ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1988

Seria: ENERGETYKA z. 96 Nr kol. 1004

Stefan POSTRZEDNIK
Ryszard BIAŁECKI
Andrzej NOWAK

PROCES SAMOZAGRZEWANIA SIĘ PALIW STAŁYCH
- Przegląd literatury oraz propozycje badań

Streszczenie. Dokonano obszernego przeglądu literatury dotyczącej procesu samozagrzewania się paliw stałych i na tej podstawie scharakteryzowano aktualny stan wiedzy i badań naukowych w tym zakresie. Przedstawiono typowe przypadki modelowe układów, w których proces ten może zachodzić. Usystematyzowano przyczyny oraz czynniki warunkujące powstawanie i rozwój procesu, z uwzględnieniem głównych zjawisk fizykochemicznych występujących w układzie. Podano przegląd metod doświadczalnych stosowanych w badaniach procesu, a także metod teoretyczno-obliczeniowych, bazujących na matematycznym modelowaniu zjawisk. Skonkretyzowano propozycje przyszłych badań wraz z przewidywanymi możliwościami praktycznego wykorzystania uzyskanych wyników.

1. Wprowadzenie

1.1. Zakres zainteresowań

W ostatnim okresie, kiedy na skutek światowego kryzysu energetycznego wzrasta ponownie rola paliw stałych jako nośników energii, powracają także nierozwiązane dotąd problemy dotyczące ich samozagrzewania się.

Celem opracowania jest przedstawienie aktualnego stanu wiedzy o procesie samozagrzewania się paliw stałych. Głównym czynnikiem powodującym samozagrzewanie się paliw stałych jest proces niskotemperaturowego utleniania paliwa. Efekty energetyczne procesu mogą być na tyle duże, że dochodzi niekiedy do samozapłonu paliwa. Niebezpieczeństwo takie obserwuje się dosyć często zarówno w miejscach pozyskiwania paliwa (w kopalniach), jak również na składowiskach, podczas transportu oraz w czasie bezpośredniej utylizacji paliw.

Największe znaczenie praktyczne posiada samozagrzewanie się węgla kamiennego, jako jednego z najbardziej rozpowszechnionych paliw stałych. W górnictwie, gdzie występuje największe zagrożenie w tym względzie, opracowano wiele sposobów zapobiegania samozapłonowi węgla [48]. Metody te są oparte na wieloletnich obserwacjach zjawisk. Wynikają ze zdobytego doświadczenia,

lecz brak im niezbędnego rozeznania przyczynowo-skutkowego opartego na dogłębnej analizie naukowej zjawisk.

Aby dokonać takiej analizy należy wyodrębnić w całym procesie najważniejsze zjawiska fizyczne oraz chemiczne, opisć je za pomocą odpowiednich zależności matematycznych, których współczynniki będą znalezione na drodze eksperymentalnej. Łącząc uzyskane zależności w jeden układ przyczynowo-skutkowy uzyskać można ostatecznie kompleksowy model matematyczny procesu samozagrzewania się paliwa stałego. Za pomocą modelu dokonać można wszechstronnej analizy wpływu różnych czynników na przebieg samozagrzewania się paliwa oraz opracować odpowiednie wskazania, pozwalające na skuteczne zapobieganie samozapłonowi paliw.

Przedstawiona koncepcja stanowi zasadniczo perspektywiczny zakres zainteresowań naukowych autorów tej pracy.

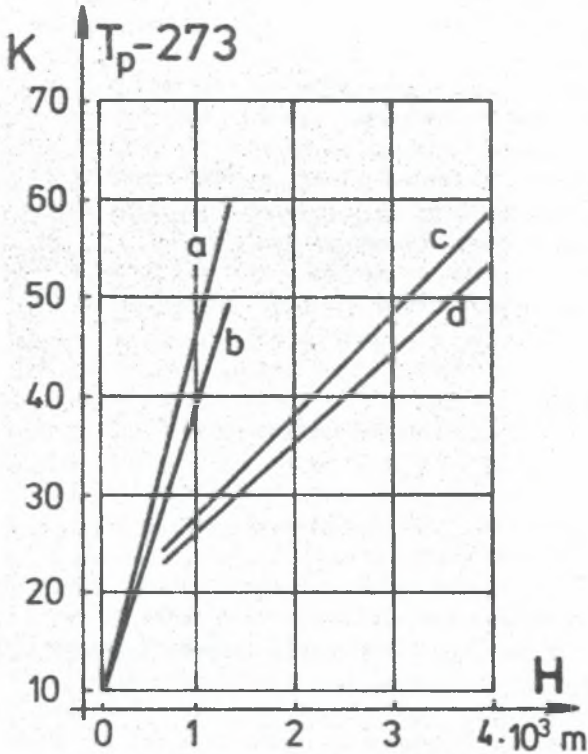
1.2. Znaczenie oraz aktualność zagadnienia - odbicie w literaturze

Nad procesem samozagrzewania się węgla zastanawiano się już w XVII wieku. Obfitość literatury opisującej ten proces, jaką dzisiaj można spotkać, uniemożliwia dokonanie pełnego jej przeglądu.

Pierwsza, znacząca praca przeglądowa [23], podsumowująca dotychczasowy dorobek w tym zakresie, pochodzi z 1928 roku i obejmuje już 200 pozycji literaturowych, a następna [9], z roku 1958, podaje 315 pozycji. Kolejno prace tego typu ukazały się w 1977 roku [43], następna [24] w roku 1982, a jedna z ostatnich [21] w roku ubiegłym. Także w krajach Europy Wschodniej ukazało się kilka monografii na ten temat, np. [48], [86] oraz zbiorów artykułów [83]. Zauważyć jednak można pewną wzajemną niekompletność wymienionych wyżej opracowań, polegającą na tym, że prace powstające na Zachodzie w niewielkim stopniu ujmują wyniki badań wykonanych w krajach Europy Wschodniej i odwrotnie. Dla przykładu można podać, że autorzy pracy [48] na ogólną liczbę cytowanych pozycji powołują się na 33 artykuły autorów z Zachodu, zaś w pracy [86] na 39 cytowanych pozycji nie podaje się ani jednej pracy opublikowanej na Zachodzie.

Autorzy prezentowanego opracowania starali się w równym stopniu brać pod uwagę wszystkie wartościowsze prace dotyczące samozagrzewania się węgla - powstałe zarówno w krajach Europy Wschodniej, jak również na Zachodzie.

Także w obszernych monografiach, dotyczących generalnie paliw stałych [44], poświęca się całe rozdziały zagadnieniom ich samozagrzewania się, co świadczy o wadze problemu. Poszukiwanie paliw stałych odbywa się na coraz większych głębokościach. Eksploatacja węgla kamiennego na dużych głębokościach stwarza nowe jakościowo problemy w zakresie możliwości powstawania pożarów endogenicznych. Główną przyczyną jest stosunkowo wysoka temperatura górotworu - rys. 1, która sprzyja samozgrzewaniu się węgla.



a. Zagłębie Ruhry, $T_p = 283{,}3 + 0{,}0356 \cdot H$
b. Górny Śląsk, $T_p = 282{,}4 + 0{,}0305 \cdot H$
c. RPA wschód, d. RPA centrum, złoto

Rys. 1. Temperatura pierwotna górotworu w zależności od głębokości eksploatacji

Fig. 1. Primary temperature of the ground as a function of exploitation depth

Paliwa stałe muszą być transportowane na coraz większe odległości, w trakcie czego łatwo dochodzi do ich samozagrzewania się. Podobne niebezpieczeństwo pojawia się w czasie składowania i magazynowania paliw.

Samozagrzewanie paliw stałych stanowi więc jeden z głównych czynników warunkujących wzrost zastosowań tego rodzaju pierwotnych nośników energii. Z tych względów w ostatnich kilku latach następuje szybki rozwój badań naukowych, dotyczących procesu samozagrzewania się paliw stałych. Odzwierciedleniem tego może być wzrastająca aktualnie z roku na rok ilość publikacji w tym zakresie. Śledząc choćby dla przykładu streszczenia prac zamieszczone

w "Coal Abstracts - IEA Coal Research" zauważyć można, że pod hasłem "Spontaneous Combustion" umieszczono: w 1981 r. - 20 prac, w 1982 r. - 29 prac, w 1983 r. - 40 prac, a w 1984 r. - 55 prac.

Utworzone zostało w świecie wiele placówek badawczych oraz specjalnych grup roboczych, komitetów, zajmujących się samozagrzewaniem się węgla. W USA działają dwa komitety przy American Society for Testing Materials, grupa robocza Task Group on Caal Handling, działa specjalny bank informacji przy Uniwersytecie Western Kontucky, gromadzący wszelkie dane o zaistniałych przypadkach samozapłonu transportowanego węgla w USA.

W ZSRR utworzono specjalny komitet przy Akademii Nauk, a w Polsce problemami tymi zajmuje się między innymi wyodrębniona pracownia w Głównym Instytucie Górnictwa.

1.3. Charakterystyka miejsc występowania zagrożeń

Samozagrzewanie się paliw stałych może mieć miejsce w wielu sytuacjach od miejsca ich pozyskiwania, w każdym momencie ich transportu, magazynowania oraz bezpośredniej utylizacji.

Pożary endogeniczne, będące rezultatem rozwijającego się w złożu węglowym procesu samozagrzewania się węgla, stanowią około 80% wszystkich występujących w kopalniach pożarów. Powodują one corocznie znaczne straty nie tylko finansowe, ale są także przyczyną śmiertelnych ofiar wśród załogi kopalń. Zagrożenie pochodzi nie tylko z bezpośredniego kontaktu z ogniem, ale także z niebezpieczeństwa zatrucia się wydzielającymi się gazami, jak CO oraz CO_2, pochodzącymi z utleniania się węgla oraz metanu. Może dojść także do niekontrolowanych wybuchów mieszanki gazowo-pyłowej.

Wcale nie mniejsze zagrożenie istnieje w czasie transportu urobionego paliwa stałego. Transport paliwa na krótsze odległości realizowany jest za pomocą układu taśmociągów, na średnich odległościach lądowych używa się transportu samochodowego, względnie kolejowego, a na znacznych odległościach międzykontynentalnych prawie wyłącznie statków. O wielkości problemów z tym związanych niech świadczy fakt, że w dekadzie lat 1880 - 1890 prawie 300 statków brytyjskich [51] wiozących węgiel zapaliło się i zatonęło. Jeszcze w 1946 roku 26 statków typu Liberty uległo pożarowi podczas przewożenia węgla. W USA na przykład pojawiły się poważne trudności związane z transportem węgla wydobywanego na zachód od rzeki Mississipi [51], [67]. Węgle tam wydobywane są szczególnie skłonne do samozagrzewania się, jako że są to węgle o niskim stopniu uwęglenia (lignity) i dużej zawartości pirytu. Dodatkowo na samozagrzewanie tych węgli wpływa klimat miejsca ich urobku i głównego portu przeładunku Nowego Orleanu. W porcie tym panuje wysoka temperatura, przy dużej wilgotności powietrza i częstych opadach atmosferycznych. Z tych względów czuwa się nad tym, aby temperatura węgla w obrębie portu nie przekraczała [51], [67] wartości 105°F (40,6°C), przy czym stwierdzono już temperatury węgla przywożonego do portu rzędu 180°F (82,2°C).

W jednej z elektrociepłowni krajowych miało miejsce tak silne samozagrzewanie się węgla [60] w zasobniku przedmłynowym, iż nastąpił jego zapłon i stalowe ściany boczne zbiornika rozgrzały się do czerwoności (temperatura rzędu 600°C). Sprzyjał temu strumień ciepłego powietrza wypływający z młyna węglowego, penetrujący dalej przez złoże węgla w zasobniku, w kierunku przeciwnym do zsypowego ruchu paliwa podawanego do młyna. Po tak znacznym samozagrzaniu się węgla wystąpiła jego piroliza, co powodowało generację znacznych ilości gazów palnych, które przy kontakcie z powietrzem uległy samozapaleniu.

Straty związane z samozagrzewaniem się węgla w transporcie, składowaniu oraz podczas bezpośredniej utylizacji wiążą się z dużym zagrożeniem pożarowym, możliwością zatruć organizmów żywych, gwałtownymi wybuchami gazów palnych, a także z silnym działaniem korozyjnym nagrzewanego węgla. Znany jest przypadek silnej korozji statku przewożącego zasiarczony węgiel [51], w którym ze stalowej płyty o grubości 21 mm pozostała tylko 7-milimetrowa powłoka.

Z punktu widzenia czysto energetycznego samozagrzewanie się węgla jest także procesem niekorzystnym, gdyż prowadzi do zmniejszania się wartości opałowej paliwa [60], [71].

1.4. Typowe przypadki modelowe układów

W zależności od temperatury zewnętrznej otoczenia, która bezpośrednio determinuje przebieg procesu utleniania paliwa, rozróżnić można:

a) utlenianie niskotemperaturowe (do ok. 120°C),
b) utlenianie średniotemperaturowe (200°C - 600°C),
c) utlenianie wysokotemperaturowe (powyżej 600°C).

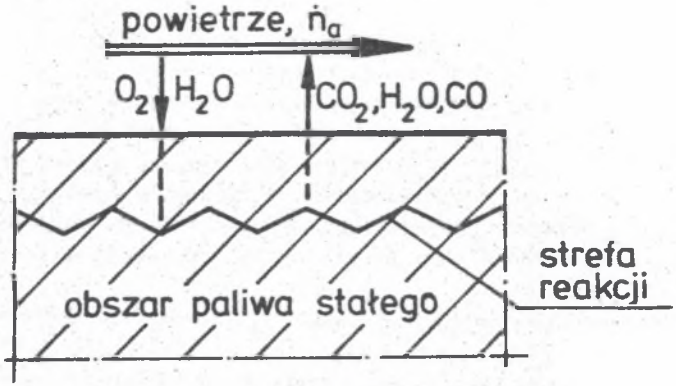
Proces samozagrzewania się paliw stałych jest bezpośrednim następstwem ich niskotemperaturowego utleniania się. Mechanizm transportu tlenu z otoczenia do miejsca jego pochłaniania (utleniania paliwa) jest często poza samą kinetyką utleniania czynnikiem decydującym o przebiegu całego procesu. Można więc, w oparciu o klasyfikację zjawisk, przeprowadzoną ze względu na mechanizm dopływu tlenu do warstwy utlenianej, określić typowe modele układów, do których sprowadzać się będą różne przypadki obiektów rzeczywistych.

Wyodrębniono w ten sposób następujące modele układów:

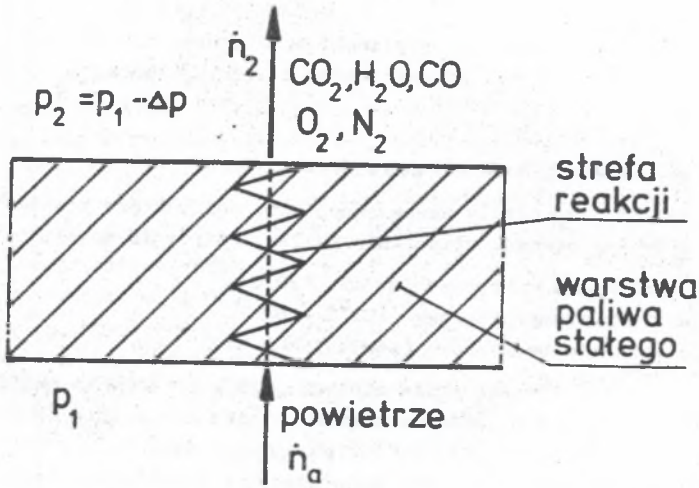
a) układ dyfuzyjny - rys. 2, w którym główny strumień utleniacza przepływa równolegle do powierzchni zewnętrznej paliwa stałego, a transport tlenu do powierzchni utleniania oraz odpływ produktów lotnych odbywają się na drodze dyfuzji.

   Za pomocą takiego układu modelować można proces samozagrzewania się dla:

   - otwartych składowisk paliw,
   - transportu taśmowego,
   - transportu paliwa w otwartych zasobnikach (statkiem, koleją),
   - podziemnych przekopów w kopalniach itp.;



Rys. 2. Model układu dyfuzyjnego
Fig. 2. A model of diffusion system

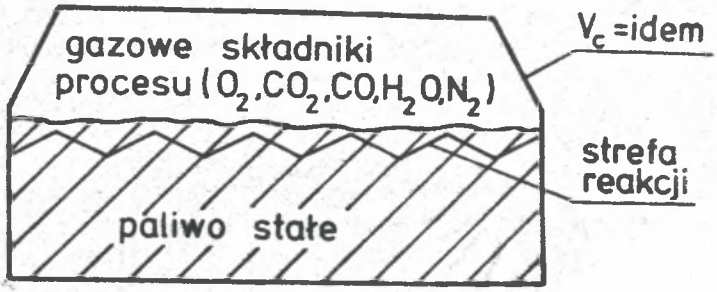


Rys. 3. Model układu z przepływem wymuszonym
Fig. 3. A model of the system with the forced flow

b) układ przepływowy - rys. 3, w którym występuje, wymuszony różnicą ciśnień Δp, poprzeczny przepływ (penetracja) czynnika utleniającego przez warstwę paliwa, powodujący jego stopniowe utlenianie. Natężenie przepływu gazu zależy od istniejącej różnicy ciśnień Δp po obu stronach warstwy oraz od grubości i struktury samej warstwy paliwa stałego.
Tego typu układy mogą modelować przykładowo takie obiekty rzeczywiste, jak:

- zespół przekopów podziemnych w kopalni,

- nadmłynowe zasobniki węgla w siłowniach wyposażonych w młyny nadciśnieniowe;



Rys. 4. Model układu o stałej objętości
Fig. 4. A model of the system with constant volume

c) układ objętościowy - rys. 4, występujący w przypadkach, kiedy w zamkniętym zbiorniku określona ilość paliwa stałego pozostaje w bezpośrednim kontakcie z czynnikiem utleniającym, który wypełnia przestrzeń wolną ponad powierzchnią paliwa. Model ten znajduje zastosowanie przy analizie samozagrzewania się paliwa stałego, podczas jego transportu w zamkniętych zasobnikach (np. pyłu węglowego w cysternach).

Substancja stała, w każdym z przedstawionych modeli składać się może z substancji palnej oraz niepalnej (inertnej). Oba te składniki mogą być dokładnie wymieszane ze sobą, względnie układać się w formie odpowiednich stref (warstw) w podobszarach układu.

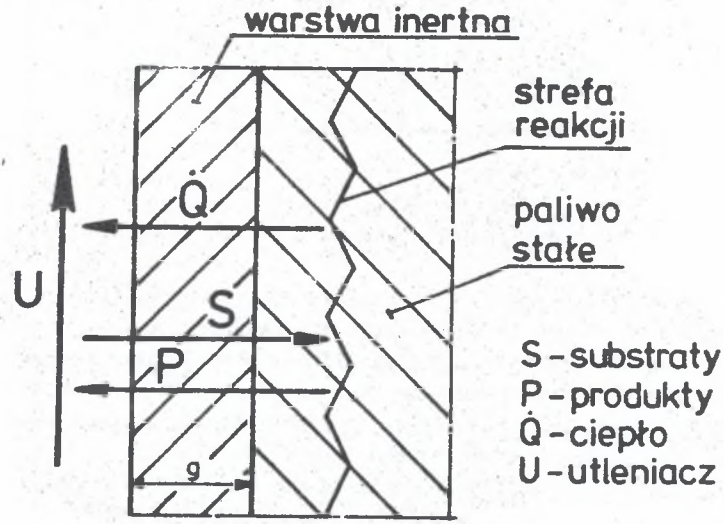
W szczególnym przypadku warstwa inertna może oddzielać bezpośrednio obszar substancji palnej od gazowego ośrodka utleniającego - rys. 5. Odgrywa ona wtedy, w zakresie analizowanych zjawisk, podwójną przeciwstawną rolę:

- z jednej strony utrudnia dopływ tlenu do strefy reakcji, ale jednocześnie,
- stanowi opór dla strumienia ciepła odprowadzanego ze strefy reakcji do otoczenia, przyczyniając się w ten sposób do wzrostu temperatury w samej strefie reakcji.

Ponieważ w ogólności szybkość utleniania zależy od lokalnej koncentracji tlenu, a także od miejscowej wartości temperatury, dlatego obecność takiej warstwy inertnej może w pewnych przypadkach przyczyniać się do większego samozagrzewania się paliwa, w innych znowu oddziaływać będzie w sposób odwrotny.

Istotną rolę w tym zakresie odgrywa także wielkość wewnętrznej powierzchni reakcji, określana za pomocą wskaźnika S_v, m^2/m^3 (ilość m^2 powierzchni reakcji w 1 m^3 objętości całkowitej złoża). Dla procesu utleniania ważną jest powierzchnia wewnętrzna substancji palnej. Wtrącenie substancji inert-

nej, rozłożonej równomiernie w złożu, powodują zmniejszanie wartości efektywnej wskaźnika S_v, a tym samym przyczynia się do niezagrzewania się paliwa. W zależności od swojej struktury ziaren mogą ułatwiać penetrację tlenu w głąb złoża, a tym samym będą sprzyjać samozagrzewaniu się paliwa. Zagadnienie jest więc uwarunkowane wielowariantowo i wymaga szerszego rozeznania celem ustalenia jednoznacznych kryteriów rozstrzygających.



Rys. 5. Układ z warstwą inertną
Fig. 5. A system with the inertial layer

2. Postawy teoretyczne oraz mechanizm samozagrzewania się paliw stałych

2.1. Charakterystyka hipotetycznych przyczyn samozagrzewania się węgla

Niskotemperaturowe utlenianie się węgla, a więc także jego samozagrzewanie się jest procesem zachodzącym bardzo powoli, co powoduje niemałe trudności w realizacji określonych badań eksperymentalnych. Doświadczenie wskazuje na przykład [51], że najbardziej prawdopodobne jest samozagrzewanie się węgla po 90 - 120 dniach jego składowania. Tak długi czas eksperymentu łączy się z dużymi kosztami.

Istnieje wielka mnogość czynników wpływających na proces samozagrzewania i bardzo trudno jest wyodrębnić tylko jeden, decydujący czynnik.

Zbiór czynników wynika z treści hipotez, określających przyczyny samozagrzewania się paliw stałych.

Przytoczyć można wiele, często wykluczających się wzajemnie hipotez, w tym:

- teorię bakteryjną, według której źródłem ciepła są procesy powodowane przez bakterie [61]. Teoeria ta spotkała się z krytyką wielu uczonych [94] i ma już dzisiaj tylko historyczne znaczenie;
- teorię pirytową, według jej zwolenników [50] przyczyną samozapalenia się węgla może być silnie egzotermiczna reakcja utleniania się pirytu (siarczek żelaza FeS_2). Jednakże znane są węgle pozbawione zupełnie pirytu, które wykazują skłonność do samozagrzewania się [48]. Obecność pirytu sprzyja więc jedynie samozagrzewaniu się paliw stałych, a to ze względu na:
  a) dużą wartość entalpii reakcji utleniania pirytu (około 2-krotnie większa niż dla węgla) oraz małe ciepło właściwe pirytu, co powoduje, że przy pochłonięciu tej samej ilości ciepła wzrost temperatury pirytu jest prawie trzykrotnie większy niż w przypadku węgla,
  b) dalsze rozkruszanie bryły węglowej przez produkty utleniania pirytu, ze względu na ich większą objętość w stosunku do substratów, co ułatwia penetrację tlenu do strefy reakcji,
  c) spełnianie przez powstające tlenki żelaza roli katalizatorów w samym procesie utleniania węgla,
- teorię fenolową, w której przyjmuje się [85], że samozagrzewanie się węgla następuje na skutek reakcji tlenu z nienasyconymi związkami fenolowymi,
- teorię kompleksu węgiel - tlen, której istotą jest założenie o łączeniu się tlenu z węglem (chemisorpcja) w kompleksie, który w wyższych temperaturach rozpada się na produkty gazowe wytwarzając znaczne ilości ciepła. Uważa się [66], że graniczną temperaturą, od której rozpoczyna się rozpad kompleksu, jest 80°C. Obszerną literaturę dotyczącą tej teorii prezentują m. in. autorzy prac [25], [48], a sama teoria jest dziś akceptowana przez zdecydowaną większość naukowców;
- teorię adsorpcji wody (H_2O), opartą na stwierdzeniu [4], [5], [7], [24], [36], [37], [40], [81], że adsorpcja wilgoci w węglu ma duży wpływ na jego samozagrzewanie się, jako że łączy się ona ze znacznym efektem energetycznym. Niektórzy badacze, cytowani np. w pracy [48], przypisują wilgoci właściwości katalizujące procesu utleniania węgla.

W artykułach i pracach przeglądowych [18], [21], [24], [28], [43], [68], [80], [92] znaleźć można dalsze informacje o naturze procesu i innych czynnikach warunkujących jego przebieg.

2.2. Czynniki warunkujące powstanie i rozwój procesu

Pomimo iż brak jest dotąd jednoznacznej teorii samozagrzewania się węgla, panuje w istocie zgoda co do mnogości czynników sprzyjających temu zjawisku.
Rozróżnia się w tym względzie:

a) czynniki wewnętrzne, determinowane przez sam rodzaj i właściwości paliwa,
b) czynniki zewnętrzne, charakteryzujące rolę oraz oddziaływanie otoczenia na przebieg procesu.

Wśród czynników wewnętrznych istotne znaczenie mają:

- stopień uwęglenia paliwa - wzrastający stopień uwęglenia zmniejsza ryzyko samozagrzewania się i odwrotnie. Najbardziej podatne na samozagrzewanie się są węgle brunatne i subbitumiczne, chociaż spotyka się przypadki [48] samozagrzewania się antracytów,
- struktura przestrzenna (porowatość, rozmiary ziaren) - rozdrabnianie sprzyja samozagrzewaniu się węgla, co wynika z faktu, że z rozmiarem ziaren związana jest wielkość powierzchni swobodnej reakcji węgla z tlenem,
- skład petrograficzny - obecność fuzytu, witrytu oraz pirytu [48] sprzyja procesowi samozagrzewania się paliwa,
- zawartość wilgoci - stwierdzono, że podczas pochłaniania wilgoci w złożu wydziela się znaczna ilość ciepła,
- stopień wcześniejszego utlenienia - węgle tracą po pewnym czasie zdolność absorpcji tlenu,
- sposób przechowywania paliwa oraz zalegania węgla w złożu - istotny jest np. kształt pryzm, [20], [83], w których przechowuje się węgiel, co wiąże się z tzw. efektem kominowym. Wskazuje się także na takie czynniki, jak: grubość złoża, system eksploatacji, sposób przewietrzania [48] i inne.

Do najważniejszych czynników zewnętrznych zaliczyć należy:

- temperaturę przechowywania, determinującą przede wszystkim szybkość reakcji utlenianie paliwa. Szczególnie niebezpieczne są często lokalne przegrzania, np. od ciepłociągów, silnego nasłonecznienia;
- parametry otoczenia, tzn. temperaturę i wilgotność powietrza, szybkość wiatru, opady atmosferyczne;
- cyrkulację powietrza wewnątrz oraz na zewnątrz pryzm (efekt kominowy, konwekcja swobodna, wymuszona filtracja gazów), a także możliwość migracji wilgoci. Istnieje prawdopodobnie krytyczna wartość strumienia powietrza omywającego układ, przy której powstają najbardziej korzystne w tym względzie warunki do samozagrzewania się paliwa.

- makrostrukturę i geometrię układu zawierającego paliwo stałe, obecność izolujących cieplnie, lecz porowatych (przepuszczalnych dla transportu dyfuzyjnego substancji) przegród [59], przyczynia się do intensyfikacji procesu samozagrzewania się.

Warto także zauważyć, że pewna ilość paliwa stałego o określonej masie będzie wykazywać różną skłonność do samozagrzewania - zależnie od geometrii bryły, w jaką jest ukształtowana. Dla ustalonego kształtu geometrycznego układu zawierającego paliwo stałe wyznaczać można prawdopodobnie taką jego masę krytyczną, która już może ulec samozagrzewaniu do pewnej temperatury maksymalnej.

Prostym a niezawodnym sposobem zabezpieczającym w pewnym stopniu układ przed samozagrzewaniem się może być zagęszczanie (ubijanie) paliwa, co prowadzi do zwiększenia oporów dyfuzji tlenu z otoczenia do strefy reakcji, a jednocześnie do zmniejszenia oporów odpływu ciepła z układu do otoczenia. Zabieg taki bywa stosowany na otwartych, stacjonarnych składowiskach paliw stałych.

2.3. Niskotemperaturowe łączenie się węgla z tlenem

Jednym z najważniejszych zjawisk w procesie samozagrzewania się węgla jest jego utlenianie się. Temu zagadnieniu poświęca się więc wiele uwagi zarówno w ramach prac eksperymentalnych, jak również przy matematycznym modelowaniu procesu. Niestety, nie ustalił się dotąd jednolity pogląd co do charakteru przemian chemicznych tego zjawiska. W licznych pracach [17], [46], [47], [51], [62], [93] znaleźć można różne możliwe reakcje chemiczne, związane z niskotemperaturowym utlenianiem węgla.

Na ogół uważa się, że tlen łączy się na drodze chemisorpcji z powierzchniową warstwą węgla, tworząc nadtlenki i kompleksy tlenowo-organiczne. Szczególnie atakowane są przez tlenki związki zawierające grupy funkcyjne hydroksylowe i fenolowe, a także boczne łańcuchy alkilowe i pierścienie alkanowe.

Autor pracy [26] podaje, że proces niskotemperaturowego utleniania się węgli przebiega w trzech etapach:

- adsorpcji fizycznej,
- utworzenia niestabilnego nadtlenku,
- powstania bardziej stabilnego związku tlenowo-węglowego.

Wystąpienie poszczególnych etapów zależy od temperatury: etap pierwszy i drugi dominuje w zakresie temperatur do (70-80)^{o}C, natomiast w temperaturach (80-130)^{o}C następuje rozpad nadtlenków, czemu towarzyszy wydzielanie się dużej ilości produktów gazowych. Temperatury wyższe (130-290)^{o}C sprzyjają przebiegowi trzeciego etapu.

Wśród gazowych produktów utleniania obserwuje się w zakresie niskich temperatur [17] głównie tlenek CO oraz dwutlenek węgla CO_2, a także alkohol metylowy, aceton, aldehyd octowy i inne.

2.4. Rola zawartości wilgoci w paliwie

Generalnie uważa się, że nawilżanie węgla jest odwracalnym procesem absorpcyjnym. W całym procesie transportu wilgoci fundamentalne znaczenie ma wyznaczenie wilgoci równowagowej, tj. takiej wilgoci węgla, przy której dla danego stopnia zawilżenia powietrza w otoczeniu desorpcja równa jest adsorpcji wilgoci w węglu. Temu problemowi poświęcony jest m.in. artykuł [37].

Węgiel o zawartości wilgoci większej od równowagowej jest mniej podatny na samozagrzewanie się, gdyż entalpia utleniania węgla będzie zużywana na energochłonne odparowanie wilgoci w nim zawartej. Odwrotnie ma się rzecz z węglem wysuszonym, kiedy proces adsorpcji wilgoci wyzwala znaczne ilości ciepła. Przyjmuje się, że entalpia adsorpcji wilgoci w węglu jest rzędu entalpii kondensacji wody.

W pracach [11], [37] dowiedziono, że efekt cieplny nawilżania oraz wpływ wilgoci na przebieg utleniania węgla nie mogą być pominięte. Istnieją nawet sugestie, że [4], [5] samorzutne nagrzewanie się niektórych gatunków węgla spowodowane może być głównie absorpcją wilgoci. Chodzi przy tym nie tylko o efekt cieplny związany z kondensacją pary na powierzchni węgla oraz jej absorpcją w wyższych temperaturach, ale także o stwierdzoną zależność pomiędzy wilgotnością próbki a jej skłonnością do absorpcji tlenu. Wyniki badań [11] wskazują, że próbki węgla, nawilżone do wilgoci większej niż równowagowa, a następnie osuszone, wykazują zwiększone powinowactwo do tlenu. Pożaru endogenicznego w kopalni głębokiej nie gasi się zazwyczaj wodą, gdyż po jej spłynięciu ogień rozwija się znacznie intensywniej [48]. Także otwarte zwały węglowe często nagrzewają się intensywnie po wystąpieniu opadów atmosferycznych [4].

Na podstawie licznych prac eksperymentalnych [48] wysuwana jest teza o katalitycznej roli wody w zjawisku niskotemperaturowego utleniania się węgla.

2.5. Znaczenie innych domieszek w paliwie

Największą rolę odgrywają domieszki pirytu, którego znaczenie omówiono w punkcie 2.1. Produkty utleniania pirytów mogą katalizować także [9], [10] proces utleniania węgla. Ze względu na brak dobrego rozeznania co do chemizmu reakcji samoutleniania węgla, nie można odrzucić hipotez, że i inne domieszki węgla lub wydzielający się metan [91] mogą mieć wpływ na proces samozagrzewania się.

Duże znaczenie należy przypisać także inertnym składnikom paliwa. Ich obecność powoduje zmniejszenie efektywnej, jednostkowej powierzchni reakcji S, [m^2/kg] utleniania. Determinują one także własności termofizyczne oraz transportowe substancji paliwowej. Problem ten został także przedyskutowany w punkcie 1.4. opracowania.

3. Podstawowe zjawiska fizykochemiczne warunkujące przebieg procesu

3.1. Rodzaje i elementy zjawisk

Proces samozagrzewania się węgla warunkowany jest licznymi zjawiskami fizykochemicznymi zachodzącymi w układzie, z których najważniejsze to:

a) dyfuzja substratów do powierzchni swobodnej węgla oraz dyfuzja produktów procesu w kierunku przeciwnym. Głównymi składnikami substratów są tlen O_2 oraz woda H_2O, a w skład lotnych produktów wchodzą tlenek CO oraz dwutlenek węgla CO_2;

b) reakcja powierzchniowa (chemisorpcja) zachodząca na swobodnej powierzchni węgla, gdzie tlen reaguje z węglem, przy aktywnym udziale wilgoci;

c) transport energii w obrębie układu, a także wymiana ciepła pomiędzy układem a otoczeniem w obecności wewnętrznych źródeł ciepła w układzie;

d) generacja ciepła w układzie, związana bezpośrednio z efektami energetycznymi zachodzących zjawisk.

Wymienione wyżej zjawiska są ze sobą wzajemnie powiązane. Efekty energetyczne, łącznie ze zjawiskiem transportu energii, determinują pole temperatury w układzie, które z kolei wpływa na szybkość zachodzenia reakcji chemicznych, z czym związany jest dalej przepływ substancji oraz wydajność wewnętrznych źródeł ciepła, itd.

Zdecydowana większość badaczy uważa, że proces niskotemperaturowego utleniania się jest procesem chemisorpcji na powierzchni węgla [32], [70], [81], zaś adsorpcja wody na powierzchni węgla ma charakter sorpcji fizycznej.

Mając na uwadze układ oraz jego współdziałanie z otoczeniem, utworzyć można charakterystyczne łańcuchy zjawisk. W skład takiego łańcucha zjawisk dla procesu wymiany masy wchodzą:

- przepływ substratów (O_2, H_2O) z otoczenia do złoża,
- dyfuzja substratów w złożu,
- reakcja powierzchniowa,
- dyfuzja produktów (CO_2, CO, H_2O) w złożu,
- odpływ produktów do otoczenia.

Podobny łańcuch zjawisk można podać dla procesu przepływu ciepła.

Generalnie więc, mechanizm procesu jest podobny do procesów zachodzących podczas heterogenicznej katalizy gazów na powierzchniach stałych katalizatorów [72]. Dochodzi tutaj jednak dodatkowy czynnik, wynikający z dezaktywacji powierzchni węgla, polegający na zmniejszaniu się liczby aktywnych centrów w miarę postępu reakcji. Z tego powodu matematyczny opis niskotemperaturowego utleniania się paliwa stałego będzie bardziej złożony od matematycznego opisu procesu katalizy heterogenicznej, dla której w stanie ustalonym liczba aktywnych centrów reakcji chemicznej praktycznie pozostaje niezmienna (jeśli nie brać pod uwagę zatruwania się katalizatora).

3.2. Dyfuzja składników lotnych (reagentów)

Dyfuzja jest jednym z etapów zjawiska transportu masy w samozagrzewającym się paliwie stałym.

Rozróżnia się dwa mechanizmy transportu substancji w układzie:

a) konwekcja z obszaru płynu do powierzchni zewnętrznej oraz wewnątrz objętości paliwa,
b) dyfuzja molekularna w makroprzestrzeniach i mikroporach paliwa stałego.

Konwekcyjna wymiana masy może mieć charakter:

- konwekcji wymuszonej, np. w chodniku kopalnianym, przy omywaniu pryzm i składowisk paliwa przez wiatr,
- konwekcji swobodnej, zachodzącej np. wewnątrz pryzm, a określonej jako tzw. efekt kominowy [51], [66].

Przepływ gazów w porowatym złożu, wymuszony różnicą ciśnień, stanowi także przypadek konwekcji wymuszonej, opisanej zależnościami empirycznymi przez Erguna oraz Lewy'ego [75]. W innych przypadkach konwekcji wymuszonej korzysta się z odpowiednich zależności kryterialnych. Znaleźć można także informacje dotyczące penetracji gazów przez lity materiał węglowy [42].

Nie jest całkiem jasne, czy dyfuzja w systemie mikroporów węgla ma znaczenie dla procesu samozagrzewania się, czy też nie. W literaturze można znaleźć twierdzenia negujące taki wpływ [41], jak również wnioski potwierdzające ten wpływ [59], [64]. Wydaje się, że ze względu na olbrzymią powierzchnię wewnętrzną węgla (rzędu do 10^6 m^2/kg) wpływ ten powinien być uwzględniany.

Ponieważ struktura porów paliwa stałego jest bardzo różnorodna, dlatego należy się liczyć z możliwością dyfuzji w obszarze przejściowym pomiędzy dyfuzją Ficka oraz Knudsena [59]. Jest tak w przypadkach, gdy średnia droga swobodna dyfundujących cząstek jest porównywalna ze średnicą porów.

3.3. Reakcje powierzchniowe (dla O_2 i H_2O)

Reakcjami powierzchniowymi, zachodzącymi na wewnętrznej powierzchni swobodnej węgla, a mającymi istotne znaczenie w procesie samozagrzewania się paliwa, są chemisorpcja tlenu oraz absorpcja wilgoci [70], [71].

Oprócz wielkości samej powierzchni reakcji (S_v, m^2/m^3, lub S_m, m^2/kg) istotnymi czynnikami wpływającymi na prędkość reakcji powierzchniowej są:

- ciśnienie cząstkowe tlenu (udział tlenu w powietrzu utleniającym),
- temperatura,
- stopień wcześniejszego utleniania, tzn. ilość tlenu już zaabsorbowanego przez węgiel, co ma związek z dezaktywacją powierzchni węgla,
- zawartość wilgoci w węglu.

Na ogół równania kinetyczne mają postać [24]:

$$\frac{dm_{O_2}}{d\tau} = A\,(m_{H_2O})\,p_{O_2}^{n}\,\exp\left[-\frac{E\,(m_{O_2})}{(MR)\,T}\right], \qquad (3.1)$$

gdzie:

m_{O_2} - ilość tlenu pochłoniętego przez węgiel,

τ - czas,

$E(m_{O_2})$ - pozorna energia aktywacji, zależna od ilości zaabsorbowanego już tlenu,

p_{O_2} - względne ciśnienie cząstkowe tlenu w powietrzu utleniającym,

n - rząd reakcji,

(MR) - uniwersalna stała gazowa,

T - temperatura bezwzględna,

$A(m_{H_2O})$ - współczynnik zależny od aktualnej zawartości wilgoci w paliwie.

Na podstawie istniejących w literaturze danych nie można określić jednoznacznie rzędu reakcji n (wahać się może w granicach 0,5 ÷ 1,5). Analizę przebiegu izoterm sorpcji tlenu przez węgiel znaleźć można w pracy [55], przy czym cytowane tam zależności dają bardzo złożony obraz kinetyki reakcji. Przy zachowaniu stałych wartości dla T, p_{O_2} oraz wilgoci uzyskano równania:

$$\frac{dm_{O_2}}{d\tau} = A\,e^{k_1\tau} + B\,e^{k_2\tau}, \qquad \text{wg Winmilla [89]},$$

$$\frac{dm_{O_2}}{d\tau} = b\,C\tau^{b-1}, \qquad \text{wg Schmidta i Eldena [69]},$$

$$\frac{dm_{O_2}}{d\tau} = D\tau^{-1/2}, \qquad \text{wg Frey'a [30]},$$

$$\frac{dm_{O_2}}{d\tau} = \frac{A}{A\,B\tau + 1}, \qquad \text{równanie Zeldowicza wg Wooda [90]},$$

$$\frac{dm_{O_2}}{d\tau} = a\,e^{-k\tau}, \qquad \text{wg Georgiadisa i Gaillarda [32]},$$

$$\frac{dm_{O_2}}{d\tau} = \begin{cases} \dfrac{a_1}{2\sqrt{a_2}} \\[2ex] \dfrac{a_1}{2\sqrt{a_1\tau - a_2}}, & \text{wg Lommersa, Petersa [76]} \\[2ex] \dfrac{a_1}{2\sqrt{a_1\tau}} \end{cases}$$

gdzie

A, B, C, D, a, a_1, a_2, b, k, k_1, k_2 oznaczają stałe empiryczne.

W pewnych przypadkach podaje się funkcje całkowitej ilości zaabsorbowanego tlenu na powierzchni węgla. W pracach [73], [74], [82], [84] znaleźć można zależność typu:

$$m_{O_2} = a\, t_o \log (t + t_o)/t_o ,$$

gdzie:

m_{O_2} - ilość zaabsorbowanego tlenu,

a - początkowy strumień absorbowanego tlenu,

t, t_o - przedziały czasu.

w innych pracach [14], [16], [92] podano

$$m_{O_2} = c\, t^b$$

gdzie:

t - czas,

c, b - stałe współczynniki,

a w pracy [13]:

$$m^*_{O_2} = k\, p^n_{O_2} ,$$

gdzie:

$m^*_{O_2}$ - asymptotyczna ilość zaabsorbowanego tlenu,

p_{O_2} - ciśnienie cząstkowe tlenu,

k, n - stałe współczynniki równania.

Dla ostatniego równania określono także rząd reakcji, który wynosił:

n = 0,5 - 0,67, gdy tlen uległ wcześniej dysocjacji,

n = 1,35 - 1,96 w pozostałych przypadkach.

Z przytoczonych równań tylko niektóre mogą być sprowadzone do równania (3.1).

Istnieją sugestie [1], [44], że równanie kinetyczne jest pierwszego rzędu ze względu na tlen (n = 1). Inne źródła podają, że jest równaniem pierwszego rzędu zarówno ze względu na stężenie tlenu, jak i ilość węgla [64]. Niektórzy stwierdzają [12], [70], że reakcja może mieć rząd ułamkowy ze względu na tlen (n = 1/2).

Energia aktywacji jest przyjmowana najczęściej jako wartość stała, bądź też zależna od temperatury. W literaturze radzieckiej spotyka się wartości [64]:

E = 21 kJ/mol w zakresie do 70°C

25 kJ/mol od (70 ÷ 90)°C,

a także [73]

34 ÷ 38 kJ/mol, 38 ÷ 71 kJ/mol, 46 ÷ 55 kJ/mol

oraz 25 kJ/mol, a nawet [74] (8,5 ÷ 42) kJ/mol.

Autorzy pracy [1] podają energie aktywacji rzędu

16 ÷ 24 kJ/mol dla temp. 50°C

26 ÷ 40 kJ/mol dla temp. 70°C

40 ÷ 55 kJ/mol dla temp. 100°C.

Przyczyną takich rozbieżności jest prawdopodobnie fakt, że energia aktywacji, zgodnie z badaniami Elovicha, zależy liniowo od ilości już pochłoniętego tlenu [90], czyli

$$E(m_{O_2}) = E_o + B\, m_{O_2}, \tag{3.2}$$

gdzie:

E_o, B - są stałymi, określanemi doświadczalnie.

Na podstawie analizy licznych danych eksperymentalnych autor pracy [70] wykazuje, że istnieje związek pomiędzy energią aktywacji E a współczynnikiem A występującym w równaniu (3.1). Proponuje przyjęcie zależności liniowej:

$$E = e_o + e_1 \log A, \tag{3.3}$$

gdzie:

e_o, e_1 zależą od rodzaju paliwa.

Odpowiednie badania eksperymentalne dla węgli australijskich przeprowadził Nordon [53], [54].

Kwestia równania kinetyki adsorpcji wody pozostaje nadal otwarta. Niektórzy uważają [3], [92], że zależność $A(m_{H_2O})$ w równaniu (3.1) jest nieliniowa, z maksimum w okolicy średnich stopni zawilżania węgla, podczas gdy Nordon jest zdania [53], że zależność ta jest monotoniczna. Schutt stwierdził [71], że wilgoć w paliwie spowalnia szybkość jego utleniania. Kinetykę adsorpcji wody próbuje się opisać równaniem [54]:

$$\frac{dm_{H_2O}}{d\tau} = R_o \left[m^*(T, p_{H_2O}) - m_{H_2O}\right], \tag{3.4}$$

gdzie:

m_{H_2O} - ilość zaabsorbowanej wody,

R_o - początkowa szybkość nawilżania,

$m^*(T,p_{H_2O})$ - wilgoć równowagowa węgla, zależna od temperatury węgla i prężność cząstkowej pary wodnej w powietrzu.

Problem kinetyki reakcji wymaga więc dalszych badań.

3.4. Efekty energetyczne zjawisk

Reakcja niskotemperaturowego utleniania węgla jest reakcją egzotermiczną, podczas gdy zjawiska związane z obecnością wilgoci w układzie mogą dawać zarówno dodatni, jak również ujemny efekt energetyczny.

Znaleźć można w literaturze wartości ciepła reakcji utleniania się węgla. W pracy [77] stwierdza się, że wynosi ono od 315 kJ/mol O_2 w temperaturze 20°C do 380 kJ/mol O_2 w 90°C, podczas gdy inne źródło [64] przytacza wartość średnią dla przedziału temperatury od 0 - 100°C, wynoszącą około 280 kJ/mol O_2. Z innych prac wynika, że ciepło adsorpcji tlenu [73], [74] może wynosić około 252 kJ/mol O_2, przy energii aktywacji (8,5 - 42) kJ/mol.

Warto skonfrontować te wartości z ciepłem spalania węgla pierwiastkowego. Jeżeli węgiel jest spalany izobarycznie, a produktem utleniania będzie dwutlenek węgla CO_2, wtedy uzyskuje się około 405 kJ/mol O_2. Gdy produktem utleniania ma być tlenek węgla CO, wówczas odpowiedni efekt energetyczny wyniesie około 246 kJ/mol O_2. Przyjąć można więc, że powyższe wartości stanowić mogą granice możliwych efektów energętycznych dla niskotemperaturowego utleniania się węgla.

Równania kinetyki wydzielania się ciepła podaje Olpiński [55]. Są to zależności analogiczne do wzoru Georgiadisa [32], przy czym autor wykazuje, że ciepło utleniania węgla zmienia się z postępem reakcji i nie można traktować tej wielkości jako niezmiennej, jak to czyni większość autorów.

Adsorpcja wody łączy się także z odpowiednim efektem cieplnym, który jednak nie jest dotąd zbyt dobrze poznany. Wiadomo, że jest on porównywalny z entalpią kondensacji wody. Sondreal i Elman [77] podają, że jest on rzędu 46 kJ/mol H_2O.

Dla reakcji pary wodnej z węglem wyznaczono [6] dla niskich temperatur efekt energetyczny rzędu 245 kJ/kg suchego węgla.

3.5. Transport energii w układzie

Transport energii w układzie odbywać się może na drodze przepływu ciepła (przewodzenie, konwekcja, promieniowanie), a także jako energia strumienia przepływającej substancji (jej entalpia).

Otoczenie może oddziaływać na złoże paliwa stałego, w zależności od sytuacji, jako ujemne bądź dodatnie źródło ciepła. Wymiana ciepła pomiędzy paliwem a otoczeniem odbywać się może na drodze konwekcji lub przez promieniowanie (np. lokalne nagrzewanie przez słońce).

Dodatnim źródłem ciepła w układzie jest reakcja powierzchniowa tlenu z węglem. Ciepło to może być akumulowane w sąsiadujących obszarach materiału węglowego, a następnie na drodze przewodzenia odprowadzane w kierunku powierzchni zewnętrznych układu, a stąd odprowadzane na drodze konwekcji do otoczenia.

Bardziej złożony jest mechanizm przepływu energii związany z transportem wilgoci. Część wilgoci w postaci wody ciekłej może pochłaniać znaczne ilości ciepła, odparowując przy tym. Migrująca para może z kolei kondensować w innych miejscach, uwalniając tam znaczne ilości energii.
Lokalna ilość zaakumulowanej energii determinuje bezpośrednio wielkość osiągalnej temperatury w danym miejscu układu, będącej miarą stopnia samozagrzewania się paliwa stałego.

4. Metody doświadczalne stosowane w badaniach procesu

4.1. Własności termofizyczne substancji uczestniczących w procesie

Zdeterminowanie własności termofizycznych substancji uczestniczących w procesie samozagrzewania paliw stałych stanowi ważny element poznania przebiegu samego procesu.

Istotne znaczenie w opracowaniu matematycznych modeli samozagrzewania się węgla mają parametry fizykochemiczne usypanego, wilgotnego materiału węglowego, w tym:

- stopień uwęglenia,
- właściwa pojemność ciepła (ciepło właściwe),
- dyfuzyjność cieplna (współczynnik wyrównywania temperatury),
- współczynnik przewodzenia ciepła,
- współczynnik dyfuzji O_2, CO_2, CO i H_2O w złożu,

- porowatość,
- wymiary i skład ziaren,
- współczynnik oporu przepływu,
- powierzchnia właściwa,
- skład paliwa

i inne.

Wszystkie te właściwości mogą być wyznaczane za pomocą metod stosowanych w chemii fizycznej i termodynamice.

Ciepło właściwe oznaczane jest zazwyczaj metodami kalorymetrycznymi. Typowe wartości odnoszące się do lignitu wynikają z korelacji [44]:

$$c_p = 0{,}025\ (0{,}241 + 0{,}089\ m_{H_2O})\ (t - 25),\ \frac{kJ}{kg\ K}$$

Współczynnik wyrównywania temperatury mierzony jest najczęściej metodami niestacjonarnymi [31], przy użyciu sondy. Podobnie współczynnik przewodzenia ciepła materiałów porowatych mierzy się często [53] metodami niestacjonarnymi.

Metody pomiaru współczynnika dyfuzji molekularnej opisuje autor pracy [19], przy czym korzystać można także ze wzorów Wilkego [38].

Porowatość wyznaczyć można metodami opartymi na pomiarze objętości płynu [44], np. znaną metodą rtęciowo-helową.

Powierzchnie aktywne mikro- i makroporów określać można metodą pomiaru ciepła absorpcji metanolu [44], [79]. Znane są także inne metody [49], [78]. Autor pracy [70] przytacza liczne wątpliwości związane z samym pojęciem tego parametru i sposobami jego pomiaru.

W zakresie składu paliwa wyznacza się przede wszystkim ilość substancji palnej oraz zawartość składników niepalnych (inertnych).

4.2. Badanie zależności kinetyki procesu

Zależności kinetyczne procesu stanowią matematyczne opracowanie wyników badań eksperymentalnych, uzyskanych przy wykorzystaniu laboratoryjnych reaktorów do badań procesu.

Różne typy reaktorów używanych w badaniach kinetycznych niskotemperaturowego utleniania węgla omówiono w pracy [22]. Wyróżnia się pięć typów reaktorów:

- reaktor typu zamkniętego [64], [86],
- reaktor typu otwartego - opływowy [32], w którym sproszkowany węgiel nie jest bezpośrednio przedmuchiwany powietrzem,
- reaktor typu otwartego - przepływowy [1], [4], [55], gdzie złoże węglowe jest w nim przedmuchiwane powietrzem,
- reaktory fluidalne [45],
- reaktor z oscylującym złożem [22].

Reaktory zaopatrzone są w układ kontroli temperatury bądź ciepła reakcji. W reaktorach typu zamkniętego ilość zaabsorbowanego tlenu określona jest poprzez pomiar zmiany objętości względnie zmiany ciśnienia. W reaktorach innych typów mierzony jest strumień przepływającego gazu oraz jego skład przed i za reaktorem.

Niekiedy waży się także próbkę w trakcie eksperymentu, wyznaczając w ten sposób ilość zaabsorbowanych składników lotnych.

4.3. Wyznaczanie efektów energetycznych

Efekty energetyczne związane są ściśle z rodzajem i kinetyką zachodzących przemian w układzie.
Przegląd metod w tym zakresie podaje Daw [24]. Główna trudność w realizacji eksperymentów polega na konieczności określania bardzo małych ilości ciepła, wydzielanego przez długi okres czasu.

Wyznaczenie efektów energetycznych zjawisk w procesie samozagrzewania prowadzone jest zwykle następującymi metodami [34], [43]:

a) kalorymetrii adiabatycznej - gdzie kalorymetr jest izolowany cieplnie, a efekty energetyczne zjawisk powodują zmiany temperatury układu, np. [4], [27], [35], [36], [39], [40],
b) kalorymetrii izotermicznej - próbka pozostaje w bardzo dużej "kąpieli", o stałej temperaturze. Pomiaru efektów energetycznych dokonuje się poprzez pomiar strumienia ciepła traconego przez próbkę, np. [6], [7], [81],
c) kalorymetrii różnicowej - kiedy próbka umieszczona w "kąpieli" ogrzewana jest łącznie z nią stałym strumieniem ciepła. Efekty energetyczne badanych zjawisk określane są na podstawie zmian różnicy temperatury próbki i kąpieli, np. [28], [52], [58].

Badania przeprowadza się najczęściej za pomocą kalorymetrów przepływowych lub zamkniętych. Stosowane są także reaktory - kalorymetry zamknięte, adiabatyczne lub izotermiczne.

W kalorymetrach adiabatycznych mierzony jest przyrost temperatury próbki, co nie jest zbyt korzystne, gdyż interesujące są wyniki dla konkretnej temperatury. Dlatego częściej stosuje się kalorymetry izotermiczne, w których ilość ciepła mierzona jest poprzez pomiar różnicy temperatury pomiędzy próbką a termostatowaną kąpielą, lub różnicowe, gdzie efekt ekreślany jest w stosunku do próbki odniesienia umieszczonej w tej samej kąpieli [64].

Większość pomiarów przeprowadzano jednak w układzie kalorymetru przepływowego. Również i w tym systemie stosować można kalorymetry adiabatyczne [4], izotermiczne [77] lub różnicowe. Charakterystykę uzyskiwanych wartości efektów energetycznych przedstawiono w punkcie 3.4 opracowania.

4.4. Dyfuzja składników lotnych

Badania procesu dyfuzji składników lotnych do i od powierzchni węgla były przedmiotem licznych prac, np. [12], [13], [16], [62], [73], [74], [92]. Zjawisko dyfuzji badano jednak na ogół łącznie z kinetyką reakcji utleniania węgla. Mechanizmem dyfuzji wilgoci w układach zajmowali się autorzy prac [4], [6], [35], [36], [40], [88]. Poprzez pomiar zawartości wilgoci w danej chwili oraz w określonym miejscu układu analizowano parametry dyfuzji wody. Stwierdzono także [6], że polarny charakter cząstek H_2O umożliwia jej współdziałanie z aktywnymi grupami węgla, dając efekty energetyczne o wiele większe niż przy zwykłej sorpcji fizycznej.

5. Matematyczne modelowanie zjawisk w procesie samozagrzewania się węgla

5.1. Modele cząstkowe

Matematyczne modele zjawisk występujących w procesie samozagrzewania się węgla stanowią ważne narzędzie ich lepszego poznania, umożliwiają określenie warunków ich przebiegu oraz ogólnych związków przyczynowo-skutkowych całego procesu. Kompleksowy model procesu samozagrzewania się węgla należy składać z modeli cząstkowych, dotyczących pojedynczych zjawisk. Próby zastosowania matematyki w rozwiązywaniu zagadnień samozagrzewania się paliw stałych obserwuje się od dawna.

W początkowym etapie badań tworzono różne kryteria typu korelacji statystycznych, mające na celu ocenić podatność paliwa na jego spontaniczne utlenianie się [43]. Należą do nich np.:

- CO indeks, będący stosunkiem ilości powstającego tlenku węgla do ilości absorbowanego tlenu,
- szybkość nagrzewania (heating rate) [6], [7], [27], [36],
- temperatura zapłonu [52], [58], a także jej wartość względna, odniesiona do temperatury kąpieli i inne.

Znane są także pierwsze modele poszczególnych zjawisk, traktowanych oddzielenie, np. model adsorpcji tlenu [13], [62], [73], [74], [92], gdzie jednak zazwyczaj nie weryfikowano przyjętych założeń, a jedynie ustalono pewne współczynniki korekcyjne celem uzyskania dostatecznej zgodności z eksperymentem.

Ze względu na złożony charakter procesu usiłowano już od dawna utworzyć takie modele, które pozwoliłyby określić przebieg zjawiska samozagrzewania się węgla, a przynajmniej ustalić zakres pewnych liczb bezwymiarowych [44], przy których może powstać pożar endogeniczny.

Bardziej zaawansowane są prace Gluzberga [33] oraz Bauma [2]. Autorzy prac pomijają wprawdzie transport masy w układzie, lecz poddają dokładnej

analizie stabilność rozwiązania nieustalonego, źródłowego pola temperatury w złożu, wychodząc z równania różniczkowego.

$$\frac{1}{a}\frac{\partial T}{\partial \tau} = \nabla^2 T + q/k, \tag{5.1}$$

gdzie:

a - dyfuzyjność cieplna złoża,
k - współczynnik przewodzenia ciepła,
q - wydajność źródeł ciepła związanych z reakcją.

Gluzberg rozwiązuje zagadnienie analityczne, podczas gdy Baum czyni to numerycznie, ale za to wielowymiarowo.

Podobne ujęcie przedstawili Blaskett [8] oraz Van Doorum [25], który analizując dysypację i generację ciepła dochodzą do pewnej liczby bezwymiarowej, której graniczna wartość determinuje skłonność węgla do samozagrzewania się.

Obfity materiał statystyczny, dotyczący pożarów endogenicznych w kopalniach podziemnych, przytaczają autorzy prac [48], [87]. Dane te zawierają jednak zbyt dużo niewiadomych i bezpośrednio nie mogą być wykorzystane.

5.2. Kompleksowe modele procesu

Kompleksowy model procesu stanowi matematyczne ujęcie zależności, opisujących przebieg poszczególnych zjawisk, z uwzględnieniem ich wzajemnego powiązania przyczynowo-skutkowego oraz istniejących uwarunkowań.

Omówione zostaną dalej cztery matematyczne modele procesu samozagrzewania się węgla. Ich autorzy uwzględniają nie tylko sam przepływ ciepła, ale także przepływ substancji w układzie, wraz z towarzyszącą reakcją chemiczną.

Sondreal i Ellman [77] rozważali jednowymiarowy, nieustalony przepływ ciepła, w którym samo przewodzenie ciepła opisywali za pomocą równania Fouriera:

$$\dot{q} = - k_e \, dT/dx \tag{5.2}$$

gdzie:

$\dot{q}$ - gęstość strumienia ciepła,
k_e - efektywna przewodność cieplna,
x - współrzędna geometryczna.

Efektów cieplnych transportu wilgoci nie uwzględniano, a jedynym źródłem ciepła była nieodwracalna reakcja utleniania. Założono, że przepływ masy odbywa się wyłącznie na drodze konwekcji, wymuszonej wiejącym wiatrem. Model matematyczny, opracowany dla niezmiennych parametrów termofizycznych,

zbudowano w postaci układu równań różniczkowych. Rozwiązano kilka przypadków szczególnych.

Na podobnych założeniach oparty został model Nordona [54], gdzie przyjęto:

- jednowymiarowość zagadnienia,
- przepływ ciepła na drodze przewodzenia i konwekcji,
- dyfuzyjny i konwekcyjny przepływ masy,
- słuszność prawa Fouriera dla przewodzenia ciepła oraz Ficka dla dyfuzji masy,
- źródłem ciepła jest utlenianie i nawilżanie,
- brak konwekcji swobodnej, a konwekcja wymuszona jest istniejącym wiatrem,
- tlen jest zużywany w procesie utleniania, brak jest lotnych produktów utleniania,
- woda może ulegać adsorpcji bądź desorpcji (w obliczeniach pominięto to zjawisko),
- własności termofizyczne złoża i gazów są niezmienne.

Zagadnienie obejmujące równania bilansu tlenu i wody oraz równanie zachowania energii zostało sformułowane za pomocą współrzędnych bezwymiarowych. Niezbędne stałe współczynniki modelu, np. dotyczące równania kinetyki utleniania, wyznaczono eksperymentalnie.

Po sprowadzeniu równań do postaci różnicowej przeprowadzono obszerne obliczenia wielowariantowe, mające na celu ustalenie wpływów cząstkowych:

- wcześniejszego utleniania węgla,
- konwekcyjnego ruchu masy,
- dyfuzji substancji lotnych,

a także wpływów łącznych powyższych czynników na przebieg procesu samozagrzewania się.

Swoje wyniki porównał Nordon z rezultatami teorii wybuchów termicznych. W odróżnieniu od tej teorii istnieją tutaj dwa punkty stacjonarne (ok. 17° oraz ok. 87°C), czego przyczyną jest ograniczenie, jakim jest konsumpcja reagentu.

Z obu modeli wynika wniosek o istnieniu stanu krytycznego oraz masy krytycznej, analogicznych do stanów krytycznych fizyki jądrowej. Duże masy paliwa, większe od masy krytycznej, mogą łatwo ulec rozgrzaniu, jeżeli inne zewnętrzne warunki fizyczne (oraz dostatecznie długi czas) pozwolą na to.

Model procesu przedstawiony w pracy [64] posłużył także do wyznaczania parametrów w równaniach kinetycznych oraz efektów cieplnych, wykorzystując w tym celu wyniki badań uzyskanych w specjalnej aparaturze.
Przyjęto następujące założenia:

- geometria kulista, jednowymiarowa,
- dyfuzyjny transport masy zachodzi w przestrzeniach między ziarnami, a także w porach ziaren,
- adsorpcji podlega tlen oraz azot, ale z węglem reaguje tylko tlen,

- z warunków eksperymentu wynikła dopuszczalność pominięcia wpływu wilgoci,
- równanie kinetyki utleniania jest pierwszego rzędu ze względu na zaabsorbowany tlen,
- doskonała przewodność cieplna materiału złoża,
- efekty cieplne pochodzą od sorpcji tlenu, azotu, a także od reakcji utleniania węgla.

Uzyskano analityczne rozwiązanie zagadnienia transportu dla warunków izotermicznych złoża, przy zastosowaniu metody transformacji Laplace'a.

Na podstawie metody testowania hipotez statystycznych wyciągnięto wniosek o adekwatność równań bilansu tlenu i azotu oraz o braku takiej adekwatności w stosunku do przepływu ciepła. Nie powinno to być zaskoczeniem, zważywszy na znaczne uproszczenie przyjęte w tym zakresie przy formułowaniu zagadnienia.

Rozwiązanie jednowymiarowego zagadnienia przepływu ciepła i substancji zawarte zostało także w pracy [59]. Do istotnych elementów nowości tej pracy zaliczyć należy:

- Uwzględnienie w równaniach dyfuzji Ficka bilansu tlenu oraz faktu, że powstają produkty lotne CO_2, CO w strefie reakcji.
- Reakcje zachodzą na powierzchni zewnętrznej węgla oraz w jego porach.
- Reakcje chemiczne zachodzą ze skończonymi szybkościami, a sama adsorpcja wielokrotnie szybciej.
- Reakcja utleniania jest pierwszego rzędu ze względu na tlen.

Rozwiązanie wyznaczono dla stanu ustalonego. Nie uwzględniono wpływu wcześniejszego utleniania węgla ani ruchu wilgoci.

Równanie transportu ciepła miało postać:

$$-\lambda_e \frac{d^2 T}{dx^2} + H k_A \exp\left[-\frac{E}{(MR)T}\right] y_A S_w \rho = 0, \tag{5.3}$$

gdzie:

T - temperatura w danym miejscu układu,
λ_e - efektywna przewodność cieplna złoża,
x - współrzędna geometryczna,
H - jednostkowa entalpia utleniania węgla,
k_A - współczynnik częstości dla reakcji utleniania,
E - energia aktywacji,
y_A - stężenie tlenu wewnątrz poru,
S_w - powierzchnia wewnętrzna porów,
ρ - gęstość złoża,
(MR) - uniwersalna stała gazowa.

Przyjęto warunki brzegowe III rodzaju (konwekcyjne) zarówno dla równań dyfuzji, jak i transportu ciepła. Układ równań rozwiązywano metodami numerycznymi poprzez sprowadzenie ich do układu równań różnicowych.

Na zewnątrz materiału palnego, usytuowano warstwę porowatego materiału inertnego dla utleniania, a izolującego cieplnie głębsze warstwy paliwa. Otrzymane profile temperatury wskazują na istotną rolę obecności warstwy intertnej, wywierającej dwa przeciwstawne wpływy na maksymalną temperaturę w układzie (pkt. 1.4). Zwiększenie jej grubości powoduje wzrost oporu przepływu ciepła, ale także zwiększenie oporu dyfuzji tlenu do strefy reakcji. Pierwszy z wpływów przyczynia się do wzrostu temperatury maksymalnej, a drugi do jej obniżenia. Efekt ostateczny zależy od "siły przebicia" poszczególnych wpływów.

Dla odpowiednich zestawów danych udało się otrzymać profile temperatury o wyraźnym maksimum, którego wartość mogła być około 45 K wyższa, niż w przypadku, gdyby nie występowało utlenianie się węgla.

Wspomnieć należy także o innych pracach [29], [65], [88], w których przedstawione modele dotyczą na ogół stanu ustalonego i traktują problem jednowymiarowo.

Kompleksowy, matematyczny model procesu samozagrzewania się węgla powinien uwzględniać nieustalony i wielowymiarowy charakter procesu oraz obejmować wszystkie ważniejsze zjawiska występujące w układzie.

6. Propozycje przyszłych badań

6.1. Badania podstawowe nad mechanizmami zjawisk

Zasadniczym celem tych badań powinno być dogłębne rozpoznanie natury absorpcji tlenu i wilgoci na powierzchni paliwa stałego oraz opracowanie odpowiednich zależności kinetycznych opisujących te zjawiska.

Obecny stan wiedzy nie pozwala na pewne sformułowanie nawet jakościowych wniosków co do kształtu ogólnego tych równań. Powinny one ujmować wpływ historii utleniania się węgla na dalszy przebieg zjawiska. Przebiegający bowiem proces utleniania paliwa powoduje częściową dezaktywację jego powierzchni, co ma wpływ na szybkość procesu w danej chwili czasu.

Jeszcze bardziej złożona jest kinetyka absorpcji H_2O, gdyż musi ona uwzględniać zarówno absorpcję, jak i desorpcję tej substancji na powierzchni węgla.

Istniejące sprzężenie pomiędzy absorbcją H_2O i O_2 będzie raczej trudne do uwzględnienia. Sprzężenie takie wynika prawdopodobnie z faktu, że absorpcja H_2O na powierzchni węgla powoduje częściowe zablokowanie tej powierzchni, przez co proces utleniania staje się wolniejszy.

Należy także rozstrzygnąć, jaka jest i co się składa na efektywną powierzchnię reakcji utleniania paliwa, czy w zjawisku uczestniczy wewnętrzna

powierzchnia mikroporów węglowych, czy też cała reakcja zachodzi na powierzchni "zewnętrznej" węgla.

Oddzielnym zagadnieniem jest badanie efektów energetycznych procesu samozagrzewania się, wynikających z chemisorpcji tlenu i dwukierunkowej sorpcji wody.

6.2. Utworzenie kompleksowego modelu matematycznego procesu

Kompleksowy model matematyczny procesu samozagrzewania się paliw stałych stanowić może podstawowe narzędzie badania całości procesu, umożliwiające wyciągnięcie wniosków zarówno ilościowych, jak i jakościowych o jego przebiegu.

Na model taki składać się będzie układ równań transportu ciepła i entalpii oraz przepływu substancji przy uwzględnieniu istniejących źródeł ciepła i masy w układzie, a wynikających z zachodzących przemian fizykochemicznych.

Model ten powinien uwzględniać:

- niestacjonarność procesu,
- jego wielowymiarowość,
- dyfuzję i absorpcję O_2 i H_2O,
- konwekcję wymuszoną i swobodną wewnątrz złoża,
- obecność substancji aktywnych oraz inertnych jako czynników istotnych dla przebiegu procesu.

6.3. Testowanie modeli w laboratorium oraz na obiektach rzeczywistych

Dla sprawdzenia słuszności przyjętych założeń i hipotez należy przeprowadzać weryfikację utworzonego modelu poprzez porównywanie otrzymywanych wyników obliczeń z wynikami pomiarów.

Pomiary takie należy przeprowadzić najpierw w skali laboratoryjnej, a na podstawie uzyskanych wyników określić potrzebne w modelu matematycznym stałe kinetyczne i transportowe zjawisk.

Ostateczna weryfikacja modelu powinna nastąpić na obiektach rzeczywistych.

6.4. Wyznaczenie decydujących kryteriów, określających podatność całego układu na samozagrzewanie się

Stwierdzono doświadczalnie [48], [55], że istnieje dla układu zawierającego paliwo stałe pewna wartość temperatury (krytyczna wartość), przekroczenie której powoduje, że proces samozagrzewania się paliwa rozwija się dalej w sposób spontaniczny, aż do powstania pożaru endogenicznego.

Wykorzystując za pomocą matematycznego modelu, sprawdzonego na obiektach rzeczywistych, odpowiednie obliczenia wielowariantowe, można będzie zdaniem autorów stosunkowo niewielkim nakładem pracy przeprowadzić analizę stabilności rozwiązania, tzn. wyznaczyć warunki, przy których temperatura układu

może przekroczyć krytyczną wartość progową, stanowiącą niebezpieczeństwo dla dalszego składowania paliwa.

Dla danego gatunku paliwa stałego i sposobu jego składowania wartość temperatury krytycznej można będzie określać także eksperymentalnie.

Ogólna postać warunków stabilności rozwiązania nie jest w tej chwili znana, wiadomo jednak, że warunki te powinny być przedstawione w funkcji odpowiednich liczb bezwymiarowych (kryteriów), które także dopiero wymagają zdefiniowania.

Istotne znaczenie mogą mieć takie parametry, jak:

- geometryczne cechy konstrukcyjne układu (kształt złoża, stosunek powierzchni do objętości),
- cechy fizykochemiczne węgla (reaktywność, wilgotność, porowatość),
- warunki panujące w otoczeniu (rodzaj atmosfery, temperatura, wilgotność),
- mechanizm wymuszający transport substancji (konwekcja, dyfuzja, przepływ wymuszony),

i inne.

Bezwymiarowe liczby kryterialne definiować można na podstawie kompletu równań opisujących całość procesu. Wykorzystać należy także możliwości, jakie daje analiza wymiarowa.

7. Przewidywane możliwości praktycznego wykorzystania wyników badań

7.1. Stosowane miary skłonności paliwa do samozagrzewania się

Problem ustalenia miary skłonności paliwa do samozagrzewania się jest rozpatrywany od dawna. Wielu badaczy próbowało opisać skłonność paliwa do samozagrzewania się za pomocą pojedynczej wielkości (indeksu samozapalności). Przegląd takich indeksów znaleźć można w pracy [43], zaś wyniki badań eksperymantalnych, dotyczących skłonności węgli do samozapalenia się, omawiane są w pracy [48].

Można stwierdzić, że w każdym ważniejszym, liczącym się ośrodku naukowym, zajmującym się problemami samozagrzewania się paliw stałych, opracowano własną metodę.

Najczęściej stosowane indeksy to:

- szybkość nagrzewania, mierzona jako przyrost temperatury w jednostce czasu, podczas utleniania próbki paliwa, w ściśle zdeterminowanych warunkach,
- temperatura punktu zrównania (crossing point temperature), dotycząca wyrównania się temperatury próbki oraz kąpieli nagrzewanych ze stałą intensywnością,
- temperatura zapłonu, w której ogrzewana ze stałą prędkością próbka zapala się,

- indeks CO, który jest stosunkiem ilości wydzielonego tlenku węgla do ilości zaabsorbowanego tlenu,
- szybkość wzrostu temperatury w środowisku wodnego roztworu perhydrolu, i inne.

Wszystkie te indeksy posiadają duże znaczenie praktyczne, gdyż pozwalają porównywać ze sobą poszczególne gatunki węgla. Niestety, wnioski wyciągnięte z takich eksperymentów nie obowiązują na ogół przy zmianie warunków zewnętrznych (np. temperatury otoczenia, wilgotności powietrza), a nawet samej geometrii układu.

7.2. Perspektywiczne wykorzystanie wyników badań

W oparciu o uzyskane wyniki badań oraz informacje uzyskiwane za pomocą matematycznego modelu procesu prognozować będzie można przebieg samozagrzewania się węgla, przewidywać możliwość wystąpienia stanów krytycznych. Dzięki temu istnieje możliwość zapobiegania nadmiernemu samozagrzewaniu się węgla celem niedopuszczenia do powstawania pożarów endogenicznych układów.

Istnieje więc szeroki obszar potencjalnych możliwości wykorzystania wyników, w szczególności w zakresie:

- projektowania nowych systemów transportu paliw stałych, a także układów do ich przechowywania i składowania,
- eksploatacji obiektów istniejących, gdzie poszukuje się odpowiedzi na pytania: jak składować węgiel, jakie są niebezpieczne temperatury powietrza, wilgotność, jaki jest dopuszczalny okres składowania, jak kształtować pryzmy paliwa stałego, i inne,
- likwidacji powstałego zagrożenia (co robić, jeśli temperatura zacznie niebezpiecznie rosnąć, jak gasić ogień, czy gasić wodą lub schładzać gazem, wentylować czy izolować itp.),
- wyodrębnienia i analizy czynników decydujących o postępującym procesie samozagrzewania się paliwa.

Głównymi odbiorcami wyników badań będą liczne przedsiębiorstwa i zakłady przemysłowe, takie jak:

- kopalnie węgla kamiennego,
- dystrybutorzy paliw stałych,
- elektrownie i elektrociepłownie opalane paliwem stałym i inne.

Z procesem samozagrzewania się substancji spotkać się można także w innych działach gospodarki narodowej, np. przy magazynowaniu zboża i innych płodów rolnych.

LITERATURA

[1] Banerjee S.C., Banerjee B.D., Chakravorty R.N.: Rate Studies of Aerial Oxidation of Coal at Low Temperatures (30-170°C) Fuel, 49, No 3, (1970), pp. 320-331.

[2] Baum M.M.: On Predicting Spontaneous Combustion, Combustion and Flame, 41, (1981), pp. 187-200.

[3] Beier E.: Oxidation of Coal in Air. Mitteilungen der Westfaischen Berggaurekschaftskasse, 22 (1962).

[4] Berkowitz N.H., Schein H.G.: Heat of Wetting and the Spontaneous Ignition of Coal. Fuel, v. 30, 1951, pp. 94-96.

[5] Bhattacharyya K.K., Hodges D.J., Hinsles F.B.: The Influence of Humidity on the Initial Stages of the Spontaneous Heating of Coal. Mining Engineer (1969), p. 274.

[6] Bhattacharyya K.K.: The Role of Sorbtion of Water Vapor in the Spontaneous Heating of Coal. Fuel, v. 50, 1971, pp. 367-380.

[7] Bhattacharyya K.K.: The Role of Desorption of Moisture From Coal in Its Spontaneous Heating. Fuel, v. 51, 1972, pp. 214-220.

[8] Blaskett D.R.: South Austr. Dept. Mines Min. Rev. 86 (1984), p. 60.

[9] Było Z.: Zagadnienia pirytu i ugrupowań sulfonowych w procesie samozapalania węgli kamiennych. Archiwum Górnictwa Nr 1, (1960).

[10] Było Z., Rachman M.: The Role Sulphomic Groups in the Formation of Catalysts of Spontaneous Ignition of Coals. Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci Techn. 7, No 8, (1960).

[11] Było Z., Półchłopek B.: Wpływ zawartości wilgoci na wyniki oznaczeń skłonności węgla do samozagrzewania się. Archiwum Górnictwa, 18 No 2, (1973).

[12] Carpenter D.I., Giddings D.G.: The Initial Stages of Oxidation of Coal With Molecular Oxygen. I. Effect of Time, Temperature and Coal Rank on Oxygen Consumption Fuel, v. 43, 1964, pp. 247-266.

[13] Carpenter D.L., Giddings D.G.: The Initial Stages of Oxydation of Coal with Molecular Oxygen. II Order of Reaction. Fuel, v. 43, 1964, pp. 375-383.

[14] Chamberlain E.A.C.: Symposium on the Prevention of Spontaneous Combustion. Inst. of Mining Engineers, Harrogate, 1970, pp. 239.

[15] Chamberlain E.A.C., Hall D.A., Thirloway J.T.: The Ambient Temperature Oxidation of Coal in Relation to Early Detection of Spontaneous Heating. Min. Engineer., v. 130, No 5399, 1970, pp. 1-16.

[16] Chamberlain E.A.C., Hall D.A.: The Liability of Coals to Spontaneous Combustion. Coll. Guard., v. 221, No 2, 1973, pp. 65-72.

[17] Chamberlain E.A.C., Barras G., Thirkway J.T.: Gas Evolved Possible Reactions During Low Temperature Oxidation of Coal. Fuel, 55 (1976) pp. 217.

[18] Coward H.F.: Research on Sponteneous Combustion of Coal in Mines, A. Review. Safety in Mines Research Report, No. 142 (1957).

[19] Crank J., Park G.S.: Chapter 1: Methods of Measurement pp 1-37 in Diffusion in Polymers-Crank J., Park G.S. (Eds) Academic Press London (1968).

[20] Cudmove J.F., Wall T.F., Wibberley L.J.; Spontaneous Combustion of Coal Symposion Proves Very Timely. Australian Coal Miner 5, (1984), p. 16-22.

[21] Cudmore J.F., Sanders R.H.: Spontaneous combustion of coal, mine fires and interpretation of analyses of mine gass - a literature review. ACIRL - PR - 84-10 North Ryde, NSW, Australia, Australian Coal Industry Research Laboratories, p. 60 (1984).

[22] Čuprina V.S., Sapynov V.A., Kučerenko V.A.: Metodičeskie voprosy issledovania gazofaznogo okislenia ugley. Chimia Tverdogo Topliva, No 3, (1982), p. 6771.

[23] Davis J.D., Reynolds W.J.: US. Bur. Mines Bull. p. 307 (1928).

[24] Daw C.S.: Self-heating of coal and char: a literature review. Oak Ridge National Lab., Tn (USA), DE - 82016301 ORN/TL - 8273 p. 46 (Jun. 1982).

[25] Van Doorum G.A.W.: Journal of the Institute of Fuel. 27, (1954), p. 482.

[26] Dryden I.G.C.: Chapter 6 in Chemistry of Coal Utilization, Supply Vol (Lowny H.H.ed) J. Wiley N. York (1983), pp. 232-795.

[27] Elder J.D., Schmidt L.D., Steiner W.A., Davis J.D.: Relative Spontaneous Heating Tendencies of Coal. Bu Mines Techn. Paper 681, 1945, p. 24.

[28] Feng K.K., Chakravorty R.N., Cochrane T.S.: Spontaneous Combustion A Coal Mining Hazard. Can. Min. Metall. Bull., v. 66, No 738, 1977, pp. 75-84.

[29] Freidman S.L.: Spontaneous combustion of coal acumulated in the goaf of a mine section. Fiz.-Telch. Probl. Razrab. Polezn. Iskop., (4) pp. 91-96 (July 1982).

[30] Frey W.: Die Alterungsneigung von Steinkohlen Öl v. Kohle. 39, (1943), p. 603.

[31] Gdula S.J., Białecki R., Suchota A.: Metoda pomiaru współczynnika przewodzenia ciepła górotworu. ZN. Pol. Śl. s. Energetyka, z. 72 Gliwice 1978, ss. 23-31.

[32] Georgiadis C., Gaillard G.: Recherches sur le cinétique et le mecanisme d'oxidation des heuilles. Chemie et Ind 70, (1953), p. 383.

[33] Gluzberg E.J.: Samonagrevanie słoewo skoplenija na počwe. Izwestija Wysšych Učebnych Zawedenij-Gornyj Žurnal, No 6, (1980), ss. 43-47.

[34] Güney M., Hodges D.J.: Adiabatic Studies of Spontaneous Heating of Coal. Part 1. Coll. Guard., v. 217, No 2, 1969, pp. 105-109.

[35] Güney M., Hodges D.J.: Adiabatic Studies of Spontaneous Heating of Coal. Part II. Coll. Guard., v. 217, No 3, 1969, pp. 173-177.

[36] Güney M.: An Adiabatic Study of the Influence of Moisture on the Spontaneous Heating of Coal. Can. Min. Metall. Bull., v. 64, No 707, 1971, pp. 138-146.

[37] Güney M.: Oxidation und Sebsterhitzung von Steinkohle. Glückauf Forschungshefte. 36, No 6, (1971), pp. 286-297.

[38] Hobler T.: Dyfuzyjny ruch masy i absorbery. WNT, Warszawa 1976.

[39] Hodges D.J., Acherjee B.: Spontaneous Combustion. Coll. Guard., v. 209, No 5395, 1064, pp. 353-357.

[40] Hodges D.J., Hinsley F.B.: The Influence of Moisture on the Spontaneous Heating of Coal. Min. Eugineer, v. 125, 1964, pp. 211-221.

[41] Kam A.Y., Hixon A.N., Perlmutter D.D.: The Oxidation of Bituminous Coal - I. Development of a Mathematical Model. Chem. Eng. Sci. 31, (1976), pp. 815-819.

[42] Karn F.S., Friedel R.A., Thomes B.M., Sharkey Jr A.G.: Gas Transport Through Section of Solid Coal. Fuel, 49, No 3, (1970), pp. 249-256.

[43] Kim Ann G.: Laboratory studies on spontaneous heating of coal: a summary of information in the literature. U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1977.

[44] van Krevelen D.W.: Coal, Elsevier Amsterdam (1961).

[45] Kucharenko T.A.: Periodicznost' uzmenenija wychoda guminowych kisłot pri okislenii płotnych burych uglej Kansko-Ačinskogo bassejna kislorodom vozducha. Dokł. AN SSSR, 169, No 3, (1966) ss. 668-671.

[46] Kucharenko T.A.: O mechanizmie okislenija molekularnom strojenii burow i toszczewo uglej. Chimia Twerdowo Topliwa No 3 (1977), ss. 70-73.

[47] Kucer T.A., Kompaniec V.A.: Issledowanije kinetyki okislenija kamennych uglej i sporowoždjaszczej ego chemiliuminiscencji. Chimia Twerdowo Topliwa No 5, 1977, ss. 88-91.

[48] Maciejasz Z., Kruk F.: Pożary podziemne w kopalniach. Część I, "Śląsk", Katowice 1977.

[49] Modeh I.: Possibility of Micropore Analysis of Coal and Coke from Carbon Dioxixide Isotherm. Fuel, 56, No 3, (1977), pp. 313-318.

[50] Mapestone G.A. A spontaneous Combustion Theory. Chem. a Ind (1954), p. 577.

[51] Mason R.: Hot Coal-the Problems and Precautions. Coal Quality. Fall (1982), pp. 15-20.

[52] Nandy D.K., Banerjee D.D., Chakravorty R.N.: Application of Crossing Point Temperature for Determining Spontaneous Heating Characteristics of Coals. J. Mines Metals and Fuels., vol. 20, No 2, 1972, pp. 41-48.

[53] Nordon P., Bainbridge N.W.: Some properties of char affecting the self--heating reaction in bulk. Fuel, 58, (1979), ss. 450-455.

[54] Nordon P.: A model for the self - heating reaction of coal and chor. Fuel 58, (1979), p. 456.

[55] Olpiński W.: Kinetyka niskotemperaturowego utleniania węgli kamiennych powietrzem. Archiwum Górnictwa. 7, No 2, 1962, ss. 182-199.

[56] Ono T., Koyata K., Orimoto M., Shimizu T.: Characteristic of foreign coal spontaneous combustion (1). Karyoku Genshiryoku Hatsuden, 33 (3), ss. 41-56 (March 1982).

[57] Ono T., Koyata K., Orimoto M., Shimizu T.: Characteristic of foreign coal spontaneuous combustion (1). Karyoku Genshiryoku Hatsuden, 33 (4), ss. 47-54 (April 1982).

[58] Oreshko V.F.: Ignition Temperatures of Coals. Dokłady Akad. Nauk SSSR, v. 71, 1950, pp. 331-333. Chem. Abs., v. 44, 10295 e.

[59] Postrzednik S., Białecki R.: Perspektywy zastosowań techniki termowizyjnej w górnictwie węglowym. Raport badawczy ZUT NOT Katowice, 1284/HN/BBT-5440/NB4/82, kwiecień 1983.

[60] Postrzednik S.: Mechanizm oraz analiza przyczyn wybuchu gazów w rejonie podajnika węgla z zasobnika do młyna. Opracowanie dla BSiPE Energoprojekt w Gliwicach, Nr 16933, T1/G17, 1983.

[61] Potter M.C.: Brennstoff Chemie, No 20, (1927).

[62] Reznik M.G., Chekhowskij B.Ya.: Issledowanije niskotemperaturnowo okislenija uglej metodom IK spektroskopii. Chimia Twerdowo Topliwa No 5 (1970), ss. 35-39.

[63] Reznik M.G., Chekhovskij B.Ya.: Determining the Kinetics of Low Temperature Coal Oxidation by Mathenatical Simulation. Coke Chem. USSR, v. 4, 1971, ss. 5-8.

[64] Reznik M.G., et al.: Opredelenie intensiwnosti tiepłowydelenija ugla. (w zbiorze [83]), ss. 64-97.

[65] Reznik M.G., Zhislina I.L., Spektor B.A.: Investigating intensity of heat release during coal oxidation. Ugol. Ukr.: (5), pp. 32-33 (May 1983).

[66] Rigsby L.S.: Self Heating can be Understood and Controlled. Coal Quality, Spring 1983, pp. 16-20.

[67] Riley I.T., Holy N.L.: Investigating Hot Coal: Coal Quality, Fall 1983, pp. 42-43.

[68] Sanders R.: The analisis and interpretation of the gases resulting from heatings, fire and explosion in certain coal mines.
Part 1: derivation of an experimental method for evaluating gases produced by heated coal.
Part 2: literature review - spontaneous combustion of coal mine fires and interpretation of analysis of mine gases.
Newcastle, NSW, Australia, Newcastle Wellsend Coal (1983, NERDDP Project no. 79/9429.

[69] Schmidt L.D., Elder J.I.: Atmospheric Oxidation of Coal at Moderate Temperatures. Ind. Eng. Chem. 32, (1940), p. 249.

[70] Schütt E.: Zur Kinetik der Kohlenstoffoxydation. Dissertation der Technischen Universität Berlin. D 83, Berlin, 1963.

[71] Schüt E.: Der Einflus von sorbiertem Wasser auf die Oxydationskinetyk einer Steinkohle. Brennstoff-Chemie, Nr 5, Bd 47, 1966.

[72] Schwab G.: Handbuch der Katalyse. Bd. 4, Heterogene Katalyse. Wien, A.S. Verlag, 1953.

[73] Sevenster P.G.: Studies on the Interaction of Oxygen with Coal in the Temperature. Range 0-90°C, Part I. Fuel, v. 40, 1961, pp. 7-17.

[74] Sevenster P.G.: Studies on the Interaction of Oxygen with Coal in the Temperature Range 0-90°C. Part. II. Fuel. v. 40, 1961, pp. 18-32.

[75] Shapiro A.H.: Compressible Fluid Flow. RPC. New York, 1963. T. 1 i 2.

[76] Somers H., Peters W.: Die Kinetyk der Kohlenoxidation bei massigen Temperaturen. Chem. Ing.-Techn. 26, (1954), pp. 441.

[77] Sondreal E.A., Ellman R.C.: Rep. Invest. U.S. Bur. Mines No 7887 (1974).

[78] Spitzer Z., Ulicky L.: Specific surfaces of Coals Determined by small Angle X-ray Scattering and by Absorption of Method, Fuel, 55, No 1, (1976), pp. 21-24.

[79] Spitzer Z., Biba V., Bohač F., Malkova E.: Micropore Structure of Coal from Absorption Isotherms of Methanol. Fuel 56, No 3, (1977) pp. 313--318.

[80] Standing H.A.: Review of the Literature on the Oxidation of Coal by Air at Moderate Temperature. Coal Res. Esfab. Rept. No 1277, 1956, pp. 19.

[81] Stott J.B.: Influence of Moisture on the Sponteneous Heating of Coal. Nature, v. 188, No 4744, 1960, pp. 54.

[82] Taylor H., Thon N.: J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 4169.

[83] Thermophysical Processes in Underground Structures. Transactions of the International Bureau of Mining Thermophysics. Naukowa Dumka, Kiew. (1980).

[84] Trapnell B.M.W.: Chemisorption. Butterworthes, London 1955.

[85] Tronow B.V.: Fenolnaya teorya okislenya ugley. Zh. Prikl. Chim. No 7 (1940).

[86] Wesselowskij V.S.: Nachalnaya stadija okislenija kamiennych i burych uglej - Chemia Twerdogo Topliwa, No 5, (1971), ss. 51-54.

[87] Weselovskij W.C. (ed): Prognoz i profilaktika endogennych pożarow. Nauka, Moskwa (1975).

[88] Wasilewski P., Charchalis-Patzek H.: Effects of weathering on coal properties. Koks, smoła, gaz, 28 (6), 106-109, (Jun 1983).

[89] Winmill T.F.: The Absorption of Oxygen by Coal Trans. Inst. Min. Engrs 46, (1913-14), p. 569.

[90] Wood T.: Some Aspects of the Kinetics of Oxidation of Coal. J. Appl. Chem. 8, (1958), pp. 565.

[91] Wystemp E.: Materiały XXIV Symp. PTMTS Modelowanie w Mechanice. Szczyrk (1985).

[92] Yohe G.R.: Oxidation of Coal. Illinois Geol. Survey RI 207, 1958, pp. 51.

[93] Yokakawa G., Watanabe Y., Kahyoma S., Takegami Y.: Fuel, 41 (1962), p. 209.

[94] Zavarcin N.W.: Mikrobiologija. Moskwa 1955.

Recenzent:
doc. dr hab. inż. Aleksander Karcz

Wpłynęło do Redakcji w czerwcu 1985

ПРОЦЕСС САМОНАГРЕВАНИЯ ТВЁРДЫХ ТОПЛИВ - ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ И ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ИССЛЕДОВАНИЯМ

Р е з ю м е

В работе дан обширный обзор литературы, касающийся процесса самонагревания твёрдых топлив. На этой основе представлена характеристика сегодняшнего состояния знаний и научных исследований в этой отрасли. Приведены типичные модельные случаи систем, в которых этот процесс может иметь место. Систематизированы причины а также факторы обуславливающие возникновение и развитие процесса с учётом главных физико-химических явлений выступающих в системе. Дан обзор экспериментальных методов применяемых в исследованиях процесса, а также теоретико-расчётный метод, базирующий на математическом моделировании явлений.

Конкретизированы предположения будущих исследований вместе с прогнозируемыми возможностями практического использования полученных результатов.

A PROCESS OF SOLID FUEL SELF-HEATING - SURVEY AND PROPOSALS OF INVESTIGATION

S u m m a r y

A broad bibliographic survey on the problem of solid fuels self-heating was made and on this base the actual state of art is characterized. Typical model cases are presented for systems in which this phenomenon may take place. Reasen and factors causing this phenomenon are presented and systemized taking physico-chemical processes in the system into account. Survey of experimental methods used in this process studies are pressented as well as theoretical and computational methods are considered basing on the methematical modeling of the phenomena. Proposals for further investigations are formulated and possibilities of practical application of obtained results are predicted.