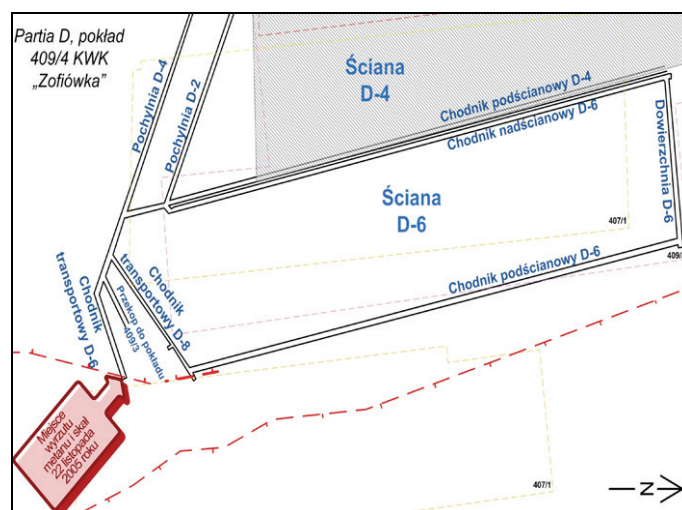


Barbara Dutka*, Mirosław Wierzbicki*

WYBRANE WŁASNOŚCI WĘGLI W REJONACH ZAGROŻONYCH WYRZUTAMI METANU I SKAŁ

1. Wstęp

Zjawiska gazodynamiczne stanowią w podziemnych kopalniach węgla jedno z najbardziej niebezpiecznych zagrożeń dla życia i zdrowia górników od wielu lat. W ostatnich kilku latach w rejonie kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego wystąpiły dwa wyrzuty metanu i skał [1, 2]. Cechą wspólną zdarzeń w kopalniach „Dniówek” i „Zofiówka” było to, że wystąpiły one w rejonach uznanych za niezagrożone i nieskłonne do występowania zjawisk gazogeodynamicznych, w tym wyrzutów (rys. 1).

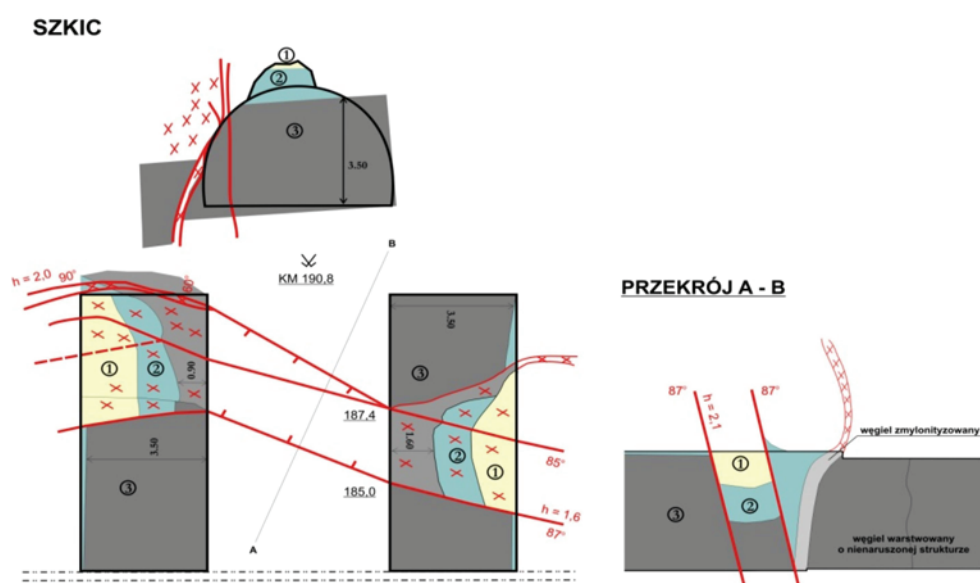


Rys. 1. Fragment mapy pokładu 409/4 KWK „Zofiówka” z naniesionym miejscem wyrzutu

* Instytut Mechaniki Górotworu, Polska Akademia Nauk, Kraków

Analiza stereologiczna węgla pobranych w rejonie wyrzutu w chodniku transportowym kopalni „Zofiówka” [2] pokazała, że w masach powyrzutowych znajdowało się około 15% ziaren o strukturze odmienionej, silnie spękanej. Węgiel taki znajdował się w rejonie uskoku w czole chodnika. Ze względu na zagrożenie obwałem w rejonie kawerny powyrzutowej niemożliwe okazało się pobranie węgla odmienionego do badań.

Możliwość taka pojawiła się dopiero w rejonie chodnika transportowego D-8. Wyróbisko to przecięło strefę uskokową, w rejonie którego nastąpił wyrzut w chodniku transportowym D-6. Szkic zaburzenia geologicznego w rejonie chodnika transportowego D-8 przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Szkic strefy uskoku w chodniku transportowym D-8, pokład 409/4:
1 — piaskowiec drobnziarnisty, twardy, zwięzły, silnie spękany; 2 — łupek ilasty szary, warstwowy z pojedynczymi laminami węgla; 3 — węgiel pokładu 409/4

2. Badania laboratoryjne węgla o różnej budowie strukturalnej

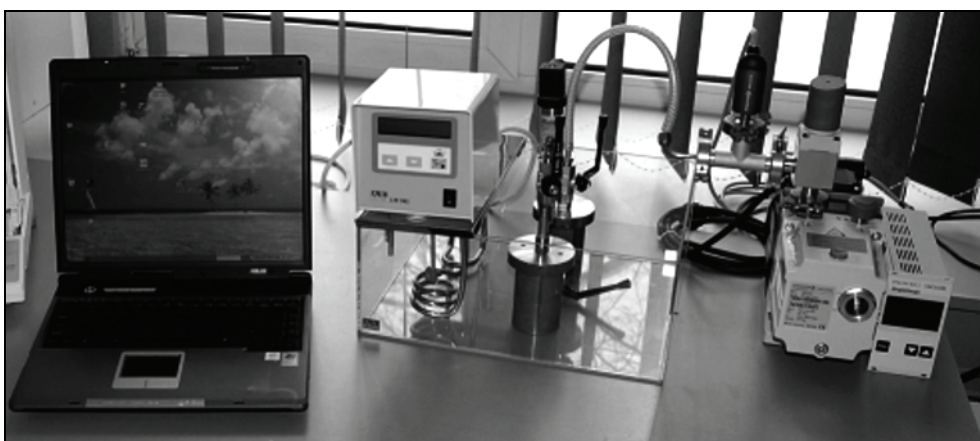
Badania sorpcji metanu na węglu

Badaniom poddano trzy rodzaje węgla pobranych z pokładu 409/4 KWK „Zofiówka”, w którym w roku 2005 nastąpił wyrzut metanu i skał. Celem badań było określenie własności węgla nieodmienionych, węgla odmienionego strukturalnie oraz mas powyrzutowych względem metanu. Szczególną uwagę zwrócono na pojemności sorpcyjne węgla oraz kinetykę sorpcji na węglach.

Do badań przeznaczono następujące próbki:

- węgla odmienionego strukturalnie (przetartego) pobranego z rejonu uskoku w chodniku transportowym D-8 — oznaczonego węgiel „O”,
- węgla o niezniszczonej strukturze pobranego z chodnika podścianowego D-6, w odległości 4 m na północ od skrzyżowania z chodnikiem transportowym D-8 — oznaczonego węgiel „N”,
- węgla pobranego z mas powyrzutowych w chodniku transportowym D-6 — oznaczonego „MASY”.

Badania prowadzono na stanowisku pokazanym na rysunku 3.



Rys. 3. Widok ogólny stanowiska do badań sorpcyjnych

Stanowisko składa się z następujących elementów:

- pojemniki sorpcyjne o znanych objętościach,
- przetwornik ciśnienia,
- łożnia termostatyczna,
- pompa próżniowa,
- głowica próżniowa wraz z próżniomierzem,
- karta przetworników A/C,
- komputer PC.

Stanowisko to pozwala na badanie przebiegu sorpcji w temperaturach od 293 do 313 K metodą objętościową.

Pomiary sorpcyjne przeprowadzono w temperaturze 298 K w zakresie ciśnień do około 1,2 MPa. W trakcie pomiarów rejestrowano czasowe zmiany ciśnienia metanu w pojem-

nikach sorpcyjnych, co pozwoliło na obliczenie i przedstawienie kinetyk sorpcji poszczególnych węgli.

Procedura pomiarowa obejmowała:

- odsianie z poszczególnych prób klasy ziarnowej $1 \div 0,5$ mm,
- odważenie masy ok. 30 g próbki,
- suszenie węgla do stałej masy w temperaturze 80°C ,
- określenie gęstości rzeczywistej szkieletu węglowego dla wyznaczenia objętości węgla,
- zamknięcie próbki w pojemniku sorpcyjnym,
- odgazowanie próbki do ciśnienia 5×10^{-2} mbar,
- pomiar przebiegu sorpcji na węglu wraz z rejestracją kinetyki.

Ilość zasorbowanego metanu obliczano na podstawie znajomości ciśnienia pierwotnego w pojemniku bez próbki oraz objętości pojemników sorpcyjnych a następnie objętości węgla za pomocą równania stanu gazu lub równania stanu Beattie-Bridgmana:

$$V = \frac{RT}{pV} \left[V + B_0 \cdot \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] \cdot \left[1 - \frac{c}{VT^3} \right] - \frac{A_0}{pV} \cdot \left(1 - \frac{a}{V} \right) \quad (1)$$

gdzie:

p — ciśnienie,

T — temperatura,

$V = V_{mol}$ — objętość molowa j.w.,

R — stała gazowa,

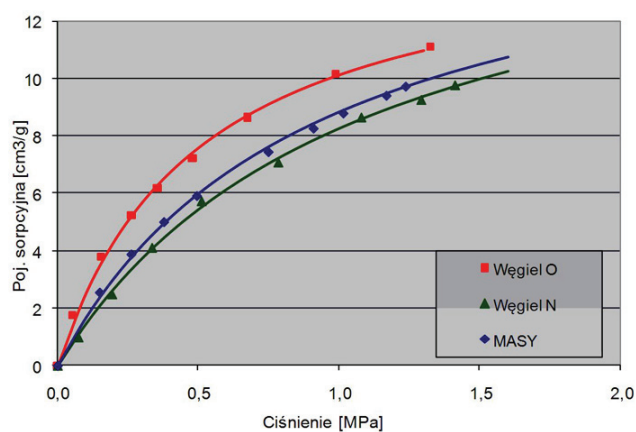
a, b, c, A_0, B_0 — stałe.

Na rysunku 4 pokazano izotermy sorpcji poszczególnych węgli wykonane w temperaturze 298 K. Największą pojemność sorpcyjną posiada węgiel o strukturze odmienionej, przetartej. Węgiel ten sorbuje ok. 20% więcej metanu niż węgiel nieodmieniony strukturalnie. Izoterma sorpcji mas powyrzutowych lokuje się pomiędzy dwoma wcześniej omawianymi izotermami, co wydaje się zrozumiałe, jeśli weźmiemy pod uwagę, że węgiel pochodzący z mas powyrzutowych stanowi mieszaninę węgli „N” i „O” o zawartości węgla odmienionego wynoszącej około 15% [2].

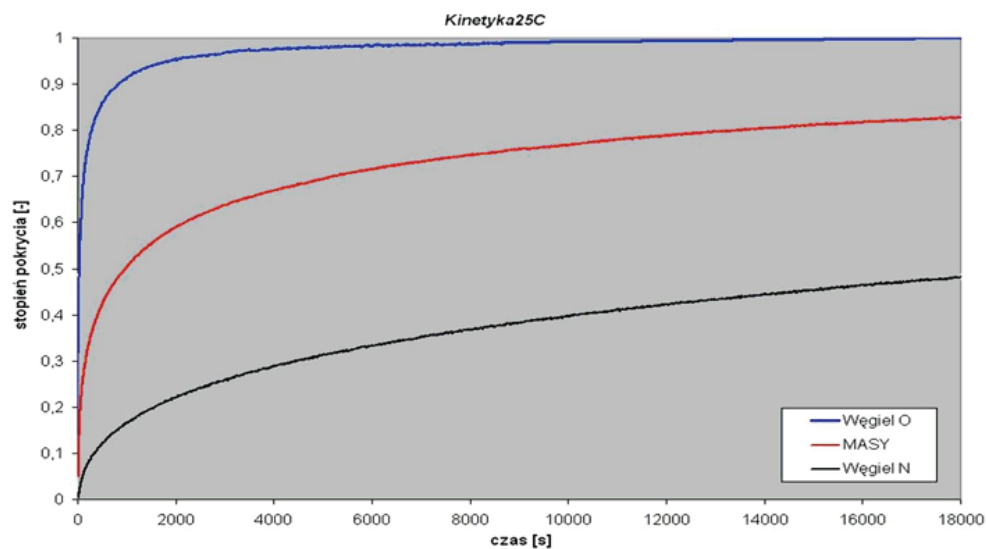
Inną, niezwykle ważną własnością węgli jest kinetyka akumulacji/uwalniania. Jej znajomość odgrywa bardzo ważną rolę w określeniu rozkładów ciśnienia gazu, generujących naprężenia „gazowe” [7, 8]. Znajomość kinetyki akumulacji/uwalniania jest również konieczna dla określenia strat gazu podczas pobierania węgla do badań metanonośności.

Na rysunku 5 pokazano kinetyki sorpcji metanu na badanych węglach. Równowaga sorpcyjna dla węgla nieodmienionego strukturalnie była osiągana po upływie 6000 min. nasycania metanem (4 doby). Dyfuzyjność węgla odmienionego strukturalnie względem metanu jest 15-krotnie wyższa od dyfuzyjności mas powyrzutowych oraz około 500-krotnie

wyższa niż dyfuzyjność węgla nieodmienionego. Szybka sorpcja wiąże się ze strukturą wewnętrzną węgla. Według Saghafiego [9] współczynniki dyfuzji dla węgla nieodmienionych o porowatości $4\pm 0\%$ różniły się maksymalnie o jeden rząd wielkości.



Rys. 4. Izotermy sorpcji metanu na węglach o różnych strukturach



Rys. 5. Kinetyki sorpcji metanu badanych próbek węglowych

Dla każdej z kinetyk sorpcji wyznaczano połówkowy czas sorpcji, czyli czas, po którym zapelnienie wynosiło 50% pojemności w danych warunkach (p , T).

Czasy połówkowe pozwalają na obliczenie współczynnika dyfuzji za pomocą równania (2) podanego w pracy [10]:

$$De = 0,308R_{sr}^2 / (\pi^2 t_{1/2}) \quad (2)$$

Wyniki badań sorpcyjnych zawierające czasy połówkowe sorpcji ($t_{1/2}$) oraz obliczone współczynniki dyfuzji zestawiono w tabeli 1.

Badania przepuszczalności węgla

Do badań przeznaczono próbki:

- węgla odmienionego strukturalnie (węgiel „O”),
- węgla o strukturze nienaruszonej (węgiel „N”),
- sprasowanego węgla odmienionego strukturalnie (brykiet „O”),
- rdzenia węglowego pobranego z rejonu chodnika transportowego D-8 (rdzeń).

Wszystkie próbki zostały do badań zatopione w rurkach pomiarowych za pomocą kleju typu epidian. Pomiaru prowadzono z użyciem helu przy nadciśnieniach wynoszących do 0,2 MPa. Przepuszczalności poszczególnych próbek zestawiono w tabeli 1.

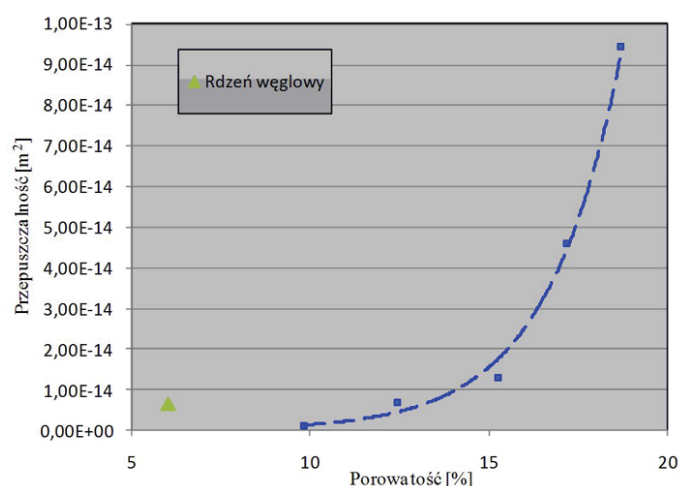
TABELA 1

Zestawienie własności badanych węgla

	De [cm ² /s]	K [m ²]	ρ_{HE} [g/cm ³]	ε [%]	f [-]
MASY	$4,80 \cdot 10^{-8}$	—	1,348	—	—
Węgiel „O”	$44,1 \cdot 10^{-8}$	$1,56 \cdot 10^{-12}$	1,386	24,5	0,09
Węgiel „N”	$0,24 \cdot 10^{-8}$	$6,30 \cdot 10^{-14}$	1,392	13,6	0,38
Rdzeń	—	$6,38 \cdot 10^{-15}$	1,341	6,04	—
Brykiet „O”	—	$6,89 \cdot 10^{-15}$	1,386	12,5	—

Dodatkowo, na rysunku 6 pokazano zmienność przepuszczalności brykietów węglowych wykonanych z węgla odmienionego strukturalnie w funkcji jego porowatości. Widoczny jest bardzo silny spadek przepuszczalności brykietu wykonanego z węgla „O” wraz ze spadkiem porowatości materiału. Przy porowatości 12,5% przepuszczalność gazowa sprasowanego węgla odmienionego jest równa przepuszczalności próby wykonanej z litego węgla. Próbie wyjaśnienia mechanizmów przepływu w węglach odmienionych strukturalnie znajdziemy w pracy [10]. Tak silna zmienność przepuszczalności wywołana wzrostem gęstości upakowania zniszczonych strukturalnie cząsteczek węgla odmienionego jest sytuacją nie-

korzystną, gdyż może oznaczać, że wiercenia wyprzedzające przed czołem przodku mogą nie wykryć zwiększonego wydzielania metanu w trakcie przechodzenia otworem wiertniczym przez pasmo węgla odmienionego strukturalnie.

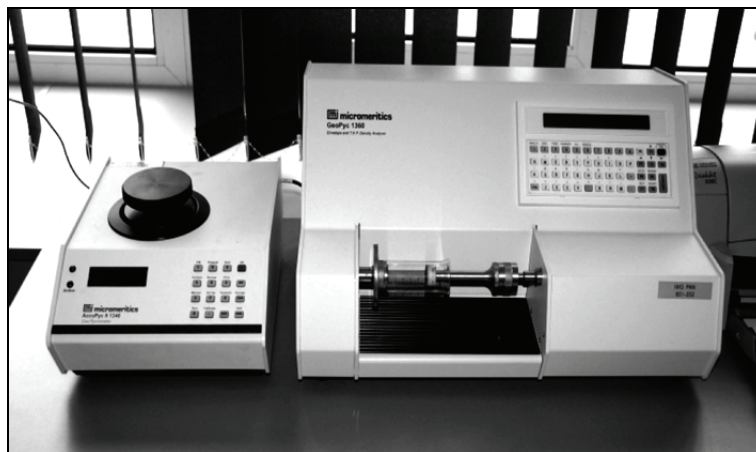


Rys. 6. Zależność przepuszczalności sprasowanego węgla odmienionego strukturalnie od porowatości

Porowatość

Na podstawie badań eksperymentalnych prowadzonych na stanowisku „rury wyrzutowej” [8] oraz rozważań analitycznych [12] opisujących procesy prowadzące do wyrzutu gazu i skał autorzy uważają, że największą rolę w procesach prowadzących do zaistnienia wyrzutu węgla i gazu odgrywa gaz wolny (zawarty w porach i szczelinach węgla). Ważnym parametrem, mającym wpływ na zagrożenie wyrzutami węgla i metanu, może więc być porowatość węgla. Wzrost porowatości oznacza bowiem, że w tych samych warunkach termodynamicznych wzrasta ilość wolnego metanu, a tym samym wzrasta energia potencjalna gazu zgromadzonego w węglu.

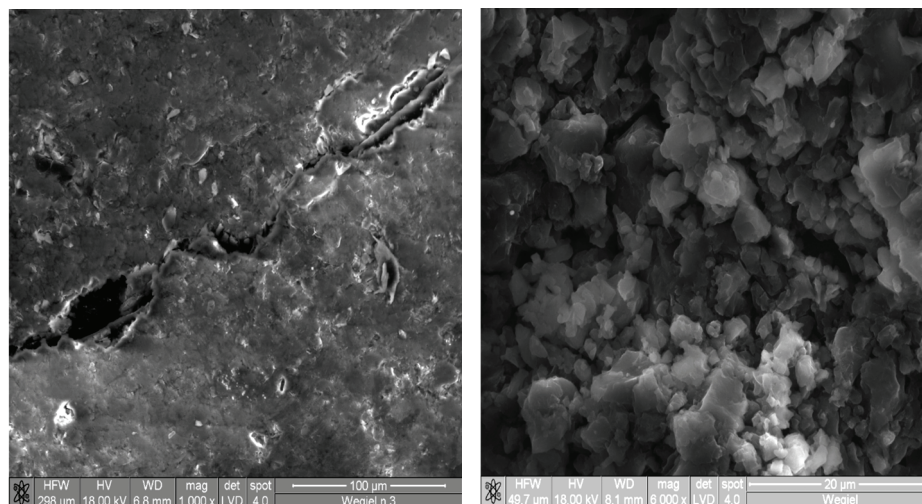
Po laboratorium Pracowni Mikromerytyki w roku bieżącym zakupiono dwa piknometry. Pierwszy z nich jest piknometrem helowym przeznaczonym do pomiaru objętości rzeczywistej materiałów porowatych. Drugi z piknometrów jest piknometrem *quasi*-cieczowym. W aparacie przeprowadza się precyzyjny pomiar objętości próbki w środowisku *quasi*-cieczowej substancji DryFlo na zasadzie objętościowego podstawienia substancji DryFlo przez analizowaną próbkę, umieszczonych w cylindrze pomiarowym. Wprowadzając do pamięci urządzenia masę próbki można wyznaczyć jej gęstość objętościową. Pomiar gęstości rzeczywistej w piknometrze helowym, a następnie gęstości objętościowej w piknometrze *quasi*-cieczowym pozwala na określenie porowatości próbek. Zdjęcia piknometrów pokazano na rysunku 7.



Rys. 7. Piknometr helowy AccuPyc oraz quasi-cieczowy GeoPyc w „Laboratorium układu węgiel–gaz” IMG-PAN

Porowatość próby kawałkowej węgla odmienionego wynosi 24,5% i jest dwukrotnie większa od porowatości próby kawałkowej węgla spękanego o strukturze nieodmienionej. Porowatość węgla pobranego w postaci litego, niespękanego rdzenia wynosi około 6%. Wartość ta jest najbardziej zbliżona do porowatości w warunkach *in situ*. Uzyskane gęstości rzeczywiste węgla oraz porowatości próbek węglowych zestawiono w tabeli 1.

Przyczyna tak wysokiej różnicy w porowatościach węgla widoczna jest na rysunku 8, które przedstawiają budowę węgla nieodmienionego (rys. 8a) oraz węgla przetartego (rys. 8b).

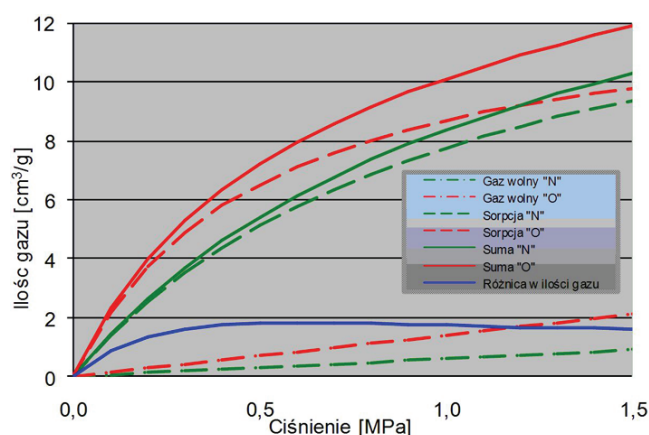


Rys. 8. Zdjęcia wykonane pod mikroskopem skaningowym:
(a) węgiel nieodmieniony oraz (b) węgiel odmieniony strukturalnie (przetarty)

Obydwa zdjęcia wykonano przy powiększeniu 6000x. Węgiel odmieniony stanowi konglomerat ziaren o wielkości kilku (kilkunastu) mikronów. Na zdjęciach widoczna jest bardzo duża ilość szczelin. Szczeliny te wpływają na porowatość węgla i stanowią drogi transportowe dla desorbowanego gazu, co wpływa na wysoką dyfuzyjność węgla odmienionego. Na zdjęciu węgla „N” widoczna jest jednorodna struktura oraz pojedyncze pęknięcia.

Pojemności gazowe węgla

Przeprowadzone badania sorpcyjne, przepuszczalności oraz porowatości węgla wskazują, że węgle o strukturze przetartej posiadają większą pojemność sorpcyjną oraz wyższą porowatość od węgla niezniszczonych strukturalnie. Cechy te wpływają na zwiększenie pojemności gazowej w rejonach strukturalnie naruszonych. Na wykresie przedstawionym na rysunku 9 pokazano izotermy metanu na węglach „O” oraz „N” pobranych w rejonie chodnika transportowego D-8, zawartość gazu wolnego w tych węglach oraz łączną pojemność gazową tych ośrodków.



Rys. 9. Porównanie ilości gazu wolnego, sorbowanego i łącznej ilości gazu w przeliczeniu na 1g węgla o nieodmienionej strukturze i węgla odmienionych strukturalnie

Do wyznaczenia krzywych przyjęto izotermy Langmuira dopasowane do wyników pomiarów sorpcyjnych, opisanych wcześniej, porowatości 6% dla węgla „N” i 14% dla węgla „O” oraz gęstości rzeczywiste wyznaczone metodą piknometrii helowej. Na wykresie przedstawiono również różnicę pomiędzy całkowitymi ilościami gazu zawartymi w badanych węglach. Największe procentowe różnice w pojemnościach gazowych badanych węgla występują przy niskich ciśnieniach, osiągając wartości przekraczające 30%. Największa bezwzględna różnica pojemności ośrodków porowatych ma miejsce przy ciśnieniu 0,6 MPa i wynosi około $1,8 \text{ g}/\text{cm}^3$. Po przekroczeniu ciśnienia 0,6 MPa różnica w pojemnościach ośrodków zaczyna się zmniejszać, co wywołane jest charakterem krzywych sorpcji wyznaczonych w laboratorium.

3. Wnioski

Badania węgla strukturalnie odmienionych pokazują, że węgle te wykazują cechy sprzyjające powstaniu wyrzutów. Posiadają one zwiększoną pojemność sorpcyjną w porównaniu z węglami o strukturze nieodmienionej. Budowa materii widoczna pod mikroskopem skaningowym powoduje, że węgiel odmieniony posiada bardzo wysoką dyfuzyjność i zwiększoną porowatość. Cechy te powodują, że w węglu o takiej strukturze może znajdować się zwiększona ilość gazu wolnego (nie związanego sorpcją), a gaz ten będzie się łatwo uwalniał w przypadku pojawienia się gradientu ciśnienia. Węgle odmienione charakteryzują się niską przepuszczalnością gazową w warunkach zbliżonych do naturalnych.

Badania sorpcji metanu na węglu (w tym kinetyki) są konieczne dla rozpoznania natury wyrzutów w kopalniach. Wyniki tych badań będą również użyteczne podczas walidacji metody określania metanonośności złóż węgla kamiennego, co wpłynąć może na poprawę prognozy zagrożenia wyrzutami węgla i metanu oraz na jakość prognoz zagrożenia metanowego w polskich kopalniach węgla kamiennego.

Obiecującym kierunkiem badań wydaje się być analiza zmian porowatości węgla.

LITERATURA

- [1] *Jakubów A., Tor A., Tobczyk S.*: Wyrzut metanu i skał w drażonej lunecie rurowej II na poziomie 1000 m w KWK „Pniówek” — okoliczności, przyczyny i skutki, Szkoła Eksploatacji Podziemnej, Szczyrk, 2003
- [2] *Młynarczyk M., Wierzbicki M.*: Węgiel odmieniony strukturalnie w rejonie wyrzutu w chodniku transportowym D-6 w pokładzie 409/4 KWK „Zofiówka” — pomiary stereologiczne, *Archiwum Górnictwa*, vol. 51, 2006
- [3] Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 14 czerwca 2002 r. w sprawie zagrożeń naturalnych w zakładach górniczych (Dz.U. Nr 94, poz. 841, z 2003 r. Nr 181, poz. 1777 oraz z 2004 r. Nr 219, poz. 2227)
- [4] *Krause, E.*: Analiza potencjalnego zagrożenia wyrzutami gazów i skał w kopalniach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, *Wiadomości Górnicze*, nr 6, 2005
- [5] *Wierzbicki M.*: Analiza zmienności wskaźnika desorpcji z zastosowaniem metody średnich ruchomych: WUG, Bezpieczeństwo pracy i ochrona środowiska w górnictwie, nr 3(139), 2006, 22–27
- [6] *Topolnicki J., Wierzbicki M., Skoczylas N.*: Wyrzuty skalno-gazowe w świetle badań laboratoryjnych i pomiarów kopalnianych, *Archiwum Górnictwa*, vol. 49, 2004, 99–116
- [7] *Topolnicki J.*: Wyrzuty skalno-gazowe w świetle badań laboratoryjnych i modelowych. Kraków, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi PAN 1999, 63 (rozprawa habilitacyjna)
- [8] *Wierzbicki M.*: Zmiany stanu naprężenia i wyłężenia materiału w trakcie prowokowania i inicjacji laboratoryjnego wyrzutu skalno-gazowego, IMG PAN, Rozprawy, monografie, nr 4, 2003, 134
- [9] *A. Saghafti et al.*: *International Journal of Coal Geology*, 70, 2007, 240–254
- [10] *Timofiejew D.P.*: *Adsorptionskinetik*, Lipsk VEB, 1967
- [11] *Huoyin L.Sia, Yujiro Ogawa, Sohei Shimada*: Mechanism of methane flow through sheared coals and its role on methane recovery *Fuel* 82 (2003), 1271–1279
- [12] *Topolnicki J.*: Wyrzuty skalno-gazowe w świetle badań laboratoryjnych i modelowych, Kraków, Wydawnictwo Inst. Gosp. Sur. Miner. i Energią PAN 1999