

FRANCISZEK CZECHOWSKI*, ANNA MARZEC**, SYLWIA CZAJKOWSKA***

Tworzenie się wodoru na drodze niskotemperaturowego utleniania węgla kopalnego tlenem z powietrza

Słowa kluczowe

Węgiel kamienny, wietrzenie, niskotemperaturowe utlenianie, węglowodory nienasycone, aldehydy, wodór cząsteczkowy

Streszczenie

Przedstawiono wyniki analizy składu atmosfery gazowej utworzonej podczas niskotemperaturowego (50, 70 i 90°C) utleniania węgla kamiennych 20% tlenem w mieszaninie z helum. Badania przeprowadzono na 19 próbkach węgla kamiennych pochodzących z 10 polskich kopalń. Autoutlenianie się węgla tlenem bądź jego niskotemperaturowe utlenianie prowadzi, między innymi, do tworzenia się wodoru, który nie jest składnikiem gazów zaadsorbowanych w strukturze węgla. Równowagowe stężenie wodoru dla wszystkich badanych węgli jest podobne i wynosi 0,5% wodoru w poreakcyjnej atmosferze gazowej reaktora stosowanego do badań, co stanowi 70 L wodoru z tony węgla.

Wyjaśniono, że strukturami źródłowymi z udziałem których tworzy się wodór są występujące w węglu nienasycone wiązania podwójne w strukturalnych jednostkach węglowodorów łańcuchowych i alicyklicznych (podstawniki bądź mostki łańcuchowe z wiązaniem nienasyconym lub częściowo zaromatyzowane układy alicykliczne z pierścieniem zawierającym wiązanie nienasycone), do których łatwo przyłącza się tlen prowadząc do powstawania ugrupowań aldehydowych. Silnie reaktywne struktury z grupą aldehydową w reakcji z parą wodną prowadzą do tworzenia się odpowiednich struktur z grupą karboksylową oraz wodoru.

* Dr hab. inż. Prof. PWr, Wydział Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.

** Prof. dr inż., *** Mgr inż., Zakład Karbochemii PAN, Gliwice.

Wprowadzenie

Utleniającemu wietrzeniu węgla kopalnych, które ma duży wpływ na zmianę ich właściwości fizykochemicznych i użytkowych, poświęcono wiele prac badawczych (Isaacs, Liotta 1987). Wcześniejsze badania nad tym zagadnieniem nie zakładały, że w reakcji węgla z tlenem mógłby generować silny reduktor, jakim jest wodór. Dlatego nie stosowano metod analitycznych umożliwiających stwierdzenie obecności wodoru w fazie gazowej nad utlenionym węglem. Zjawisko wywiązywania się wodoru podczas utleniającego wietrzenia węgla kopalnych stwierdzono przypadkowo (Grossman i in. 1991). W dalszych latach grupa Grossmana rozwinęła badania związane z zagadnieniem tworzenia się wodoru podczas atmosferycznego utleniania węgla kopalnych (Grossman i in. 1993, 1994a, 1994b). W 1994 roku Marzec przedstawiła krótkie podsumowanie opublikowanych prac na ten temat. Dotyczyły one głównie węgla będących przedmiotem obrotu międzynarodowego na rynku węglowym. Były to węgle karbońskie z USA i Niemiec, permskie z Południowej Afryki i Australii oraz trzeciorzędowe z Kolumbii (C^{daf} w zakresie 81–86%). Poddano je utlenieniu w reaktorze w warunkach odpowiadających utlenianiu atmosferycznemu. Po określonym czasie utleniania analizowano skład fazy gazowej nad warstwą węgla utlenionego. Stwierdzono (Grossman i in. 1991, 1993, 1994a, 1994b), że: (i) podczas niskotemperaturowego utleniania wszystkich badanych węgla wodór generował się już w 55°C w ilościach od setnych do dziesiątych % obj.; jeden węgiel z zagłębia Ruhry wykazywał pojawienie się wodoru już w temperaturze 40°C, (ii) ilość generowanego wodoru koreluje z podatnością węgla na utlenianie i tylko w niewielkim stopniu zależy od uziarnienia węgla, (iii) wywiązywanie się wodoru najprawdopodobniej stanowi produkt przemian strukturalnych z udziałem związków zawierających ugrupowania karbonylowe (Marzec 1994).

W ostatnich latach badania generowania wodoru z węgla pogłębiane były zarówno przez Grossmana i współpracowników (1995a, 1995b, 1995c, 1996) oraz Davidi i współpracowników (1995) na węglach o różnym stopniu metamorfizmu i pochodzących z różnych lokalizacji, jak też przez Czajkowską i Marzec (2001, 2003, 2004) oraz Marzec i Czajkowską (2005), które przeprowadzono na węglach kamiennych pochodzących z polskich kopalń. W pracy opublikowanej w 1999 roku Nehemia i współpracownicy wykazali tworzenie się wodoru przez katalityczny (wobec węgla) utleniający (wobec tlenu) rozkład formaldehydu, jednego ze składników tworzących się podczas utleniania węgla, co potwierdziło tezę o tworzeniu się wodoru w wyniku utleniania grupy karbonylowej. W niniejszej pracy przedstawione jest zwięzłe podsumowanie wyników generowania wodoru podczas niskotemperaturowego utleniania 19 węgla pochodzących z dziewięciu kopalń śląskiego zagłębia węglowego. Wskazano ponadto naturę jednostek strukturalnych, z których udziałem tworzy się wodór w wyniku ich utleniania oraz zilustrowano mechanizm tworzenia się tego gazu.

1. Materiał i metody badań

Przygotowanie próbek do badań

Badaniami objęto węgle typu 32.1 do 34.2. Metodykę przygotowania węgla do badań oraz ich utleniania zaadaptowano z prac Grossmana i współpracowników (1991, 1993). Świeżo pobrane węgle z przodka chodnika przechowywano w pojemnikach zabezpieczających przed dostępem powietrza. Przed doświadczeniem utleniania próbki węgla mieleno w młynku kulowym do uziarnienia poniżej 0,2 mm.

Desorpcja gazów zaadsorbowanych na węglach i analiza

W celu stwierdzenia, czy badane węgle zawierały między innymi zaadsorbowany wodór, takie same ich ilości, jakie użyto do doświadczeń utleniania, wygrzewano w reaktorze w temperaturze 50°C w atmosferze azotu przez okres 48 godzin, po czym analizowano chromatograficznie skład fazy gazowej.

Niskotemperaturowe utlenianie węgla i analiza poreakcyjnej fazy gazowej

Utlenianie powietrzem prowadzono w reaktorze szklanym zaopatrzonym w tubusy umożliwiające przepłukanie reaktora czynnikiem gazowym oraz pobranie gazów poreakcyjnych do analizy. Do reaktora o objętości 750 mL wprowadzano masę badanego węgla w ilości 50 g. Reaktor, po przepłukaniu helem, napełniano mieszaniną tlenu i helu w proporcji procentowego udziału objętościowego 20:80 (% obj.) pod ciśnieniem 0,2 MPa. Zastąpienie powietrza mieszaniną tlenu i helu (gazu inertnego) odzwierciedla zawartość tlenu w powietrzu i nie miało wpływu na wynik eksperymentu; ułatwiało natomiast oznaczenie składników poreakcyjnej fazy gazowej. Reakcję utleniania prowadzono w 50°C przez okres 24, 48 i 72 godzin, w 70°C przez okres 48 i 72 godzin oraz w temperaturze 90°C przez okres 48 godzin. Po określonym czasie reakcji, gazową fazę poreakcyjną analizowano chromatograficznie.

Utlenianie węgla w temperaturze otoczenia

Cztery próbki węgla pobrano bezpośrednio z taśmociągu w kopalniach do polietylenowych, szczelnie zamykanych pojemników. Węgla te nie były mielone. Objętość węgla w siedmio litrowym pojemniku stanowiła około 2 L, natomiast objętość powietrza około 5 L. Zamknięte w pojemnikach węgle starzono przez okres 20 dni w temperaturze otoczenia. W doświadczeniu tym objętość powietrza w stosunku do objętości węgla była kilkakrotnie niższa w porównaniu do tej wartości dla użytego w doświadczeniach szklanego reaktora, w którym prowadzono niskotemperaturowe utlenianie węgla.

Niskotemperaturowe utlenianie związków modelowych

Jako związki modelowe, których niskotemperaturowe utlenianie prowadzi do wywiązania się wodoru, użyto: ester metylowy oleju lnianego, ester etylowy oleju rzepakowego, kwas linolowy, oraz aldehydy: heksanal, nonanal i undekanal. Niskotemperaturowe utlenianie prowadzono w zamkniętych korkiem gumowym z septum 1L kolbkach, do których wprowadzano 1 g związku modelowego. Kolbki ogrzewano w komorze suszarki w temperaturze 90°C. Utlenianie oleju lnianego w 90°C przeprowadzono także w reaktorze przepływowym obciążonym 30 g oleju lnianego przy przepływie powietrza 10 L/godz.

Analizę składu fazy gazowej w kolbkach oraz w wylotowym strumieniu reaktora przepływowego prowadzono przez 36 godzin w odstępach 30 minutowych.

Chromatograficzna analiza fazy gazowej

Zawartość składników gazowych w gazie poreakcyjnym określano chromatograficznie przy użyciu chromatografu Hewlett Packard typ 4890D, wyposażonego w detektor cieplno-przewodnościowy TCD. Rozdziału składników gazu dokonano na kolumnie o średnicy 3 mm i długości 4 m, wypełnionej Carbosieve 60/80 mesh. Warunki rozdziału były następujące: gaz nośny hel o szybkości przepływu 60 mL/min, początkowa temperatura komory grzejnej chromatografu wynosiła 35°C i była utrzymywana przez okres 7 minut, po czym podwyższano temperaturę z szybkością 24°C/min do temperatury 200°C, którą utrzymywano przez 5 minut. Kalibrację jakościowo-ilościową przeprowadzono w oparciu o analizę wzorcowych mieszanin składników gazowych o znanym składzie objętościowym.

2. Wyniki badań i dyskusja

2.1. Gazowe składniki desorbujące z węgla nie utlenionych

Dla jednoznacznego stwierdzenia tworzenia się wodoru na drodze niskotemperaturowego utleniania węgla istotne jest wykluczenie jego obecności w węglu nie utlenionym w formie zaadsorbowanej. Skład fazy gazowej nad analizowanymi próbkami węgla, po wygrzewaniu w temperaturze 50°C przez 48 godzin, nad którymi przed wygrzewaniem wprowadzono atmosferę azotu, zestawiono w tabeli 1. W atmosferze gazowej nad pięcioma próbkami węgla zawartość wodoru mieściła się w zakresie 0,10–0,19% obj., a w przypadku pozostałych czternastu węgla jego obecności nie stwierdzono. Niewielkie zawartości lub całkowity brak wodoru wskazują, że samo wygrzewanie węgla nie wiąże się z wydzielaniem wodoru z węgla. Wodór stwierdzony w atmosferze po wygrzewaniu niektórych węgla, stanowi produkt częściowego ich utlenienia w wyniku kontaktu z powietrzem. Względnie małe ilości tlenu i ditlenku węgla (odpowiednio w zakresie 0,01–0,25% obj. oraz 0,01–0,15% obj.) są produktami termicznej desorpcji tych składników z węgla (Kelemen, Kwiatek 1995). Za wyjątkiem węgla z kopalni Marcel, ilość wydzielonego (desorbowanego) metanu stanowi od 0,01 do 1,8% obj. Stwierdzono szczególnie dużą ilość desorbowanego tlenu, który mieścił się w zakresie 0,8–6,0%, co jest związane z tym, że badane węgle miały kontakt z powietrzem. Świadczy to również o dużej podatności tlenu do sorpcji w strukturze porowatej węgla.

2.2. Skład poreakcyjnej fazy gazowej utworzonej po wygrzewaniu węgla w atmosferze 20 %obj. tlenu w mieszaninie z helem

Zawartość składników gazowych w fazie gazowej utworzonej po ich wygrzewaniu węgla w atmosferze utleniającej (20% obj. tlenu w mieszaninie z helem) w temperaturach 50, 70 i 90°C przedstawiono w tabeli 2. Wygrzewanie węgla w temperaturze 50°C przez okres

TABELA 1

Skład fazy gazowej nad węglami wygrzewanymi w atmosferze azotu w temperaturze 50°C przez 48 godzin według Marzec (1994) oraz Czajkowska, Marzec (2001, 2003, 2004)

TABLE 1

Gas phase composition above coals heated in nitrogen atmosphere at temperature 50°C over 48 hours according to Marzec (1994) and Czajkowska, Marzec (2001, 2003, 2004)

Kopalnia węgla	Zawartość składnika gazu [% obj.]				
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂
Jas-Mos	0,10	3,30	0,00	0,69	0,10
Marcel 01	brak	0,81	0,01	<0,01	0,07
Marcel 02	0,10	2,79	0,00	0,25	0,05
Anna 01	brak	1,88	0,25	0,10	0,08
Anna 02	brak	3,73	0,00	0,01	0,07
Jankowice 01	0,19	4,49	brak	0,79	0,01
Jankowice 02	brak	3,15	0,00	0,20	0,07
Zofiówka	0,10	3,84	0,00	1,80	0,15
Knurów	brak	5,72	brak	0,84	0,01
Mysłowice	brak	4,31	0,01	0,14	0,01
Szczygłowice	0,10	6,07	brak	0,90	0,06
Szczygłowice pokł. 402, pr. 73	brak	1,64	brak	0,01	0,07
Szczygłowice pokł. 402, pr. 993	brak	1,90	brak	0,01	0,07
Szczygłowice pokł. 415/2, pr. 10c	brak	1,57	brak	0,01	0,06
Szczygłowice pokł. 415/2, pr. 5	brak	1,96	brak	0,01	0,08
Budryk pokł. 358/1, pr. 87	brak	2,00	brak	1,21	0,07
Budryk pokł. 358/1, pr. 241	brak	3,61	brak	0,32	0,03
Budryk pokł. 338/2, pr. 90	brak	2,74	brak	0,01	0,06
Budryk pokł. 338/2, pr. 91	brak	1,51	brak	0,01	0,07

24 godzin prowadziło do pojawienia się jedynie śladów wodoru w fazie gazowej. Dlatego w tabeli 2 nie zamieszczono wyników analiz fazy gazowej utworzonej po wygrzewaniu przez jedną dobę.

Wodór

Podatność badanych węgli na generowanie wodoru przez ich utlenianie jest zróżnicowana. W warunkach doświadczenia stężenie wodoru w fazie gazowej po 48 i 72 godzinach utleniania wynosiło od 0,10 do 0,55% obj. Zarówno przedłużenie czasu utleniania z 48 do 72 godzin w danej temperaturze reakcji, jak też podwyższenie temperatury z 50 do 90°C przy określonym czasie utleniania (np. 48 godzin) dla większości badanych węgli prowadzi tylko do nieznacznego zwiększenia koncentracji wygenerowanego wodoru w gazach poreakcyj-

TABELA 2

Skład fazy gazowej nad węglami po utlenianiu w atmosferze 20% obj. tlenu w mieszaninie z helem w temperaturze 50, 70 i 90°C. Marzec (1994) oraz Czajkowska, Marzec (2001, 2003, 2004)

TABLE 2

Gas phase composition above coals heated in atmosphere mixture of 20% vol. oxygen with helium at temperatures 50, 70 and 90°C. Marzec (1994) and Czajkowska, Marzec (2001, 2003, 2004)

Kopalnia węgla	Temperatura utleniania [°C]	Czas utleniania [godz.]	Zawartość składnika gazu [% obj.]				
			H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂
1	2	3	4	5	6	7	8
Jas-Mos	50	48	0,46	11,75	0,02	2,43	0,67
	50	72	0,46	10,01	0,04	0,44	0,22
	90	48	0,46	9,50	0,07	1,59	0,59
Marcel 01	50	48	0,10	14,64	0,04	0,28	0,15
	50	72	0,48	14,54	0,09	<0,01	0,50
	90	48	0,48	8,37	0,09	<0,01	0,36
Marcel 02	50	48	0,48	12,20	0,02	1,01	0,23
	50	72	0,48	11,10	0,03	1,82	0,29
	90	48	0,55	10,04	0,02	1,33	0,66
Anna 01	50	48	0,10	11,51	0,03	1,61	0,12
	50	72	0,40	8,51	0,03	1,25	0,16
	90	48	0,48	7,01	0,15	0,25	1,11
Anna 02	50	48	0,40	12,55	0,01	1,73	0,20
	50	72	0,46	11,98	0,02	0,60	0,24
	90	48	0,48	8,58	0,05	0,94	0,86
Jankowice 01	50	48	0,10	12,16	0,03	0,88	0,16
	50	72	0,40	10,21	0,07	0,97	0,29
	90	48	0,48	9,12	0,06	<0,01	0,22
Jankowice 02	50	48	0,46	11,75	0,04	1,05	0,68
	50	72	0,46	13,56	0,01	0,66	0,29
	90	48	0,40	7,03	0,06	1,82	0,78
Zofiówka	50	48	0,40	10,49	0,01	3,06	0,20
	50	72	0,45	8,02	0,01	2,33	0,13
	90	48	0,48	9,51	0,01	3,33	0,34
Knurów	50	48	0,10	11,58	0,03	1,20	0,30
	50	72	0,10	10,50	0,07	0,01	0,18
	90	48	0,48	7,39	0,10	0,07	0,27
Mysłowice	50	48	0,50	15,84	0,04	0,01	0,31
	50	72	0,50	10,76	0,08	5,23	0,51
	90	48	0,48	7,19	0,10	0,03	0,71
Szczygłowice	50	48	0,10	15,78	0,02	0,33	0,24
	50	72	0,14	11,73	0,04	0,01	0,24
	90	48	0,50	10,97	0,04	0,01	0,24
Szczygłowice pokł. 402, pr. 73	50	48	0,48	10,17	0,01	0,11	0,26
	50	72	0,50	9,22	0,02	1,47	0,46
	70	48	0,50	6,20	0,04	0,32	1,22
	70	72	0,48	5,03	0,05	0,01	1,23

TAB. 2 cd.

TAB. 2 cont.

1	2	3	4	5	6	7	8
Szczygłowice pokł. 402, pr. 993	50	48	0,50	11,85	0,01	0,04	0,02
	50	72	0,48	9,78	0,01	0,22	0,30
	70	48	0,50	7,21	0,05	0,07	0,80
	70	72	0,48	5,65	0,05	0,01	0,83
Szczygłowice pokł. 415/2, pr.10c	50	48	0,50	12,20	0,01	0,06	0,02
	50	72	0,48	11,33	0,02	0,04	0,02
	70	48	0,48	9,09	0,04	0,51	0,27
	70	72	0,50	7,71	0,09	0,18	0,43
Szczygłowice pokł. 415/2, pr. 5	50	48	0,50	10,50	0,01	0,03	0,04
	50	72	0,48	10,57	0,01	0,46	0,16
	70	48	0,48	8,18	0,07	0,42	0,39
	70	72	0,50	7,42	0,09	0,024	0,48
Budryk pokł. 358/1, pr. 87 (poziom 1050 m)	50	48	0,48	9,17	0,01	7,11	0,16
	50	72	0,48	10,28	0,01	0,20	0,03
	70	48	0,46	8,95	0,01	4,32	0,13
	70	72	0,48	4,93	0,10	1,85	0,54
Budryk pokł. 358/1, pr. 241 (poziom 1050 m)	50	48	0,48	9,59	0,02	0,97	0,08
	50	72	0,50	9,04	0,02	0,45	0,03
	70	48	0,48	6,25	0,07	0,74	0,32
	70	72	0,48	4,72	0,10	0,42	0,40
Budryk pokł. 338/2, pr. 90 (poziom 700 m)	50	48	0,48	8,78	0,04	0,41	0,16
	50	72	0,48	6,49	0,04	0,08	0,45
	70	48	0,48	5,55	0,09	0,51	0,52
	70	72	0,50	4,06	0,02	0,01	0,62
Budryk pokł. 338/2, pr. 91 (poziom 700 m)	50	48	0,46	8,13	0,03	0,44	0,04
	50	72	0,48	8,43	0,02	0,46	0,16
	70	48	0,50	5,05	0,01	0,01	0,49
	70	72	0,50	6,08	0,02	0,01	0,04

01 – węgiel pobrano i analizowano w 2001 r.

02 – węgiel pobrano i analizowano w 2002 r.

nych. Na ogół stężenie wodoru osiągnięte po 72 godzinach utleniania jest takie samo, lub tylko nieznacznie wyższe od tego, jakie osiągnięte zostało już po 48 godzinach utleniania. Taka sama ilość wygenerowanego wodoru stanowiąca 0,5% obj. w atmosferze nad utlenionymi węglami jest charakterystyczna dla wszystkich badanych węgli. Sugeruje to, że w warunkach doświadczenia w przestrzeni reaktora o stałej objętości dochodzi do stanu równowagi, który w bardzo małym stopniu zależy od temperatury w badanym zakresie temperatur. Równowagowa zawartość wodoru w atmosferze nad utlenionymi węglami jest stała, mimo zauważalnego zróżnicowania zawartości procentowej pozostałych składników gazu, co świadczy o tym, że wodór jest produktem reakcji tlenu z węglem nie mającym związku z ilością pozostałych wydzielonych z węgla składników gazu (metanu, tlenku węgla i ditlenku węgla). Zwraca uwagę obróbka korelacyjna uzyskanych wyników, która nie

pozwała na stwierdzenie wyraźnych korelacji pomiędzy koncentracją wodoru oraz pozostałych składników gazu. Obliczona ilość wydzielonego wodoru w przeprowadzonym doświadczeniu (0,5% obj. w objętości około 700 mL) wynosi około 3,5 mL z 50 g węgla, co stanowi 70 L z tony węgla.

Tlen, tlenek węgla, ditlenek węgla oraz metan

Postępowi utleniania węgla w warunkach doświadczenia towarzyszy ubytek tlenu z atmosfery reakcyjnej (spadek zawartości tlenu wynosi od 20% obj. do wartości w zakresie 16–4% obj., zależnie od czasu i temperatury reakcji). Jest on tym większy, im wyższa jest temperatura reakcji oraz dłuższy czas reakcji. Większemu zużyciu tlenu z atmosfery poreakcyjnej towarzyszy na ogół wzrost koncentracji tlenu i ditlenku węgla w mieszaninie poreakcyjnej. Tlenek węgla występuje w ilościach setnych procenta objętościowego. Ilość generowanego ditlenku węgla mieści się w granicach od 0,02 do 1,23% obj., gdzie wyższe wartości występują w gazach poreakcyjnych nad węglami utlenianymi w wyższej temperaturze (90°C). Znacznie większe koncentracje ditlenku węgla od tlenu węgla są w zgodzie z danymi literaturowymi dotyczącymi niskotemperaturowego (poniżej 100°C) utleniania węgla kopalnych (Wang i in. 1999). W przypadku metanu – nie ma spójności pomiędzy koncentracją tego składnika a czasem i temperaturą utleniania węgla. Często przedłużeniu czasu utleniania węgla towarzyszy zmniejszenie się koncentracji tego składnika w gazach poreakcyjnych, chociaż obserwuje się przypadki odwrotne. Można stwierdzić, że ilość wydzielonego metanu podczas utleniania próbek węglowych jest zależna od rodzaju węgla oraz czasokresu przemywania próbki węgla atmosferą reakcyjną przed jego utlenianiem, co prowadzi do zróżnicowanego wymycia pierwotnie zawartego w węglu metanu. Taką interpretację potwierdzają odpowiednie wyniki zawarte w tabeli 1 oraz 2. Porównując zawartości desorbowanych składników gazowych z badanych węgla w atmosferze obojętnej (tab. 1) oraz w poreakcyjnej fazie gazowej z udziałem 20% obj. tlenu (tab. 2, 50°C, 48 godzin) stwierdza się znacząco niższe zawartości poszczególnych składników w fazie desorbowanej. Niższe koncentracje poszczególnych składników w doświadczeniu termicznej desorpcji wynikają z ich utraty już podczas przemywania węgla gazem obojętnym w celu utworzenia atmosfery azotu.

2.3. Gazowe składniki utleniania węgla w temperaturze otoczenia

Stwierdzono (tab. 3), że wodór jest także generowany przez samoutlenione węgle w temperaturze otoczenia. W tej temperaturze, odpowiadającej naturalnemu wietrzeniu węgla, obok wodoru, w gazach poreakcyjnych stwierdzono obecność metanu oraz ditlenku węgla. Koncentracje tlenu węgla są śladowe, lecz w przypadku węgla z KWK Marcel znacząca koncentracja tlenu węgla w atmosferze gazowej utworzonej po 480 godzinnym sezonowaniu próbki węgla w powietrzu (1,45% obj.) jest trudna do wyjaśnienia, aczkolwiek podwyższone koncentracje tego składnika występują także w gazach poreakcyjnych niskotemperaturowego utleniania powyższego węgla (tab. 2).

TABELA 3

Skład fazy gazowej nad węglami utrzymywanymi 480 godzin w atmosferze 20% obj. tlenu w mieszaninie z helium w temperaturze otoczenia (Czajkowska, Marzec 2004)

TABLE 3

Gas phase composition above coals terminated 480 hours in atmosphere mixture of 20% vol. oxygen with helium at ambient temperature (Czajkowska, Marzec 2004)

Kopalnia węgla	Temperatura utleniania [°C]	Czas utleniania [godz.]	Zawartość składnika gazu [%obj.]				
			H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂
Marcel 02	20	480	0,46	9,76	1,45	17,03	0,26
Anna 02	20	480	0,50	8,00	0,00	4,89	0,76
Jankowice 02	20	480	0,50	0,60	0,00	3,75	1,96
Zofiówka	20	480	0,50	0,54	0,00	19,31	0,67

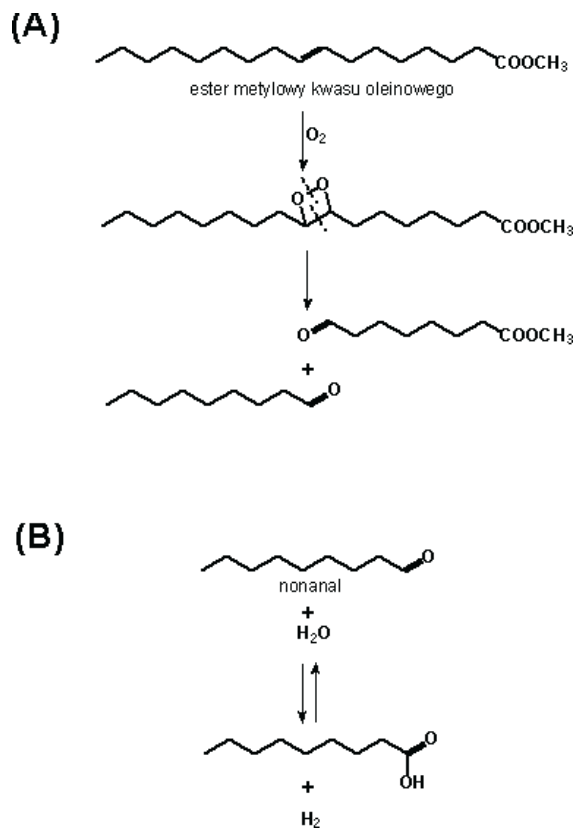
3. Gazowe składniki utleniania związków modelowych

Bogata literatura dotycząca samoutleniania produktów naturalnych wskazuje, że szczególnie aktywnym centrum, do którego samorzutnie przyłącza się tlen z powietrza jest nienasycone wiązanie w węglowodorach łańcuchowych np. w nienasyconych olejach roślinnych (Fox i Stachowiak 2007) oraz w związkach alicyklicznych, np. w nienasyconych sterolach. Samoutlenianie olei roślinnych prowadzi, między innymi, do generowania związków z grupowaniami aldehydowymi (karbonylowymi), a te z kolei uważa się za struktury konieczne do tworzenia się wodoru na drodze dalszych ich przekształceń (Nehemia i in. 1999).

Wygrzewanie estru metylowego oleju lnianego, kwasu linolowego oraz estru metylowego oleju rzepakowego w 90°C w atmosferze powietrza wskazało, że w preakcyjnej mieszaninie gazowej nad każdym z wymienionych związków modelowych pojawiły się ślady wodoru kolejno po 1, 5 i 12 godzinach. Największe (równowagowe) koncentracje wodoru uzyskano kolejno po 4, 11 i 30 godzinach utleniania, które wynosiły odpowiednio dla oleju lnianego, kwasu linolowego oraz estru etylowego oleju rzepakowego: 1,60% obj., 0,70% obj. oraz 0,25% obj. Analiza koncentracji wodoru w strumieniu wylotowym podczas utleniania estru metylowego oleju lnianego w reaktorze przepływowym wykazała, że dla tego surowca największą szybkość tworzenia się wodoru uzyskuje się po 1,5 godzinie utleniania, po czym następuje jej stopniowy spadek i całkowity zanik po czterech godzinach utleniania (wyczerpanie się produktów utleniania z grupą aldehydową). Zróżnicowaną reaktywność badanych związków modelowych można wyjaśnić tym, że w znacznej części w skład najbardziej reaktywnego estru metylowego oleju lnianego wchodzi kwas tłuszczowy z trzema, dwoma oraz pojedynczym wiązaniem nienasyconym (kwasy linolenowy, linolowy i oleinowy). W składzie najmniej reaktywnego estru etylowego oleju rzepakowego masowy udział odpowiedniego estru z kwasem linolenowym (trzy wiązania nienasycone w łańcuchu

węglowodorowym) stanowi poniżej jednego procenta, a z kwasem linolowym (dwa wiązania nienasycone) tylko około 7% wag.

Tworzenie się aldehydów w wyniku przyłączenia tlenu do wiązania podwójnego zilustrowano na przykładzie estru metylowego kwasu oleinowego na rysunku 1A. Słabe wiązanie O-O w mostku tlenowym utworzonym w etapie pierwszym przyłączenia się tlenu do podwójnego wiązania ulega dalszemu łatwemu rozerwaniu, co prowadzi także do rozerwania wiązania C-C przy tym mostku z utworzeniem produktów rozpadu kwasu oleinowego zawierających grupy aldehydowe. Na rysunku 1B przedstawiono dalszą reakcję utworzonego aldehydu (na przykładzie nonanal) z parą wodną prowadzącą do utworzenia odpowiedniego kwasu karboksylowego z wydzieleniem wodoru. W reakcji tej nie stwierdzono tworzenia się ani tlenku węgla ani ditlenku węgla. Reakcja z parą wodną prowadząca do utworzenia wodoru i grupy karboksylowej zajdzie z udziałem wszystkich utworzonych grup aldehydowych w produktach utlenienia.



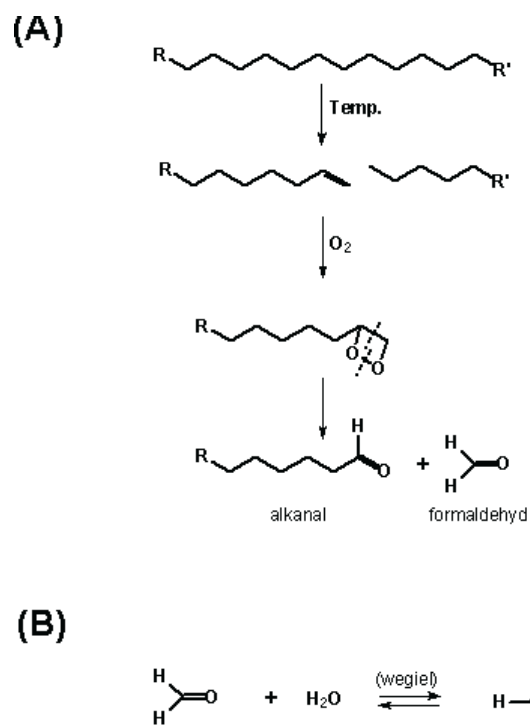
Rys. 1. Utleniający rozpad wiązania podwójnego w estrze metylowym kwasu oleinowego z utworzeniem ugrupowania aldehydowego w produktach reakcji (A) oraz tworzenie się wodoru w reakcji nonanal z parą wodną (B)

Fig. 1. Oxidative scission of double bond in oleic acid methyl ester leading to formation of aldehyde group in reaction products (A) and hydrogen formation in reaction of nonanal with steam (B)

Im więcej wiązań podwójnych występuje w łańcuchu węglowodorowym kwasu tłuszczowego, tym krótsze łańcuchy węglowodorowe będą posiadały utworzone w wyniku utleniania produkty z grupą aldehydową. Zróżnicowana równowagowa koncentracja wodoru w gazach poreakcyjnych po utlenieniu badanych estrów olei roślinnych i kwasu oleinowego wskazuje, że im krótszy łańcuch węglowodorowy posiadają produkty utlenienia z grupą aldehydową, tym uzyskuje się większą równowagową koncentrację wodoru w wyniku przereagowania aldehydu z parą wodną. W celu potwierdzenia tej tezy do dalszego eksperymentu użyto aldehydy o różnej długości łańcucha węglowodorowego (heksanal, nonanal, undekanal), które ogrzewano w atmosferze powietrza z udziałem niewielkiej ilości wody. W istocie stwierdzono malejącą równowagową koncentrację wodoru oraz przedłużający się czas dochodzenia do stanu równowagi wraz z wydłużaniem się łańcucha węglowodorowego aldehydu. Należy zaznaczyć, że równowagowa koncentracja wodoru w reakcji heksanalu z parą wodną w warunkach eksperymentu jest bardzo bliska tej wartości, jaką uzyskano w gazowych produktach utlenienia estru metylowego oleju lnianego (odpowiednio 1,45 i 1,60% obj.).

Doświadczenia przeprowadzone na związkach modelowych wyjaśniają jedynie istotę złożonego procesu tworzenia się wodoru na drodze niskotemperaturowego utleniania struktur łańcuchowych lub alicyklicznych posiadających podwójne wiązanie. Struktura węgla kopalnego jest znacznie bardziej złożona. Na etapie przekształceń katagenetycznych (zakres tworzenia się węgla bitumicznych) ma miejsce daleko zaawansowana defunkcjonalizacja biogennej materii węglotwórczej oraz postępujące rozbudowywanie się poliaromatycznego makroszkieletu węglowego (Van Krevelen 1993). Można z łatwością wskazać, że na tym etapie uwęglenia w węglach kopalnych (badane węgle kamienne), zarówno w ekstrahowalnych rozpuszczalnikami organicznymi bituminach, jak i w strukturach peryferyjnych związanych z makroszkieletem węglowym, występują różnorodne małowymiarowe struktury o częściowej aromatyzacji pierścieni alicyklicznych, podatnych na przyłączenie tlenu do wiązania nienasyconego. Również w tej fazie uwęglenia zachodzi termiczny kraking łańcuchowych ugrupowań węglowodorowych, w wyniku czego tworzą się ugrupowania węglowodorowe o krótszych łańcuchach, z których połowa pozostaje nasycona a druga połowa z jednym terminalnym wiązaniem nienasyconym. Wiązanie nienasycone takich ugrupowań stanowi także aktywne, selektywne centrum przyłączenia tlenu przy utlenianiu węgla w niskich temperaturach. Tworzenie się węglowodorowych ugrupowań z wiązaniem nienasyconym w węglu na drodze termicznego krakingu w warunkach złożowych oraz niskotemperaturowy utleniający rozkład tego wiązania z utworzeniem produktów z grupą aldehydową ilustruje rysunek 2A, natomiast reakcję generowania wodoru z utworzonego formaldehydu na drodze reakcji z parą wodną rysunek 2B. Należy mieć na uwadze, że woda jest również jednym z produktów niskotemperaturowego utleniania węgla, stąd jest ona dostępna dla przebiegu reakcji tworzenia się wodoru w reakcji z powstającymi w wyniku utleniania strukturami posiadającymi grupę aldehydową.

Wskazanie na podwójne wiązanie w węglowodorowych układach ugrupowań łańcuchowych i alicyklicznych węgla jako jedno z aktywnych centrów, które wchodzi w samorzutną



Rys. 2. Powstawanie wiązania nienasyconego w jednostce strukturalnej łańcuchowego ugrupowania węglowodorowego węgla i jego utleniający rozpad do alkanalu i formaldehydu (A) oraz powstawanie się wodoru w reakcji utleniająco utworzonego formaldehydu z parą wodną (B)

Fig. 2. Formation of double bond in structural unit of chain hydrocarbon in coal and its oxidative scission to alkanale and formaldehyde(A) and hydrogen formation in reaction of oxidatively formed formaldehyde with steam (B)

reakcję z tlenem w niskiej temperaturze i w końcowym etapie następczej reakcji produktów utlenienia z parą wodną prowadzi do tworzenia się wodoru, nie zamyka możliwości występowania innych reakcji tlenu z materią węglową dających podobny efekt końcowy. Głębsze poznanie istoty powstawania wodoru w wyniku samoutleniania węgla tlenem z powietrza jest ważne w aspekcie zagrożeń, jakie może powodować gromadzenie się wodoru w składowiskach węglowych o ograniczonej wentylacji oraz w chodnikach kopalń wydobywających węgiel.

Wnioski

1. Wodór nie występuje w gazach zaadsorbowanych bądź zaokludowanych w strukturze badanych węgli kamiennych.
2. Atmosferyczne starzenie lub niskotemperaturowe utlenianie wszystkich badanych węgli, pochodzących z polskich kopalń powoduje wydzielanie się wodoru. Równowagowa

- ilość wodoru w fazie gazowej jest podobna dla wszystkich badanych węgli i wynosi 0,5% obj. Ilość tworzącego się wodoru z tony węgla wynosi około 70 L.
3. Brak jest korelacji koncentracji wodoru w gazach poreakcyjnych z zawartością w nich tlenu węgla, ditlenku węgla bądź metanu.
 4. Na podstawie reakcji utleniania związków modelowych stwierdzono, że wodór jest tworzony w reakcji tlenu ze związkami zawierającymi łańcuch węglowodorowy z nienasyconym wiązaniem (nienasyconymi wiązaniami) podwójnym (podwójnymi). Selektywne samorzutne przyłączenie tlenu do wiązania podwójnego w łańcuchu węglowodorowym prowadzi do jego rozerwania z utworzeniem grupy aldehydowej w produktach utlenienia. Produkty te w równowagowej reakcji z parą wodną prowadzą do tworzenia się wodoru oraz odpowiednich struktur z grupą karboksylową.
 5. Autorzy postulują, że główna ilość wodoru powstającego podczas niskotemperaturowego utleniania węgla jest wynikiem reakcji tlenu z nienasyconymi wiązaniami podwójnymi w łańcuchowych i alicyklicznych układach strukturalnych węgla.
 6. Wodór tworzy się już przy pierwszym kontakcie wydobytego węgla z tlenem, co ma wpływ na stan bezpieczeństwa podczas wydobywania i magazynowania węgla świeżo wydobytego. Gromadzi się on w górnych strefach zamkniętej przestrzeni (zamknięte zbiorniki magazynowe, słabo przewietrzane chodniki kopalń, zwałowiska węgla drobnodziarnistego itp.), gdzie może dojść do miejscowego osiągnięcia poziomu stężenia wybuchowego (4%obj. w powietrzu). Wydaje się, że w chodnikach kopalń oraz w zbiornikach zamkniętych, w których przechowuje się węgiel mający kontakt z powietrzem wskazane jest ciągłe monitorowanie koncentracji wodoru w górnych strefach atmosfery gazowej.

LITERATURA

- Czajkowska S., Marzec A., 2001 – Generacja wodoru w czasie atmosferycznego utleniania węgli, pochodzących z polskich kopalń. *Karbo* 12, 422.
- Czajkowska S., Marzec A., 2003 – Atmosferycznie utleniony węgiel – źródło emisji wodoru. *Przeg. Górn.* nr 3, 44–48.
- Czajkowska S., Marzec A., 2004 – Związek pomiędzy atmosferycznym utlenieniem węgla w kopalniach a emisją wodoru. *Karbo* 15, 122–126.
- Davidi S., Grossman S.L., Cohen H., 1995 – Organic volatile emission accompanying the low-temperature atmospheric storage of bituminous coal. *Fuel* 74, 1357.
- Fox N.J., Stachowiak G.W., 2007 – Vegetable oil-based lubricants – A review of oxidation. *Tribology International* 40, 1035–1046.
- Grossman S.L., Davidi S., Cohen H., 1991 – Evolution of molecular hydrogen during the atmospheric oxidation of coal. *Fuel*, 70, 897.
- Grossman S.L., Davidi S., Cohen H., 1993 – Molecular hydrogen evolution as a consequence of atmospheric oxidation of coal: Batch reactor simulation. *Fuel*, 72, 193.
- Grossman S.L., Davidi S., Cohen H., 1994a – Emission of toxic and fire hazardous gases from open air coal stockpiles. *Fuel* 73, 1184.
- Grossman S.L., Davidi S., Cohen H., 1995a – Explosion risks during the confined storage of bituminous coals. *Fuel* 74, 1772.

- Grossman S.L., Davidi S., Cohen H., 1995b – Molecular hydrogen emission due to bituminous coal weathering as a possible source of explosions in underground coal mines. Proceedings 8th Int. Conf. on Coal Science. Elsevier vol 1, 469–472.
- Grossman S.L., Davidi S., Sokolov K., Cohen H., 1995c – Hazardous and explosive gas emissions accompanying the low temperature oxidation of bituminous coals. Proceedings 8th Int. Conf. on Coal Science. Elsevier vol 1, 473–476.
- Grossman S.L., Davidi S., Wegener I., Wanzel W., Cohen H., 1996 – Explosion risks of bituminous coals in contact with air. Erdol Erdgas Kohle. No. 7/8, 322.
- Grossman S.L., Wegener I., Wanzel W., Davidi S., Cohen H., 1994b – Molecular hydrogen evolution as a consequence of atmospheric oxidation of coal: Thermogravimetric flow reactor studies. Fuel 73, 762.
- Isaacs J.J., Liotta R., 1987 – Oxidative weathering of Power River Basin coal. Energy and Fuels 1, 349–351.
- Kelemen S.R., Kwiatek P.J., 1995 – Quantification of organic oxygen species on the surface of fresh and reacted Argonne Premium Coals. Energy and Fuels 9, 841.
- Marzec A., 1994 – Emisja wodoru towarzysząca niskotemperaturowemu utlenieniu węgla – nieznaną dotąd przyczyną eksplozji? Karbo-Energochemia-Ekologia 9, 841.
- Marzec A., Czajkowska S., 2005 – Molecular hydrogen generation as a consequence of atmospheric oxidation of coals. 10th Session of the International Bureau of Mining Thermophysics, „IBMT 2005” 14–18 February, Gliwice, Poland pp 51–56.
- Nehemia V., Davidi S., Cohen H., 1999 – Emission of hydrogen gas from weathered steam coal piles *via* formaldehyde as precursor. Oxidation decomposition of formaldehyde catalyzed by coal. Fuel, 78, 775.
- Wang H., Długogorski B.Z., Kennedy E.M., 1999 – Experimental study on low-temperature oxidation of an Australian coal. Energy and Fuels 13, 1173–1179.
- Van Krevelen D.W., 1993 – Coal, Topology–Physics–Chemistry–Constitution. Amsterdam, Elsevier.

FRANCISZEK CZECHOWSKI, ANNA MARZEC, SYLWIA CZAJKOWSKA

HYDROGEN FORMATION UPON LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF BITUMINOUS COAL WITH AIR OXYGEN

Key words

Bituminous coal, weathering, low-temperature oxidation, unsaturated hydrocarbons, aldehydes, molecular hydrogen

Abstract

The data are presented on gas components content in gas phase, formed during low-temperature oxidation (50, 70 and 90°C) of bituminous coals with 20% of oxygen in mixture with helium. Experiments were performed on 19 samples of bituminous coals, derived from 9 polish coal mines. Coals weathering and/or their low-temperature oxidation result in, among others, hydrogen formation. It has been proved that the hydrogen was not a gas constituent adsorbed or occluded in coal matrix in the bed. Equilibrium concentration of formed hydrogen is similar for all investigated coals and constitutes 0,5% vol. in post-reaction gas mixture occurring in the space of the applied reactor. It has been calculated that one ton of coal can produce in this way, about 70 L of molecular hydrogen.

It was found, that source structures involved in hydrogen formation in the process are aliphatic and alicyclic coal structural units with double bonds. The units may be present as substituents or bridges of unsaturated chain hydrocarbons in coal macrostructure or partly aromatised alicyclic units possessing unsaturated ring, to which oxygen readily bounds and leads to formation of aldehydes. Strongly reactive structures possessing aldehyde group, in reaction with water vapour are forming molecular hydrogen and respective structures with carboxylic group.