

Jiří C h a r a m z a, VÚHU
Vladimír K u s ý, VÚCHVU - CHEZA ČSSR

Problematika rozlišení primárního a sekundárního metanu v hlubinných
dolech SHR

Všeobecně je za metan považován plyn, který vznikl prouhelňovacím procesem a je buď sorbován na uhelné hmotě, nebo nahromaděn ve vysokých prostorách sloje, nadložních nebo podložních horninách. Tento druh metanu je typický pro černé uhlí Ostravsko-karvinského revíru.

Za metan sekundární je považován plyn charakteristických vlastností, který je obsažen v plynných zplodinách zápar a ohňů uhelné hmoty, při čemž jej vždy doprovází další typické látky jako CO , CO_2 v poměrně vysoké koncentraci a další organické sloučeniny.

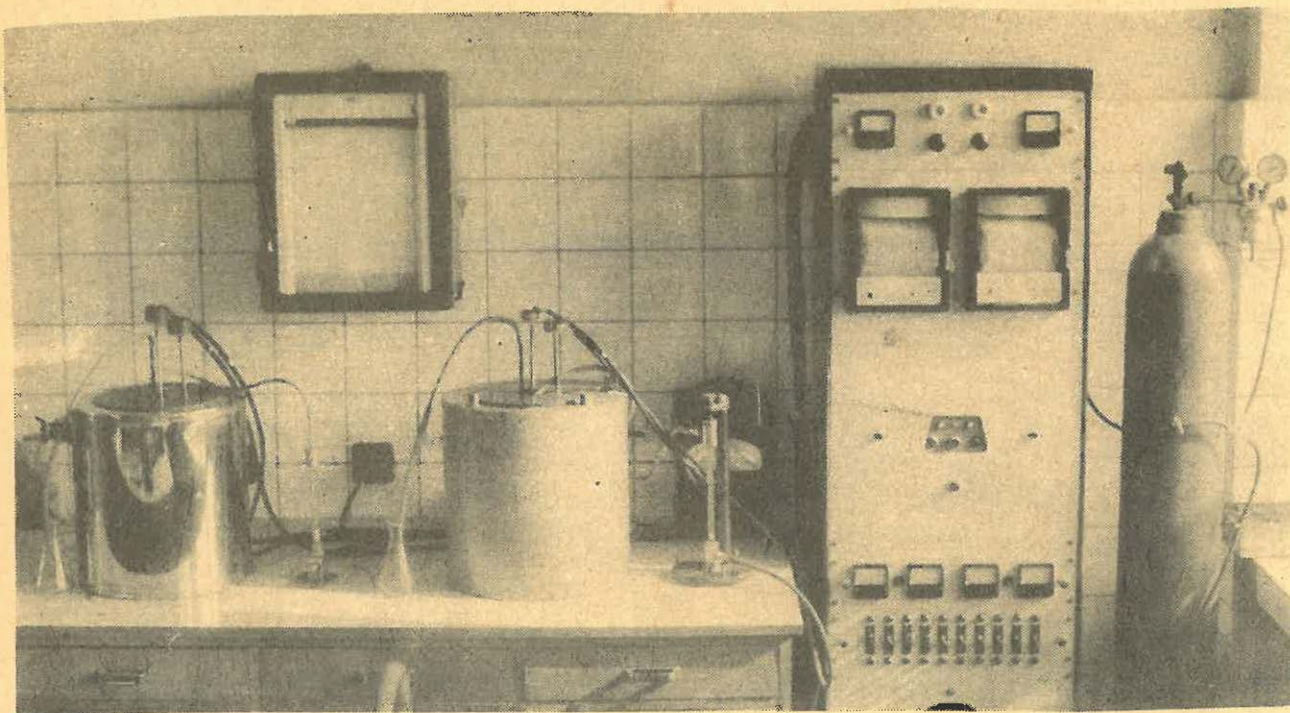
V posledních letech bylo v některých hlubinných dolech SHR zjištěno vyšší množství metanu. Vzhledem k tomu, že metan byl zjištěn lokálně ve vrtech a za uzavěrkami stařin, při čemž výsledky objemové analýzy nedávaly jednoznačnou odpověď na původ a druh metanu, bylo nutno hledat možnosti řešení této otázky, totiž určit do jaké míry je zastoupen v hnědém uhlí metan primární vedle metanu sekundárního.

Řada našich i zahraničních autorů se zabývala sledováním obsahu anorganických a organických složek v důlních větrech a zjistila, že vedle kyslíčníku uhličitého je prakticky vždy přítomen metan, jehož koncentrace se pohybuje řádově v setinách procent až procentech. Obsah ostatních přítomných složek (vedle kyslíku a dusíku kyslíčník uhelnatý a plynné uhlovodíky) je proměnlivý a závislý na celé řadě faktorů, jako např. sorbovatelnosti dané horniny, atmosférickém tlaku apod. Bylo provedeno stanovení desorbovatelného množství metanu z hnědého uhlí za provozních podmínek, při čemž autor G. Flügge uvádí (r. 1972), že množství metanu, které se může uvolnit je až 22 litrů CH_4 /t/hod. M. Planckert (r. 1972) uvádí, že desorpce metanu se může ještě zvýšit v případě, že uhlí přišlo ve styk s flotační kapalinou - naměřil zvýšení ze

16 l na 28 l CH_4 na 1 tunu uhlí za 24 hodin.

Pro objektivní posouzení vlastností hnědouhelné hmoty, zejména desorbovat metan a naopak sorbovat kyslík za vzniku procesu, provázeného novotvorbou plynných složek, bylo použito zařízení pro klasifikaci hnědých uhlí dle sklonu k samovznícení. Na tomto přístroji byly úspěšně provedeny pokusy vyvolat modelový proces samovznícení pro potřebu stanovení primárního a sekundárního metanu. Vzorky plynných produktů, odebrané v průběhu modelového procesu samovznícení, byly analyzovány na vodivostním přístroji Ultragas 4 fy Wösthoff (stanovení CO , resp. CO_2) a vysokoteplotním plynovém chromatografu fy Willy Giede, typ GCHF 18.3 (stanovení metanu, etanu, etylén a další).

Pro zajištění reprodukovatelnosti výsledků modelového procesu bylo nutno volit vhodný způsob úpravy odebraných vzorků. Vzorky hnědého uhlí, dodané do laboratoře v těžném stavu, byly upraveny na zrno 2-4 mm a ihned uzavřeny do vzduchotěsných nádob. Tyto vzorky byly podrobeny modelovým zkouškám samovznícení na prototypu přístroje PSÚ (obr. č. 1)



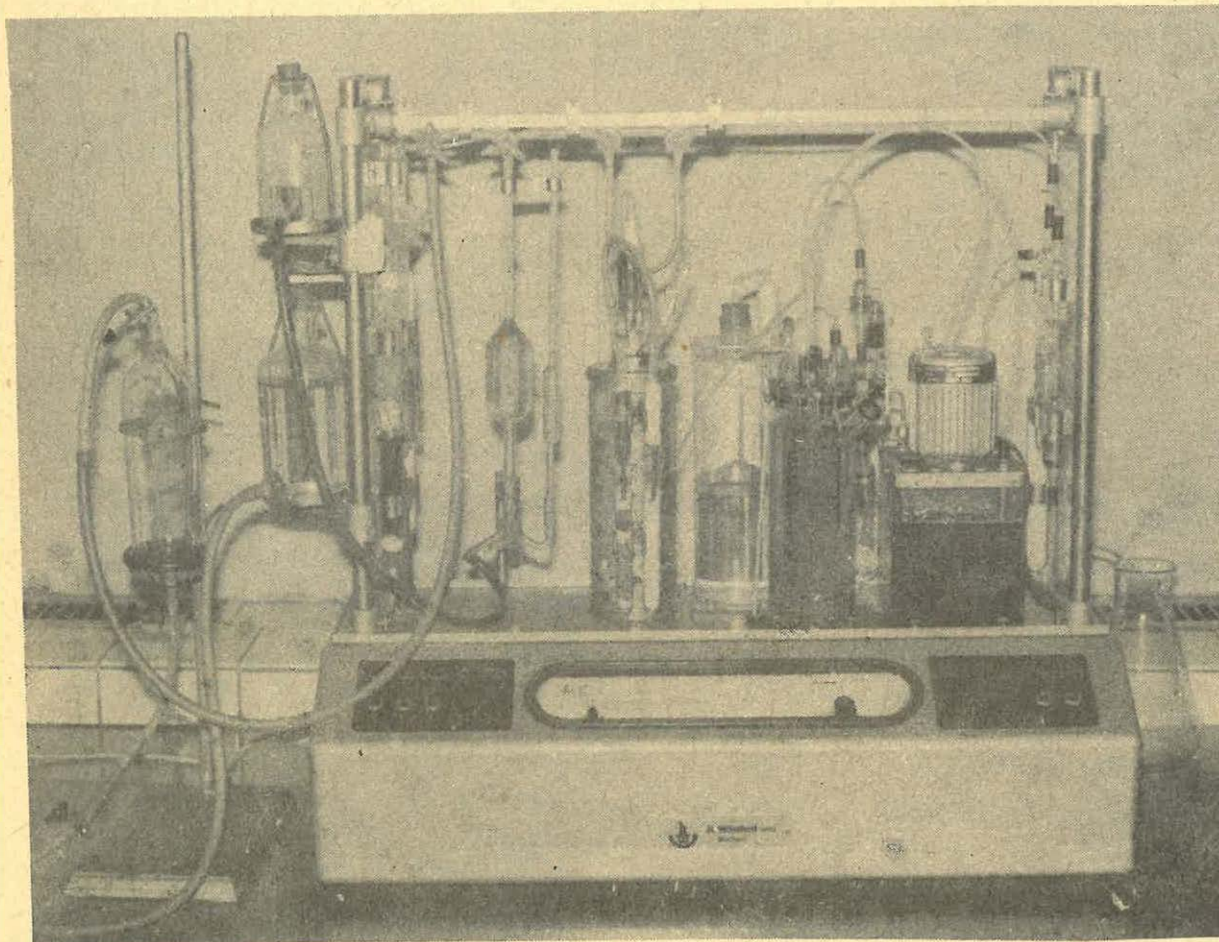
Obr. č. 1 - Zařízení pro modelové zkoušky samovznícení hnědého uhlí

Stručný popis přístroje PSÚ (přístroj pro samovznícení uhlí): přístroj je tvořen částí pokusnou, plnicí a měřicí. Pokusnou část tvoří tepelně izolační plášť ve tvaru zdvojeného válce, do něhož se vkládá elektricky vyhřívaná nádoba se zkoušeným vzorkem. Plnicí část sestává z tlakové láhve se vzduchem nebo kyslíkem, redukčního ventilu a rotametu (rozsah 1 - 3 l/min). Pro záznam teplot zkoušeného vzorku uhlí, resp. záhřevu vzorku, jsou v měřicí části zabudovány dva registrační přístroje pro kontinuální záznam, cejchované pro rozsah 30 - 200 °C. Teploty jsou snímány odporovými teploměry.

Stručný popis průběhu modelové zkoušky: asi 100 g vzorku uhlí je podrobena záhřevu (přírůstek teploty 0,5 - 1 °C/min) za přítomnosti kontinuálně přiváděného oxidačního media (vzduchu nebo kyslíku). Počáteční teplota vzorku je cca 20 °C, při té byly provedeny první odběry vzdušnin na vstupu a výstupu přístroje. Další odběry plynů byly provedeny na výstupní části přístroje při každém přírůstku teploty vzorku o 10 °C. Při teplotách před dosažením bodu vznětu (160 - 180 °C, charakterizováno typickým zápachem), nebylo možno dodržet teplotní diferenci odběrů pro rychlý nárůst teploty. Bod vznětu je teplota vzorku uhlí, při níž začíná vývin dýmů. Modelová zkouška končí odběrem vzorků kouřových plynů po bodu vznětu. Vzorky plynů byly odebírány do běžných skleněných vzorkovnic, opatřených speciálními pryžovými zátkami pro vpich mikrostříkačky k dávkování do plynového chromatografu.

Jak bylo v úvodu řečeno, CO a CO₂ byl stanoven na přístroji Ultra-gas 4. Přístroj je laboratorní a pracuje diskontinuálně, měří se změna elektrické vedivosti absorpčního roztoku (n/400 NaOH). Postihnutelná mez citlivosti je 1 ppm (obr. č. 2).

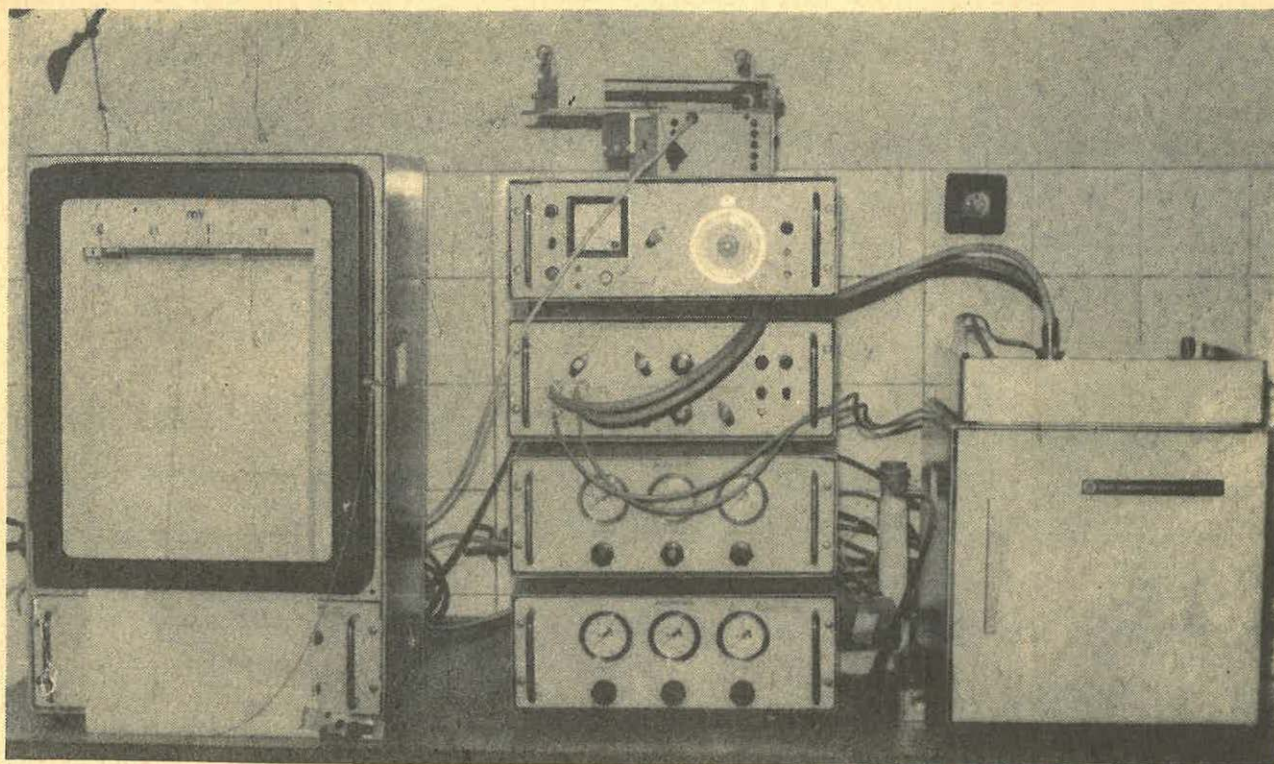
Organické plyny byly stanoveny na chromatografu fy Willy Giede model GCHF 18.3 s plamenoionizační detekcí (FID) (obr.č. 3). Použita kolona Ø 4 mm délky 2 m, plněna porézním organickým polymérem Porapakem N 60/80 mesh. Teplota kolony 100 °C, průtok nosného plynu (dusík) 24 ml/min, pomocného plynu (vodík) 25 ml/min a vzduchu 300 ml/min. Při nejvyšší dané citlivosti FID detektoru byl chromatograf schopen zazna-



Obr. č. 2 - Plynový analyzátor fy Wösthoff v Bochumi, typ ULTRAGAS 4 pro stanovení kysličníku uhelnatého a kysličníku uhličitého

menat 0,2 ppm metanu. Pořadí eluovaných plynů: metan, etylén, etan, acetylén, propylén spolu s propanem, izobutan, n-butan spolu s izobutanem a buténem - 1, trans butén - 2 a cis butén - 2.

Pro kvalitativní určení jednotlivých komponent sloužily eluční časy standardů. Kvantitativní analýza byla provedena na základě absolutní kalibrace objemu. Pro složky metan, etylén a etan byly stanoveny kalibrační grafy, udávající závislost koncentrace na velikosti signálu FID detektoru při konstantní dávce vzorku 1 ml. Vzorek byl odměřován a



Obr. č. 3 - Chromatografický přístroj fy Willy Giede model 18.3, použitý pro rozbor organických podílů zplodin modelového procesu samovznícení hnědého uhlí

dávkován 1 ml stříkačkou. Velikost signálu FID detektoru byla určována z výšek vln (píků) jednotlivých složek při konstantních pracovních podmínkách. Relativní chybu stanovení u rozsahu 0,2 - 30 ppm je 14 %, pro vyšší koncentrací 7 %, v oblasti desetin procent až procent 4 %.

Modelové pokusy s hnědým uhlím byly prováděny se vzduchem a kyslíkem jako oxidačními médii. Pokus s kyslíkem měl prakticky stejný průběh jako se vzduchem, avšak v okamžiku eluce kyslíku z kolony docházelo k přehřátí elektrody FID detektoru, což mělo za důsledek zkreslení kvantitativních výsledků metanu. Z toho důvodu bylo pro další sérii zkoušek použito vzduchu. Pokusy byly v počáteční fázi provázeny desorpceí CO a CH_4 a sice v rozmezí teplot 20 - 50 °C. Koncentrace metanu (1 - 5 ppm) během pokusu klesala s časem a narůstající teplotou uhlí až do okamžiku, kdy bylo možno indikovat izobutan v koncentracích do 2 ppm.

Desorpční fáze pokusu (20 - 50 °C)

CH ₄		z 5 ppm do 1 ppm
CO		z 5 ppm do 10 ppm
iC ₄		do 2 ppm

Při cca 55 °C nastává přechodný pokles nárůstu teploty uhlí způsobený výparným teplem vody. Při opětovném vzrůstu teploty je obsah metanu minimální, ale již od cca 60 °C obsah metanu opět narůstá a objevuje se etylén a etan. Obsah izobutanu klesá a jsou zjišťovány C₃ uhlovodíky. Při dalším zvyšování teploty až do bodu vznětu je patrný další vzestup obsahu metanu i dalších složek (graf č. 1).

Novotvorba plynů (60 - cca 140 °C)

CH ₄		(90 - 100 °C)do cca 5 ppm
CO		(90 - 100 °C) 30 - 500 ppm
iC ₄		do 60 °C vymizí
		od 70 °C novotvorba (stopy)
C ₂ H ₄		od 60 °C stopy < 0,2 ppm
		od 100 °C měřitelná koncentrace > 1 ppm
C ₂ H ₆		stejný průběh
C ₃		od 60 °C (propén + propan) ve stopách
		od 100 °C > 1 ppm

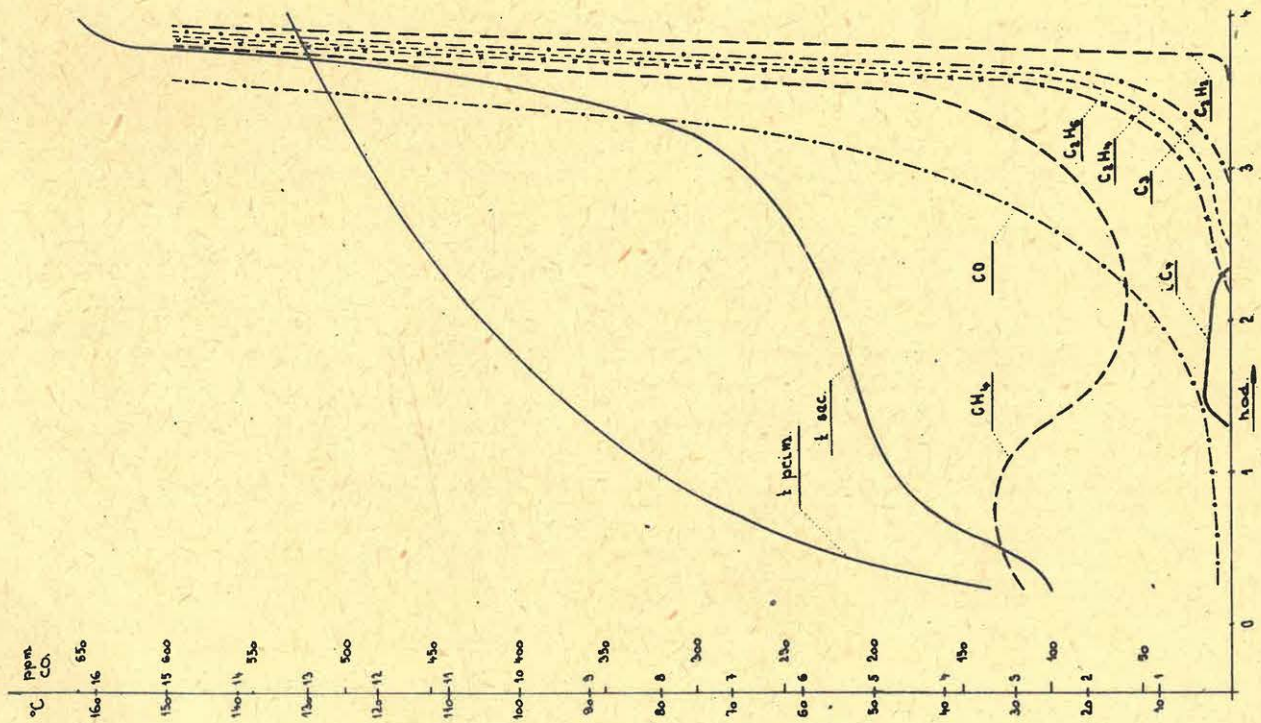
Enormní nárůst koncentrace všech složek (cca od 140 °C)

CO		> 1 %
CH ₄		do 1 %
ostatní uhlovodíky		setiny až desetiny %

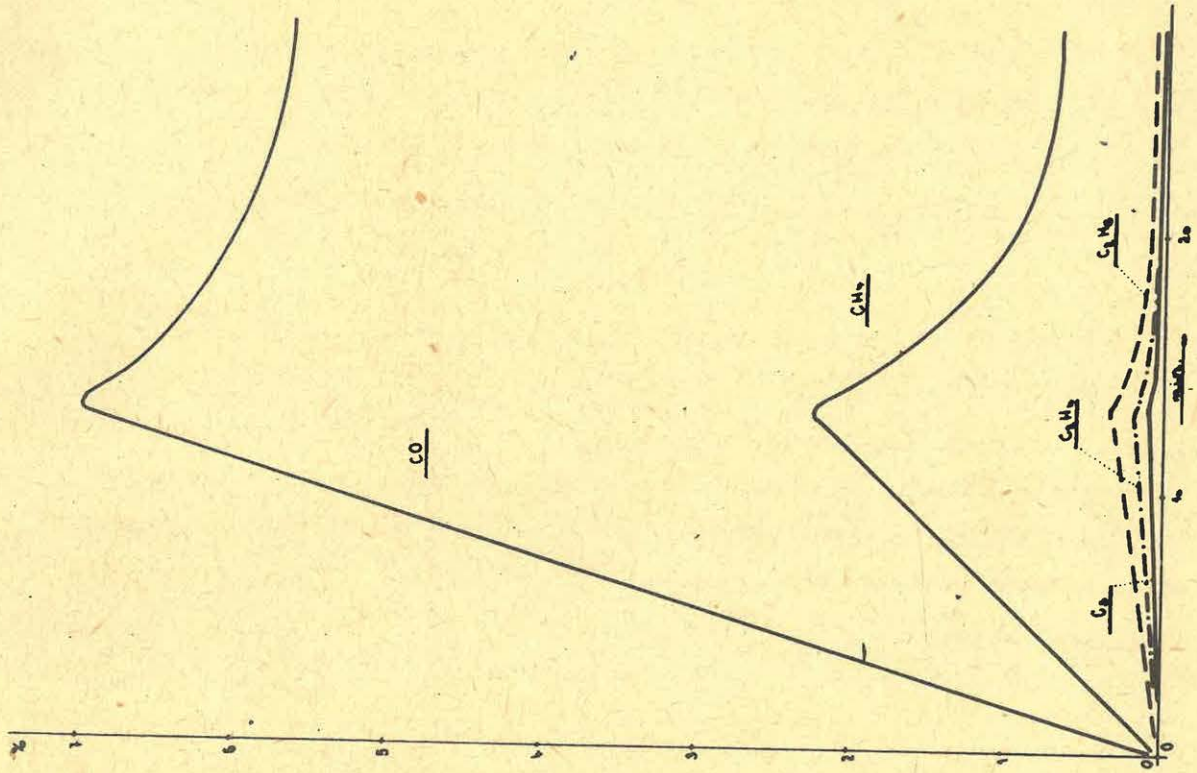
Těsně před dosažením bodu vznětu (charakteristický zápach)

CO		6 - 8 %
CH ₄		cca 2 %
ostatní uhlovodíky		desetiny %

Po dosažení bodu vznětu (cca 180 °C), asi 10 minut po vznícení,



Graf č. 1 - Idealizovaný průběh modelového procesu samovznícení uhlí do okamžiku bodu vznětu. Obsah charakteristických plynů složek v závislosti na teplotě a času



Graf č. 2 - Idealizovaný průběh modelového procesu samovznícení po dosažení bodu vznětu. Obsah charakteristických plynů složek v závislosti na teplotě a času

nastává pokles obsahu metanu, CO a ostatních uhlovodíků. Je zřejmé, že dochází ke spalování hořlavých složek (graf č. 2).

Analýza 10 minut po bodu vznětu

CO pokles na 4 - 5 %
CH₄ do 1 %
ostatní uhlovodíky do setin %

V návaznosti na modelové pokusy byly provedeny analýzy vzorků důlních plynů, odebraných nad uhlím. Vzorek uhlí z dolu Kohincor v SHR, odebrán 29.2.1972, rozdrcen a vložen do polyetylenové láhve. Po cca 1 hodině byl vpichem odebrán vzorek plynu nad uhlím a analyzován. Získány tyto výsledky:

CH₄ 0,75 %
C₂H₄ 0,7 ppm
C₂H₆ 24,5 ppm
C₃ uhlovodíky stopy

Složení tohoto plynu odpovídalo, především dle obsahu metanu a etylénu, novotvorbě plynů při modelové zkoušce, zhruba od 140 °C do bodu vznětu. Charakteristické pro sekundární metan.

Pro možnost srovnání byly provedeny tytéž analýzy desorbovaných plynů ze dvou vzorků uhlí OKR.

Vzorek uhlí z dolu J. Šverma, Mariánské Hory, sloj Luisa:

Složení plynů nad uhlím: CH₄ 55,2 %
(uhlí málo plynující) C₂H₄ -
C₂H₆ 66 ppm
C₃ uhlovodíky 0,2 ppm

Vzorek uhlí z dolu J. Fučík II., Petřvald, sloj 1. ležatá:

Složení plynů nad uhlím: CH₄ 71,6 %
C₂H₄ -
C₂H₆ 196 ppm
C₃ 5,9 ppm

Z výsledků analýz desorbovaných plynů nad černým uhlím vyplývá, že oproti uhlí hnědému nebyl zjištěn etylén a že obsah metanu je zhruba o 2 řády vyšší.

Pro nutné srovnání s laboratorními zkouškami byly provedeny odběry důlních větrů v provozu dolu Kohinoor a analyzovány. Z výsledků tří měření a sice 29.2.1972, 17.5.1972 a 8.6.1972 bylo dle doprovodných složek usuzováno na přítomnost sekundárního metanu u jednoho vzorku (vyšší obsah CO a etylén), u dalších dvou na metan primární (nízký obsah CO a nepřítomnost etylénu).

U dalších pěti vzorků plynů, odebraných z provozu dolu Kohinoor 27.6.1973, byl zjištěn obsah etylénu i vyšší obsah CO, mimo to byly zjištěny C_3 uhlovodíky a izobutan. Obsah i poměr komponent nasvědčoval tomu, že se jedná o plyny jako produkty již skončeného hoření nebo záparů.

Podle literárních údajů i našich experimentů bylo prokázáno, že výše prouhelněná hnědouhelná substance může za optimálních podmínek uvolňovat desorpcí primární metan v množství cca $10 \text{ l CH}_4/\text{t uhlí/hod.}$ Naproti tomu po dosažení bodu vznětu při modelových zkouškách bylo v plynných zplodinách prokázáno množství metanu, odpovídající $10 \text{ N m}^3/\text{t uhlí/hod.}$, tj. o tři řády vyšší než metanu desorbovaného.

Byly tím potvrzeny domněnky, že metan, pokud je zjištěn v hnědouhelné sloji, je metanem sekundárním, metanu primárního je zanedbatelné množství.

Při modelových pokusech samovznícení uhlí bylo zjištěno, že určité teplotě uhlí přísluší charakteristické složení vznikajících plynů. Je zajímavé, že tvorba jednotlivých složek je především závislá na teplotě uhlí. To demonstrují následující hodnoty, získané z různých vzorků hnědého uhlí při modelovém procesu. Měnila se rychlost záhřevu a množství přiváděného vzduchu.

Těchto poznatků by mohlo být využito při posuzování stadia nízko-tepelné oxidace, tzn. podle složení plynů nad uhlím určit do jaké míry hrozí nebezpečí zapaření a vznícení uhlí.

složky indikované při teplotě	pokus proveden:	29.2.72	29.3.72	26.4.72
	topení vzduch	60 V 1,5 l/min	60 V 2 l/min	40-55 V 2 l/min
měřitelná přítomnost IC_4 (desorpce H_2O)		53 °C	52 °C	52 °C
stopy etylénu a etanu (nejnižší obsah CH_4)		59 °C	57 °C	62 °C
měřitelná přítomnost etylénu a etanu		98 °C	100 °C	104 °C
enormní vzrůst obsahu etylénu a etanu ($+\text{CH}_4$)		142 °C	neměřeno	157 °C
pokles obsahu etylénu a etanu ($+\text{CH}_4$)		162 °C	"	166 °C
opěrný vzrůst obsahu etylénu a etanu ($+\text{CH}_4$)		173 °C	"	neměřeno
dýmy		185 °C	160 °C	178 °C
počáteční obsah CH_4		73 ppm	2,4 ppm	1,8 ppm

Je možno konstatovat, že využitím modelového procesu samovznícení a plynové chromatografie bylo možno stanovit primární a sekundární metan. Zároveň byly upřesněny domněnky o původu a zdrojích metanu v dolech SHR.

S h r n u t í

Problematika rozlišení primárního a sekundárního metanu v hlubinných dolech SHR

Článek pojednává o využití modelového procesu samovznícení a plynové chromatografie pro zjištění stadia nízkoteplotné oxidace hnědého uhlí a jeho průběhu. Je řešena problematika rozlišení primárního a sekundárního metanu i ostatních organických sloučenin, charakterizujících proces samovznícení hnědého uhlí.