



Analiza sorpcji gazów współistniejących w atmosferze kopalnianej

Analysis of sorption of gases present in the mine atmosphere

Mgr Agnieszka Dudzińska*)

Treść: W pracy przedstawiono chłonności sorpcyjne węgla kamiennych w stosunku do gazów obecnych w atmosferze kopalnianej: ditlenku węgla, etanu, etylenu, propanu, propylenu, acetylenu, tlenku węgla i wodoru. Badania sorpcyjne wykonano metodą objętościową w temperaturze 298 K, zbliżonej do rzeczywistych warunków panujących in situ, dla 4 próbek węgla kamiennych pobranych z eksploatowanych pokładów węglowych. Badane węgle w największej ilości sorbuje ditlenek węgla i acetylen. W nieco mniejszej ilości etylen i propylen. Dostyć duża sorpcja węglowodorów nienasyconych jest wynikiem m.in. oddziaływania elektronów p podwójnego (potrójnego) wiązania występującego między atomami węgla w cząsteczkach tych związków z centrami energetycznymi powierzchni węgla. Pozostałe gazy są sorbowane w mniejszych ilościach. Ilości zaadsorbowanych węglowodorów nasyconych: etanu i propanu są niewielkie, co związane jest prawdopodobnie z adsorpcyjnym mechanizmem pochłaniania tych sorbatów przez węgle kamienne. Gazy sorbowane w najmniejszej ilości to wodór i tlenek węgla, ich wartości sorpcji są kilkadziesiąt razy mniejsze w stosunku do sorbowanego w największej ilości ditlenku węgla. Na podstawie zebranych danych wykazano, że objętości sorbowanych gazów ściśle wiążą się z porowatością węgla oraz ich stopniem metamorfizmu. W analizowanej populacji prób największą chłonnością sorpcyjną charakteryzują się węgle niskouwęglone o mniejszej refleksyjności wityritu i podwyższonej porowatości. Proces sorpcji węglowodorów nienasyconych: etylenu, propylenu i acetylenu może wpływać na zmniejszenie stężenia tych gazów w atmosferze kopalnianej, a tym samym na prawidłowość oceny zjawiska samozagrzewania.

Abstract: This paper presents the sorption capacities of hard coals in relation to gases present in the mine atmosphere: carbon dioxide, methane, ethane, ethylene, propane, propylene, carbon monoxide and hydrogen. Tests on sorption were performed on 4 samples of hard coals collected from exploitable coal seams, applying the volumetric method at 298 K, close to the actual temperature in situ. The coals examined, sorb mostly carbon dioxide and acetylene. Ethylene and propylene are sorbed in slightly smaller amounts. Quite large sorption of the unsaturated hydrocarbons results from i.e. interactions of π electrons in the double (triple) bond between carbon atoms in molecules of these compounds with energetic centers of the coal surface. Other gases are less sorbed. The amounts of the sorbed saturated hydrocarbons: ethane and propane are small, which is probably related to the adsorption mechanism of their sorption by hard coals. Hydrogen and carbon monoxide are sorbed in the smallest amounts, the values of their sorption being dozen times smaller than those of the mostly sorbed carbon dioxide. On the basis of the obtained results, it was shown that the volumes of the sorbed gases are closely related to porosity of coals and their metamorphism degree. The highest sorption capacity possess low-rank coals having the lowest vitrinite reflectance and elevated porosity. The process of sorption of unsaturated hydrocarbons: ethene, propene and acetylene can lead to the reduction in concentration of those gases in the mine atmosphere and thus may affect correctness of the self-heating phenomenon assessment.

Słowa kluczowe:

węgiel, sorpcja, gaz, porowatość

Key words:

coal, sorption, gas, porosity

1. Wprowadzenie

Skład atmosfery kopalnianej w wielu sytuacjach jest odzwierciedleniem procesów przebiegających w kopalniach węgla kamiennego. Jednym z takich procesów jest zjawisko samozagrzewania powstające w wyniku kontaktu węgla kamiennego z tlenem z powietrza. Kumulacja wydzielającego się w tej reakcji ciepła, jest przyczyną zagrzewania się złoża węglowego. W wyniku wzrostu temperatury samozagrzewającego się węgla, do atmosfery kopalni wydzielają się szereg gazów, a najważniejsze z punktu widzenia oceny zagrożenia

pożarowego to: tlenek węgla, wodór i węglowodory nienasycone: etylen, propylen i acetylen. Stężenia ww. gazów w powietrzu kopalnianym wzrastają wraz ze wzrostem temperatury zagrzewającego się złoża węgla i są odzwierciedleniem stopnia zaawansowania procesu samozagrzewania [1, 4, 10]. W sytuacji zaistnienia pożaru, zawartości gazów gwałtownie wzrastają, a w przypadku tlenku węgla i wodoru osiągają wartości nawet kilku procent [21]. Mierzone stężenia gazów w powietrzu kopalnianym wykorzystywane są do wyznaczenia wskaźników pożarowych stosowanych do bieżącej oceny zagrożenia pożarowego i prognozowania temperatury zagrzewającego się złoża [16, 20]. Najczęściej stosowane wskaźniki pożarowe konstruowane są w oparciu o stężenia

*) Główny Instytut Górnictwa, Katowice

tlenku, ditlenku węgla, tlenu, azotu, a także węglowodorów nienasyconych i wodoru. Wśród nich najbardziej znane to: wskaźnik Grahama, wskaźnik przyrostu tlenu węgla oraz wskaźniki WP1 – WP3 ujęte w przepisach górniczych [18]. Spotyka się też wskaźniki pożarowe: C_2H_4/C_2H_2 , C_3H_6/C_2H_2 , C_2H_4/H_2 , C_3H_6/H_2 [17, 13].

Węgiel kamienny jest polimerycznym układem związków, w którym podstawowy szkielet tworzą skondensowane węglowodory aromatyczne. Na zewnątrz tych aromatów znajduje się otoczka z węglowodorów alifatyczno-alitycznych, wśród których można wyróżnić łańcuchy usieciowane, łączące między sobą pierścienie aromatyczne, jak również łańcuchy niesieciowane będące łańcuchami alifatycznymi, związkami alicyklicznymi niełączącymi układów aromatycznych. Na krańcach polimeru aromatycznego obecne są również ugrupowania tlenowe występujące w postaci reaktywnych grup: metoksylowych ($-OCH_3$), hydroksylowych ($-OH$), karboksylowych ($-COOH$) oraz karbonylowych ($=CO$), które powierzchni węgla nadają charakter polarny i są odpowiedzialne za polarne oddziaływania węgla z cząsteczkami sorbowanych gazów [15, 26]. Węgiel kamienny jest substancją porowatą. W węglu obecne są wszystkie rodzaje porów: makropory o średnicy >50 nm, mezopory (50-2 nm) i najmniejsze mikropory <2 nm (IUPAC 1982). Przyjmuje się, że około 90% całej objętości porów przypada na mikro i submikropory i one właśnie są podstawowym układem chłonnym węgla kamiennych [2, 19]. Dostęp do mikroporów umożliwiają mezo i makropory, które odpowiadają za dyfuzję sorbowanych cząsteczek gazów do mniejszych mikroporów [9].

Z uwagi na porowatą strukturę węgla i jego zdolność do sorbowania par i gazów można przypuszczać, że wydzielające się z ogniska samozagrzewania gazy, migrując przez zroby, mogą ulegać zjawisku sorpcji, powodując zmniejszenie stężeń tych gazów w atmosferze kopalni i tym samym nieprecyzyjną ocenę procesów samozagrzewania. Interesujące zatem będzie zbadanie procesów zachodzących na granicy węgla kamiennego – gazu. Interpretacja zaproponowanych w niniejszej pracy pomiarów sorpcyjnych może być pomocna podczas prognozowania zagrożenia pożarowego w kopalniach węgla.

W artykule przedstawiono badania sorpcji gazów obecnych w powietrzu kopalnianym: ditlenku węgla, etanu, etylenu, propanu, propylenu, acetyleny, tlenu węgla i wodoru, określono wpływ właściwości węgla na ich chłonność sorpcyjną oraz dokonano próby interpretacji wyników badań sorpcyjnych pod kątem oceny zjawiska samozagrzewania węgla.

2. Część doświadczalna

Do badań sorpcyjnych wytypowano cztery próbki węgla kamiennych pobrane z czynnych polskich kopalń: Bogdanka

pokład 391, Chwałowice pokład 404, Marcel pokład 505, Szczygłowice pokład 401/1. Próbkę do badań przygotowano zgodnie z polską normą PN-G-04502:2014-11 „Węgiel kamienny i brunatny. Pobieranie i przygotowanie próbek do badań laboratoryjnych. Metody podstawowe.”

Charakterystykę chemiczną, techniczną oraz analizę petrograficzną badanych próbek wykonano w oparciu o wytyczne polskich norm. Wyniki tych analiz zestawiono w tabeli 1.

Dla badanych próbek węglowych wyznaczono porowatość oraz objętość porów metodą porozymetrii rtęciowej. Badania wykonano przy użyciu aparatu Pascal 440CE Instruments w zakresie ciśnień 0.1 - 400 MPa. Otrzymane wyniki badań zamieszczono w tabeli 2.

Dla badanych próbek określono również powierzchnie właściwe wyliczone według modelu Dubinina-Raduszkiewicza w oparciu o izotermę sorpcji ditlenku węgla wyznaczone w temperaturze 298 K oraz powierzchnie właściwe wyliczone według modelu BET w oparciu o izotermę sorpcji azotu wyznaczone w temperaturze 77,5 K. Izotermę sorpcji ditlenku węgla i azotu wyznaczono metodą objętościową z wykorzystaniem aparatu ASAP 2010 firmy Micromeritics. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 2. W tabeli 2 zawarto również objętości mikroporów wyliczone według modelu Dubinina-Raduszkiewicza na podstawie izoterm sorpcji ditlenku węgla.

Pomiary sorpcji wytypowanych gazów wykonano na węglach kamiennych rozdrobionych do uziarnienia 0,5-0,7 mm metodą objętościową w zakresie niskich ciśnień do 0 – 0,1 MPa, stosując aparat ASAP 2010 firmy Micromeritics. Próbkę węgla przed pomiarem odgazowano pod próżnią, kilkakrotnie płucząc helem, celem lepszego usunięcia zanieczyszczeń z powierzchni węgla. Pomiary izoterm sorpcji przeprowadzono w temperaturze 298 K zbliżonej do rzeczywistych warunków temperaturowych panujących in situ. W wyniku pomiarów otrzymano izotermę sorpcji, czyli krzywe podające zależność ilości zasorbowanego sorbatu od jego ciśnienia równowagowego w stałej temperaturze. W przypadku sorpcji węglowodorów zaobserwowano bardzo długie czasy ustalania się równowag sorpcyjnych, co wskazuje na bardzo powolny proces sorpcji węglowodorów na węglach kamiennych.

3. Dyskusja wyników badań

Izotermę sorpcji: ditlenku węgla, etanu, etylenu, propanu, propylenu, acetyleny, tlenu węgla i wodoru przedstawiono dla poszczególnych węgla kamiennych na rysunkach 1-4.

Wielkości sorpcji gazów na badanych węglach kamiennych maleją w następującej kolejności: $CO_2 > C_2H_2 > C_2H_4 > C_3H_6 > C_2H_6 > C_3H_8 > CO > H_2$.

W największej ilości sorbowane są ditlenek węgla i acetylen. Z danych literaturowych wynika, że ditlenek węgla jest

Tabela 1. Charakterystyka próbek węglowych
Table 1. Characteristics of coal samples

Węgiel	R_0 , %	Analiza elementarna % daf					Analiza techniczna %			Skład macerałów % obj.		
		C	H	N	S	O	W^a	A^a	V^{daf}	V	I	L
Bogdanka p. 391	0,68	82,17	5,38	1,86	1,82	8,84	4,36	4,17	39,63	84	11	5
Chwałowice p. 404	0,70	84,39	5,29	1,14	0,37	9,01	3,39	2,65	37,91	60	30	10
Marcel p. 505	0,89	84,07	4,44	1,40	0,32	9,99	1,19	7,69	32,94	67	31	2
Szczygłowice p. 401/1	0,93	88,45	5,69	1,52	1,03	3,58	1,76	3,48	35,81	70	22	8

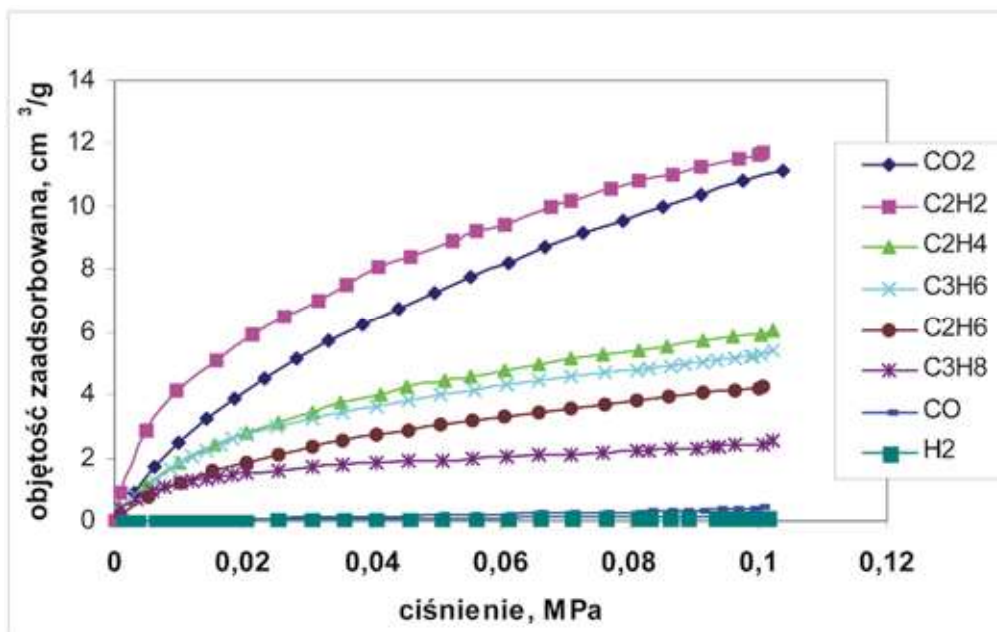
R_0 – refleksyjność wityrnytu; C, H, N, S, O – zawartość pierwiastków węgla, wodoru, azotu, siarki i tlenu; W^a – zawartość wilgoci w próbce analitycznej; A^a – zawartość popiołu; V^{daf} – zawartość części lotnych; V, I, L – zawartość wityrnytu, inertyrnytu, liptyrnytu.

Tabela 2. Wyniki badań porozymetrycznych: porowatość, objętość porów oraz adsorpcyjnych: objętość mikroporów, wartości powierzchni właściwych wyznaczone z sorpcji ditlenku węgla i azotu

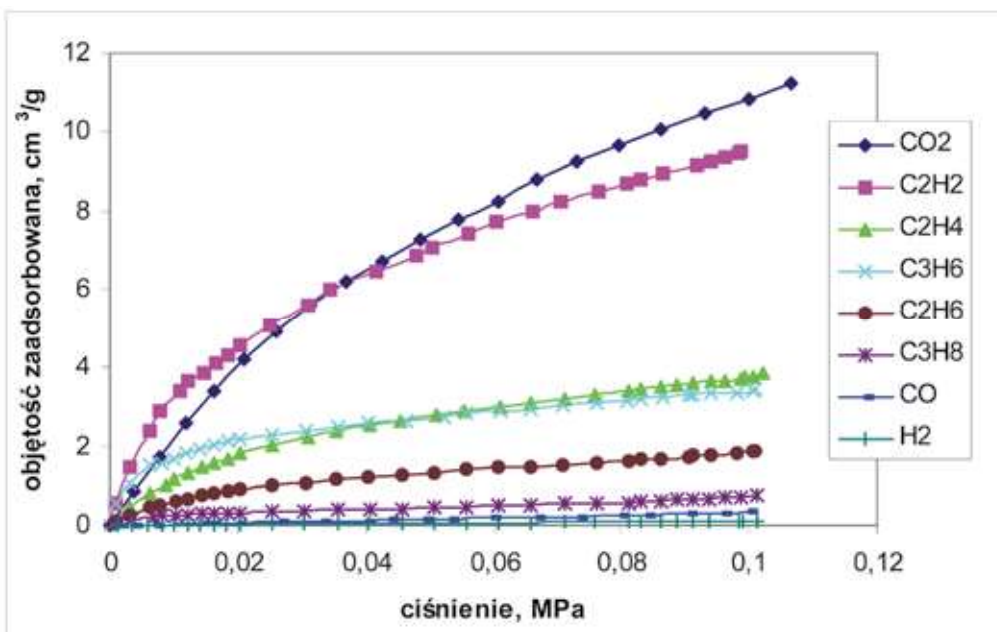
Table 2. Porosity and pore volume determined from mercury porosimetry and values of specific surface area determined from nitrogen sorption and carbon dioxide sorption

Węgiel	ϵ , %	V_p , cm ³ /g	V_{DR} , cm ³ /g	S_{DR} , m ² /g	S_{BET} , m ² /g
Bogdanka p. 391	6,32	0,049	0,057	141,3	1,54
Chwałowice p. 404	3,47	0,028	0,064	160,5	0,75
Marcel p. 505	1,86	0,014	0,036	90,4	0,48
Szczygłowice p. 401/1	2,12	0,017	0,043	108,5	0,55

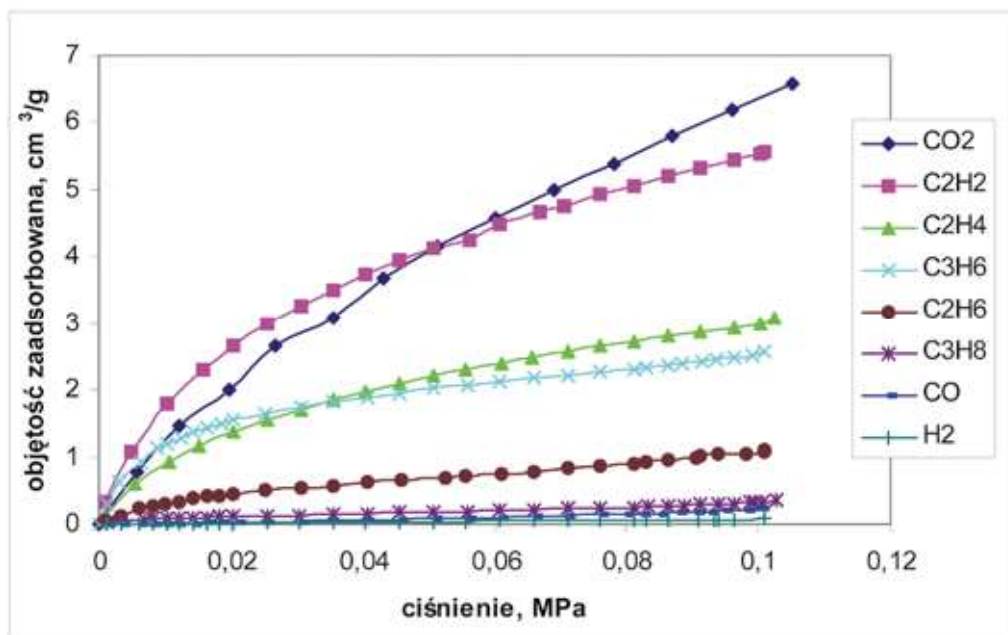
ϵ , % - porowatość wyznaczona metodą porozymetrii rtęciowej, V_p , % - objętość porów wyznaczona metodą porozymetrii rtęciowej, V_{DR} , cm³/g - objętość mikroporów wyznaczona z modelu Dubinina-Raduszkiewicza, S_{DR} , m²/g - powierzchnia właściwa wyznaczona z sorpcji ditlenku węgla według modelu Dubinina-Raduszkiewicza, S_{BET} , m²/g - powierzchnia właściwa wyznaczona z sorpcji azotu według modelu BET



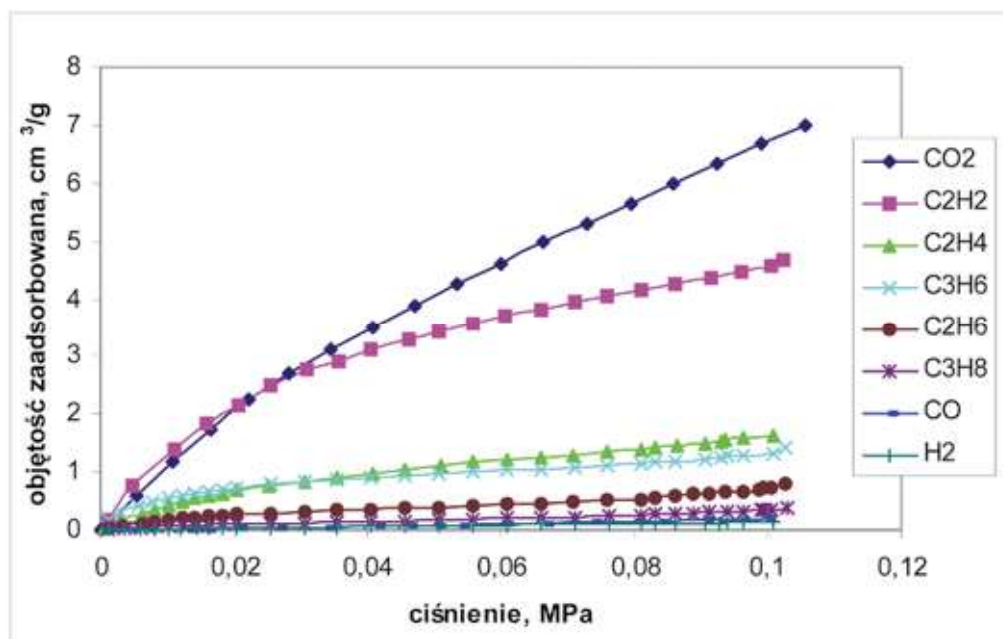
Rys. 1. Izotermy sorpcji gazów wyznaczone w temp. 298 K na węglu z kopalni Bogdanka p. 391
Fig. 1. Isotherms of gas sorption at 298 K on coal from seam no. 391



Rys. 2. Izotermy sorpcji gazów wyznaczone w temp. 298 K na węglu z kopalni Chwałowice p. 404
Fig. 2. Isotherms of gas sorption at 298 K on coal from seam no. 404



Rys. 3. Izotermy sorpcji gazów wyznaczone w temp. 298 K na węglu z kopalni Marcel p. 505
Fig. 3. Isotherms of gas sorption at 298 K on coal from seam no. 505



Rys. 4. Izotermy sorpcji gazów wyznaczone w temp. 298 K na węglu z kopalni Szczygłowice p. 401/1
Fig. 4. Isotherms of gas sorption at 298 K on coal from seam no. 401/1

gazem bardzo dobrze adsorbującym się w strukturze węgla kamiennych [3]. Niska wartość energii aktywacji, mała reaktywność chemiczna ditlenku węgla oraz niewielkie wymiary cząsteczki (średnica kinetyczna równa 0,33 nm) to czynniki sprzyjające lokowaniu cząsteczek CO₂ w pory niedostępne dla innych gazów. Zagadnienie sorpcji ditlenku węgla na węglach kamiennych jest aktualne i interesujące z uwagi na możliwość zatłaczania tego gazu w wyeksploatowanych pokładach węglowych. Tematyce tej poświęcono wiele prac [5, 22, 24].

Badania sorpcji acetyleny są rzadziej prowadzone. Z danych przedstawionych w pracy [11] oraz na podstawie otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że cząsteczka acetyleny, mając również niewielką średnicę kinetyczną równą 0,33 nm, równie łatwo może wnikać w mikropory węgla. Biorąc pod uwagę budowę cząsteczki acetyleny oraz

jej reaktywność należy przypuszczać, że zachodzą również oddziaływania pomiędzy słabo związanymi elektronami p potrójnego wiązania występującego pomiędzy atomami węgla w cząsteczce acetyleny a centrami energetycznymi powierzchni węgla, co sprzyja zwiększonej sorpcji tego gazu.

W mniejszej ilości sorbowane są etylen i propylen. Wartości sorpcji tych gazów są około 2 – 3 razy mniejsze w stosunku do sorbowanego w największej ilości ditlenku węgla. Objętości sorbowanych etyleny i propyleny dla poszczególnych węgla są zbliżone, z niewielką przewagą sorpcji etyleny. Mniejsza cząsteczka etyleny (średnica kinetyczna 0,39 nm) zapewne łatwiej wnika w pory węgla kamiennych w porównaniu do większej cząsteczki propyleny (średnica kinetyczna 0,45 nm). Prawdopodobnie mechanizm oddziaływań sorbowanych cząsteczek etyleny i propyleny

z powierzchnią węgla jest podobny. Podwójne wiązanie występujące pomiędzy atomami węgla w cząsteczkach tych węglowodorów ma istotne znaczenie w ich oddziaływaniach z polarnymi fragmentami struktury węgla. Można założyć, że w kontakcie z powierzchnią węgla dochodzi do przesunięcia jednej pary wiążących elektronów w cząsteczkach węglowodorów nienasyconych i powstaje układ dipolowy. Utworzone cząsteczki etylenu i propylenu o charakterze dipola mogą elektrostatycznie oddziaływać z polarnymi centrami węgla o charakterze donorów lub akceptorów, tym samym zwiększając ilości sorbowanych węglowodorów.

Zawartości węglowodorów nienasyconych w atmosferze kopalni są niezwykle ważne z uwagi na ich wykorzystanie w ocenie zjawisk samozagrzewania węgla. Etylen, propylen i acetylen, wydzielając się z ogniska samozagrzewania, migrują przez złożę węgla i prawdopodobnie ulegają w tym czasie zjawisku sorpcji, co może wpływać na zmniejszenie ich stężeń w powietrzu kopalnianym, a wówczas na prawidłowość oceny samozagrzewania.

Wartości sorpcji węglowodorów nasyconych: etanu i propanu są mniejsze w stosunku do ilości zaadsorbowanego etylenu i propylenu; etanu około dwóch razy w stosunku do etylenu, a propanu od 2 - 6 razy w stosunku do propylenu, w zależności od rodzaju węgla. Apolarny charakter węglowodorów nasyconych pozwala sądzić, że łączą się one z powierzchnią węgla na zasadzie oddziaływań dyspersyjnych. Sorpcja etanu i propanu ma charakter raczej powierzchniowy. Wyraźnie mniejsza sorpcja węglowodorów nasyconych w stosunku do sorpcji węglowodorów nienasyconych podkreśla istotny udział wiązania podwójnego w procesie sorpcji etylenu i propylenu, co skutecznie wpływa na wzrost ich wartości sorpcji.

Porównując ilości sorbowanego etanu i propanu widać, że etan jest sorbowany w większych ilościach. Jak podano w pracy [8] apolarna cząsteczka etanu pod wpływem pola elektrostatycznego węgla kamiennego może ulegać przekształceniu w cząsteczkę polarną o charakterze dipola, powodując zwiększenie ilości sorbowanego etanu. Zagadnienie sorpcji etanu na węglach kamiennych szczegółowo opisano w pracach [8, 25], a propanu w pracy [12].

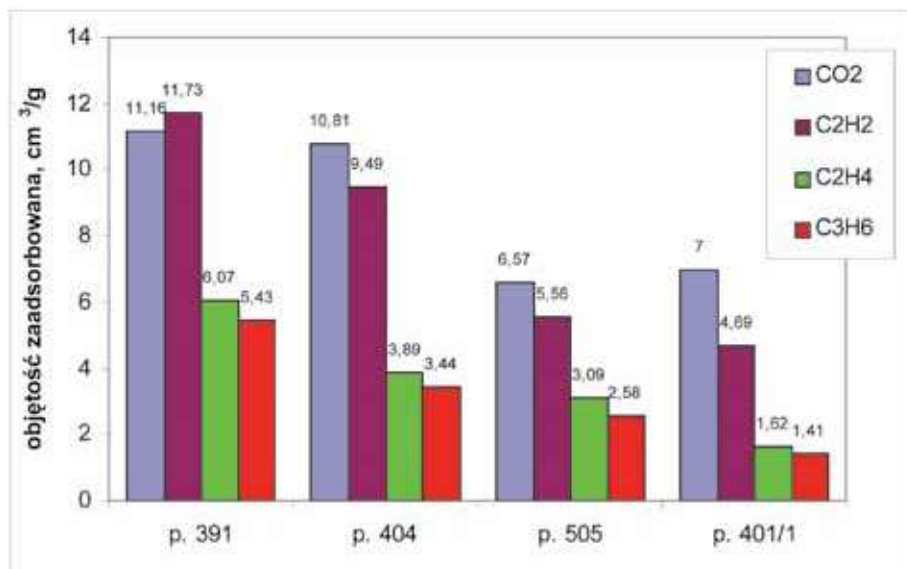
W najmniejszych ilościach sorbowane są wodór i tlenek węgla. Wartości sorpcji tych gazów są kilkadziesiąt razy mniejsze od sorbowanego w największej ilości ditlenku węgla. Ilość sorbowanego wodoru jest znikomo mała i sięga maksymalnie 0,14 cm³/g dla węgla z kopalni Bogdanka p. 391. Według badań [7] najwięcej wodoru sorbuje węgle o zawar-

tości pierwiastka C od 70 do 80 %, charakteryzujące się dużą hydrofobowością powierzchni ze znaczną zawartością węglowodorów łańcuchowych tworzących otoczkę wokół pierścieni aromatycznych. Hydrofilowy charakter powierzchni węgla nie sprzyja zwiększonej sorpcji wodoru, przy dużym zawilgoceniu węgla sorpcja wodoru bardzo wyraźnie zmniejsza się.

Ilości sorbowanego tlenu węgla również są niewielkie. Proces sorpcji CO zachodzi wskutek działania sił dyspersyjnych, a także sił specyficznego oddziaływania z powierzchniowymi grupami tlenowymi węgla. W przypadku węgla wyżej uwęglonych sorpcja tlenu węgla ma miejsce głównie na zewnętrznej powierzchni ziarna węglowego [6]. Ze względu na niebezpieczeństwo związane z tymi gazami, a głównie toksyczność tlenu węgla i wybuchowość wodoru, skład atmosfery kopalnianej jest poddawany nieustannej kontroli celem zapewnienia bezpieczeństwa pracy załogom górniczym.

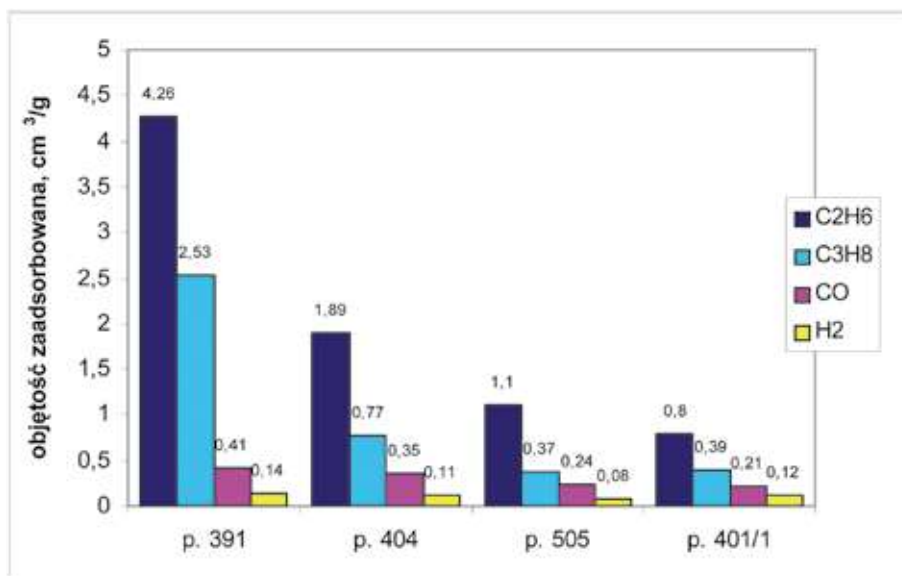
Oprócz specyfiki sorbowanego gazu również rodzaj węgla jest parametrem decydującym o możliwościach sorpcyjnych węgla. Według danych literaturowych stopień metamorfizmu węgla ma istotny wpływ na proces sorpcji gazów [14]. W wielu opracowaniach stwierdzono, że węgle bardziej porowate, o niskim stopniu metamorfizmu, charakteryzują się większą pojemnością sorpcyjną i są zdolne do pochłaniania większej ilości gazów [8, 11, 22, 23].

Porównanie wartości sorpcji gazów pochłanianych przez badane węgle kamienne zestawiono na rys. 5, gdzie zebrano objętości gazów, które są sorbowane w dużych ilościach (CO₂, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₆) oraz na rys. 6, gdzie przedstawiono wartości sorpcji gazów o mniejszej sorbowalności (C₂H₆, C₃H₈, CO, H₂). Spośród badanych węgla najlepszym sorbentem dla wszystkich gazów jest węgiel z kopalni Bogdanka p. 391 o najniższym stopniu metamorfizmu (refleksyjność wityrnytu wynosi 0,68%) i największej porowatości (6,32%). Charakteryzuje się on też podwyższonymi wartościami powierzchni właściwych, wyznaczonymi zarówno z sorpcji azotu, jak i ditlenku węgla oraz najwyższą zawartością wilgoci (4,36%), co potwierdza znaczną hydrofilność jego powierzchni. Struktura tego węgla jest luźna i łatwo dostępna dla sorbujących się cząsteczek, a na jego powierzchni znajdują się zapewne liczne ugrupowania tlenowe odpowiadające za oddziaływania powierzchni węgla z sorbowanymi cząsteczkami o charakterze polarnym, głównie z węglowodorami nienasyconymi. Warto zwrócić uwagę, że wewnętrzna mikroporowata struktura węgla z kopalni Bogdanka jest dość dobrze dostępna dla cząsteczek sorbujących się węglowodorów, również nasyconych, czego nie obserwuje się w przypadku pozostałych badanych węgla.



Rys. 5. Porównanie chłonności sorpcyjnej węgla kamiennych

Fig. 5. Comparison of sorption capacity of coals



Rys. 6. Porównanie chłonności sorpcyjnej węgla kamiennych
Fig. 6. Comparison of sorption capacity of coals

Nieco niższą chłonnością sorpcyjną charakteryzuje się węgiel z kopalni Chwałowice p. 404 o wyższym stopniu metamorfizmu (R_0 0,70%) oraz niższej porowatości (3,47%). Wartość powierzchni właściwej wg BET jest niższa, można więc przypuszczać, że układ porów transportowych: mezo i makroporów jest mniej rozbudowany. Może też mieć miejsce blokada porów transportowych, co skutkuje zmniejszeniem przepływu sorbowanych gazów do układu mikro i mezoporów, w których mogłaby być zaadsorbowana główna część gazu. Główny układ chłonny tego węgla jest znacznie rozbudowany, o czym świadczy duża objętość mikroporów i duża wartość powierzchni właściwej wyznaczona według modelu D-R, większa niż w przypadku węgla Bogdanka p. 391.

Węgle z kopalni: Marcel p.505 i Szczygłowice p.401/1 to węgle mniej sorbujące o podobnym stopniu metamorfizmu (refleksyjność wityrnytu zawiera się w przedziale 0,89–0,93%). Ich struktura jest zwarta i w mniejszym stopniu dostępna dla cząsteczek wnikańcego gazu, a porowatość wynosi 1,86 - 2,12 %. Wartości powierzchni właściwych wyznaczone według modelu BET i D-R są niewielkie, podobnie objętości porów. Jest prawdopodobnym, że sorpcja gazów w przypadku tych węgli zachodzi głównie w powierzchniowych porach węgla. Węgłe te mają też bardziej hydrofobowy charakter spowodowany otoczką składającą się z węglowodorów alifatycznych i alicyklicznych znajdujących się na zewnątrz polimeru organicznego, co powoduje zmniejszenie ilości sorbowanego gazu.

Porównując te dwa węgle, warto zwrócić uwagę na wyższą sorpcję węglowodorów nienasyconych na węglu z kopalni Marcel p. 505, co jest wynikiem wyższej zawartości tlenu tego węgla (9,99%) w stosunku do zawartości tlenu w węglu z kopalni Szczygłowice p. 401/1 (3,58%). To potwierdza wpływ polarności powierzchni węgla na sorpcję węglowodorów nienasyconych.

Podsumowując przedstawione rozważania, dużej chłonności sorpcyjnej węgla wobec gazów obecnych w atmosferze kopalnianej sprzyja ich zwiększona porowatość i dobra dostępność wewnętrznej mikroporowatej struktury oraz niski stopień metamorfizmu. Istotne znaczenie ma również duża zawartość w węglu wilgoci i pierwiastka tlenu, co wpływa na polarność powierzchni, która odgrywa zasadniczą rolę w procesie sorpcji węglowodorów nienasyconych.

Skład atmosfery kopalnianej jest zmienny i zależy od przebiegających w kopalni procesów, temperatury, warunków przewietrzania, czy miejsca poboru próbki powietrza. Inny będzie skład powietrza w prądzie obiegowym, inny za tamą izolacyjną, czy w zrobach. W przypadku rozwijających się zjawisk samozagrzewania wydzielające się z ogniska pożaru gazy migrują przez złoża węglowe ulegając w tym czasie sorpcji w różnym stopniu w zależności od specyfiki danego gazu. Tlenek węgla i wodór są sorbowane w tak małej ilości, że ich sorpcja może być właściwie pominięta, a mierzalne stężenia tych gazów w atmosferze kopalni dobrze odzwierciedlają ilość wydzielanych gazów z ogniska samozagrzewania. Nieco inaczej będzie w przypadku węglowodorów nienasyconych: etylenu, propylenu i acetylenu, wartości ich sorpcji są znacznie wyższe, a w przypadku acetylenu bliskie sorpcji CO₂. Gazy te, migrując przez złożę węglowe, ulegają sorpcji w znacznie większym stopniu. Czym większa odległość od ogniska samozagrzewania do punktu pomiaru stężenia gazu, tym większe prawdopodobieństwo kontaktu emitowanych gazów z powierzchnią węgla i większa możliwość wystąpienia procesu sorpcji. Mierzone wówczas stężenia węglowodorów nienasyconych w powietrzu kopalnianym mogą być zaniżone, gdyż gazy te mogły zostać zaadsorbowane.

Z uwagi na fakt, że wskaźniki pożarowe, stosowane do oceny zagrożenia pożarowego, są stosunkami stężeń gazów, ich zaniżone z powodu sorpcji stężenie może rzutować na wartość wskaźnika, szczególnie jeśli wartości sorpcji gazów użytych do wyliczenia wskaźnika są znacząco różne, przykładowo wskaźnik będący stosunkiem stężenia etylenu do wodoru C₂H₄/H₂. Sorbowalność tych gazów jest skrajnie różna. W wyniku procesu sorpcji ilość zaadsorbowanego etylenu jest znacznie większa w stosunku do znikomej ilości sorbowanego wodoru. Taka sytuacja będzie skutkowałą zaniżeniem wartości wskaźnika C₂H₄/H₂. W przypadku węgla o znacznej chłonności sorpcyjnej istotny jest więc dobór wskaźników pożarowych do oceny zjawiska samozagrzewania. Z punktu widzenia możliwości zaistnienia procesu sorpcji najmniejszym błędem będą obarczone wskaźniki skonstruowane w oparciu o gazy o zbliżonej sorbowalności, np. często stosowany wskaźnik WP1 będący stosunkiem tlenu węgla do wodoru CO/H₂ [18]. Ilości sorbowanych tlenu węgla i wodoru są bardzo małe, więc przebiegający proces

sorpcji nie ma większego wpływu na wartość wyznaczanego wskaźnika pożarowego. Warto też zwrócić uwagę na wskaźniki C_2H_4/C_2H_2 lub C_3H_6/C_2H_2 . Różnice między wartościami sorpcji etylenu, propylenu i acetyleny nie są aż tak duże, więc deformacje wartości wskaźników nie powinny być znaczące.

Wartości oznaczanych stężeń w powietrzu kopalnianym są porównywane z tzw. charakterystyką wzorcową węgla z danego pokładu, dla którego w laboratoryjnym procesie samozagrzewania wyznaczono we wzrastających temperaturach profil wydzielających się gazów, a na podstawie ich stężeń wyznaczono wzorcowe wskaźniki pożarowe. W warunkach doświadczenia laboratoryjnego wydzielające się gazy są bezpośrednio poddawane analizie chromatograficznej, nie uwzględnia się tutaj migracji gazu przez zroby i procesu sorpcji, który jak wykazano w niniejszej pracy ma miejsce w wyniku kontaktu gazów z węglem kamiennym.

4. Wnioski

1. Gazy współistniejące w atmosferze kopalnianej ulegają sorpcji na węglach kamiennych w różnym stopniu. W największej ilości sorbowany jest ditlenek węgla i acetylen, w nieco mniejszej ilości etylen i propylen. Podwyższona sorpcja węglowodorów nienasyconych: acetyleny, etylenu i propylenu związana jest z oddziaływaniami p elektrodów podwójnego (potrójnego) wiązania występującego w cząsteczkach węglowodorów z centrami energetycznymi powierzchni węgla.
2. Na chłonność sorpcyjną danego węgla ma wpływ jego porowatość, stopień metamorfizmu, zawartość wilgoci i pierwiastka tlenu. W analizowanej populacji prób węgle o niskim stopniu metamorfizmu i dużej porowatości charakteryzują się największą pojemnością sorpcyjną wobec gazów obecnych w atmosferze kopalnianej.
3. Gazy sorbowane w mniejszej ilości to węglowodory nasycone: etan i propan, przyczyną tego jest adsorpcyjny mechanizm pochłaniania tych sorbatów przez węgiel kamienny.
4. W najmniejszej ilości sorbowane są tlenek węgla i wodór. Wartości sorpcji tych gazów są kilkadziesiąt razy mniejsze w stosunku do sorbowanego w największej ilości ditlenku węgla. Proces sorpcji CO i H₂ nie wpływa na mierzalne zawartości tych gazów w powietrzu kopalnianym.
5. Wskaźniki pożarowe są konstruowane w oparciu o stężenia gazów. Z punktu widzenia procesów sorpcyjnych, elementami składowymi wskaźnika powinny być gazy o podobnej sorbowalności. Wskaźniki zbudowane w oparciu o gazy o różnej sorbowalności mogą być źródłem błędów, z uwagi na mający miejsce proces sorpcji, szczególnie jeśli węgiel z danego pokładu charakteryzuje się dużą chłonnością sorpcyjną.

Publikację zrealizowano w ramach badań statutowych GIG nr 11220255.

Literatura

1. *Beamish B.B., Arisoy A.*: Effect of mineral matter on coal self-heating rate, *Fuel*, vol. 87. 2008.
2. *Bustin R.M., Clarkson C.R.*: Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content, *International Journal of Coal Geology*, vol. 38. 1998.
3. *Chalmers G.R.L., Bustin R.M.*: On the effects of petrographic composition on coalbed methane sorption. *International Journal of Coal Geology*, vol. 69. 2006.
4. *Cygankiewicz J.*: About Determination of Susceptibility of Coals to Spontaneous Combustion Using an Adiabatic Test Method. *Arch.Min. Sci.*, Vol. 45. 2000.
5. *Cygankiewicz J., Dudzińska A., Żyła M.*: The effect of particle size of comminuted bituminous coal on low-temperature sorption of nitrogen and room temperature sorption of carbon dioxide, „*Przemysł Chemiczny*” vol. 85. 2006.
6. *Cygankiewicz J., Dudzińska A., Żyła M.*: Sorption and desorption of carbon monoxide in several samples of polish hard coal, *Archives of Mining Sciences*. vol. 52. 2007.
7. *Cygankiewicz J., Dudzińska A., Żyła M.*: Examination of sorption and desorption of hydrogen on several samples of polish hard coals. *Adsorption*, vol. 18. 2012.
8. *Cygankiewicz J., Żyła M., Dudzińska A.*: Wpływ stopnia metamorfizmu węgla kamiennych na sorpcję i desorpcję etanu, *Karbo*, vol. 3. 2012.
9. *Czapliński A.*: Węgiel kamienny, Wydawnictwa AGH. Kraków 1994.
10. *Dai G. L.*: Study on the gaseous products in coal oxidation at low temperature, *Coal Mine Safety* vol. 1. 2007.
11. *Dudzińska A.*: Investigation of adsorption and desorption of acetylene on hard coal samples from Polish mines, *International Journal of Coal Geology* 2014, 128-129. 2014.
12. *Dudzińska A., Żyła M., Cygankiewicz J.*: Influence of the Metamorphism Grade and Porosity of Hard Coal on Sorption and Desorption of Propane, *Archives of Mining Sciences*, vol. 58. 2013.
13. *Dudzińska A. Cygankiewicz J.*: Analysis of adsorption tests of gases emitted in the coal self-heating process, *Fuel Processing Technology* vol. 137. 2015.
14. *Gürdal G., Yalçın N.M.*: Pore volume and surface area of the Carboniferous coals from the Zonguldak basin (NW Turkey) and their variations with rank and maceral composition. *International Journal of Coal Geology*, vol. 48. 2001.
15. *Lasoń M., Czuhajowski L., Żyła M.*: A note on the sorption of metanol and water vapours on vitrains. *Fuel*, vol. 39. 1990
16. *Lu P., Liao G.X., Sun J.H., Li P.D.*: Experimental research on index gas of the coal spontaneous at low-temperature stage, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 17. 2004.
17. *Prevention and fighting of endogenous fires in Ukraina mines, Regulation of the Ministry of Fuels and Energetics of Ukraine no. 12.01.2000, Doneck 2000.* 405.
18. *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 28.06.2002 r. w sprawie w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy, prowadzenia ruchu oraz specjalistycznego zabezpieczenia przeciwpożarowego w podziemnych zakładach górniczych, Dz.U. Nr 139 poz. 1169, 2002.*
19. *Saghafi M. Faiz D. Roberts.*: CO₂ storage and gas diffusivity properties of coals from Sydney Basin, Australia, *International Journal of Coal Geology* vol. 70. 2007.
20. *Wacławik J., Cygankiewicz J., Branny M.*: Niektóre zagadnienia pożarów endogenicznych, *Biblioteka Szkoły Eksploatacji Podziemnej, Seria z Perlikiem*, vol. 2. 2000.
21. *van Heek K.H., Hodek W.*: Structure and pyrolysis behavior of different coals relevant model substances. *Fuel* vol. 73. 1994.
22. *Zarebska K. Baran P., Cygankiewicz J., Dudzińska A.*: Sorption of carbon dioxide on polish coals in low and elevated pressure, *Fresenius Environmental Bulletin* vol. 21. 2012.
23. *Zarebska K.*: Analiza możliwości wykorzystania polskich węgla kamiennych do sekwestracji CO₂, *Prace naukowe GIG, Katowice* 2012.
24. *Zarebska K., Dudzińska A.*: The possibility of CO₂ storage in coal beds – verification of experimental data, *Mineral Resources Management* vol. 24. 2008.
25. *Żyła M., Dudzińska A., Cygankiewicz J.*: The Influence of Disintegration of Hard Coal Varieties of Different Metamorphism Grade on the Amount of Absorbed Ethane, *Archives of Mining Sciences*, vol. 58. 2013.
26. *Żyła M., Kreiner K.*: The effect of hard coal comminution on the sorption of vapours of polar and apolar substances, *Arch.Min.Sci.* vol. 38. 1993.