlí.

4.3 Postihnutí vlivu vlhkosti uhlí na jeho oxireaktivitu

Vlivu vlhkosti uhlí (jakožto základní doprovodné složky přírodního uhlí) na jeho oxidační proces byla, a stále je, věnována značná pozornost [2,3,4,12,13,14,15,16-27]. Jsou přitom publikované prakticky všechny alternativy, které uvedený systém poskytuje - totiž, že s rostoucím obsahem vlhkosti uhlí W rychlost oxidace klesá [2,22], vzrůstá [13,14,20], že se skoro nemění [21] a rovněž, že závislost vykazuje extrém [3,4,16,23].

Jasno v této otázce nepřinesla ani kalorimetrie. Zatímco Žislina a Hodges zjistili, že vývin oxidačního tepla je u vlhkého uhlí vyšší než u uhlí vysušeného [15,17], Tashiro popisuje trend zcela opačný [18]. Kalorimetrie však umožnila ujasnit proporce mezi teplem vznikajícím při vlastní oxidaci uhlí a teplem spjatým pouze s fázovou přeměnou vody při změně obsahu vlhkosti uhlí (tj. uvolnění tepla při zvýšení obsahu vlhkosti uhlí - kondenzaci vodní páry, resp. spotřebě tepla při snížení obsahu vlhkosti uhlí - odpaření vody). Bhattacharyya i Hodges [12,17] takto stanovili, že vývin oxidačního tepla je v porovnání s teplem kondenzačním téměř zanedbatelný. Tento závěr vyplývá i z prací dalších autorů [4,19,20,24], kteří prokázali, že působení vlhčeného dusíku na předsušená hnědá uhlí vyvolá vlastně stejně významný vzestup teploty (až 50 °C) jako průtok vlhčeného kyslíku.

Výrazné hodnoty kondenzačního tepla vody se (mimo jiné) odrážejí ve striktních požadavcích pro realizaci experimentálních měření oxidačních tepel. Pro získání věrohodných údajů o vlivu vlhkosti na oxidační proces je z tohoto pohledu zcela nezbytné pracovat za podmínek, kdy se obsah vlhkosti uhlí nemění, tzn. při ustálené rovnováze mezi vlhkostí uhlí a vlhkostí oxidujícího média. V této souvislosti je příznivou skutečností, že použitá metoda pulsní průtokové kalorimetrie umožňuje mít fázové přechody vody během experimentu zcela pod kontrolou, takže naměřené tepelné efekty q^{30} skutečně odrážejí pouze vlastní interakci kyslíku s uhlím.

Výsledky šetření vlivu vlhkosti na oxireaktivitu sledovaných vzorků hnědých uhlí

Vliv vlhkosti uhlí na jeho oxireaktivitu (vyjádřené prostřednictvím oxidačních tepel q^{30}) byl v rámci této práce zkoumán

u vzorků „2 Centrum“ a „3 ČSA“, přičemž v obou případech byly proměřeny tepelné oxidační efekty ve čtyřech situacích s rozdílným obsahem vlhkosti. Jedním z těch stavů je vždy víceméně původní obsah vlhkosti, respektive vzorek vysušený (na zbytkovou vlhkost pod 0,5 %). Ostatní dva vlhkostní stavy uhlí představují obsahy mezi těmito krajními hodnotami. V této souvislosti je potřeba zdůraznit, že veškeré změny obsahu vlhkosti uhlí byly důsledně realizovány v bezkyslíkaté atmosféře, aby nedocházelo k nežádoucímu zkreslení oxireaktivity uhlí v důsledku nekontrolovatelné oxidace uhlí před vlastní kalorimetrickou zkouškou. V rámci zde referovaných šetření bylo sušení uhlí provedeno v průtoku inertního plynu (dusík) při teplotě cca 100 °C. Výsledky provedených kalorimetrických měření vlivu vlhkosti uhlí na oxidační teplo jsou shrnuty do grafů č. 1 a 2.

Provedená měření prokazují zásadní vliv vlhkosti na výslednou hodnotu oxidačního tepla, přičemž tento vliv ale evidentně není „monotónní“. Zatímco snížení vlhkosti uhlí z původní hodnoty cca 28 % na nižší obsahy vlhkosti vede nejprve k markantnímu nárůstu oxidačního tepla, další sušení vzorků způsobuje zřejmý pokles oxidačního tepla. Grafy č. 1 a 2 tak názorně dokládají, že okolo hodnoty vlhkosti 15 % existuje stav uhlí, kdy je oxidační rychlost maximální, W_{max} . Takovýto charakter závislosti byl pozorován již dříve [3,4,16,23] a zřejmě nejvěrněji vystihuje chování chemicky interagujícího kyslíku s hnědouhelnými typy v celém rozsahu vlhkosti. Údaj W_{max} , kdy je oxidační rychlost maximální, bývá označován jako hygroskopický [4,16] nebo kritický [23] obsah vlhkosti. Jeho hodnotu zřejmě nelze považovat za konstantu, ale stojí za uvedení, že zde nalezená hodnota W_{max} okolo 15 % se shoduje s publikovanými údaji.

Z pohledu vlastního chemismu oxidační reakce uhlí lze existenci maxima v závislosti q^{30} vs. W (graf č. 1,2) zřejmě vysvětlit tvorbou hydroperoxidů: při daném obsahu vlhkosti W_{max} existují optimální podmínky pro tvorbu hydroperoxidů. Snížování tepel q^{30} pod úroveň W_{max} tak lze chápat jako postupný deficit vlhkosti pro průběh tvorby hydroperoxidů. Pokles hodnot q^{30} nad W_{max} zas odráží znesnadňování přístupu O_2 k reakčním místům na povrchu uhlí v důsledku rostoucího obsahu kondenzované vody.

4.4 Postihnutí vlivu teploty na oxireaktivitu uhlí

Vliv teploty na chemický děj je nejčastěji analyzován pomocí známé Arrheniovy rovnice [2,3,6,14,28,29,30], kterou lze pro získaná kalorimetrická data použít ve tvaru:

$$\ln(q^{30}) = \ln(A) - E/(R.T), \quad (2)$$

kde q^{30} teplo chemisorpce kyslíku [J.g^{-1}],
 A konstanta (tzv. preexponenciální faktor),
 E aktivační energie [J.g^{-1}],
 R univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ [J.mol.K]}$),
 T teplota experimentu [K].

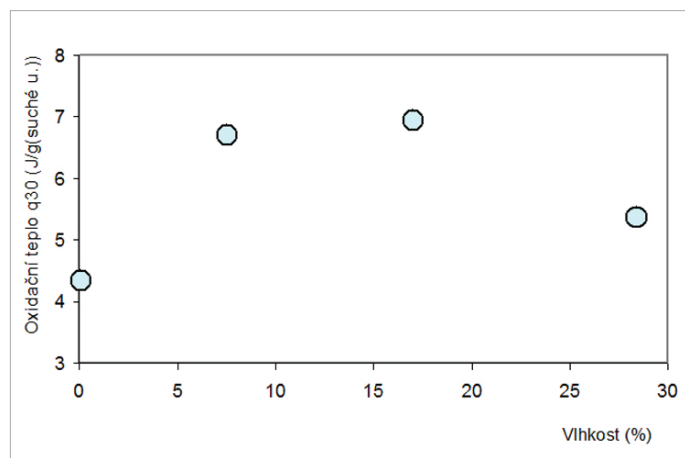
Význam Arrheniovy rovnice spočívá především v možnosti vyčíslit hodnotu aktivační energie E , kterou si zjednodušeně představujeme jako energetickou bariéru, jíž je potřeba překonat, aby daná reakce mohla proběhnout (čím je tedy hodnota E nižší, tím by reakce měla probíhat snáze). Nutno ovšem zdůraznit, že pro oxidaci uhlí - jako typicky heterogenní reakci - představuje aktivační energie E veličinu nutně efektivní a zahrnuje nejen chemické reakce, ale rovněž proces transportu (difuze) kyslíku k vlastním reakčním centrům. Dosud ovšem není ujednoceno, zda podíl transportních jevů výslednou hodnotu E zvyšuje či naopak snižuje [6].

Výsledky šetření vlivu teploty na oxireaktivitu sledovaných vzorků hnědých uhlí

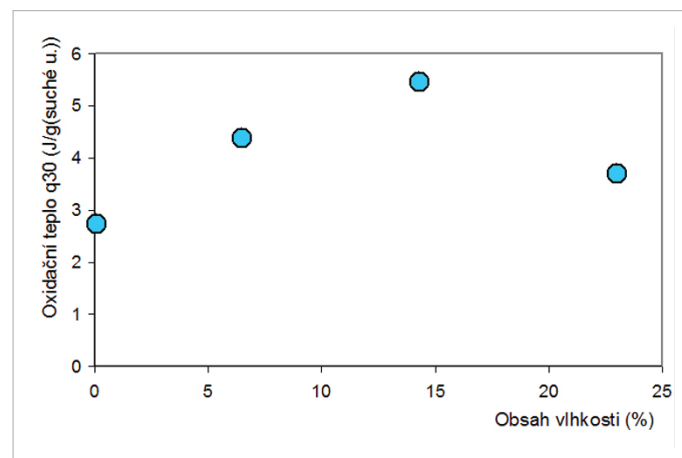
Vliv teploty na oxireaktivitu uhlí byl proměřen u vzorků hnědého uhlí „1 Hrabák“ a „2 Centrum“. Sledování byla provedena na zrnitostní frakci uhlí 0,06-0,15 mm v rozmezí teplot

30-150 °C. Naměřenou závislost oxidačních tepel q^{30} na teplotě pro vzorek Hrabák demonstruje graf č. 3, jenž dokazuje, že s rostoucí teplotou hodnoty vývinu oxidačního tepla výrazně narůstají, přičemž tento nárůst je v daném souřadném systému typicky exponenciálního charakteru. V souladu se zněním Arrheniovy rovnice (2) tak můžeme usoudit, že vynesemím experimentálních bodů v souřadnicích $\ln(q^{30})$ vs. $1/T$ dostaneme lineární závislost, z jejíž směrnice se dá (mj.) vyčíslit hodnota aktivační energie E . Získanou závislost v „arrheniovských souřadnicích“ pro vzorek 2 Centrum dokládá graf č. 4.

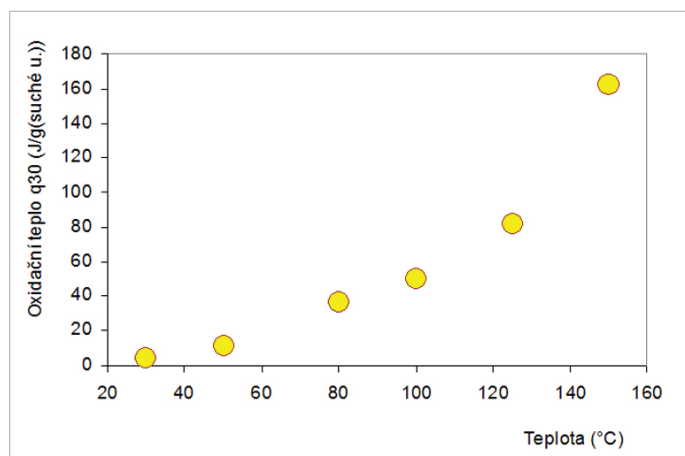
Graf č. 4 tak poměrně přesvědčivě vypovídá o přímkovém charakteru teplotní závislosti oxidačního tepla, a tedy o vhodnosti (možnosti) využití Arrheniovy rovnice (2) pro kvantitativní popis této závislosti. Jako základní parametr kvantifikující teplotní závislost oxidačního tepla tak byly vyčísleny hodnoty aktivačních energií E pro obě sledovaná uhlí. Pro vzorek „1 Hrabák“ byla zjištěna hodnota $E = 30,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$, pro vzorek „2 Centrum“ pak $E = 34,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Nalezené hodnoty E spadají do intervalu 20-70 kJ.mol^{-1} , který odpovídá nejčastěji publikovaným hodnotám aktivačních energií procesu oxidace uhlí [28,29,30]. Hodnota aktivační energie $\approx 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ přitom představuje téměř zdvojnásobení vývinu tepla q^{30} při nárůstu teploty o 10 °C.



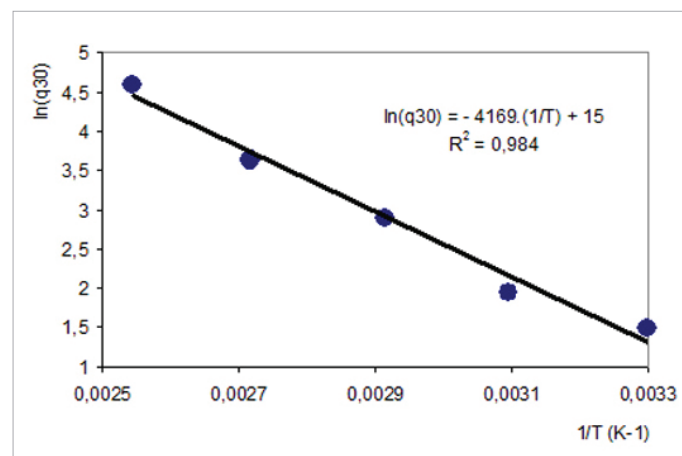
Graf 1: Vliv vlhkosti na oxidační teplo vzorku „2 Centrum“.



Graf 2: Vliv vlhkosti na oxidační teplo vzorku „3 ČSA“.



Graf 3: Vliv teploty na oxidační teplo vzorku „1 Hrabák“.



Graf 4: Vliv teploty na oxidační teplo vzorku „2 Centrum“.

5 Závěrečné posouzení

Základní informace o oxidačním chování hnědého uhlí, jak byly získány experimentálním šetřením dané vzorkové základny (4 vzorky), lze shrnout do následujících bodů:

- Sledovaná hnědá uhlí spadají do kategorie vysoké (2 vzorky) respektive střední (2 vzorky) predispozice k samovznícovacímu procesu.
- Vzorky nevykazují závislost oxidačního tepla na velikosti zrnitosti uhlí (v rozmezí 0,1-1 mm).
- Vlhkost uhlí ovlivňuje hodnoty oxidačního tepla nelineárně (nemonotónně), tato závislost vykazuje maximum okolo obsahu vlhkosti $W_{max} = 15\%$.
- Nárůst oxidačního tepla s teplotou se řídí exponenciální, Arrheniovou závislostí, přičemž byly nalezeny hodnoty aktivačních energií v rozmezí 30 až 35 kJ.mol⁻¹.

Můžeme tedy shrnout, že v další fázi řešení projektu bude možno získané experimentální výsledky využít mj. jako vstupní podklady při tvorbě numerického modelu chování uhelné hmoty na skládkách a deponiích. Údaje o naměřených ukazatelích oxireaktivity pak mohou být také základem pro „zmapování“ (pasportizaci) v současnosti dobývaných typů hnědého uhlí z hlediska jejich náchylnosti k procesu samovznícení.

Poděkování

Tento článek byl vypracován v rámci programu ALFA projektu TA01020351 za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím TA ČR.

Literatura

- [1] TARABA, B.: *Nízkoteplotní oxidace a samovznícování uhelné hmoty*, Ostravská univerzita, 2003, 112 s., ISBN 80-7042-832-5.
- [2] SARANČUK, V.I. a kol.: *Okislenie i samovozgoranie tverdogo topliva*, Naukova Dumka, Kijev, 1994, ISBN 5-12-003993-6.
- [3] SONREAL, E.A., ELLMANN, R.C.: *Laboratory Determination of Factors Affecting Storage of North Dakota Lignite*, US Bureau of Mines, RI 7887, 1974.
- [4] ČERNÝ, V., KLÁN, J., LANKOVÁ, S.: *Bilance spotřeby kyslíku při oxidaci uhlí*. Acta Montana, č. 14 (1971), s. 52.
- [5] KAJI, R., HISHINUMA, Y., NAKAMURA, Y.: *Low temperature oxidation of coals - a calorimetric study*, Fuel 66 (1987) s. 154.
- [6] KARSNER, G.G., PERLMUTTER, D.D.: *Reaction regimes in coal oxidation*. AIChE Journal, 27 (1981), s. 920.
- [7] SCHMIDT, L.D.: *Chemistry of coal utilization*, Willey, New York, 1945.
- [8] ALPEROVIČ, V.J.A., ČUNTU, G.I., PAŠKOVSKIJ, P.S.: *Opredělenie skorosti chemosorbicii kisloroda ugljami, Chimija tverd. topliva*, č.6 (1975), s.124.
- [9] CARPENTER, D.L., SERGEANT, G.D.: *The initial stages of the oxidation of coal with molecular oxygen III* – *Effect of particle size on rate of oxygen consumption*, Fuel 45 (1966), s. 311.
- [10] PALMER, A.D., CHENG, M., GOULET, C., FURIMSKY, E.: *Relation between particle size and properties of some bituminous coals*. Fuel 69 (1990), s. 183.
- [11] LANGHOFF, V.J., PETERS, W.: *Zur gravimetrischen bestimmung der O₂ – aufnahme von steinkohlen bei raumtemperatur*, Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie 17 (1964), s. 900.
- [12] BHATTACHARYYA, K.K.: *The role of sorption of water vapour in the spontaneous heating of coal*, Fuel 50 (1971), s. 367.
- [13] WINMILL, T.F.: *Absorption of oxygen by coal*, Transactions of the Institution of Mining Engineers 48 (1914-15), s. 508.
- [14] NORDON, P., YOUNG, B.C., BAINBRIDGE, N.W.: *The rate of oxidation of char and coal in relation to their tendency to self-heat*, Fuel 58 (1979), s. 443.
- [15] ŽISLINA, I.L.: *Issledovanie teplovydelenija při nizkotemperaturnom okislenii uglja*, Ugol Ukrainy, č. 10 (1964), s. 46.
- [16] DOBAL, V., SÝKOROVÁ, I., VALEŠKA, F., HEMELÍKOVÁ, B.: *Metody stanovení aktivity hnědých uhlí ke kyslíku*, Výzkumná zpráva ÚGG ČSAV Praha, 1983.
- [17] HODGES, D.J., ACHARJEE, B.: *A microcalorimetric study of the influence of moisture on the spontaneous heating of coal*, The Mining Engineer, November, 126 (1966-67) s. 121.
- [18] TASCHIRO, J., KONO, M., TAKAKUWA, I.: *The influence of moisture on the spontaneous heating of coal*, (2nd report), J. Min.Metall.Inst. Japan., 89 (1973), s. 456.
- [19] BACHELOR, F.W., MAJUMDAR, A., BUCKMASTER, H.A., DUCZMAL, T., CHAKRAVORTY, R.N.: in *Proceedings of 1987 International Conference on Coal Science* (Ed. J.A.Moulijn), Elsevier S.P., 1987, s. 427.
- [20] SMITH, A.C., LAZZARA, C.P.: *Spontaneous Combustion Studies of U.S. Coals*, BuMines R.I. 9079, 1987.
- [21] KUČHTA, J.M., ROWE, V.R., BURGESS, D.S.: *Spontaneous Combustion Susceptibility of U.S.Coals*, BuMines RI 8474, 1980.
- [22] VĚŽNÍKOVÁ, H.: *Vliv vlhkosti a tepelné vodivosti uhlí a hornin na náchylnost sloje k samovznícení*, ZZ, VVUÚ Ostrava- Radvanice, 1985.
- [23] CHEN, X.D., STOTT, J.B.: *The effect of moisture content on the oxidation rate of coal during near-equilibrium drying and wetting at 50°C*. Fuel 72 (1993), s. 787.
- [24] BERKOWITZ, N., SCHEIN, H.G.: *Heats of wetting and spontaneous ignition of coal*, Fuel, 30 (1951), s. 94.
- [25] MEDEK, J.: *Enthalpy of immersion as a surface characteristic of coal*, in Sb. 5th Conference on Adsorption, Liblice 1983, s. 277.

- [26] CHRISTIE, G.B.Y., MAINWARING, D.E.: *Oxidative and immersional heating on low rank coal surfaces*, Fuel 71 (1992), s. 443.
- [27] OGUNSOLA, O.I., MIKULA, R.J.: *A study of spontaneous combustion characteristics of Nigerian coals*. Fuel 70 (1991), s. 258.
- [28] DAVIDSON, R.M.: *Natural oxidation of coal*, IEA Coal Research, 1990, ISBN 92-9029-181-8.
- [29] CRONAUER, D.C., RUBERTO, R.G., SILVER, R.S., JENKINS, R.G., ISMAIL, I.M.K., SCHLYER, R.G.: *Liquefaction of partially dried and oxidized coals*, 1. Coal drying and oxidation. Fuel 62 (1983), s. 1116.
- [30] SEVENSTER, P.G.: *Studies on the interaction of oxygen with coal in the temperature range 0° to 90° C*, Part I, Fuel 40 (1961), s. 7.