

Richard KELER*

APARATURA K HODNOCENÍ DYNAMIKY SORPCE KYSLÍKU NA UHELNOU HMOTU

INSTALLATION FOR THE OXYGEN SORPTION DYNAMICS ASSESSMENT OF COAL

Abstrakt

Princip metody hodnocení dynamiky sorpce kyslíku spočívá ve sledování tlakových změn uvnitř baněk s uhelným vzorkem. Tato metoda předpokládá, že uhelná hmota sorbuje kyslík z atmosféry v uzavřené baňce. V důsledku této sorpce dochází k podtlaku v baňce oproti okolní atmosféře. Hodnocení dynamiky sorpce kyslíku probíhá za teploty okolí v laboratoři. Na začátku testu je složení atmosféry v baňkách totožné se složením atmosféry okolí. Při oxidaci všeho vzdušného kyslíku uvnitř baňky a při vyloučení jakýchkoli vedlejších vlivů by uvnitř baňky došlo k poklesu tlaku rovnajícímu se původnímu parciálnímu tlaku kyslíku, tedy cca 21 kPa [1], [2], [3]. V článku je uveden stručný přehled metod ověřování dynamiky sorpce kyslíku na uhelnou hmotu, včetně realizace aparatury na HGF VŠB-TU Ostrava, které byl předlohou americký „Flask Test“.

Abstract

The principle of the oxygen sorption dynamics assessment method is based on monitoring of pressure changes inside enclosed flasks with coal samples. This method assumes that the coal mass absorbs oxygen from the atmosphere in the enclosed flask. As a consequence of this sorption, there is underpressure in the flask in comparison with the surrounding atmosphere. The oxygen sorption dynamics assessment is carried out at the temperature of the environment in the laboratory. At the beginning of the test, the composition of the atmosphere in the laboratory is identical to the atmosphere of the environment. In the case that all external influences will be eliminated and all oxygen air will oxygenize inside the flask, the pressure would drop inside the flask and it would equal the original partial oxygen pressure, i.e. approximately 21 kPa [1], [2], [3]. This article presents a brief overview of oxygen sorption dynamics verification methods and include the realization of oxygen static method at the HGF VŠB-TU Ostrava.

Key words: sorption, oxidation of coal, methods of self heating study, U index, Flask test.

Úvod

Všechny pevné porézní materiály mohou adsorbovat plyn či kapalinu. Sorpce je chemický či fyzikální děj, projevující se u celé řady pevných látek. V podstatě jde o schopnost tuhé látky poutat na sebe či do sebe plyny a kapaliny nebo je uvolňovat. Tento děj ovlivňuje celá řada faktorů, ať již jde o velikost pórů, jejich tvar, velikost povrchu a tvarové charakteristiky částic dané látky, či jiné fyzikální děje a jevy např. difúze, viskozita a mezimolekulové síly. Hodnocení dynamiky sorpce kyslíku je jednou z možností zjišťování náchylnosti uhelné hmoty k samovznícení. Tento způsob hodnocení vlastností uhelné hmoty se zdá být obzvláště vhodným především proto, že oxidace je hlavní příčinou samovznícení uhlí.

* Ing., VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba

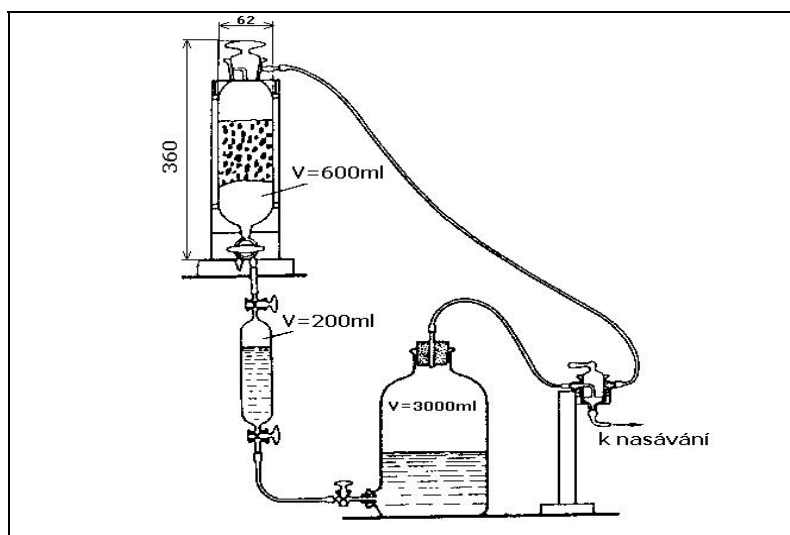
Ruský „U“ index

Hodnocení dynamiky sorpce kyslíku je původně ruská metoda, známější pod názvem „U index“ [2], jejímž autorem je V.S.Veselovskij. „U index“ metoda spočívá v uzavření 40g uhelného vzorku o zrnitosti 1-3,175 mm do nádoby po stanovený čas 24 hod za konstantních podmínek. Schéma aparatury je znázorněno na obr. 1. Po uplynutí tohoto času je atmosféra v nádobě analyzována na obsah CH₄, O₂ a CO₂. Tato analýza slouží k výpočtu spotřeby kyslíku uhlím. Výsledek má rozměr [ml/hod/g], což je spotřeba kyslíku za hodinu na gram uhlí. Toto je tedy index adsorpce kyslíku a U index uhlí. U index se stanoví podle vzorce (1), vztah je uveden v původním tvaru podle [2], včetně původních symbolů:

$$U = -\frac{V(B-P)}{W \cdot t \cdot 760} \ln \frac{(1-CO)Ca}{CO(1-Ca)}, \quad (1)$$

kde:

- V – Objem vzduchu v uzavřené nádobě (ml),
- P – Tlak nasycené páry při 25°C (23,8 mm Hg),
- B – Barometrický tlak (mm Hg),
- W – Navážka uhlí (g),
- t – Čas adsorpce (hod),
- CO – Koncentrace kyslíku ve vzduchu,
- Ca – Koncentrace kyslíku ve vzduchu nádoby po čase t ,
- 760 – Barometrický tlak vzduchu za n.p. (101,325 kPa).



Obr. 1: Schema aparatury Veselovského [2]

Tato metoda je dosud používána např. v Indii [4],[5].

Polský „k index“

V Polsku byla vyvinuta obdobná metoda nazývaní se konstanta rychlosti oxidace „k“ což je obdobně jako U index míra chemické reaktivity uhlí ke kyslíku [6]. Zásadním rozdílem proti ruské metodě je měření koncentrací pouze dusíku a kyslíku, různé teploty, pro které je konstanta počítána, délka testu a konstrukce měřící aparatury. Index se počítá z rovnice (2):

$$k = \frac{V}{m \Delta \tau} \ln \left[\frac{(O_2)'(N_2)''}{(O_2)''(N_2)'} \right], \quad (2)$$

kde:

- V – objem směsi plynů,
- m – hmotnost uhelné hmoty,
- τ – délka působení,

$(O_2)', (N_2)'$ – objemová koncentrace kyslíku a dusíku na začátku pokusu,

$(O_2)'', (N_2)''$ – objemová koncentrace kyslíku a dusíku na konci pokusu.

„Flask Test“ amerického úřadu bezpečnosti dolů

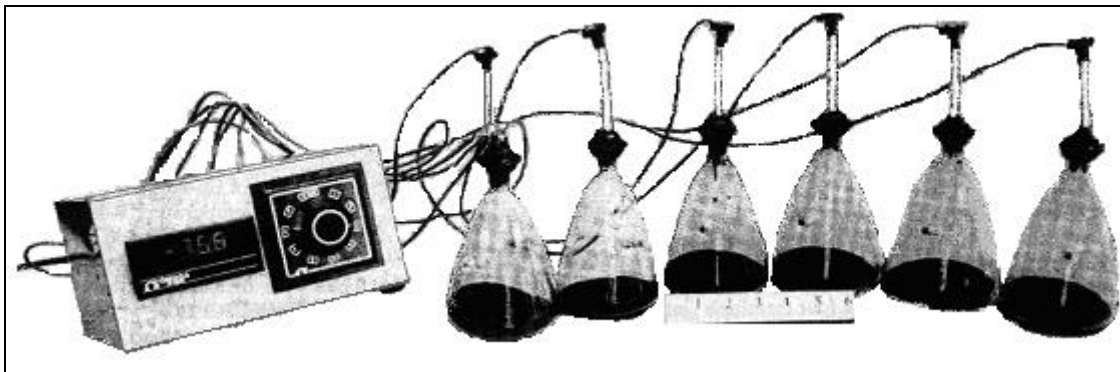
V neposlední řadě je třeba zmínit americkou metodu tzv. Flask Test [1]. Délka testu je 7 dní, vzorky jsou uzavírány do šesti Erlenmayerových nádob, které jsou opatřeny tlakovými čidly. Hmotnost navážky činí 50g, měřen je celkový pokles tlaku po 7 dnech. Na konci testu je zkoumáno složení směsi plynu v lahvích na obsah O_2 , CO, CO_2 , CH_4 . Na základě těchto naměřených hodnot se počítá objemové množství spotřebovaného kyslíku a CO index (3). Aparatura je na obrázku 2.

$$COindex = \frac{CO}{O_2}, \quad (3)$$

kde:

CO – objemové množství CO v nádobě (ppm),

O_2 – množství adsorbovaného kyslíku v objemových procentech.



Obr. 2: Aparatura „Flask Test“ amerického úřadu bezpečnosti dolů [1]

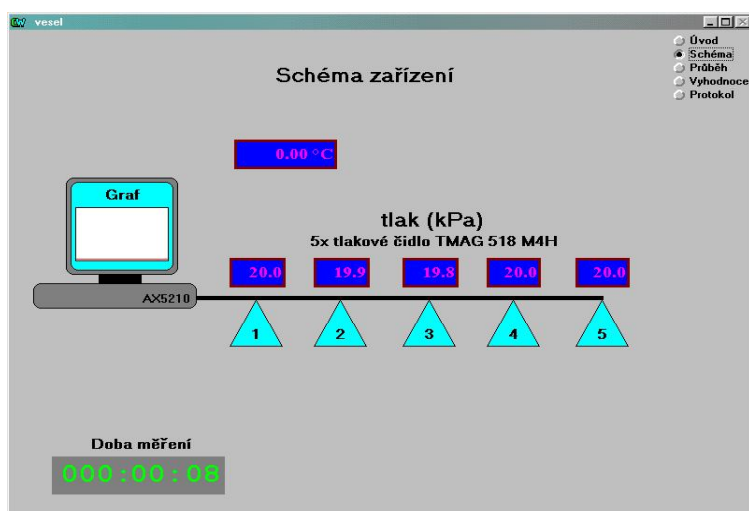
Aparatura HGF VŠB-TU Ostrava

Aparatura obsahuje pět Erlenmayerových nádob o obsahu 0.5 l, vybavených tlakovými senzory absolutního tlaku typu TMAG 518 M4H, výrobce firma CRESSTO s.r.o (Rožnov pod Radhoštěm) s měřicím rozsahem 70 – 110 kPa, jedním teplotním senzorem typu P10U, výrobce REGMET, s.r.o (Valašské Meziříčí), s rozsahem měření 0-40 oC. Tlakové senzory jsou využity pro snímání poklesu tlaku v Erlenmayerových nádobách, senzor teploty slouží k měření teploty laboratoře pro účely kompenzace teplotních změn v laboratoři. Propojení měřicích senzorů s operačním systémem PC je realizováno převodníkovou A/D kartou AXIOM 5210. Vyhodnocení měřených veličin je zabezpečeno počítačem PC vybaveným vývojovým programem Control Web 2000 s autorem naprogramovanou účelovou aplikací [7]. Na obr. 4 je schéma aparatury ze softwarové aplikace. Aparatura je znázorněna na obrázku 3.



Obr. 3: Aparatura na VŠB – TU Ostrava.

Navážka vzorku umístěného v jedné Erlenmayerově nádobě činila 50 g, stanovena laboratorní vahou s přesností 0.1 g (SCALTEC INSTRUMENTS, typ SPB 63, viz obr. 3. Doba rozboru byla na základě předchozích ověřovacích případů stanovena na 7 dnů. Jak je patrné tato metoda na rozdíl od metod popsanych výše sleduje pouze pokles tlaku v uzavřených nádobách, bez ohledu na složení plynné atmosféry uvnitř nádob po skončení testu. Na Ústavu geologie a geotechniky ČSAV v Praze se v 80. letech věnovali obdobné metodě, avšak za odlišného tlaku uvnitř uzavřených nádob než je tlak atmosférický, s jinými koncentracemi kyslíku a pouze pro hnědá uhlí [8].



Obr. 4: Softwarová aplikace

Experimentální výsledky na HGF VŠB-TU Ostrava

V laboratoři samovznícení látek na VŠB-TU Ostrava byla provedena řada rozborů k ověření ovlivňujících faktorů měření. Cílem bylo popsat tyto faktory a navrhnout opatření k jejich eliminaci.

Vyrovnání vlivu okolní teploty na měřící aparaturu

Softwarové zpracování dat dává možnost minimalizovat vedlejší vlivy měření. V případě této metody byla nejpodstatnějším vlivem okolní teplota. K eliminaci tlakových změn vlivem kolísání okolní teploty uvnitř erlenmayerových nádob byla použita přepočtení stavová rovnice (4) za n.p..

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} ; V = konst. \quad (4)$$

V tomto případě byla použita ve tvaru (5):

$$p_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1} \quad (5)$$

$$T_1 = T + t \quad (6)$$

$$T_2 = T + t_{n.p.} \quad (7)$$

kde:

p_1 – tlak čidla (kPa),

p_2 – tlak přepočtený (kPa),

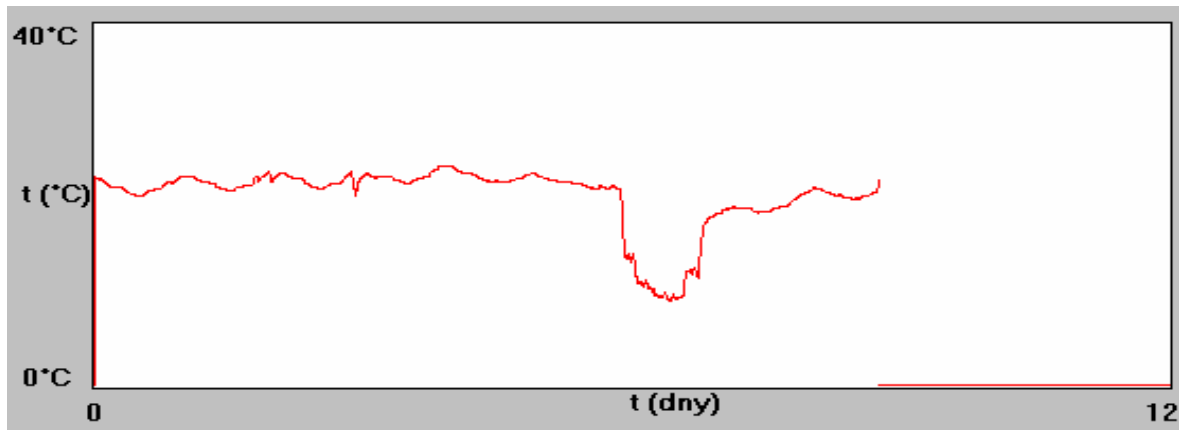
T_1 – absolutní teplota okolní (°K),

T_2 – absolutní teplota za normálních podmínek (°K),

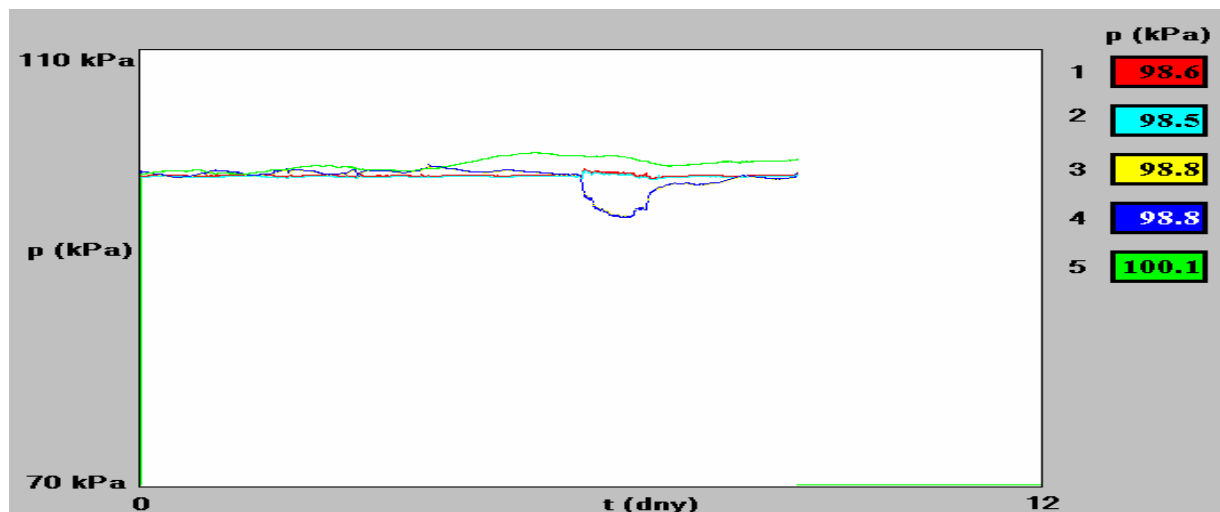
t – teplota čidla (°C),

$t_{n.p.}$ – teplota za normálních podmínek (°C).

Správnost algoritmu pro korekci teplotních rozdílů laboratoře byla testována za použití utěsněných nenaplněných nádob. Hodnoty teploty a tlaků čidel byly snímány pomocí programové aplikace v intervalech 3 minuty. Vliv přepočtení rovnice na průběh snímaného tlaku můžeme názorně vidět na obrázku 5 a 6. Obrázky uvádějí případ poklesu teploty v laboratoři, který byl docílen ponecháním otevřených oken laboratoře v zimním období (pokles o 11°C).



Obr. 5: Průběh teploty v laboratoři.



Obr. 6: Průběh měřeného tlaku.

Popis jednotlivých čidel:

Čidlo 1	Výstup z čidla upravený přepočtení rovnicí
Čidlo 2	Výstup z čidla upravený přepočtení rovnicí
Čidlo 3	Výstup z čidla bez přepočtení rovnice

Čidlo 4	Výstup z čidla bez přepočtení rovnice
Čidlo 5	Barometrický tlak

Z grafů je patrné, že přepočet při zvýšení teploty okolí reaguje snížením tlaku tak, aby omezil vliv okolní teploty na samotné měření. Dokonalejší eliminace vlivu okolní teploty by mohlo být docíleno přidáním korekčních konstant do stavové rovnice (4), ale vzhledem k uspokojivým výsledkům to není nutné. Vliv rozdílu teploty laboratoře za běžných podmínek (cca +/- 4°C) na dynamiku sorpce byly u předmětné aparatury zanedbány. Autor Veselovskij [2] vyřešil vliv teploty uzavřením aparatury do teplotně temperovaného boxu o teplotě 25°C.

Uchovávání vzorků

Dalším z parametrů ovlivňujících měření je způsob uchovávání vzorků. Z tohoto důvodu byl proveden rozbor zaměřený na sledování rozdílů sorpce kyslíku mezi vzorky, které byly různou dobu vystaveny vlivům okolního prostředí (atmosféra v laboratoři). Potvrdily se rozdíly v sorpci čerstvých vzorků a vzorků ponechaných nějaký čas na vzduchu. Z toho důvodu jsou vzorky v co nejkratším čase po odběru vakuovány. K vakuovému sáčkování je používán odsávací systém se svářečkou typ VACSYS VG-017-P, italského výrobce Zepter, včetně originálních polyetylenových sáčků Zepter určených k vakuování potravin, obr. 7.



Obr. 7: Vakuovací zařízení Zepter VACSYS VG-017-P

Dalším patrným jevem je, že frakcí, na kterou má způsob uchovávání nejmenší vliv je podsítné. To je další z důvodů použití podsítného 0,2 mm pro rozboru.

Vliv frakce na dynamiku sorpce kyslíku

Nemalou úlohu při zjišťování náchylnosti uhlí k samovznícení má zrnitost vzorku. Úkolem bylo zjistit jaká velikost frakce je pro danou metodu nejvhodnější. Hledisek pro výběr správné velikosti frakce bylo několik, jedním z nich bylo najít frakci, na niž by změny okolních podmínek měly nejmenší vliv. A dalším hlediskem bylo najít frakci s největším poklesem tlaku v uzavřených nádobách reprezentující skutečné vlastnosti uhlí.

Při rozboru byly použity tyto frakce:

- 1,5 – 0,6 mm,
- 0,6 – 0,3 mm,
- podsítné pod 0,3 mm.

Na obrázku 8 je vidět rozdíl sorpcí mezi jednotlivými frakcemi.

Zatímco mezi jednotlivými frakcemi není podstatný rozdíl v sorpci, podsítné jednoznačně prokázalo sorpci vyšší. Po provedení rozborů a zhodnocení výsledků bylo rozhodnuto, že se nadále pro tuto metodu bude používat frakce podsítné 0,2mm.

Hodnotící parametr

Na základě hodnocení výsledků rozborů autor článku navrhl, jako hodnotící parametr náchylnosti uhelné hmoty k samovznícení obsah plochy nad křivkou poklesu tlaku v uzavřených lahvích. Cílem hodnotícího parametru je postihnout celkový pokles tlaku i gradient počátečního poklesu tlaku. Na obrázku 9 je znázorněna plocha nad křivkou poklesu tlaku. Plocha poklesu tlaku S se určí podle vztahu (8).

$$S = \sum_0^t (p_0 - p_t) \Delta t, \quad (8)$$

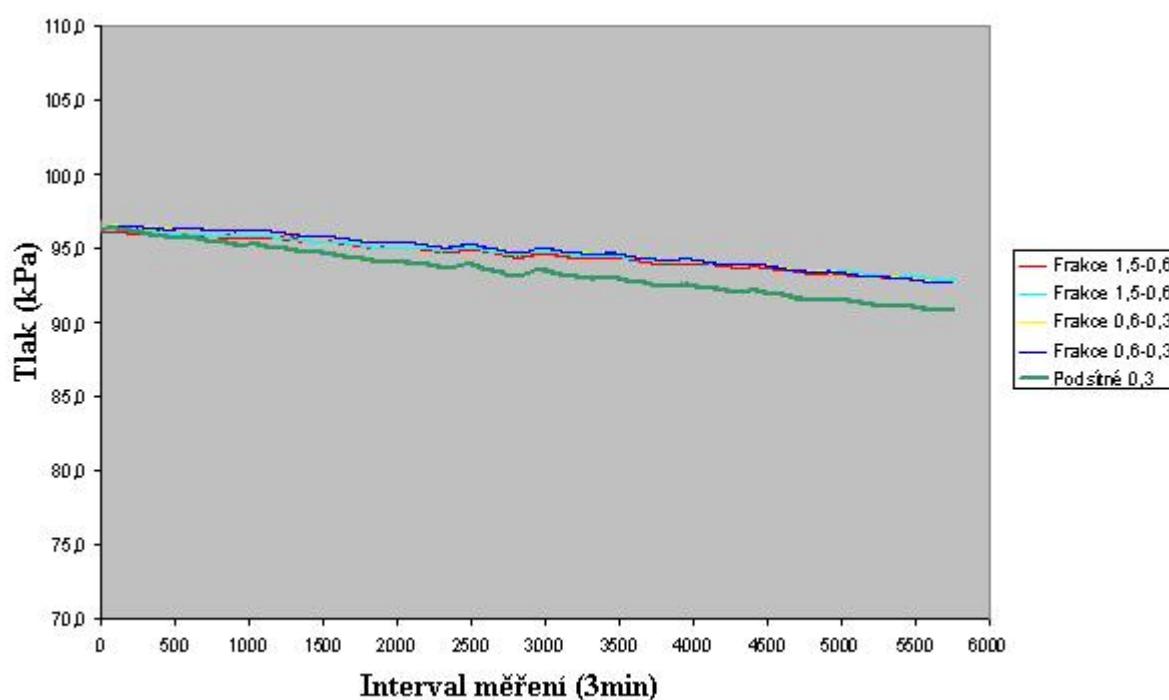
kde:

S – plocha,

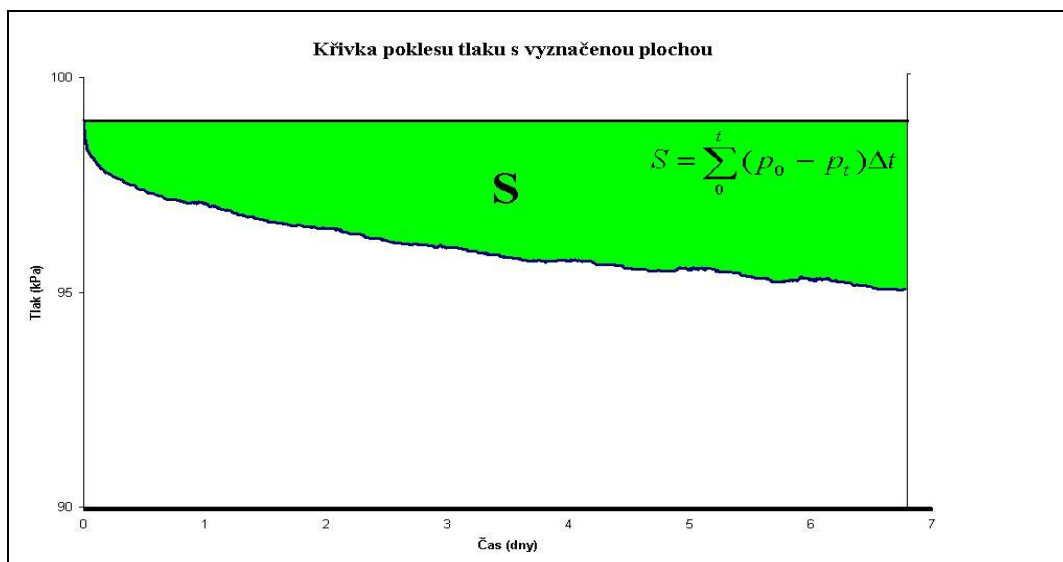
P_0 – počáteční tlak,

P_t – tlak v čase t ,

Δt – časový interval (3 min).



Obr. 8: Rozdíl sorpce kyslíku na odlišnou frakci uhelných zrn



Obr. 9: Hodnocení poklesu tlaku.

Závěr

Všechny výše uvedené metody sledují změny fyzikálních a chemických parametrů uvnitř uzavřených nádob obsahujících uhelný vzorek. Každá z těchto metod, kromě metody používané na VŠB-TU Ostrava, hodnotí po skončení testu atmosféru uvnitř nádob. Hodnocení na základě velikosti plochy nad křivkou poklesu tlaku představuje značné zjednodušení, jež usnadňuje použití této metody v praxi. V současnosti se autor zabývá ověřením metody v podmínkách OKR a určením klasifikační stupnice náchylnosti uhlí k oxidaci.

Literatura

- [1] MIRON, Y., SMITH, A. C., LAZZARA, CH. P.: Sealed Flask Test for Evaluating the Self-Heating Tendencies of Coal. *Report of investigations/1990, RI 9330, Bureau of Mines, 1990.*
- [2] VESELOVSKIJ, V. S.: Fizičeskije osnovy samovozgoranija uglja i rud. *Izdatelstvo Nauka, Moskva, 1972.*
- [3] ADAMUS, A.: Laboratorní metody ověřování náchylnosti uhlí k samovznícení v OKR. *Listovka „Záchranář“, 2 (1998), s. 6-7.*
- [4] PANIGRAHI, D. C., OJHA, A., SAXENA, N. C., KEJRIWAL, B. K.: A Study of Coal Oxygen interaction by Using Russian U-index and Its Correlation with Basic Constituents of Coal with Particular Reference to Jharia Coalfield. *In 27th Konference of Safety in Mines Research Institutes, New Delhi, India, 1997.*
- [5] SINGH, R. V. K., SHARMA, A., JHANWAR, J. C.: Different techniques for study of spontaneous heating susceptibility of coal with special reference to Indian coals. *Journal of Mines, Metals and Fuels, February-March 1993, s. 60-64.*
- [6] MUZYCZUK, J.: Incipient period of spontaneous fires as in the light of kinetic studies of coal oxidation process. *Prace GIG, Katowice.*
- [7] ADAMUS, A. et al.: Pasportizace uhelných slojí České republiky – náchylnost k samovznícení IV., *Ostrava, Ostrava, 2002.*
- [8] SÝKOROVÁ, I., DOBAL, V., HEMELÍKOVÁ, B.: Statická metoda pro stanovení aktivity hnědých uhlí ke kyslíku., *Uhlí, 33, 1985, 4, s. 154-159.*

Summary

All of the above-mentioned methods monitor the changes of physical and chemical parameters inside enclosed vessels containing the coal sample. In addition, the relations of the changes of these parameters with the liability of the coal sample to spontaneous ignition are monitored.

Currently, the research at the VŠB-TU Ostrava focuses on finding the assessment parameter of spontaneous ignition of the coal that follows on from the measured values. In addition, it attempts to describe the factors that influence measurement.

Recenzenti: Prof. Ing. Miroslav Kaloč, CSc., FMMI, VŠB-TU Ostrava,
Ing. Ivana Sýkorová, DrSc., Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, Praha.