

Anna Marzec*)

UKD 662.66.004.4:66.094.3

Emisja wodoru towarzysząca niskotemperaturowemu utlenieniu węgla – nieznaną dotąd przyczyną eksplozji?

Treść: *Artykuł opracowano na podstawie publikacji wydanych w 1993 i 1995 r., które dowodzą, iż w trakcie niskotemperaturowego utlenienia węgla wydziela się wodor. Niskotemperaturowe utlenienie węgla jest zjawiskiem powszechnie występującym podczas kontaktu węgla z powietrzem, m.in. w czasie magazynowania węgla (miałów węglowych, pyłów) na zwałowiskach oraz w czasie wentylacji kopalń. W szczególnych okolicznościach, stężenie wodoru może osiągnąć poziom prowadzący do eksplozji.*

Wstęp

Literatura dotycząca chemii procesu niskotemperaturowego utlenienia węgla obejmuje w okresie ostatnich 10–15 lat dziesiątki publikacji każdego roku. Powód dużego zainteresowania wynika z faktu, iż skutki tego rodzaju utlenienia mają duże praktyczne znaczenie. Niskotemperaturowe utlenienie jest przyczyną samozagrzewu i samozapłonu zwałowisk węgla oraz niekorzystnych własności utlenionych węgli w procesach flotacji pianowej i koksowania. Jednak dopiero w roku 1991 pojawiło się pierwsze doniesienie o emisji wodoru, towarzyszącej niskotemperaturowemu utlenieniu węgla [1] i jak przyznaje autor [2] (wyjaśnił, że po raz pierwszy stwierdzono obecność wodoru w fazie gazowej, powstałej w wyniku niskotemperaturowego utlenienia węgla, wówczas gdy laborant wykonujący analizy gazów przez omyłkę nastawił detektor spektrometru masowego na najniższy zakres mas) nastąpiło to tylko dzięki przypadkowi. Nikt dotąd bowiem nie brał pod uwagę takiej możliwości, ponieważ powszechne wyobrażenia chemików o reakcjach utlenienia węgla nie prowadziły do żadnych skojarzeń z możliwością powstawania wodoru, substancji o własnościach silnie redukcyjnych. W związku z tym, nikt nie stosował metod analitycznych, mogących ujawnić jego obecność.

Niniejszy artykuł opracowano na podstawie publikacji [3–5].

Część eksperymentalna

Węgle. Badaniami objęto kilka węgli (%C^{daf} w zakresie 81 do 85; zawartość części lotnych 29–42% wag.), które stanowią przedmiot obrotu na międzynarodowym rynku węglowym. Węgłe pochodzą z różnych krajów i różnych formacji geologicznych. Są to węgle karbońskie z USA i Niemiec, permskie z Południowej Afryki i Australii oraz węgiel trzeciorzędowy z Kolumbii. Próbkę węgla mielono w młynie kulowym, a następ-

nie rozdzielano na różne, pod względem uziarnienia, frakcje, np. frakcje: > 375 μm; 375–75 μm oraz < 75 μm. Frakcje suszono pod próżnią, a następnie przechowywano je w szczelnych pojemnikach w atmosferze azotu do czasu rozpoczęcia dalszych badań.

Aparatura. Reakcje utlenienia prowadzono w szklanym reaktorze, podłączonym do linii próżniowej, co umożliwiało przepłukiwanie (przed rozpoczęciem reakcji) i napełnianie reaktora tlenem, powietrzem lub gazem obojętnym. Próbkę węgla (1–5 g) wprowadzano do reaktora, następnie reaktor wypełniano odpowiednim gazem (ciśnienie 0,1 MPa) i szczelnie zamykano. Reaktor ogrzewano do stałej temperatury (wybranej w zakresie 55–155°C) w czasie od 1 do 170 godzin.

Analiza gazów. Po zakończeniu eksperymentu fazę gazową wypełniającą reaktor analizowano zarówno za pomocą spektrometru mas jak i chromatografu gazowego.

Wyniki

Analiza gazów powstających w wyniku utlenienia próbek węgla tlenem lub powietrzem wykazywała (oczywiście oprócz tlenu i innych składników powietrza) obecność następujących składników: wodoru, metanu, etylenu, propanu, butylenu, butanu oraz dwutlenku węgla i tlenku węgla. W przypadku jednego z węgli, koncentracja wodoru przewyższała sumaryczną koncentrację wszystkich węglowodorów łącznie z metanem [5].

Analiza gazów powstających w wyniku ogrzewania próbek w atmosferze obojętnej (argon, hel) wykazywała jedynie śladowe ilości wodoru i etylenu obok większości innych, wymienionych uprzednio składników.

Dane eksperymentalne [3–5] umożliwiają określenie wpływu różnych czynników na wielkość emisji wodoru:

- wszystkie badane węgle wydzielały, dające się zmierzyć, ilości wodoru w czasie utleniania już w temperaturze 55°C, jeden z tych węgli (z zagłębia Ruhry, Niemcy) wykazywał emisję wodoru także w temperaturze 40°C;
- ilość emitowanego wodoru jest wyraźnie zróżnicowana

*) Zakład Karbochemii PAN, Gliwice

dla różnych węgli (przykłady podano w tablicy 1);

– ilość wodoru jest proporcjonalna do ilości tlenu, który przereagował z węglem. Stwierdzono np., że ilość powstającego wodoru w stosunku do ilości przyłączonego tlenu przez 1 g węgla jest stała i wynosi 11,4 ppmv (part per million; volume units) na 1% zużytego w reakcji tlenu (dane dla $t = 95^{\circ}\text{C}$);

– ponadto zależy ona, choć w nieznacznym stopniu, od wielkości ziaren badanych frakcji (przykład w tablicy 1).

Wnioski autorów [3–5]

Wodór wydziela się w następstwie rozkładu pierwotnych produktów utlenienia węgla. Biorąc pod uwagę fakt, że ilość wodoru jest znacznie mniejsza od ilości przyłączonego do węgla tlenu, należy przypuszczać, że rozkładowi z wydzielaniem wodoru ulegają tylko niektóre produkty utlenienia. Pewne dane eksperymentalne wskazują, że są to produkty zawierające grupy karbonylowe, w tym także aldehydowe.

Autorzy rozpatrywali również możliwość powstawania wodoru w znanej reakcji (ang. shift reaction) pomiędzy tlenkiem węgla (jeden z produktów utlenienia) a wodą (wilgoć w węglu). Możliwość ta została jednak wyeliminowana po przeprowadzeniu doświadczenia, w którym użyto deuterowanej wody do nawilgocenia węgla, a następnie poddano go reakcji utlenienia. Rezultat: faza gazowa zawierała wodór a nie deuter.

Zróznicowanie węgli pod względem wielkości emisji wodoru jest związane z ich różną reaktywnością w reakcji utlenienia. Należy ponadto przypuszczać, że to zróznicowanie ma także związek z różnym dla różnych węgli udziałem związków karbonylowych w pierwotnych produktach utlenienia. Dowiedzenie o różnej zawartości grup karbonylowych znalazło potwierdzenie w badaniach za pomocą techniki XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) składu pierwotnych produktów utlenienia próbek węgla „Argonne Premium Coals” [6]. W węglach tych, poddanych utlenieniu w identycznych warunkach, stwierdzono zdecydowanie różne zawartości grup karbonylowych, podobnie zresztą jak i pozostałych tlenowych grup funkcyjnych (eterowe, hydroksylowe i karboksylowe).

Niewielki wpływ rozmiarów ziaren węgla na wielkość emisji wodoru autorzy tłumaczą tym, że zarówno utlenienie jak i rozkład produktów utlenienia, następuje nie tylko na zewnętrznej powierzchni ziaren ale również na powierzchni makroporów, która jest nieporównywalnie większa od powierzchni zewnętrznej i niezależna od stopnia rozdrobnienia węgla.

Konkluzje autorów [3–5] dotyczące zagadnień bezpieczeństwa

W pierwszym rzędzie należy wziąć pod uwagę okoliczność, że stosunkowo niskie stężenia wodoru (kilkaset do kilku tysięcy ppmv), ujawnione w tych doświadczeniach, nie upoważniają do

Tablica 1

Ilość emitowanego wodoru dla węgla różnego pochodzenia

Pochodzenie węgla	Rozmiar ziaren μm	Stężenie wodoru ppmv
Kolumbia	<74	488
Australia	<74	232
USA	<74	646
USA	75–250	390
Afryka Południowa	<74	370
Afryka Południowa	75–250	320
Afryka Południowa	>315	372

bagatelizowania zjawiska. Istotne bowiem jest nie tylko stężenie wodoru, ale także ilość wydzielanego wodoru. W praktyce ilości te mogą być znaczne, są one bowiem proporcjonalne do ilości węgla podlegającego niskotemperaturowemu utlenieniu, która wynosi dziesiątki, setki a nawet tysiące ton.

Wydzielający się wodór zawsze wykazuje tendencję do gromadzenia się w górnych warstwach przestrzeni zajętej przez powietrze, wodór jest bowiem 14-krotnie lżejszy od azotu – najlżejszego składnika powietrza i 8-krotnie lżejszy od metanu. W związku z tym, miejscowe stężenie wodoru może osiągnąć poziom stężenia wybuchowego (4% obj. w powietrzu).

Możliwości eksplozji spowodowanej emisją wodoru należy brać pod uwagę w następujących okolicznościach:

– we wszelkiego rodzaju zbiornikach zamkniętych, w których przechowuje się lub transportuje drobnoziarnisty węgiel lub miał, o ile materiały te przed wprowadzeniem do zbiornika zostały już częściowo utlenione w wyniku kontaktu z powietrzem,

– w kopalniach węgla, w miejscach nagromadzenia pyłu węglowego.

Ponadto prawdopodobne wydaje się, że emisja wodoru oraz metanu i pozostałych lekkich węglowodorów na zwałowiskach (drobnoziarnistego węgla i miału), zlokalizowanych na otwartej przestrzeni, może przyczynić się do obniżenia temperatury samozapłonu węgla.

Literatura

1. Grossman S.L., Davidi S., Cohen H., Fuel 70, 897 (1991).
2. Cohen H., Konferencja „Coal Science”, wrzesień 1995, Oviedo, Hiszpania.
3. Grossman S.L., Davidi S., Cohen H., Fuel 72, 193 (1993).
4. Grossman S.L., Davidi S., Cohen H., „Molecular hydrogen emission due to bituminous coal weathering”. Proceedings, 8th Int. Conf. on Coal Science; vol. 1, pp. 469, Amsterdam, 1995.
5. Grossman S.L., Davidi S., Sokolov K., Cohen H., „Hazardous and explosive gas emissions accompanying the low temperature oxidation of bituminous coals”. Ibid. pp. 473.
6. Kelemen S.R., Kwiatek P.J., Energy a. Fuels 9, 841 (1995).