

Politechnika Śląska

Rozprawa doktorska

**Wpływ solanek na termiczny rozkład węgla utworów karbonu
Górnośląskiego Zagłębia Węglowego**

mgr inż. Szymon Pluta

Promotor
prof. dr hab. inż. Barbara Białecka

Gliwice 2023

Podziękowania

Autor dziękuje prof. dr hab. inż. Franciszkowi Plewie za wieloletnią współpracę oraz pracownikom kopalń „Jastrzębie” i „Marcel” za pomoc w praktycznym wykorzystaniu wyników pracy

Spis treści:

1. Wprowadzenie.....	5
2. Cel, teza i zakres pracy.....	7
Badania literaturowe.....	8
3. Budowa geologiczna Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, charakterystyka węgla.....	8
3.1. Skład chemiczny i struktura węgla kamiennego na podstawie dotychczasowych badań..	15
3.2. Substancja mineralna w węglach	18
3.3. Pierwiastki śladowe w węglu.....	19
3.4. Zasolenie węgla utworów karbonu.....	19
4. Charakterystyka warunków hydrogeologicznych utworów karbonu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.....	21
4.1. Woda zawarta w węglach.....	22
4.2. Zasolenie wód występujących w utworach karbonu.....	23
5. Rozkład i utlenianie węgla.....	25
5.1. Zapłon (zapożarowanie) węgla	26
5.2 Wpływ wody na zagrzewanie węgla.....	28
Badania własne.....	30
6. Metodyka	30
6.1. Badanie procesów termicznego rozkładu węgla metodą oksyreaktywnej termicznej analizy(OTA)	31
6.2. Warunki wykorzystania oksyreaktywnej analizy termicznej do badań węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.....	34
6.2.1. Wpływ dynamiki zmian temperatury i atmosfery powietrza	34
6.2.2. Wpływ rozdrobnienia węgla.....	36
6.2.3. Wpływ masy węgla.....	37
6.3. Oznaczenie składu chemicznego węgla.....	38
6.4. Oznaczenie składu mineralnego węgla	39
6.5. Oznaczenie składu chemicznego gazów uwalnianych z węgla.....	39
6.6. Analiza składu chemicznego solanek kopalnianych.....	39
7. Termiczny rozkład węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego i zawartość wybranych składników chemicznych.....	40
7.1. Krakowska seria piaskowcowa (KSP) – warstwy łaziskie.....	40

7.2. Seria mułowcowa (SM).....	43
7.2.1 Warstwy orzeskie (SM ₁).....	43
7.2.2. Warstwy rudzkie (górna część) (SM ₂)	45
7.3. Górnośląska seria piaskowcowa – warstwy siodłowe (GSP ₂)	47
7.4. Seria paraliczna (SP).....	49
7.4.1. Warstwy porębskie (SP ₁)	49
7.4.2. Warstwy jakłowieckie (SP ₂).....	50
8. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.....	53
9. Charakterystyka termicznego rozkładu i składu chemicznego węgla ze stref zaburzeń tektonicznych.....	55
10. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla pochodzących z miejsc zaniku pokładów.....	60
11. Charakterystyka termicznego rozkładu i składu chemicznego węgla z miejsc zaistnienia pożarów w kopalniach.....	63
12. Wpływ zasolenia węgla na procesy ich termicznego rozkładu.....	65
13. Wpływ atmosfery kopalnianej na procesy termicznego rozkładu węgla.....	69
14. Wpływ solanek kopalnianych na procesy termicznego rozkładu węgla.....	71
14.1. Krakowska seria piaskowcowa	72
14.2. Seria mułowcowa	73
14.3. Górnośląska seria piaskowcowa	80
14.4. Seria paraliczna	84
15. Zmiany termicznego rozkładu węgla spowodowane kontaktem z solanką w wyrobisku górnym.....	88
16. Wpływ solanki na skład chemiczny gazów uwalnianych z węgla.....	90
17. Zastosowanie solanek do ograniczania zapalenia węgla pokładu 510/1 w kopalni „Jastrzębie”.....	92
18. Zawartość chloru i bromu w węglach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.....	96
19. Podsumowanie	99
20. Wnioski do wykorzystania i kierunki dalszych badań.....	102
Literatura.....	104
Spis tabel.....	109
Spis rysunków.....	111

1. Wprowadzenie

Węgiel kamienny to skała pochodzenia organicznego, która ma bardzo złożoną oraz niejednorodną strukturę, składającą się z trzech podstawowych składników - substancji organicznej, nieorganicznej substancji mineralnej oraz wody. Składniki te są ze sobą powiązane wzajemnymi oddziaływaniami fizycznymi i chemicznymi. Woda w węglu jest charakteryzowana i oznaczana jako wilgoć (wilgotność, zawilgocenie). W pojęciu tym nie został uwzględniony jest skład chemiczny wody. Taka charakterystyka wody w węglu jest zrozumiała w aspekcie znanych procesów jego powstawania. Węgłe kamienne powstały bowiem głównie w środowisku bagiennym, słodkowodnym rzadziej morskim. Jednak badania wód pochodzących z utworów karbonu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego wykazują, że w węglonośnych utworach znajdują się oprócz wód słodkich również wody słone, słone oraz solanki. Obserwowane jest czasami zasolenie pokładów węglowych, które jest, jak stwierdzono, wynikiem obecności w porach węgla wód silnie zmineralizowanych.

Jednym z bardzo ważnych procesów związanych z właściwościami węgla jest proces prowadzący do jego zapalania się zwłaszcza w niskiej temperaturze. Pomimo, że tym zagadnieniem interesowano się już w XVII wieku, do dnia dzisiejszego jego istota nie została jednoznacznie wyjaśniona. Powstało wiele teorii wyjaśniających powstawanie pożarów. Wśród nich wyróżnia się teorię pirytową, bakteryjną, fenolową, kompleksu węgiel-tlen oraz teorię rodnikowo-łańcuchową. Autorzy większości z nich wśród istotnych czynników wpływających na proces zapalania się węgla w niskiej temperaturze wymieniają wodę (np. Weselowski, Orleańska, 1951; Wang, 2020).

Na podstawie analiz powstania pożarów, które wystąpiły w kopalniach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego opracowano metody oznaczania skłonności węgla do zapalania się. Dotychczasowa praktyka górnicza dowodzi jednak, że metody oznaczania zdolności węgla do zapłonu, w wielu przypadkach niestety zawodzą. Wśród pożarów endogenicznych zaistniałych samoistnie w latach 1997-2006, połowa wystąpiła w pokładach, które na podstawie badań charakteryzowały się bardzo małą lub małą skłonnością do zapalania się (Trenczek, 2006).

Opisany wyżej stan wiedzy wskazuje na konieczność prowadzenia dalszych badań w celu określenia wszystkich czynników mających wpływ na zagrzewanie węgla prowadzące do zapalenia. W ramach pracy zwrócono uwagę na kontakt węgla z zasolonymi wodami występującymi naturalnie w utworach karbonu. Szczegółowe rozpoznanie chemizmu solanek dopływających w latach 2005-2011 do wyrobisk górniczych kopalń Górnośląskiego Zagłębia

Węglowego pozwoliło na pobranie wód o zróżnicowanym chemizmie i przeprowadzenie badań wpływu zawartych w nich składników chemicznych na właściwości węgla. Określono składniki zawarte w solankach występujących w odmiennych środowiskach hydrogeochemicznych, które wpłynęły na termiczny rozkład węgla prowadzący do ich zapalenia.

Dotychczasowy dorobek obejmujący podstawy teoretyczne, zagadnienia ogólne oraz szczegółowe dyscypliny naukowej związanej z węglami, ich reaktywnością, termicznym rozkładem, głównie z procesem samozagrzewania prowadzącego do zapalenia w wyrobiskach górniczych, znany z wielu publikacji, nie zawiera informacji na temat badań mających na celu wykorzystanie prewencji pożarowej składników naturalnie występujących w wodach kopalnianych (Wang, 2020).

Wstępne rozpoznanie wpływu solanek na skłonności węgla do zagrzewania a następnie zapalania, przedstawione między innymi na XXVII Seminarium: „Pożary podziemne – teoria i praktyka” (Rybnik 2010) oraz na XXIX Seminarium: „Zwalczanie zagrożenia metanowego i pożarowego w kopalniach węgla kamiennego – teoria i praktyka” (Rybnik 2012) spotkały się z dużym zainteresowaniem środowiska górniczego.

2. Cel, teza i zakres pracy

Celem pracy jest ocena wpływu solanek na zdolności węgla z różnych serii litostratygraficznych Górnośląskiego Zagłębia Węglowego do rozpalenia oraz samorzutnego zagrzewania prowadzącego do zapalenia. Za istotne uznano określenie składników chemicznych występujących w naturalnych wodach kopalnianych, wykazujących cechy antypirogenne, możliwe do wykorzystania w prewencji pożarowej w wyrobiskach górniczych.

Rozpoznanie wzajemnego oddziaływania solanek i węgla rozszerza informacje o środowisku hydrogeochemicznym węglonośnych utworów karbonu i prowadzi do udowodnienia tezy pracy o następującym brzmieniu: **oddziaływanie solanek występujących w utworach karbonu na węgiel powoduje przekształcenie jego właściwości skutkujące zmianami zdolności do rozpalenia się, zagrzewania prowadzącego do zapalenia.**

W celu określenia wpływu solanek na termiczny rozkład węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, prowadzący do samorzutnego zagrzewania zaplanowano:

- wykonanie charakterystyki termorozkładu węgla pobranych z różnych serii litostratygraficznych,
- określenie składników chemicznych zawartych w węglach o odmiennych charakterystykach termorozkładu,
- analizę termicznego rozkładu węgla pochodzących z odmiennych serii litostratygraficznych występujących w zróżnicowanych środowiskach hydrogeochemicznych, w strefach zaburzeń tektonicznych oraz w obszarach zaistniałych pożarów,
- badania laboratoryjne wpływu solanek o zróżnicowanych składach chemicznych na procesy termicznego rozkładu węgla i skład chemiczny uwalnianych z nich gazów,
- określenie właściwości solanek, które wpływają na ograniczenie zdolności węgla do rozpalenia, zagrzewania prowadzącego do zapalenia.

Badania literaturowe

3. Budowa geologiczna Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, charakterystyka węgla

Górnośląskie Zagłębie Węglowe, często określane również jako zapadlisko górnośląskie, jest jednostką geologiczno-złożową ukształtowaną w wyniku waryscyjskich procesów sedymentacyjno-diastryficznych. Jego granice pokrywają się z wychodniami paleozoiku w obszarze Polski (Górny Śląsk) i Czech (Morawy). Zagłębie Górnośląskie ma kształt trójkąta o wklęsłej podstawie i wierzchołku zwróconym ku północy. Jego obszar sięga z południowego-zachodu od Valaskich Meziřici (Republika Czeska), przez okolice Pyskowic (północny wierzchołek), do okolic Myślenic na wschodzie. Powierzchnia wynosi około 7490 km² z czego około 5760 km² występuje na terenie państwa polskiego (Buła, Kotas 1994). Znaczenie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego wynika z obecności bogatych złóż węgla kamiennego, o których pierwsze wzmianki pochodzą z drugiej połowy XVII wieku. Pierwszą podziemną kopalnię węgla kamiennego na Górnym Śląsku uruchomiono w 1740 roku (Jaros 1975). W roku 1788 w południowo-zachodnim rejonie Zagłębia w okolicach Czernicy, Niewiadomia i Czerwionki, a następnie w Radostowach, Rydułtowach i Pszowie odkryto wychodnie pokładów węgla. Pierwsze lata budowy kopalń były bardzo trudne, ale roboty górnicze, prowadzone coraz lepszymi urządzeniami technicznymi spowodowały zwiększanie wydobywania. Z biegiem lat następowało sukcesywnie rozpoznawanie i zagospodarowywanie obszaru górniczego Zagłębia, szczególnie po drugiej wojnie światowej, powstało sześćdziesiąt sześć kopalń. Intensywna eksploatacja węgla trwała do przełomu roku 1989, kiedy to rozpoczął się proces restrukturyzacji górnictwa. Od 1990 roku następuje stopniowa likwidacja kopalń, w których zasoby węgla uległy wyczerpaniu, bądź też warunki geologiczno-złożowe nie gwarantują opłacalności eksploatacji.

W celu rozpoznania węgla w polskiej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego wykonano dotychczas ponad 5500 otworów wiertniczych. Uzyskane wyniki w powiązaniu z danymi z otworów wykonanych z wyrobisk górniczych oraz wynikami badań geofizycznych umożliwiły określenie: ogólnych cech budowy geologicznej Zagłębia, prawidłowości występowania złóż węgla kamiennego, w tym głębokości ich zalegania, parametrów jakości węgla, warunków hydrogeologicznych i termicznych panujących w górotworze karbońskim oraz parametrów petrofizycznych skał. Literatura geologiczna dotycząca budowy Górnośląskiego Zagłębia Węglowego jest bardzo obszerna i obejmuje kilkaset pozycji opracowanych przez wielu badaczy. Na wyróżnienie zasługują prace monograficzne oraz

opracowanie budowy geologiczno-strukturalnej przedstawione na mapach oraz w „Atlasie geologicznym Górnośląskiego Zagłębia Węglowego” Z. Buły i A. Kotasa (1994).

Górnośląskie Zagłębie Węglowe znajduje się w północno-wschodniej i wschodniej części większej jednostki tektonicznej, zbudowanej ze skał prekambryjskich, które A. Kotas (1982) określił jako masyw Brunii i Górnego Śląska.

Z uwagi na jednostki tektoniczne, ukształtowane w wyniku waryscyjskich procesów sedymentacyjno-diastraficznych, Górnośląskie Zagłębie Węglowe jest traktowane jako zapadlisko przedgórskie morawsko-śląskiej strefy fałdowej, natomiast w odniesieniu do jednostek alpejskiego cyklu sedymentacyjno-diastraficznego stanowi ono jeden z elementów strukturalnych platformy paleozoicznej położonej na przedpolu i częściowo w podłożu kompleksów molasowych i fałdowych Alpidów.

Utwory karbońskie są odsłonięte na powierzchni podczwartorzędowej w centralnej oraz wschodniej części Zagłębia. W północnej i wschodniej jego części są przykryte niezgodnie utworami mezozoicznego piętra pokrywowego (triasu, jury i kredy), należącymi do monokliny śląsko-krakowskiej. Resztki tej pokrywy można także spotkać w centralnej części Zagłębia. Na pozostałym obszarze w południowej części w wyniku późnoalpejskich procesów sedymentacyjno-diastraficznych powstało zapadlisko przedkarpackie wypełnione utworami neogenu - mioceńskimi utworami molasowymi, na które zostały nasunięte płaszczowiny fliszowe Karpat Zewnętrznych.

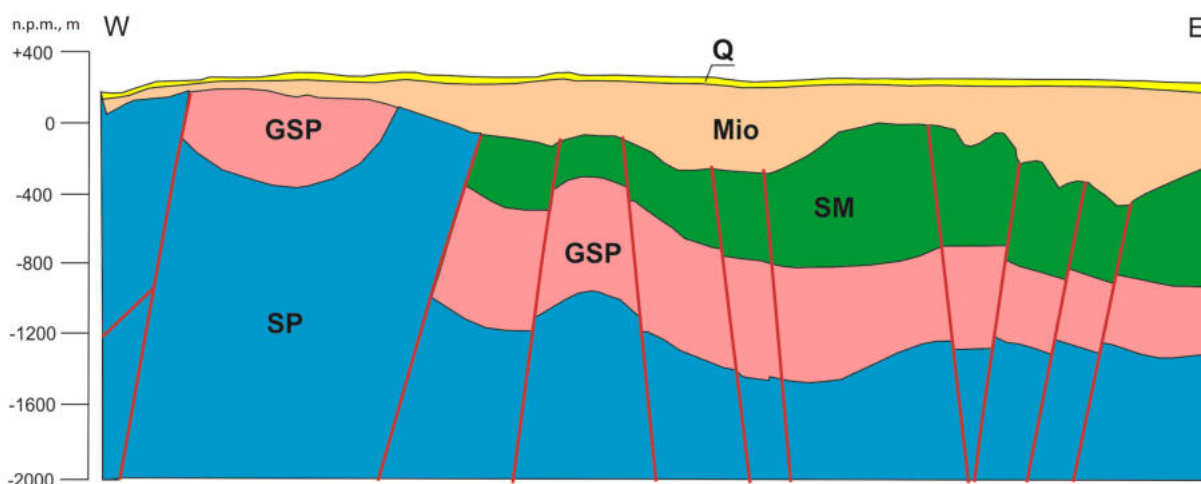
Szczegółowa charakterystyka geologiczno-złożowa utworów węglonośnych Górnośląskiego Zagłębia Węglowego została przedstawiona w wielu pracach, między innymi w publikacjach: Z. Dembowskiego (1972) oraz A. Kotasa (1982).

Utwory węglonośne (produktywne) karbonu górnego, budujące Górnośląskie Zagłębie Węglowe, charakteryzują się zróżnicowanym wykształceniem litologiczno-facjalnym oraz znacznymi zmianami miąższości. Miąższość osadów karbonu produktywnego generalnie zwiększa się od południowego wschodu i południa w kierunku zachodnim i północno-zachodnim. Sumaryczna miąższość w centralnej i zachodniej części Zagłębia po polskiej stronie jest szacowana na około 8000 m, a po stronie czeskiej do 4080 m. Górna część formacji węglonośnej jest reprezentowana przez osady limniczne (namur B – westfal D), natomiast dolna (namur A górny) przez osady paraliczne. Liczba warstw węgla w profilu karbonu produktywnego jest duża i jednocześnie bardzo nierównomierna. Odnosi się to zarówno do ich pozycji stratygraficznych, jak i do głębokości zalegania, a także położenia na obszarze Zagłębia poszczególnych jednostek litostratygraficznych w profilu utworów węglonośnych. Miąższość pokładów węgla wykazuje również bardzo duże zróżnicowanie

oraz zmienia się od minimalnej miąższości kilku, kilkudziesięciu centymetrów do ponad dwudziestu metrów.

Podstawowy podział utworów karbonu produktywnego Górnśląskiego Zagłębia Węglowego na trzy zasadnicze grupy: warstwy brzeżne, siodłowe i łęgowe został ustalony w XIX wieku. Pierwsze rozpoznanie stratygraficzne przedstawili W. Gothan (1913) oraz R. Michael (1913). W obrębie grupy łęgowej wydzielono cztery podstawowe jednostki: warstwy rudzkie, orzeskie, łaziskie i chełmskie (trzy ostatnie zostały objęte wspólną nazwą warstw mikołowskich). Podział stratygraficzny karbonu Górnśląskiego Zagłębia Węglowego został przedstawiony przez S. Czarnockiego (1935) a następnie przez S. Doktorowicza-Hrebnińskiego, T. Bocheńskiego (1945) oraz Z.S. Stopy (1957). Bazuje on na liczbowej nomenklaturze pokładów węgla. Do dziś jest stosowany w górnictwie. Podział ten jest wykorzystywany również w praktyce naukowej (Jureczka, 2008), natomiast w górnictwie, w dokumentacjach geologicznych od wielu dziesiątek lat stosuje się podział stratygraficzny bazujący na liczbowej nomenklaturze pokładów węgla. W pracy wykorzystano podział, którego podstawę stanowi wykształcenie litostratygraficzne (rys. 3.1), z wydzielonymi następującymi seriami:

- paraliczną - SP,
- górnśląską serię piaskowcową - GSP,
- serię mułowcową - SM,
- krakowską serię piaskowcową – KSP.



Rys. 3.1. Przekrój geologiczny przez południowo-zachodni obszar Górnśląskiego Zagłębia Węglowego w kierunku W-E gdzie: Q - czwartorzęd, Mio - miocen, SM – seria mułowcowa, GSP – górnśląska seria piaskowcowa, SP – seria paraliczna (na podstawie W. Kriegera)

Seria paraliczna (SP) zbudowana jest z utworów klastycznych (zlepieńców, piaskowców, mułowców i iłowców) i fitogenicznych (łupków węglowych i węgla). Udział skał grubookruchowych wynosi 20 – 50%, a węgla oraz łupków węglowych 3 – 4%. Miąższość serii paralicznej w zachodniej części Zagłębia jest szacowana na około 4000 m, w kierunku południowo-wschodnim redukuje się do około 200 m. Różnice w wykształceniu litologicznym oraz trudności w korelacji utworów serii paralicznej na całym obszarze Zagłębia sprawiły, że stosowane są dwa podziały litostratygraficzne tej serii – dla zachodniej części oraz dla centralnej i wschodniej części Zagłębia. W części zachodniej wydziela się cztery ogniwa litostratygraficzne: warstwy pietrkowickie, gruszowskie, jakłowieckie oraz porębskie, analogicznie do nomenklatury stratygraficznej czeskiej części Zagłębia. W części centralnej i wschodniej wyróżniono trzy ogniwa: warstwy sarnowskie, florowskie i grodzieckie.

Warstwy pietrkowickie (SP₄) stanowią najniższą część profilu serii paralicznej. Obejmują około 800 m utworów piaszczysto – mułowcowych z cienkimi pokładami węgla (do około 1 m). Ważniejsze pokłady są oznaczone cyframi od 920 do 901. Pokłady warstw pietrkowickich nie są eksploatowane.

Warstwy gruszowskie (SP₃) obejmują odcinek serii paralicznej zawarty między spągiem łupku szlifierskiego a spągiem ostatniego pokładu węgla warstw jakłowieckich, znajdujących się nad serią płonną. W rejonie na północ od Gliwic ich miąższość jest szacowana na około 1300 m. Ważniejsze pokłady mają numerację od 850 do 801. Pokłady warstw gruszowskich są udokumentowane na obszarze kopalń i w rejonach złożowych w zachodniej części Zagłębia i były wydobywane w kopalniach: „Anna” oraz „Gliwice”.

Warstwy jakłowieckie (SP₂) stanowią środkową część serii paralicznej. W rejonie rybnickim ich miąższość wynosi 380 m, w okolicach Gliwic 210 m, w kierunku wschodnim maleje do 30 – 40 m. Pokłady węgla mają numerację od 723 do 701. Udokumentowane są w części zachodniej Zagłębia. Ich eksploatacja była i jest prowadzona głównie w obszarach kopalń: „Anna”, „Rydułtowy”, „Marcel”, „Gliwice” i „Pstrowski”.

Warstwy porębskie (SP₁) obejmują stropowy odcinek profilu serii paralicznej zawarty pomiędzy spągiem pokładu 510 lub spągiem piaskowców warstw siodłowych, a stropem najwyższego pokładu warstw jakłowieckich. W profilu warstw porębskich występują pokłady węglowe, z których ważniejsze mają numerację od 630 do 601. Maksymalną miąższość warstwy porębskie osiągają w niecce jejkowickiej – około 1100 m. Pokłady węgla warstw porębskich są eksploatowane w kopalniach południowo-zachodniej części Zagłębia. Były wydobywane w kopalniach: „Gliwice” i „Pstrowski”.

Górnośląska seria piaskowcowa (GSP) jest reprezentowana przez osady gruboklastyczne (piaskowce, zlepieńce), którym towarzyszą wkładki skał ilasto-mułowcowych i nieliczne pokłady węgla, przeważnie o znacznej miąższości. Procentowy udział utworów grubookruchowych w budowie serii jest na ogół duży i bardzo duży, w granicach 30 – 90%, przeważnie jednak przekracza 50%. Udział utworów fitogenicznych w niektórych przypadkach przekracza 10%, przeważnie wynosi 6 – 9%. Osady górnośląskiej serii piaskowcowej, które rozpoczynają się sedymentacją osadów limnicznych karbonu produktywnego, kontaktują się w spągu wzdłuż powierzchni nieciągłości sedymentacyjnej i stratygraficznej. W znacznej części Zagłębia kontakt utworów tej serii z utworami serii paralicznej przebiega w spągu pokładu 510. W zachodniej części granica ta przebiega wzdłuż powierzchni rozmycia erozyjnego występującego w spągu kompleksu piaszczysto-zlepieńcowego.

W profilu górnośląskiej serii piaskowcowej są wyróżniane dwa ogniwa litostratygraficzne – warstwy siodłowe oraz warstwy rudzkie sensu stricto (s.s.) - dolna część. W części centralnej i południowej Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oba ogniwa są traktowane zazwyczaj łącznie ze względu na trudności w określeniu granicy między nimi. Górną granicę serii stanowi strop regionalnego poziomu fauny słodkowodnej w sąsiedztwie pokładów 407 – 408. Podstawę korelacji chronostratygraficznej utworów górnośląskiej serii piaskowcowej stanowią wyniki badań megaflory i mikrospor. W części zachodniej, spągowy piaszczysto-zlepieńcowy, generalnie bezwęglowy kompleks górnośląskiej serii piaskowcowej miąższości do 150 m, na podstawie danych litostratygraficznych i florystycznych, jest wyróżniany jako warstwy jejkowickie.

Warstwy siodłowe (GSP₂) osiągają miąższość do 140 m. We wschodniej części Zagłębia są wykształcone w postaci jednego, o znacznej miąższości (do 24 m), pokładu węgla 510 (Reden). Pokład ten w kierunku zachodnim parokrotnie rozszczepia się na kilka części oddzielonych ławicami utworów grubokrystalicznych (zlepieńcowo – piaszczystych). W południowo – zachodniej i zachodniej części Zagłębia warstwy siodłowe zostały rozpoznane w rejonie Cieszyna, Jastrzębia, w nieckach: chwałowickiej i jejkowickiej.

Warstwy rudzkie (GSP₁) (sensu stricto (s.s.) - dolna część) pod względem litologicznym różnią się od warstw siodłowych większym udziałem osadów drobnookruchowych, występujących zwłaszcza w górnych częściach ich profilu w obszarach północno – zachodniej części Zagłębia. Na zachodzie warstwy rudzkie osiągają miąższość około 800 m, w części wschodniej ulegają całkowitej redukcji. Szczególnie dużą miąższość do kilku metrów osiągają pokłady: 420, 419, 416 i 414 oraz 412. Węgloność warstw rudzkich sięga 15,8%.

We wschodniej części Zagłębia warstwy rudzkie (dolna część) znajdują się na wschód od Katowic, po obu stronach kulminacji siodła głównego, aż do okolic Jaworzna. Od południa obszar ten obejmuje nieckę główną w rejonie kopalń: „Wesoła”, „Piast” i „Ziemowit”. Warstwy te występują również w rejonie południowo – wschodnim niecki głównej, gdzie zostały udokumentowane w obszarach kopalń: „Silesia” i „Brzeszcze”. Ich miąższość w tym rejonie zmienia się w przedziale od około 55 do 155 m. Pokłady węgla górnośląskiej serii piaskowcowej były podstawą wieloletniej, intensywnej eksploatacji prowadzonej w rejonach wydobywczych siodła głównego, niecki bytomskiej oraz wyniesienia tzw. siodła Jastrzębia. Zasoby tej serii w rejonach wydobywczych kopalń są w znacznym stopniu wyeksploatowane. W serii mułowcowej (SM) dominują osady mułowcowo-iłowcowe, którym miejscami towarzyszą ławice piaskowców i liczne, przeważnie cienkie pokłady węgla. Spągową granicę serii przyjęto umownie w stropie poziomu fauny słodkowodnej występującego w okolicy pokładów 407 – 408. We wschodniej części Zagłębia, gdzie osady serii mułowcowej zalegają na różnych ogniwach serii paralicznej, spągową granicę serii stanowi powierzchnia nieciągłości sedymentacyjnej i stratygraficznej. Strop serii wyznaczono w poziomie ostrej zmiany litologicznej znamionującej początek sedymentacji krakowskiej serii piaskowcowej. W profilu serii mułowcowej są wyróżnione dwa ogniwa litostratygraficzne: warstwy załęskie, warstwy rudzkie (górna część) (SM₂) oraz warstwy orzeskie (SM₁). Granica między nimi przebiega w pokładzie 327 z dominującym poziomem tufitowym. Seria mułowcowa występuje w centralnej i południowo-wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Osady tej jednostki zachowały się również w formie izolowanych wypełnień niecki chwałowickiej, bytomskiej oraz w rejonie siodła głównego. Miąższość osadów serii mułowcowej zwiększa się w kierunku zachodnim. W centralnej części niecki głównej pod przykryciem utworów krakowskiej serii piaskowcowej, seria mułowcowa osiąga maksymalną miąższość około 1800 m (w tym około 1200 m warstwy załęskie, warstwy rudzkie (górna część) oraz około 600 m warstwy orzeskie). Maksymalna miąższość warstw załęskich została stwierdzona w części zachodniej Zagłębia (rejon kopalni „Dębieńsko”) i wynosi około 1400 m. Pokłady węgla serii mułowcowej są udokumentowane i eksploatowane w wielu kopalniach zlokalizowanych w niecce głównej i na południowym skłonie siodła głównego. Pokłady o znaczeniu przemysłowym są liczne, lecz o zmiennej miąższości z przerostami skały płonnej rozmieszczonymi nierównomiernie. Zasobność w węgiel utworów serii mułowcowej jest bardzo duża, lecz cechuje się znacznym zróżnicowaniem. Pokłady węglowe w profilu serii mułowcowej występują w stropowej części do pokładu 332 i poniżej pokładu 348. Pokłady węgla serii mułowcowej stanowią podstawę eksploatacji kopalń, które położone

są w niecce głównej, między innymi w kopalniach: „Budryk”, „Bolesław Śmiały”, „Krupiński”, „Murcki”, „Pniówek” i „Zofiówka”.

Krakowska seria piaskowcowa (KSP) jest najmłodszą jednostką litostratygraficzną karbonu produktywnego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Dzieli się ona na dwa ogniwa – warstwy łaziskie KSP₂ oraz warstwy libiąskie KSP₁. Dolna granica ma charakter erozyjny. Krakowska seria piaskowcowa jest utworzona z osadów gruboklastycznych (udział piaskowców i zlepieńców w jej profilu przekracza 70%). Największa liczba pokładów węgla znajduje się w warstwach łaziskich, przy czym ich miąższości są niewielkie. W kierunku wschodnim liczba pokładów maleje, przy czym część z nich osiąga miąższości przekraczające nawet trzy metry. Węgłe krakowskiej serii piaskowcowej są wyłącznie typu energetycznego. Charakteryzuje je duża zawartość popiołu i siarki, które znacznie obniżają ich wartość surowcową. Pokłady warstw łaziskich (KSP₂) są udokumentowane w obszarach górniczych kopalń oraz złóż położonych w centralnej i wschodniej części niecki głównej. Eksploatacja węgla warstw łaziskich jest lub była prowadzona w kopalniach: „Czczott”, „Piaś”, „Ziemowit” i „Silesia” oraz w kopalniach „Siersza” i „Jaworzno”. W profilu warstw libiąskich (KSP₁) występują pokłady od 110 do 119 udokumentowane w kopalniach: „Janina”, „Jaworzno” i „Piaś” oraz generalnie w południowo-wschodniej części Zagłębia. Pokłady węgla warstw libiąskich są eksploatowane jedynie w kopalni „Janina”.

Podstawowy układ strukturalny utworów karbonu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego według A. Kotasa (1982) powstał w wyniku ruchów waryscyjskich, głównie późnowaryscyjskich (faza asturyjska). Układ ten został zmodyfikowany w orogenezie alpejskiej przez odnowienie się na strukturach waryscyjskich stref tektonicznych o kierunkach W – E oraz powiększenie ich zrzutów (głównie w kierunku południowym) i powstanie towarzyszących im rowów lub półrowów.

Biorąc pod uwagę różnice w tektonice utworów karbonu A. Kotas (1982) wyróżnił w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym strefy tektoniki:

- fałdowej,
- dysjunktywnej,
- fałdowo-blokowej.

Strefa tektoniki fałdowej sięga od zachodniej granicy Zagłębia do nasunięcia orłowsko-boguszowickiego. Równoległe do niego przebiega nasunięcie michałkowicko-rybnickie. Oba nasunięcia w rejonie Gliwic rozdzielają się na szereg wachlarzowo ułożonych stromych nasunięć i uskoków odwróconych, oddzielających dysharmonijne struktury synklinalne oraz

antyklinalne. W strefie tektoniki fałdowej wyróżnia się para rozległych niecek – jejkowicka (na zachodzie) i chwałowicka (na wschodzie) rozdzielonych nasunięciem michałkowicko-rybnickim oraz skomplikowane struktury fałdowo-nasunięciowe w rejonie Gliwic. Większość struktur w strefie tektoniki fałdowej wykazuje kierunek SSW – NNE. Stwierdzono również obecność licznych uskoku normalno-zrzutowych o różnych amplitudach zrzutu i uskoku zrzutowo-przesuwczych. Upady warstw karbonu w tej strefie są silnie zróżnicowane, dotyczy to zwłaszcza obszaru Gliwic.

Największy obszar Zagłębia zajmuje strefa tektoniki dysjunktywnej w zasięgu której, znajduje się rozległa struktura – niecka główna. Obejmuje ona obszar południowej i centralnej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego po okolicie Rudy Śląskiej – Katowic – Jaworzna na północy. Jest to bardzo łagodna i rozległa struktura synklinalna o upadach warstw od kilku do 15°, której oś biegnie łukiem o kierunku W – E – ESE - SSE od rejonu Tychów poprzez Chełmek w kierunku Zatora. Do niej przylega od wschodu zapadliskowa struktura Nieporaz – Brodła (w okolicach Chrzanowa – Alwernii). Obszar niecki głównej jest pocięty kilkoma subrównoleżnikowymi strefami uskoku o bardzo dużych amplitudach zrzutu (od 300 do ponad 1000 m). W strefach tych zrzuty mają kierunek południowy co sprawia, że południowe skrzydło niecki głównej wykazuje strukturę schodową. W sąsiedztwie tych uskoku występują struktury o charakterze półrowów oraz półzrębów rozcinających subrównoleżnikowo niecką główną. W obszarach kontaktów strefy tektoniki dysjunktywnej z nasunięciem orłowsko-boguszowickim występują struktury fałdowe wśród których wyróżnia się antyklinalna struktura wyniesienia Jastrzębia tzw. siodło Jastrzębia. W obszarze objętym tektoniką dysjunktywną oprócz wspomnianych, wyróżniają się równoleżnikowych uskoku powodujących przemieszczanie utworów karbonu głównie ku południowi, występuje gęsta sieć uskoku o różnych kierunkach przebiegu i zrzutu. Amplitudy zrzutu tych uskoku są zmienne od kilku do ponad 100 m.

Strefa tektoniki fałdowo-blokowej jest objęta skrajnie północno-wschodnia i wschodnia część Zagłębia. Do niej został zaliczony obszar siodła głównego. Wyróżniają się tu asymetryczne brachstruktury (synkliny i antykliny), których osie w północnej części mają kierunek W – E, a dalej ku południowemu-wschodowi zmieniają kierunek na NW – SE. Są to szerokie, łagodne struktury, w obrębie których upady warstw z reguły nie przekraczają 20°. Podobnie, jak w strefie tektoniki dysjunktywnej, występuje tu gęsta sieć uskoku o zmiennych kierunkach przebiegu i zrzutu. Amplitudy zrzutów, przeważnie nie przekraczają 100 m.

Należy podkreślić, że uskoku rejestrowanym w utworach karbońskich towarzyszą strefy spękań i szczelin oraz brekcji tektonicznych. Przy czym obserwuje się dość wyraźną

zależność między intensywnością występowania spękań i szczelin a rodzajem skał tworzących profil karbonu. Silniej spękane i zeszcelinowane są zazwyczaj skały gruboklastyczne – piaskowce i zlepieńce w odniesieniu do skał drobnoklastycznych – mułowców, iłowców oraz węgla, w obrębie których gęstość spękań maleje, a szczeliny występują rzadko.

3.1. Skład chemiczny i struktura węgla kamiennego na podstawie dotychczasowych badań

Substancja organiczna węgla kamiennego jest zbudowana z węgla, wodoru, tlenu, azotu, siarki i nieznacznych ilości fosforu w różnych wiązaniach (np. Roga i in. 1955, Zhang et al. 2018). Podstawowym elementem budowy jest szkielet węglowy, z którym jest związany wodór. W miarę wzrostu stopnia uwęglenia od torfu do antracytu systematycznie wzrasta zawartość węgla od około 39% części atomowych w torfie do 69% części atomowych w antracycie. Zmienna jest również w węglach zawartość tlenu. Tlen występuje w połączeniu z węglem i wodorem postaci ugrupowań mało reaktywnych oraz reaktywnych. Mało reaktywne są połączenia eterowe oraz grupy zawierające tlen w pierścieniu aromatycznym. Przyłączenia reaktywne to grupy:

- metoksyłowe,
- karboksylowe,
- hydroksylowe,
- karbonyłowe.

Zawartość tych ugrupowań jest ściśle związana ze stopniem metamorfizmu węgla. Nieznaczne ilości reaktywnych połączeń tlenu stwierdzono w mało uwęglonych węglach płomiennych. Tlen grup karboksylowych w węglach kamiennych mało uwęglonych występuje w ilościach nie przekraczających 1,5% mas. Ze wzrostem stopnia uwęglenia liczba grup karboksylowych maleje. Węgle kamienne o zawartości około 83% pierwiastka węgla nie zawierają już praktycznie grup karboksylowych. Grupy karbonyłowe natomiast występują w całej skali uwęglenia, w których zawartość tlenu spada poniżej 1%. Grupy hydroksylowe są dwojakiego rodzaju: fenolowe, które nadają węglom charakter kwaśny oraz grupy –OH wychylone poza płaszczyznę elementów strukturalnych, nadające węglowej substancji organicznej charakter zasadowy (zgodnie z teorią Brønsteda). Paliwa stałe o małej zawartości pierwiastka węgla (węgle brunatne i nisko uwęglone węgle kamienne) mają dużo grup hydroksylowych (około

0,9% tlenu w postaci tych grup). Wraz ze wzrostem uwęglenia zawartość grup –OH wyraźnie maleje i zupełnie zanika w węglach wysoko uwęglonych.

Badaniom struktury węgla poświęcono bardzo wiele prac, zgromadzono ogromny materiał doświadczalny (np. Evangelou 2018; Qin 2018). Zastosowanie najnowszych metod fizycznych i chemicznych, pozwoliło na wniknięcie w strukturę węgla oraz przyczyniło się do wyjaśnienia wielu zjawisk zachodzących w procesach uwęglenia, ekstrakcji, utleniania itp. Niemniej jednak mimo niewątpliwie dużych osiągnięć w dziedzinie rozpoznania struktury węgla, ciągle jeszcze pozostaje wiele do wyjaśnienia oraz powiązania poznanych właściwości strukturalnych węgla z jego przydatnością technologiczną, a także zachowaniem węgla w różnych warunkach. Przyczyną jest zarówno bardzo złożona budowa węgla, jak i brak bezpośrednich metod badania węgla jako całości. W wielu przypadkach struktura produktów rozkładu jest podobnie skomplikowana, jak materiału wyjściowego, stąd trudno na tej podstawie wnioskować o pierwotnym układzie.

Znanych jest wiele charakterystyk struktury węgla, opracowanych przez różnych Autorów z których najważniejszymi są:

- struktura otwarta charakterystyczna dla węgli zawierających do 85% węgla pierwiastkowego; elementy tej struktury są połączone wiązaniami mniej lub więcej bezwładnie zorientowanymi we wszystkich kierunkach, tworząc w ten sposób układ bardzo porowaty,
- struktura cieczy, typowa dla węgli kamiennych zawierających 85-91% pierwiastka węgla; elementy tej struktury wykazują pewne zorientowanie, liczba wiązań poprzecznych znacznie się zmniejsza, pory są praktycznie nieobecne,
- struktura antracytu powszechna w węglach typów mających powyżej 91% węgla pierwiastkowego; poprzeczne wiązania zanikają, stopień wzajemnego zorientowania lamel znacznie wzrasta, system porów ulega pewnej orientacji.

J.W. Larsen i J. Kovac (1978) natomiast rozpatrywali węgiel jako polimer składający się z poprzecznie usieciowanych makromolekuł i molekuł, wypełniających pory trójwymiarowej sieci. Badacze Ci stwierdzili, że oprócz słabych wiązań wodorowych i sił Van der Waalsa między makromolekułami istnieją silne oddziaływania wynikające z istnienia wiązań poprzecznie sieciujących molekuły.

Między poprzecznie usieciowanymi makromolekułami a molekułami w porach sieci istnieją oddziaływania elektronowo-donorowo-akceptorowe. W sieci, jak i w substancjach wypełniających pory sieci, występują centra elektrodonorowe (azot w pierścieniach pirydynowych, tlenowe grupy funkcyjne, nadmiarowe elektrony heteroaromatycznych

pierścieni) oraz centra elektro-akceptorowe (protony fenolowe oraz grupy - NH w pierścieniu pirolowym i deficytowe elektrony aromatycznych pierścieni).

Z dotychczasowych badań wynika, że węgiel jest zbudowany z wielopierścieniowych układów aromatycznych, połączonych mostkami alifatycznymi, cyklicznymi i wodorowymi, których liczba szybko maleje w miarę postępującego procesu uwęglania.

Stwierdzono, że w jednostce strukturalnej niskouwęglonego węgla kamiennego większa część tlenu jest związana pod postacią grup - OH tworzących silne wiązania wodorowe lub układów eterowych łączących grupy aromatyczne. Azot jest zawarty praktycznie tylko w pierścieniach aromatycznych, natomiast siarka występuje w pierścieniach aromatycznych, a także w formie merkaptanowych grup bocznych. Obecne są również struktury aromatyczne i mostki etylenowe. Głównymi związkami aromatycznymi są: fenantren, chryzen i piren.

3.2. Substancja mineralna w węglach

W węglach oprócz dominującej zawartości substancji organicznej znajduje się substancja mineralna, czyli związki nieorganiczne, których ilość określa się w popiele po spaleniu (np. Parzentny 1995). Domieszki mineralne znajdują się w węglach jako oddzielne ziarna nierównomiernie rozmieszczone w masie organicznej w formie wtrąceń (jak również w formie wydzielonych koncentracji) oraz jako wypełnienie pęknięć. Mineralne składniki występujące w węglu mogą być syngenetyczne, powstałe równocześnie z substancją węglową lub epigenetyczne, których nagromadzenie nastąpiło po powstaniu pokładu węglowego. Z dotychczasowych badań wynika, że w węglu występują dwa zasadnicze typy domieszek mineralnych pochodzenia terygenicznego i autogenicznego.

Materiał terygeniczny gromadził się w dwóch etapach synsedymencyjnym oraz postsedymencyjnym. Autogeniczna materia mineralna węgla tworzyła się z udziałem dwóch czynników: syngenetyczno-diagenetycznych i epigenetycznych. Pierwsza grupa minerałów została wytrącona z roztworów w środowisku pogrzebanych błot torfowych. Należą do nich: kaolinit, illit, haloizyt. Druga grupa została wytrącona z wód krążących w szczelinach oraz porach węgla – kwarc, kalcyt, gips, siarczki, wodorotlenki żelaza i minerały ilaste. Trzecia grupa to składniki powstające w strefach utlenienia pokładów węglowych. Są to produkty procesów rozkładu siarczków, węglanów i innych związków występujących w postaci naskorupień, lamin oraz nalotów. W węglach występują również skupienia nieorganicznej substancji mineralnej - minerały powstałe w wyniku procesów hydrotermalnych lub dynamotermalnych (laminy, skorupy).

Najczęściej w węglu stwierdza się minerały krzemianowe, glinokrzemianowe, węglanowe, siarczkowe i siarczanowe, a także wodorotlenki, chlorki, fosforany a nawet siarkę elementarną. Węglany to: kalcyt, dolomit, syderyt, ankeryt i wityryt; siarczki: piryt, markasyt, sfaleryt, galena i chalkopiryty; siarczany: gips, anhydryt, baryt, jarosyt, epsomit, melanteryt i celestyn. Zawartość części mineralnych w różnych rodzajach węgla waha się w szerokich granicach. Na podstawie dotychczasowego rozpoznania stwierdzono, że zależy ona od składu substancji tworzących węgiel, warunków sedymentacji, warunków tektonicznych i stopnia metamorfizmu węgla.

3.3. Pierwiastki śladowe w węglu

W substancji mineralnej węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oprócz związków nieorganicznych występują różnorodne śladowe składniki, których rodzaj i zawartości wahają się w szerokich granicach (Kuhl, Ziółkowski, 1955; Kuśmierska, 1984; Vejahati, Gupta, 2010; Hanak i in., 2011; Klozy-Kaczmarczyk, Mazurek, 2013; Całus Moszko, Białicka, 2013; Hycnar, Tora, 2015; Kokowska-Pawłowska, 2016). Kilka pierwiastków, takich jak: Ge, As, B, Be, wykazuje ilości kilkakrotnie większe aniżeli spotykane przeciętnie w węglach występujących w skorupie ziemskiej (np. Widawska-Kuśmierska, 1981; Parzentny, 1995). Również wysokimi koncentracjami cechują się czasami: Ba, Bi, Co, Cu, Ga, La, Li, Pb, Hg, Mo, Ni, Sc, Se, Ag, Sn, V, Y i Sr. Część z tych pierwiastków związana jest z substancją mineralną węgla, część z substancją organiczną (Kokowska-Pawłowska, 2016). Większość z nich, między innymi: As, Be, Co, Cd, Cr, Cu, Li, Zn są związane z substancją nieorganiczną węgla. Niektóre pierwiastki koncentrują się głównie w minerałach siarczkowych (Pb, Zn, Cu), inne w węglanowych (Ba, Mn) lub minerałach ilastych (Cr, Be).

3.4. Zasolenie węgli utworów karbonu

Wody zasolone występują nie tylko w skałach otaczających pokłady węgla, lecz także w węglach. Utwory karbonu charakteryzują się czasami dużym zasoleniem chlorkowym. Tak jest przede wszystkim w silnie porowatych piaskowcach i węglach wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (Twardowska i in., 1988). Początkowo zasolenie pokładów węgla było związane z ich genezą, z charakterem basenu sedymentacyjnego (paraliczny, limniczny). Mając to na uwadze w węglach serii limnicznej należałoby

oczekiwać małego zasolenia. Tymczasem okazało się, że w pokładach serii limnicznej ilość soli jest zmienna i wyraźnie związana z mineralizacją wód w nich zawartych.

Autorzy brytyjscy stwierdzili ścisłą zależność pomiędzy zasoleniem pokładów węglowych a występowaniem silnie zmineralizowanych wód. Wnioskowali oni, że występujące w węglu składniki chemiczne zostały zaadsorbowane na węglu oraz, że ich przenikanie do węgla nastąpiło w końcowej fazie diagenety podczas orogenezy hercyńskiej – w okresie późnego (górnego) karbonu i wczesnego (dolnego) permu. Z zagadnieniem genezy zasolenia pokładów węglowych wiąże się i ma istotne znaczenie postać, w jakiej składniki powodujące zasolenie występują w węglu. Wykazano, że zasadnicza część jonu chlorkowego obecnego w węglu jest związana z jonem sodowym i potasowym, niekiedy z jonem wapniowym, rzadziej z jonem magnezowym lub żelazowym. Stwierdzono, że ilość jonu chlorkowego związanego z jonem sodowym odpowiada zawartości tego jonu w wodzie podziemnej, która występuje w porach oraz spękaniach węgla. Część jonu chlorkowego niezrównoważona przez jon sodowy występuje najprawdopodobniej w połączeniach organicznych.

Z badań I. Twardowskiej i innych (1988) wynika, że obecność chloru w utworach karbonu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego jest spowodowana obecnością w porach tych skał słonych wód podziemnych o zmiennym zasoleniu. Migracja jonu chlorkowego pomiędzy roztworem porowym a wodą podziemną odbywa się na drodze dyfuzji, a szybkość tego procesu zależy od możliwości krążenia i wymiany wód. W węglach, jako utworach o słabej, częściowej przepuszczalności i porowatości – wysładzanie wód porowych odbywa się przede wszystkim na drodze konwekcji. W praktycznie nieprzepuszczalnych iłowcach słone wody są usuwane na drodze dyfuzji, która zachodzi o wiele wolniej i dlatego w materiale tym zwiększone są zawartości jonu chlorkowego w porównaniu z ilościami tego jonu w utworach węgla i piaskowcach. Stwierdzono, że w skałach o małej zawartości wody, występujących w otoczeniu wód o dużym stężeniu jonu chlorkowego, jest mniejsze zasolenie chlorkowe. Na podstawie dotychczasowych badań wynika, że jest to charakterystyczne dla skał przywęglowych południowo-zachodniej części Zagłębia oraz głębiej eksploatowanych pokładów centralnej i północnej części (np. kopalnie „Gliwice” i „Halemba”)

Generalnie w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym stwierdzono zróżnicowanie zawartości jonu chlorkowego w skałach utworów karbonu, które jak się przypuszcza, jest związane ze zmianami zasolenia obecnych tam wód.

4. Charakterystyka warunków hydrogeologicznych utworów karbonu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego

Warunki hydrogeologiczne Górnośląskiego Zagłębia Węglowego zostały ukształtowane przez czynniki geologiczne, a następnie w wyniku eksploatacji górniczej kopalń. Do najważniejszych czynników geologicznych oddziałujących na wody w utworach karbonu produktywnego, należą: budowa strukturalna zapadliska górnośląskiego, zróżnicowane wykształcenie litologiczne poszczególnych serii litostratygraficznych, zmiany właściwości hydrogeologicznych skał z głębokością na skutek diagenety, wykształcenie litologiczne i miąższości utworów nadkładu. Środowisko hydrogeologiczne kształtuje również w pewnym stopniu złoża soli zawarte w utworach miocenu, w kotlinie (rowie) Zawady (np. Rózkowski, 1965).

W Górnośląskim Zagłębiu Węglowym struktury synklinalne stanowią zbiorniki wód podziemnych o określonych drogach krążenia i określonych obszarach zasilania i drenażu. Struktury antyklinalne można natomiast uznać za główne strefy zasilania karbońskich systemów hydraulicznych. Badania hydrogeologiczne prowadzone w wyrobiskach górniczych kopalń węgla kamiennego wykazały, że strefy uskokowe w zależności od udrożnienia mogą stanowić zarówno nieprzepuszczalne, częściowo przepuszczalne bariery hydrodynamiczne, jak i uprzywilejowane drogi krążenia wód. Istotny wpływ na kształtowanie dynamiki wód oraz formowanie się hydrochemicznych zmian ma zróżnicowane wykształcenia litologiczne i właściwości hydrogeologiczne skał w poszczególnych seriach litostratygraficznych karbonu, które związane są z zachodzącymi w nich procesami, między innymi diagenetą. Warunki zasilania karbońskich poziomów wodonośnych karbonu są uzależnione także od wykształcenia i miąższości utworów pokrywowych. Zachowanie wód kopalnianych natomiast, zarówno w utworach karbonu produktywnego, jak i w utworach nadkładu, warunkuje działalność górnicza. Zasadniczy wpływ ma drenaż górniczy i związane z nim pompowanie wód z kopalń. Eksploatacji górniczej towarzyszą zawały, spękania oraz odprężenia skał. Procesy te powodują udrażnianie górotworu i umożliwiają połączenia hydrauliczne między naturalnie izolowanymi poziomami wodonośnymi.

Górnośląskie piętro wodonośne występuje w skałach iłowcowo-mułowcowo-piaskowcowych utworów karbonu. Dla wydzielonych czterech serii litostratygraficznych wprowadzono nazwę kompleksów wodonośnych (Rózkowski, 1965). Kompleksy wodonośne stanowią zespoły piętrowo zalegających porowo-szczelinowych poziomów wodonośnych o zróżnicowanych parametrach hydrogeologicznych. W strefach sedymentacyjnych wyklinowań, tektonicznych

dyslokacji, jak również w obszarach górniczej eksploatacji, obserwuje się występowanie więzi hydraulicznej między poziomami wodonośnymi. Uwzględniając w profilu geologicznym udział piaskowców, jak i właściwości hydrogeologiczne, w profilu hydrogeologicznym karbonu produktywnego wyróżnia się kompleksy wodonośne krakowskiej serii piaskowcowej i górnośląskiej serii piaskowcowej, charakteryzujące się większą przepuszczalnością, wodonością oraz kompleksy serii mułowcowej i serii paralicznej, cechujące się gorszymi parametrami hydrogeologicznymi.

Charakterystyka wodonośności poszczególnych kompleksów karbonu (Rózkowski (red), 2004) bazująca na wynikach średnich wyliczonych dla poszczególnych kompleksów, wykazała wyraźne zwiększenie wodonośności kompleksu krakowskiej serii piaskowcowej – średnio o $0,996 \text{ m}^3/\text{hm}$ oraz kompleksu serii mułowcowej – średnio o $0,244 \text{ m}^3/\text{hm}$. Wodonośność kompleksów górnośląskiej serii piaskowcowej oraz serii paralicznej jest mniejsza o rząd wielkości i wynosi odpowiednio: $0,027 \text{ m}^3/\text{hm}$ i $0,042 \text{ m}^3/\text{hm}$. Kompleks wodonośny krakowskiej serii piaskowcowej (KSP) charakteryzuje się przewagą średniej, dużej i bardzo dużej porowatości, kompleks serii mułowcowej (SM) – średnią i małą porowatością, zaś kompleksy górnośląskiej serii piaskowcowej (GSP) i serii paralicznej (SP) – małą i średnią porowatością.

4.1. Woda zawarta w węglach

W substancji węglowej znajdują się dwa rodzaje wody:

- woda w nadmiarze (nadmiarowa), która nie jest związana z substancją węglową ani wiązaniami chemicznymi, ani w sposób fizykochemiczny jako woda wewnątrzmiceralna, ani w sposób fizyczny jako woda międzymiceralna czy zaadsorbowana,
- woda związana fizykochemicznie, czyli woda wewnątrzmiceralna oraz międzymiceralna z wyjątkiem wody, która może się utworzyć wskutek reakcji polimeryzacji, rozpadu itp.

Wodę występującą w nadmiarze nazywa się często wilgocią przemijającą, a w kopalniach wilgocią kopalnianą.

Woda chemicznie i fizycznie związana z węglem jest również nazywana: wilgocią wewnętrzną, higroskopijną, konstytucyjną, trwałą, czy wilgocią węgla w stanie powietrzno-suchym. Wilgoć w stanie powietrzno-suchym jest cechą danego typu węgla. Jest to wilgoć związana ze strukturą węgla. Jako, że struktura wewnętrzna węgla stanowi pozostałość

naczyń włoskowatych (kapilar) i komórek roślinnych, jest zrozumiałe, że średnica takiego układu zmniejsza się pod działaniem ciśnień tektonicznych. Węgłe starsze wykazują więc mniejszą zdolność wchłaniania wilgoci. Wraz ze stopniem uwęglenia zmniejsza się ilość wilgoci higroskopijnej, zwiększa natomiast gęstość substancji węglowej. Oprócz wyróżnionych dwóch odmian wody w technice i w praktyce laboratoryjnej spotyka się także wodę, która nosi nazwę wody rozkładowej. Jest to woda tworząca się na skutek termicznego rozkładu substancji organicznej węgla.

W węglu ponadto występuje woda krystaliczna związana z minerałami krzemianowymi. Woda ta występuje między innymi w postaci grup hydroksylowych w minerałach ilastych. Usunięcie jej jest trudne, pozostaje bowiem w węglu nawet po wysuszeniu w temperaturze 105°C.

Ilość wody - wilgoć, wilgotność węglonośnych skał karbonu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, zmienia się w szerokim przedziale od około 1% do ponad 30% i jest uzależniona głównie od ich porowatości. Ta z kolei jest zależna od litologii utworów karbonu oraz od stopnia ich zdiagenezowania. W przypadku wszystkich typów litologicznych stwierdzono zmniejszenie ilości wody z głębokością.

4.2. Zasolenie wód występujących w utworach karbonu

Badania wód pochodzących z węglonośnych utworów karbonu wykazały, że oprócz wód słodkich znajdują się wśród nich wody słonawe, słone, a także solanki (np. Rózkowski, 2002,2004(red); Pluta, 2005,2011,2014). Wody takie występują nie tylko w skałach otaczających węglonośne utwory, ale także w węglach (np. Twardowska i in., 1988). Obserwowane jest czasami znaczne zasolenie pokładów węgla i skał przystropowych. Często zwraca się uwagę na tzw. zasolenie chlorkowe węgla.

Pochodzenie wód zasolonych, zwłaszcza solanek, występujących w utworach węglonośnych karbonu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego stanowi przedmiot badań od ponad stu lat. Początkowo obecność takich wód w karbonie tłumaczono ługowaniem morskich utworów miocenu przykrywających na znacznym obszarze karbon. R. Michael (1913) wysunął hipotezę, że wody słone występujące w południowej części Zagłębia są związane z złożem soli zawartym w utworach miocenu lub z infiltracją morskich wód z miocenu w odsłonięte warstwy karbonu. Odmienny pogląd na powstawanie słonych wód w karbonie przedstawił J. Pałys (1971). Autor ten wskazał, że zasolenie wód związane jest z ich infiltracją w gorącym okresie wczesnego (dolnego) permu – czerwonego spągowca. W tym czasie istniały dogodne

warunki do wymiany sedymentacyjnych wód występujących w utworach karbonu na wody infiltracyjne, które z uwagi na istniejący w tym czasie gorący klimat, znaczne różnice morfologiczne powierzchni obszaru Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz krystalizację soli w obniżeniach terenu wzbogacone zostały w składniki mineralne. Zwiększenie zasolenia wód tłumaczy się procesami ultrafiltracji zachodzącymi w utworach ilastych (Pluta, Zuber 1995). I. Pluta (2005) zauważyła ponadto możliwość rozpuszczania w wodach opadowych soli pochodzących z transgresji morskich przebiegających w okresach górnego pleistocenu – retu.

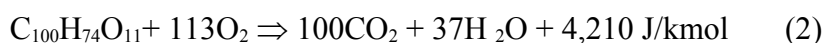
5. Rozkład i utlenianie węgla

Utlenienie węgla jest chemiczną reakcją, którą najprościej opisuje równanie:



Reakcja utleniania zachodzi w wielu etapach. W przypadku węgla kamiennych w zależności od stopnia uwęglenia można wyróżnić dwa lub trzy podstawowe etapy termo-utleniania (np. Benfell i in. 1996; Cebulak, Langier-Kuźniarowa 1997).

Proces utleniania węgla w stanie suchym przedstawia się za pomocą reakcji:

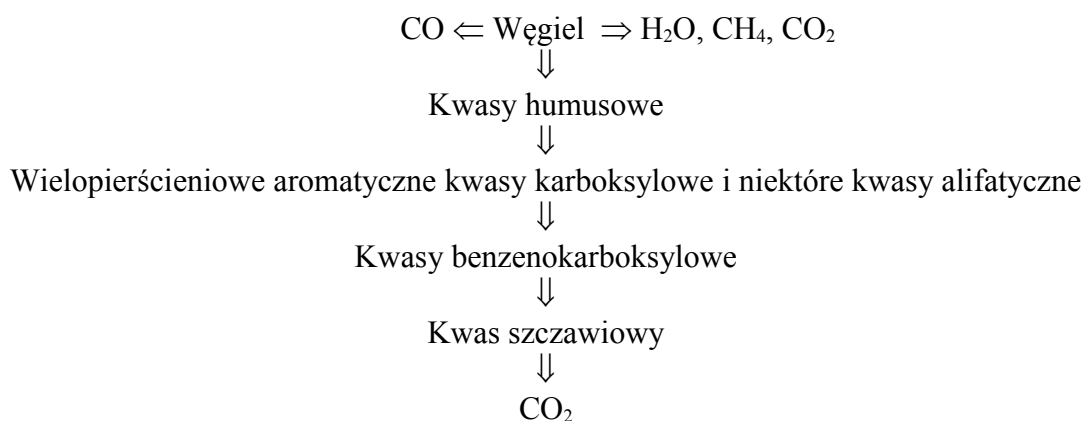


W pierwszym etapie utleniania, w którym na powierzchni węgla następuje wiązanie, przyłączanie (chemisorpcja) tlenu, reakcję termo-utleniania opisuje równanie:



Prędkość reakcji rozkładu węgla jest zależna od wielu czynników. Do najważniejszych zalicza się: stężenie tlenu, wielkość powierzchni ziarna, temperaturę ośrodka reakcji oraz fizyczną strukturę i skład chemiczny węgla.

Równocześnie z procesem utleniania w miarę wzrostu temperatury na powierzchni spalanego węgla a następnie w jego masie zachodzą różne procesy fizyczne, chemiczne, fizycznochemiczne. Jako pierwsza z węgla usuwana jest woda wolna (powierzchniowa), potem woda z porów kapilarnych (woda międzycieralna, higroskopijna, konstytucyjna), a także okludowane gazy (CO_2 , CH_4). Następnie w temperaturze od około 220°C zaczynają wydzielać się z węgla najbardziej lotne produkty rozkładu substancji organicznej. Równocześnie z osiągnięciem temperatury zapłonu rozpoczyna się częściowy rozkład węgla oraz zaczynają się z niego wydzielać kolejne części lotne. Według uproszczonego schematu procesy te przedstawiają się następująco:



Kwasy organiczne znajdujące się w mieszaninie reakcyjnej ulegają utlenieniu do CO_2 .

5.1. Zapłon (zapożarowanie) węgla

Jednym z bardzo ważnych procesów powodujących przekształcenie substancji organicznej węgla jest proces polegający na jego rozkładzie prowadzącym do samorzutnego zapalenia się. Jest to proces naturalny często występujący w kopalniach pod ziemią i na powierzchni, gdzie są składowane skały przywęglowe tzw. skały płonne. Generalnie samoistne zagrzanie się węgla, prowadzące do zapłonu, można zdefiniować jako proces polegający na utlenianiu wewnętrznym węgla przez adsorpcję tlenu w niskiej temperaturze. Zasadniczą rolę odgrywa w nim oddziaływanie tlenu na substancję węglową. Oddziaływanie to ma charakter fizyczny i chemiczny. Towarzyszą mu efekty cieplne. Wydzielające się ciepło jest akumulowane w złożu (okres zagrzewania się węgla - tzw. okres inkubacyjny), a po osiągnięciu odpowiedniej wartości, następuje zainicjowanie procesu spalania - zapłon węgla. Pomimo, że zjawiskiem tym zainteresowano się już w XVII wieku do dnia dzisiejszego jego istota nie została w pełni wyjaśniona. Powstało wiele teorii tłumaczących to zjawisko. Wśród nich wyróżnia się teorię pirytową, bakteryjną, fenolową, połączenia węgiel - tlen oraz rodnikowo-łańcuchową i elektrochemiczną. Według teorii pirytovej podwyższenie temperatury węgla następuje wskutek wpływu tlenu i wody na disiarczek węgla – piryt, który jest zawarty w węglu. Zachodzi wówczas reakcja egzotermiczna powodująca zagrzewanie węgla prowadzące do samozapłonu. Według hipotezy bakteryjnej źródłem wydzielającego się w węglu ciepła są procesy fermentacyjne. Badania związków organicznych węgla wykazały, że utlenieniu ulegają przede wszystkim nienasycone fenole, które wiążą tlen z równoczesnym wydzielaniem ciepła (np. Tronow, 1940). W latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku rozwinęła się hipoteza tłumacząca samozapalenie się węgla obecnością w nim połączeń węgiel-tlen. Zwrócono uwagę na dominującą rolę zdolności węgla do sorpcji, chemisorpcji tlenu, zatem procesów przebiegających z wydzielaniem ciepła (Lamplough, Hill 1913; Parr, Milner 1925). Według tych Autorów samorzutne zagrzanie się jest skutkiem procesów współoddziaływania tlenu ze związkami nienasyconymi węgla. Znaczącą rolę odgrywają w nich: skład chemiczny węgla, stężenie tlenu w powietrzu oraz woda (wilgoć). Wpływ wody na właściwości węgla zauważyli również W. S. Weselowski i G.L. Orleańska (1951), którzy stwierdzili, że na proces utleniania węgla mogą wpływać również procesy elektrochemiczne. Autorzy Ci wykazali, że przyspieszenie procesu termorozkładu następuje w obecności wody, a utlenianie węgla może wystąpić w głębi złoża, gdzie nie ma dostępu tlenu. Obecnie, jako najbardziej prawdopodobny proces, powodujący samorzutne zagrzanie się węgla, przyjmuje się rodnikowo-łańcuchowy mechanizm jego utlenienia. Wykazano, że reakjom pomiędzy

węgłem a tlenem ulegają przede wszystkim grupy metylowe. W ich wyniku powstają w niskiej temperaturze ketony i etery, związki o dużej reaktywności. Mając na uwadze analizę wyżej wymienionych teorii opracowano modele procesu zapożarowania, czyli zapoczątkowania procesu spalania, przebiegającego i rozprzestrzeniającego się następnie samorzutnie (Wang et al., 2002).

Na podstawie obserwacji i doświadczeń wykonanych w kopalniach W. Budryk (1947) doszedł do wniosku, że istotnymi czynnikami wpływającymi na samorzutne zagrzenie się węgla są: obecne w nim minerały disiarczku żelaza (pirytu), wilgoć i huminy oraz ciśnienie eksploatacyjne, porowatość, przepływ powietrza przez powstające w ociosie węglowym szczeliny. Jako przyczyny samorzutnego zapalenia się węgla w kopalniach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego Z. Maciejarz i F. Kruk (1977) podali: stopień rozdrobnienia węgla (im bardziej rozdrobniony tym większa skłonność do zagrzewania się), wzrost grubości eksploatowanych pokładów, zmniejszony postęp ścian, pozostawienie resztek niewybranych pokładów, zmniejszenie prędkości powietrza. Praktyka górnicza wykazała, że do czynników wpływających na zagrzenie węgla zaliczyć można również: stopień metamorfizmu węgla, rodzaj skał stropowych, wykonywane roboty górnicze, sposób przewietrzania wyrobisk. Samozagrzenie i w konsekwencji samorzutne zapalenie się węgla jest bardzo dużym problemem w górnictwie. Zjawisko to jest bezpośrednią przyczyną pożarów endogenicznych, a może być nawet inicjatorem wybuchu, w szczególności bardzo niebezpiecznych mieszanin pyłu węglowego i metanu. Stąd konieczność prowadzenia badań nad możliwościami powstawania pożarów w kopalniach zwłaszcza samoistnego zapalenia się węgla. Obecnie badania samozapalności węgla są wykonywane za pomocą dwóch metod. Na podstawie Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 28 czerwca 2002 roku w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy, prowadzenia oraz specjalistycznego zabezpieczania przeciwpożarowego w podziemnych zakładach górniczych wykonuje się badania wskaźnika samozapalności oraz energii aktywacji według normy PN-G-04558:1993. W normie są określone zasady metody, wymagana aparatura i przyrządy, sposób przygotowania próbek do badań, a także tok wykonania oznaczenia oraz sposób obliczenia wyniku końcowego. Analiza samozapalności węgla polega na prowadzeniu ciągłego pomiaru temperatury próbek węgla w strumieniu powietrza o temperaturze 510K (237°C) i 463K (190°C). Skłonności do samozapalenia określa się na podstawie oznaczenia wskaźnika samozapalności Sz^a oraz energii aktywacji A , czyli najmniejszej ilości energii, która powoduje rozpoczęcie reakcji chemicznego utlenienia węgla.

W badaniach samozapalności węgla określa się również czas inkubacji pożaru, gdyż wartość ta determinuje okres likwidacji wyrobisk ścianowych po zakończeniu w nich eksploatacji węgla. W celu wykrycia zaistnienia procesów zagrzewania węgla w wyznaczonych miejscach pobiera się próbki powietrza kopalnianego i analizuje jego skład. W próbkach tych oznacza się zawartość tlenu, ditlenku węgla, tlenku węgla, metanu i azotu. Na podstawie stężenia tych składników oraz ilości powietrza przepływającego w miejscu pomiarowym wyznacza się zawartości tlenku węgla, zwiększenie jego ilości oraz wskaźnik Grahama, a także przyrost ilości wodoru, etylenu oraz propylenu. Parametry te stanowią podstawę oceny zagrożenia zapaleniem się węgla (np. Budryk, 1947; Trenczek, 2006).

Na podstawie analizy pożarów w kopalniach stwierdzono, że na rozpalenie, czyli zainicjowanie spalania węgla, oprócz jego naturalnych skłonności mają wpływ również: zaburzenia geologiczne, skład petrograficzny, zawilgocenie pokładu, temperatura pierwotna pokładu, nachylenie pokładu, miąższość eksploatowanego pokładu, a także czynniki górnicze i technologiczne: system eksploatacji, sposób przewietrzania rejonu eksploatacji, ilość doprowadzanego powietrza, wilgotność powietrza, postęp eksploatacji, sposób kierowania stropem, czystość wybierania (ilość węgla pozostała w zrobach), stan naprężeń górotworu, współwystępujące zagrożenia naturalne. Uwzględniając niektóre z nich opracowano metody prognozowania przebiegu pożarów endogenicznych (w oparciu o wskaźniki ryzyka pożaru endogenicznego w rejonach ścian eksploatacyjnych i zawałowych: PS, NPS, WPS), które jednak nie są obligatoryjne i nie w pełni odpowiadają stanowi wiedzy w tego zakresu.

5.2. Wpływ wody na zagrzewanie węgla

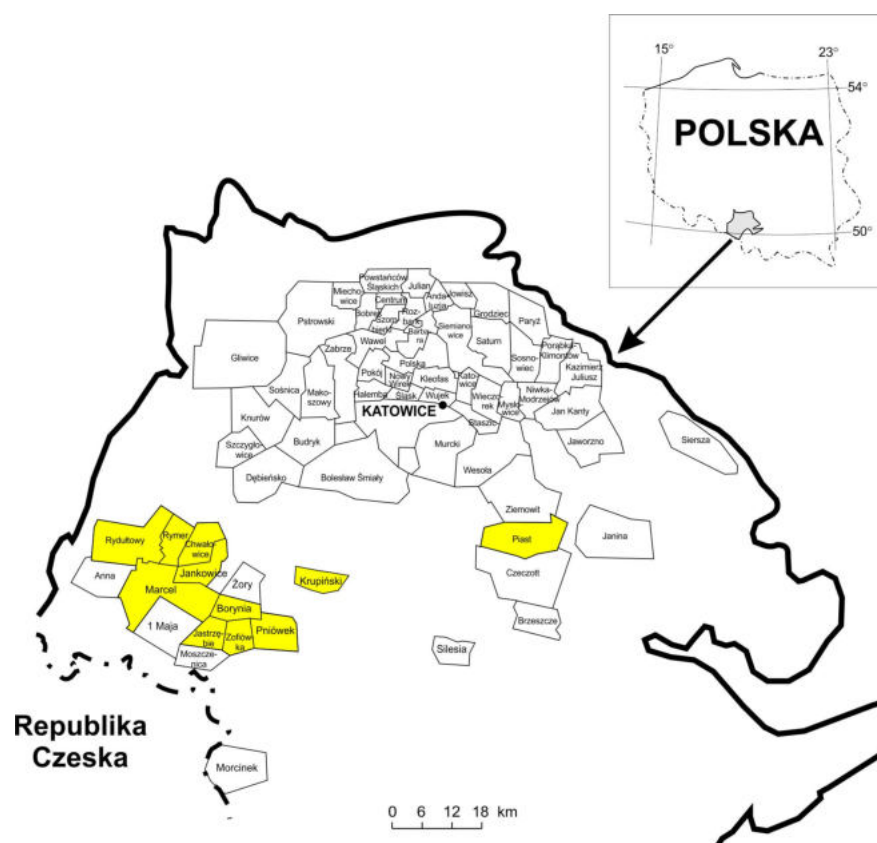
Zgodnie z podanymi wyżej informacjami w większości teorii wyjaśniających zjawisko zapalania się węgla wśród istotnych czynników wpływających na ten proces jest wymieniona woda. Generalnie woda, jako składnik materii węglowej, jest skutecznym czynnikiem gaszącym. Stosowana w systemie przeciwpożarowym przynosi radykalną poprawę, która jest jednak nietrwała. Woda jest istotnym składnikiem procesu utleniania piryty, reakcji chemicznych przebiegających z wydzielaniem się ciepła. Węgla poddane działaniu wody ulegają aktywacji, co prowadzi do zwiększonej ich zdolności do przyłączania tlenu (utlenienia). Reakcje wiązania tlenu przez węgiel są silnie egzotermiczne. Woda powoduje również rozpad węgla, tworząc pęknięcia, rysy powiększające jego powierzchnię adsorpcyjną. Jeśli węgiel jest silnie porowaty, to bardzo duża ilość atomów węgla znajduje się na narożach i krawędziach zewnętrznych, a więc słabiej z nią związanych. W efekcie w

większym stopniu ulega on utlenianiu, aniżeli węgiel nieporowaty. Jednocześnie skłonność substancji węglowej do zapalenia się zmniejsza się, ponieważ parowanie dużej ilości wody obecnej w porach pochłania ciepło, wytworzone podczas utleniania. Podczas kontaktu węgla z wodą ciepło zwilżania może być znacznie większe od ciepła zagrzewania. Badania procesu utlenienia węgla wykazały, że jego zagrzewanie w niskiej temperaturze (poniżej 70°C) (Wang in, 2002) występuje zazwyczaj w warunkach dużej wilgotności (Olpiński 1961; Korta i in., 1959).

Badania własne

6. Metodyka

Wpływ solanek kopalnianych na rozpalenie, zagrzewanie a w konsekwencji zapalenie węgla Górnosląskiego Zagłębia Węglowego zaplanowano przeprowadzić na podstawie badań składu chemicznego oraz termicznego rozkładu węgla. Badaniami objęto próbki z pokładów węgla eksploatowanych w latach 2010-2011 z różnych serii litostratygraficznych: krakowskiej serii piaskowcowej (KSP), serii mułowcowej (SM), górnośląskiej serii piaskowcowej (GSP) oraz serii paralicznej (SP), zróżnicowanych pokładów z warstw: łaziskich, orzeskich, rudzkich, siodłowych, brzeźnych i jakłowieckich, w dziewięciu kopalniach: „Borynia”, „Chwałowice”, „Jankowice”, „Jastrzębie”, „Krupiński”, „Marcel”, „Pniówek”, „Rydułtowy”, „Zofiówka” oraz kopalni „Piast” (rys. 6.1). Zachowano nazwy kopalń zgodnie z ich nazwami przed restrukturyzacją, przed 1989 rokiem, ponieważ późniejsze zmiany dotyczyły przede wszystkim połączenia kopalń i ich nazw. Badane węgle stanowiły głównie próbki bruzdowe pokładów grup od „200” do „700”.



Rys. 6.1. Obszary górnicze kopalń, z których pobrano próbki węgla (według nazw kopalń obowiązujących przed restrukturyzacją górnictwa, przed 1989 rokiem) (Objaśnienia: ———— wychodnie spągu utworów karbonu, —●— granica państwa) (opracowanie własne na podstawie pracy Pluta, (2005))

Oprócz próbek bruzdowych do badań za konieczne uznano pobór próbek węgla z miejsc o zróżnicowanych warunkach geologicznych i strukturalnych, ze stref zaburzonych tektonicznie: z uskoków, z rejonów nasunięć oraz z miejsc, w których stwierdzono zapożarowanie węgla. W wybranych węglach o odmiennych właściwościach zaplanowano analizę składu mineralnego.

Autor pracy pobrał, przygotował do badań próbki węgla i wód oraz przeprowadził:

- obserwacje makroskopowe i mikroskopowe węgla,
- pomiary termorozkładu węgla z wykorzystaniem oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA),
- procesy oddziaływania solanek na próbki węgla w warunkach laboratoryjnych.

Badania przeprowadzono w Głównym Instytucie Górnictwa oraz na Wydziale Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego.

Do określenia składu chemicznego węgla zastosowano spektrometrię fluorescencji rentgenowskiej (XRF), natomiast w celu scharakteryzowania procesów termicznego rozkładu technikę termograwimetryczną w wersji oksyreaktywnej – oksyreaktywną termiczną analizę (OTA).

6.1. Badanie procesów termicznego rozkładu węgla metodą oksyreaktywnej termicznej analizy (OTA)

Zdolność węgla do przemian w procesach jego termicznego rozkładu jest ilościową miarą przebiegu reakcji węgla z otaczającym środowiskiem hydrogeochemicznym (Smoliński i in., 2006; Stańczyk i in., 2008). W odróżnieniu od badań analitycznych węgla, procesy termorozkładu nie stanowią ściśle określonego parametru. Mogą one być mierzone względem różnych mediów gazowych reagujących z węglem, wyznaczone różnymi metodami, określane dla przygotowanych w różny sposób próbek i wyrażane w różnych jednostkach (np. Garcia in, 1999; Mathabela, 2016; Onifade, Genc, 2018; Wang i in., 2017). Do badań procesów termicznego rozkładu węgla wykorzystuje się przede wszystkim metody analizy termicznej (np. Pis i in., 1996). Najpopularniejszą a jednocześnie najczęściej stosowaną jest analiza termograwimetryczna, która należy do grupy metod termoanalitycznych, zgodnie z którymi właściwości układu mierzy się jako funkcję zmiany temperatury. Propozycje wykorzystania wyników pomiarów kinetycznych metody termograwimetrycznej do badań zapalenia węgla przedstawione zostały przez C. Avilę (2012), C. Avilę i innych (2014), B. Li i innych (2014)

oraz M. Saleh i Y.S. Nugrodo (2013) a opis do prognozowania samorzutnego zagrzewania prowadzącego do zapalenia przez A. Mithabela (2016). Analiza termogravimetryczna polega na rejestracji zmian zachodzących w badanej próbce węgla pod wpływem ogrzewania. Obserwacje i pomiary dotyczą zmian:

- energetycznych, wynikających z przebiegu reakcji egzo- i endotermicznych wskutek rozkładu, utleniania, wzajemnego reagowania składników, czy też przemian polimorficznych,
- ilościowych, wynikających z różnych procesów utleniania (spalania), dehydratacji, dysocjacji, połączenia z tlenem (np. utlenieniem się siarczków do siarczanów).

Do badań węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz zachodzących w nich zmian pod wpływem temperatury, informujących o procesach powodujących jego rozpalenie, zagrzewanie, zapalenie, zastosowano analizę termogravimetryczną prowadzoną w atmosferze powietrza w wersji oksyreaktywnej. Oksyreaktywna analiza różni się od klasycznej analizy termicznej większym rozdrobnieniem i rozłożeniem warstwy węgla. Ma to na celu osiągnięcie maksymalnej dostępności tlenu zawartego w powietrzu do reagującej próbki. Stosowana jest ponadto dynamiczna zmiana strumienia powietrza w komorze spalania próbki w czasie jej ogrzewania. W metodzie tej zapewnia się całkowity i swobodny kontakt tlenu z analizowaną próbką węgla. Ponieważ dominujący wpływ na przebieg zachodzących reakcji wywiera proces utleniania, analiza została nazwana oksyreaktywną termiczną analizą (OTA). Szczegóły metody OTA zostały opisane przez S. Cebulaka i A. Langier-Kuźniarową (1997) oraz S. Cebulaka i innych (2003).

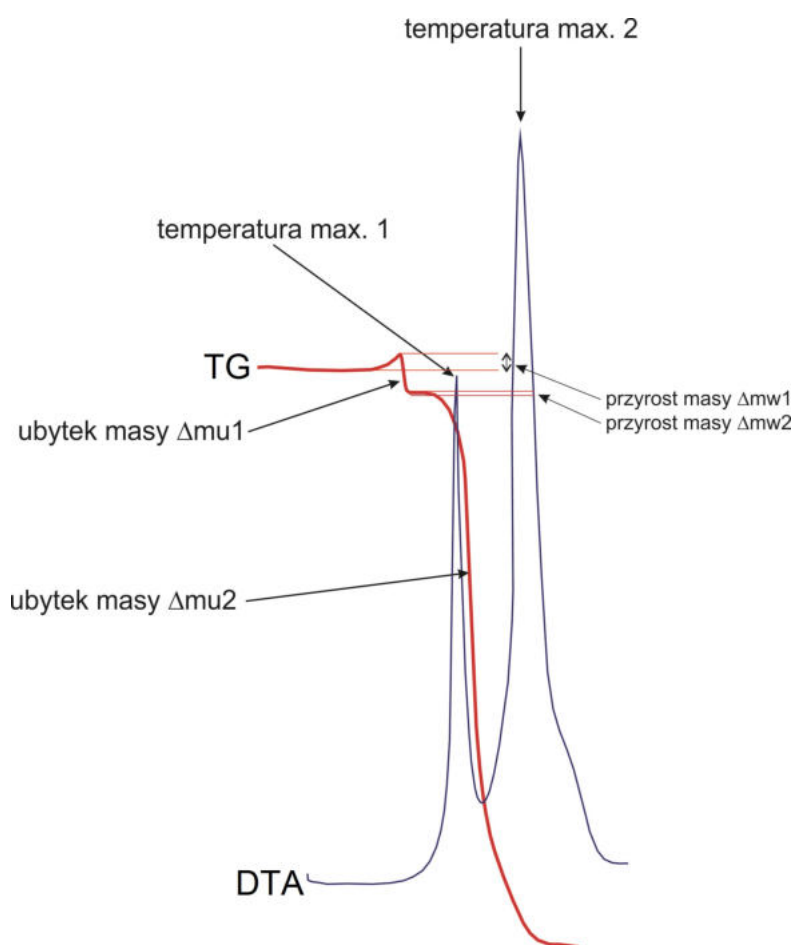
W oksyreaktywnej analizie termicznej podczas ogrzewania próbki węgla są określone zmiany masy (Δm) oraz zmiany temperatury (T). Ich efektem są dwie krzywe:

- krzywa termogravimetryczna TG, przedstawiająca zmiany masy,
- krzywa termiczna różnicowa DTA, obrazująca zmiany temperatury będące wynikiem pochłaniania i uwalniania ciepła.

Przebieg wzrostowy krzywej TG wskazuje że węgiel kontaktujący się z powietrzem, przyłącza składniki otaczającego powietrza (głównie tlen). Obniżenie natomiast jest wynikiem wydzielania z węgla składników w postaci gazowej. Ilości wydzielających się składników gazowych wzrastają szybko ze wzrostem temperatury. Wychylenia krzywej termicznej (DTA) w górę odpowiadają reakcjom egzotermicznym - wydzielaniem ciepła, natomiast wychylenia w dół efektem endotermicznym - świadczącym o pochłanianiu ciepła oraz obniżaniu temperatury badanej próbki w stosunku do temperatury układu. Każdy pojedynczy efekt egzotermiczny opisują: temperatura początku reakcji, temperatura punktu

ekstremalnego (T_{max}) oraz końca reakcji, a także pole powierzchni i amplituda w punkcie ekstremalnym. Podstawowymi parametrami krzywej DTA są wartości maksymalnej temperatury.

W wyniku pomiarów metodą OTA uzyskuje się termogram przedstawiający przebieg dwóch krzywych TG i DTA. Z dotychczasowych badań węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego wynika, że procesy ich termicznego rozkładu charakteryzuje termogram przedstawiony na rysunku 6.2 (np. Cebulak i in. 2003; Śmieja-Król 2005; Pluta i in. 2008, Pluta, Cebulak 2012). Krzywą DTA opisują ekstremalne wartości (T_{max}): maksymalne temperatury pierwszego i drugiego pików (T_{max1} , T_{max2}). Krzywą termogravimetryczną TG natomiast ze wzrostem temperatury cechuje dwuetapowy ubytek masy (Δm_{u1} , Δm_{u2}) (spowodowany wydzielaniem produktów procesów przebiegających w czasie termicznego rozkładu) oraz jednoetapowy lub dwuetapowy przyrost masy (Δm_{w1} , Δm_{w2}) (charakteryzujący zdolność substancji węglowej do przyłączania, sorpcji składników z otaczającego węgla powietrza).



Rys. 6.2. Krzywe charakteryzujące termiczny rozkład węgla kamiennego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego uzyskane metodą oksyreaktywnej termicznej analizy (OTA) na podstawie dotychczasowych badań (Cebulak i in., 2003, Śmieja-Król, 2005)

Ubytek i przyrost masy zaproponowano przedstawiać w jednostkach umownych (j.u.) Śmieja-Król 2005.

Badania węgla metodą OTA przeprowadza się w derywatografach, jednym z nich jest derywatograf Q 1500 34-27T firmy MOM (Węgry, Budapeszt), w którym jako pojemniki próbek stosuje się zestaw dwóch lub czterech talerzyków platynowych o średnicy 13 mm (talerzyki małe) i 19 mm (talerzyki duże) osadzonych na wspólnym trzonie. W aparacie stosuje się dynamiczną atmosferę powietrza z ssaniem w szczelnej komorze o pojemności 270 cm³ z szybkością 2 dm³/min. Rejestruje się przyrost i ubytek masy, oddawanie lub pobieranie ciepła, temperaturę. Dokładność odczytu zmian temperatury wynosi $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$, a masy $\pm 0,25$ mg. Do badań węgla, w ramach niniejszej pracy, zastosowano cztery małe talerzyki osadzone na wspólnym trzonie. Jednocześnie w celu zcharakteryzowania procesów termicznego rozkładu wybrano następujące parametry: wzrost i ubytek masy (Δm_w , Δm_u) oraz maksymalne wartości temperatury (T_{max1} , T_{max2}).

6.2. Warunki wykorzystania oksyreaktywnej analizy termicznej do badań węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego

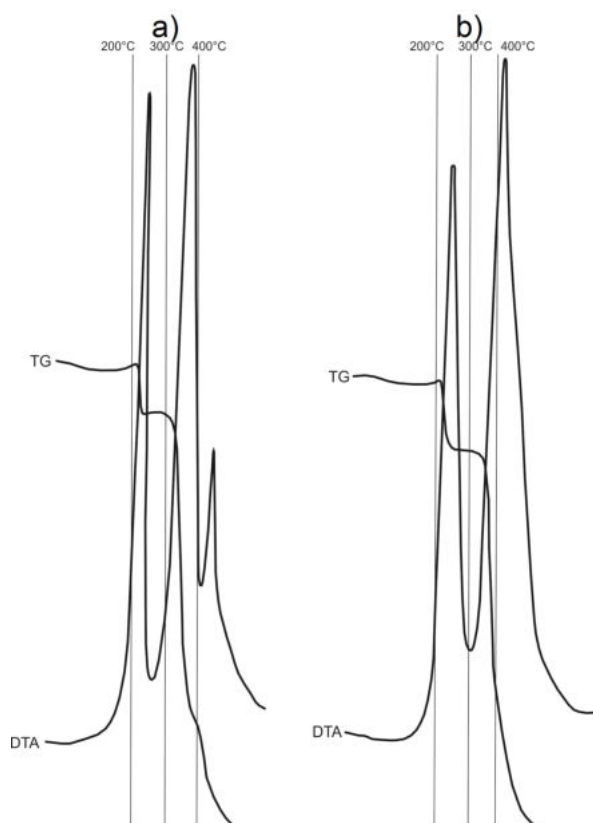
Stosowanie oksyreaktywnej analizy termicznej do identyfikacji procesów zachodzących w czasie rozkładu węgla wymaga aby wyniki badań analizy termicznej z różnych laboratoriów były porównywalne (np. Benfell i in. 1996). Zgodnie z założeniami oksyreaktywnej termicznej analizy (OTA) niezbędna jest ścisła standaryzacja urządzeń oraz stałość przebiegu reakcji rozkładu węgla, czyli: masy próbki, zmian temperatury, prędkości ogrzewania i atmosfery. Konieczne jest również odpowiednie rozdrobnienie próbki węgla, rozłożenie sproszkowanej próbki cienką warstwą na wybranej liczbie talerzyków osadzonych na wspólnym rdzeniu (bez tradycyjnie stosowanego tygla). Rozdrobnienie próbek węgla do bardzo małych ziaren sprawia, że przebieg reakcji rozkładu zachodzi jednocześnie w całej objętości ziaren (Kok i in., 1997). Generalnie dotrzymanie tych samych warunków analitycznych powoduje, że wyniki oksyreaktywnej analizy termicznej są powtarzalne i charakterystyczne dla badanej substancji węglowej.

6.2.1. Wpływ dynamiki zmian temperatury i atmosfery powietrza

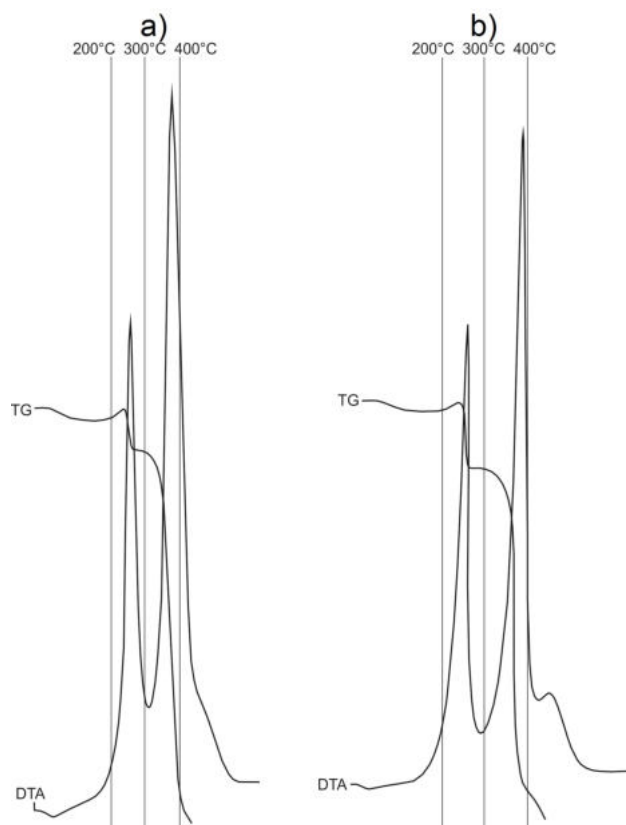
W celu zapewnienia powtarzalności procesów utleniania węgla, pochodzących z utworów karbonu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, wykonano analizy termorozkładu

węgla w różnych warunkach dynamiki zmian temperatury i powietrza w komorze spalania. Do przeanalizowania reakcji utleniania wybrano węgiel z pokładu 507 górnośląskiej serii piaskowcowej (GSP₂). Analizy węgla wykonano w dwóch najczęściej stosowanych w dyfraktografie Q 1500 34-27T firmy MOM warunkach zmian temperatury: 5°C/min i 10°C/min oraz wielkości atmosfery dynamicznej powietrza w komorze spalania: 4,0 i 4,6 cm. Termogramy otrzymane w tych warunkach przedstawiono na rysunkach 6.3a i 6.3b. Wyniki wskazują, że procesy rozkładu węgla są pierwszorzędowe lub pseudopierwszorzędowe (krzywe DTA). W czasie zmiany temperatury 5°C/min procesy termorozkładu obejmują również reakcje przebiegające w zakresie temperatur 410°C – 450°C (trzeci pik na krzywej DTA). Podobny efekt występuje w czasie analiz w warunkach zmiany atmosfery dynamicznej w komorze spalania 4,6 cm.

Mając na uwadze rezultaty badań procesu termicznego rozkładu węgla pokładu 507 w zróżnicowanych zmianach temperatury i atmosfery dynamicznej w komorze spalania w celu scharakteryzowania termicznego rozkładu węgla w warunkach przebiegu reakcji pierwszorzędowych należy badania termorozkładu węgla przeprowadzać przy zmianie temperatury 10°C/min. oraz atmosferze dynamicznej powietrza 4,0 cm.



Rys. 6.3a. Charakterystyka termicznego utleniania węgla w różnych warunkach zmian temperatury: a - 5°C/min , b - 10°C/min



Rys. 6.3b. Charakterystyka termicznego utlenienia węgla w różnych warunkach zmian atmosfery dynamicznej powietrza: a - 4,0 cm, b - 4,6 cm

6.2.2. Wpływ rozdrobnienia węgla

W celu określenia wpływu rozdrobnienia węgla na wyniki charakterystyki jego termicznego rozkładu, wykonane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA), zastosowano węgiel z warstw orzeskich serii mułowcowej (SM) z pokładu 348. Wyniki wartości najistotniejszych parametrów krzywych TG i DTA wybranych w celu charakteryzowania termorozkładu: wzrost i ubytek masy (Δm_w , Δm_u) oraz maksymalne wartości temperatury (T_{max1} , T_{max2}) uzyskane podczas podgrzewania węgla przy zmianie temperatury wynoszącej $10^\circ\text{C}/\text{min}$ oraz zmian atmosfery dynamicznej powietrza w komorze spalania 4,0 cm dla węgla o różnych średnicach ziaren od 5 do $< 0,2$ mm przedstawiono w tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla z pokładu 348 w zależności od wielkości ziaren od 5 mm do < 0,2 mm

Średnica ziaren próbki węgla	Wzrost masy Δm_{w1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
5-2 mm	2,8	9,3	245	380
2-1 mm	2,6	8,5	260	390
1-0,5 mm	2,5	5,8	260	385
< 0,5 mm	2,5	5,6	255	380
< 0,2 mm	2,5	5,6	260	385
< 0,5mm*	2,5	6,5	265	390

* próbka węgla przygotowywana do badań w wodzie

j.u. - jednostka umowna (Cebulak i in., 2003; Śmieja-Król, 2005)

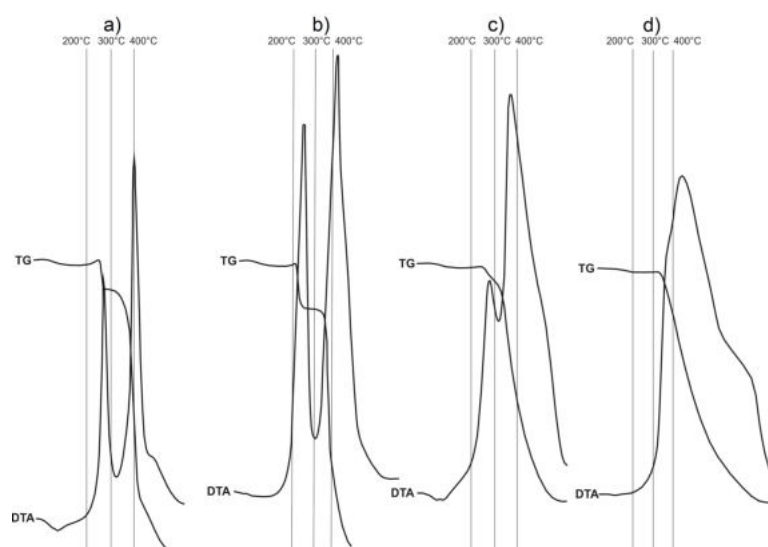
Wyniki wskazują, że parametry procesów termicznego rozkładu węgla o uziarnieniu poniżej 1 mm mają zbliżone wartości. Charakterystyki termorozkładu węgla o uziarnieniu mniejszym od 0,5 mm są praktycznie takie same. Jednakowe są również wartości wzrostu (2,5 j.u.) oraz ubytku masy (5,6 j.u.). Maksymalne wartości temperatur procesów termicznego rozkładu tych węgla są również zbliżone, mieszczą się w zakresie od 255°C do 260°C (T_{max1}) dla pierwszego etapu oraz od 380°C do 385°C (T_{max2}) dla drugiego etapu. Badania wykazały także, że węgiel o uziarnieniu mniejszym od 0,5 mm będący w kontakcie z wodą, charakteryzuje większa wartość ubytku masy (Δm_{u1}) - 6,5 j.u., aniżeli węgiel w warunkach powietrzno-suchych – 5,6 j.u. Większe zmniejszenie masy w czasie podgrzewania węgla jest zrozumiałe, gdyż jest wynikiem przebiegu procesu dehydratacji, odparowania cząsteczek wody będących w węglu po jego kontakcie z wodą.

Na podstawie uzyskanych wartości parametrów procesów termicznego rozkładu węgla charakteryzujących się różnym uziarnieniem wynika, że są one praktycznie takie same dla węgla o uziarnieniu mniejszym od 0,5 mm. Mając na uwadze te wyniki badania termorozkładu należy wykonywać dla węgla o ziarnach mniejszych od 0,5 mm.

6.2.3. Wpływ masy węgla

Do oceny wpływu masy próbki węgla na wyniki termicznego jego rozkładu wykonywane metodą OTA, pobrano węgiel górnośląskiej serii piaskowcowej (GSP) z pokładu 507. Badania wykonano na próbkach węgla o wielkości ziaren mniejszej aniżeli 0,5 mm, przy szybkości temperatury 10°C/min i atmosferze dynamicznej zmian powietrza w

komorze spalania 4,0 cm. Badania przeprowadzono dla próbek węgla o masie od 100 do 800 mg. Wyniki analiz termorozkładu tych węgla przedstawione na rysunku 6.4 wykazują, że jedynie w przypadku próbki o masie 100 mg reakcje termorozkładu materii organicznej w niej zawarte są pierwszorzędowe, charakteryzują się symetrycznymi efektami egzotermicznymi. Termogramy próbek węgla o masie 200 mg i powyżej 400 oraz 800 mg charakteryzują się niesymetrycznymi krzywymi DTA. Mając na uwadze wyniki charakterystyki termicznego rozkładu węgla z pokładu 507 (rys. 6.4) wynika, że reakcje pierwszorzędowe przebiegają w próbce węgla o masie 100 mg.



Rys. 6.4. Charakterystyka termicznego rozkładu próbek węgla o masie 100 mg (a), 200 mg (b), 400 mg (c), 800 mg (d) wykonane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

6.3. Oznaczenie składu chemicznego węgla

Analizy składu chemicznego węgla wykonano metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej z wykorzystaniem spektrometrów, z dyspersją długości fali, typu PW-1404 firmy Philips oraz typu ZSK Primus II firmy Rigaku (Japonia) w Głównym Instytucie Górnictwa (Bzowski, Stempin, 1998). Zawartość pierwiastków oznaczono w popiele, po przepaleniu próbek w temperaturze 815°C. Do opisu w pracy wybrano składniki, które są istotne w węglach a także w wodach: Ca, Mg, Na, Cl, S i Fe.

6.4. Oznaczenie składu mineralnego węgla

Składniki mineralne węgla określono metodą mikroskopii optycznej. Szlify do badań wykonano z ziaren próbek węgla zatopionych w żywicy epoksydowej. Zastosowano mikroskop do światła odbitego Axioplan 2 firmy Zeiss i powiększenie 500x.

Analizę składu chemicznego i morfologii w mikroobszarze minerałów przeprowadzono metodą mikroskopii elektronowej skaningowej (SEM). Badania wykonano elektronowym środowiskowym mikroskopem skaningowym Philips XL 30 ESEM/TMP przy napięciu 15 KV na Wydziale Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego.

6.5. Oznaczenie składu chemicznego gazów uwalnianych z węgla

Skład chemiczny gazów wydzielających się z węgla w procesie zagrzewania określono w Głównym Instytucie Górnictwa w warunkach quasi-adiabatycznych. Próbkę węgla masy 500 mg o uziarnieniu 0,5 mm umieszczano w retorcie, której temperaturę mierzono za pomocą czujnika. Retorta z węglem znajdowała się w komorze grzewczej termostatowanej stosowanej do utlenienia, w której go wygrzewano. Powietrze do retorty doprowadzono z butli w ilości 1 dm³/h. W czasie wygrzewania próbki węgla wydzielające się gazy doprowadzono do wykraplacza. Z przewodu podłączonego do wykraplacza gazy pobierano za pomocą króćca do badań chromatograficznych metodą zagęszczania. Badane próbki węgla umieszczano w retorcie w temperaturach 50°C i 75°C. Wydzielające się gazy poddano analizie chromatograficznej.

6.6. Analiza składu chemicznego solanek kopalnianych

Solanki kopalniane pobrano z wycieków, wykropleń i otworów wiertniczych znajdujących się w wyrobiskach górniczych. Analizowano zawartości występujących w nich głównych i wybranych podrzędnych składników chemicznych: Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Fe (ogólne), Ba⁺², Cl⁻, SO₄⁻². Do ich oznaczenia wykorzystano metody analityczne opracowane dla wód wysoko zmineralizowanych, w tym solanek (Bebek i in. 2003).

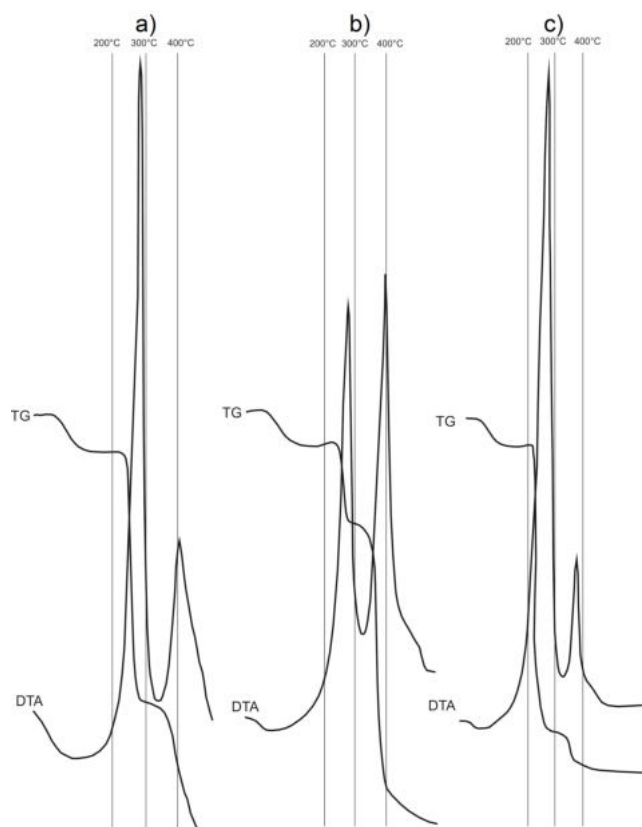
7. Termiczny rozkład węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego i zawartość wybranych składników chemicznych

Badania termicznego rozkładu węgla wykonano metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA) prowadzonej w atmosferze powietrza w derywatografie Q 1500 typu Paulik-Erdey firmy MOM w następujących warunkach:

- masa próbki węgla wynosiła 100 mg,
- średnica ziaren mniejsza od 0,5 mm,
- zmiana temperatury wynosiła 10°C/min,
- próbki węgla umieszczano na czterech platynowych talerzykach o średnicy 13 mm osadzonych na wspólnym trzonie,
- czułość względna termogramów DTA i TG była odpowiednio 1/15 i 1/10,
- atmosfera dynamiczna zmian powietrza w komorze spalania wynosiła 4,0 cm.

7.1. Krakowska seria piaskowcowa (KSP) – warstwy łaziskie

Do badań pobrano węgle krakowskiej serii piaskowcowej (KSP) z pokładów 206 oraz 209. Charakterystykę ich termorozkładów wykonanych metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA) przedstawiono na rysunku 7.1. Parametry uzyskanych termogramów zawarto w tabeli 7.1a, natomiast w tabeli 7.1b umieszczono wyniki zawartości podstawowych, wybranych składników chemicznych: Fe, Ca, Mg, Na, S, Cl w próbkach węgla po ich spopieleniu.



Rys. 7.1. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla krakowskiej serii piaskowcowej (KSP) pokładów: a, b – 206, c - 209

Tabela 7.1a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla krakowskiej serii piaskowcowej (KSP) z pokładów 206 i 209 uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Seria stratygraficzna	Pokład węglowy	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
KSP	206	0,1	-	55	32	285	405
KSP	206	1,0	-	19	66	280	400
KSP	209	0,8	-	77	12	280	385

Tabela 7.1b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołu ze spalonych węgla krakowskiej serii piaskowcowej (KSP) z pokładów 206 i 209

Seria litostratygraficzna	Pokład węglowy	Fe %	Ca %	Mg %	S %	Na %	Cl %
KSP	206	2,19	3,94	0,98	1,06	0,32	1,26
KSP	206	5,41	0,61	0,22	2,47	0,17	0,51
KSP	209	0,86	0,30	0,12	1,62	0,52	2,69

Termogramy badanych węgli z pokładów 206 i 209 wykazały, że w krakowskiej serii piaskowcowej występują węgle o dwóch odmiennych charakterystykach ich termorozkładu. Węgłe te charakteryzują dwa piki: niskotemperaturowy oraz wysokotemperaturowy na krzywych DTA. Cechą wspólną są dwuetapowe procesy uwalniania związków gazowych będących wynikiem utleniania węgla oraz jednoetapowe procesy przyłączania do węgla składników powietrza (głównie tlenu). Intensywność tych procesów jest jednak odmienna (krzywa TG). W jednym z węgli pokładu 206 proces wiązania składników powietrza jest niewielki i wynosi jedynie 0,1 j.u., a w drugim z tego samego pokładu oraz z pokładu 209 przyrost masy spowodowany głównie wiązaniem tlenu jest znacznie większy, sięgając 1,0 i 0,8 j.u. Procesy wydzielania składników gazowych, głównie tlenku i ditlenku węgla, w efekcie których w czasie ogrzewania próbek węgla następuje zmniejszenie masy, charakteryzują również dwie odmienne wartości. Jedne węgle cechują ubytki masy 55 i 77 j.u. (pierwszy etap w niższej temperaturze) oraz 12 i 32 j.u. (drugi etap w wyższej temperaturze). Odmiennie natomiast przebiega rozkład węgla o największym przyroście masy w pierwszym etapie termolizy (1,0 j.u.). Charakteryzuje go najmniejsza intensywność procesów uwalniania związków lotnych wynosząca 19 j.u. Termogramy węgli z pokładów 206 i 209 cechują zbliżone wartości maksymalnych temperatur pierwszych procesów rozkładu (280°C-285°C) oraz drugich (385°C-405°C).

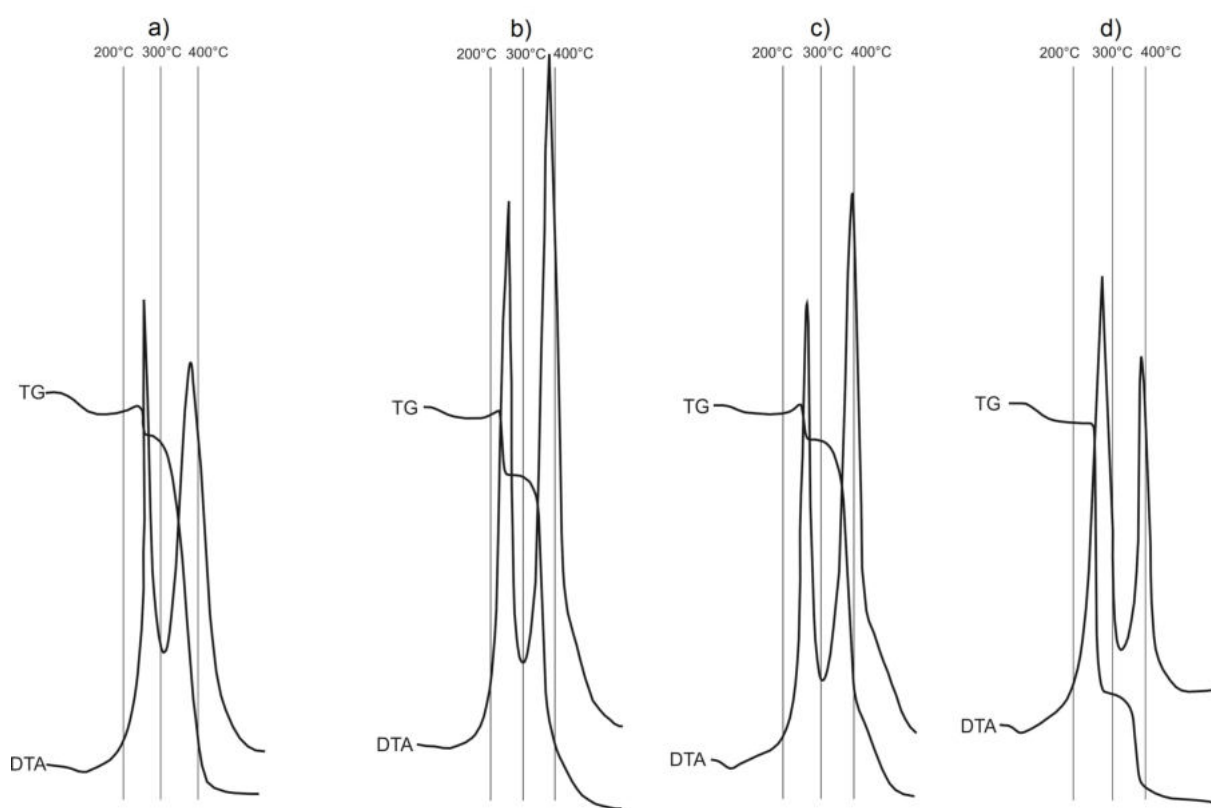
Powyższa charakterystyka termicznego rozkładu węgli krakowskiej serii piaskowcowej wykazuje, że badane węgle z pokładów 206 i 209 cechuje zróżnicowana zdolność przyłączania składników powietrza (głównie tlenu) oraz możliwość przebiegu procesów rozkładu, wydzielania składników gazowych. Cechuje je odmienna skłonność do rozpalenia oraz zróżnicowana podatność do zagrzaną prowadzącego do zapalenia.

Węgłe o wyżej opisanej charakterystyce termorozkładu, pochodzące z krakowskiej serii piaskowcowej odznaczają się zróżnicowanym składem chemicznym w popiele. Zawartość żelaza waha się od 0,86 do 5,41%, wapnia od 0,30 do 3,94%, magnezu od 0,12 do 0,98%, natomiast siarki w przedziale od 1,06 do 2,47%. Węgłe, w których zawartość chloru w masie po spopieleniu wynosi 1,26 i 2,69% (odpowiednio sodu 0,32, 0,52%) cechuje większa intensywność pierwszych, niskotemperaturowych procesów rozkładu aniżeli drugich wysokotemperaturowych. Takie węgle są skłonne do szybkiego rozpalenia, natomiast nie wykazują możliwości zagrzaną prowadzącego do zapalenia. Wyjątkowo małą podatność na zagrzaną wykazuje węgiel z pokładu 206 wzbogacony w składniki chemiczne. Zawiera on po spopieleniu 3,94% Ca, 0,98% Mg, 0,32% Na i 1,26% Cl.

7.2. Seria mułowcowa (SM)

7.2.1. Warstwy orzeskie (SM₁)

Do badań charakterystyki termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej (SM) pobrano węgle z warstw orzeskich (SM₁) pokładów: 308, 348, 361 i 364/1. Termogramy uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA), przedstawiono na rysunku 7.2.1. Wartości parametrów opisujących procesy termorozkładu węgla opisano w tabeli 7.2.1a, natomiast zawartość wybranych składników w popiele po ich spaleniu w tabeli 7.2.1b.



Rys. 7.2.1. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej (SM₁) pokładów: a - 308, b - 348, c - 361, d - 364/1 przeprowadzonego w warunkach oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Tabela 7.2.1a. Parametry charakteryzujące procesy termorozkładu węgla serii mułowcowej (SM₁) pokładów: 308, 348, 361 i 364/1 uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Seria litostratygraficzna	Pokład węglowy	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T _{max1} °C	T _{max2} °C
SM ₁	308	1,6	-	8	79	260	380
SM ₁	348	2,1	-	15	60	255	395
SM ₁	361	2,3	-	8	58	265	395
SM ₁	364/1	0,1	-	62	22	270	395

Tabela 7.2.1b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgla serii mułowcowej (SM₁) pokładów: 308, 348, 361 i 364/1

Seria litostratygraficzna	Pokład węglowy	Fe %	Ca %	Mg %	S %	Na %	Cl %
SM ₁	308	1,52	1,31	1,49	0,96	0,22	1,12
SM ₁	348	1,20	0,76	0,08	1,96	0,10	0,79
SM ₁	361	1,21	0,82	0,90	1,46	0,16	0,19
SM ₁	364/1	2,71	1,87	0,30	2,08	0,91	4,08

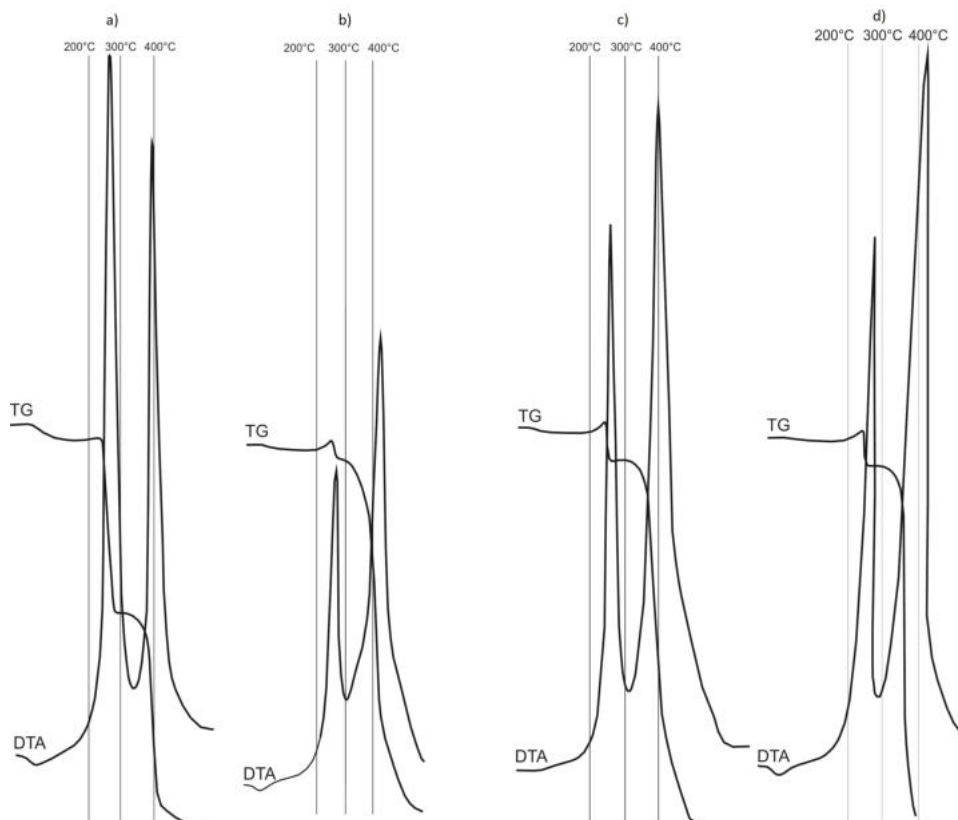
Wyniki badań termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej (SM₁), wykonane metodą oksyreaktywnej termicznej analizy (OTA), wskazały że, podobnie jak węgle krakowskiej serii piaskowcowej, charakteryzują się jednoetapowym procesem wiązania składników powietrza (głównie tlenu) oraz dwuetapowymi procesami wydzielania składników gazowych (głównie tlenku, ditlenku węgla). Termogramy węgla serii pochodzących z pokładów warstw orzeskich (SM₁): 308, 348, 361 i 364/1 wykazują podobieństwa, ale także różnice. Zróżnicowania dotyczą intensywności przebiegu procesów termicznego rozkładu. Stwierdzono duże różnice w ubytku masy od 8 do 62 j.u. w czasie przebiegu pierwszych reakcji rozkładu (wydzielania produktów gazowych) oraz drugich reakcji od 22 do 79 j.u. Intensywność procesów przyłączania składników powietrza (głównie tlenu) jest również zmienna w szerokim zakresie wartości od 0,1 j.u. do 2,3 j.u. Węgiel z pokładu 364/1 charakteryzuje niewielkie wiązanie składników powietrza (0,1 j.u.), ale jednocześnie znaczne uwalnianie związków gazowych w pierwszych niskotemperaturowych procesach rozkładu (62 j.u.) oraz mniejsze w wysokotemperaturowych procesach rozkładu (22 j.u.). Taka charakterystyka termorozkładu wskazuje że węgiel ten stosunkowo łatwo może ulegać rozpaleniu, ale bardzo mała jest jego podatność do zagrzewania prowadzącego do zapalenia. W węglu tym po spopieleniu stwierdzono duże ilości chloru – 4,08% oraz sodu – 0,91%, a także wapnia - 1,87%. Podobną zależność pomiędzy charakterystyką termorozkładu a zawartością chloru, sodu i wapnia

stwierdzono również w opisanym wcześniej węglu z pokładu 206 krakowskiej serii piaskowcowej.

Większość badanych węgli serii mułowcowej pobranych z pokładów 348 i 361 warstw orzeskich (SM_1) charakteryzują odmienne właściwości anizeli węgiel z pokładu 364/1, duże wartości przyrostu masy w pierwszych procesach wiązania składników powietrza (od 1,6 do 2,3 j.u) oraz małe ubytki masy w pierwszym, niskotemperaturowych procesach rozkładu (od 8 do 15 j.u). Węgle te cechuje więc niewielka zdolność do rozpalenia, ale łatwość do zagrzania prowadzącego do zapalenia.

7.2.2. Warstwy rudzkie (górną część) (SM_2)

Do badań procesów termorozkładu węgli serii mułowcowej warstw rudzkich (SM_2) pobrano węgle z pokładów: 403/3, 404/4, 405/2 i 409/4. Termogramy opisujące procesy ich termicznych rozkładów wykonane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA) pokazano na rysunku 7.2.2. Wartości parametrów charakteryzujące termorozkłady węgli przedstawiono w tabeli 7.2.2a, a zawartości wybranych składników chemicznych w popiołach po ich spaleniu w tabeli 7.2.2b.



Rys. 7.2.2. Charakterystyka termicznego rozkładu węgli serii mułowcowej (SM_2) z pokładów: a - 403/3, b - 404/4, c - 405/2 i d - 409/4 przeprowadzona metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Tabela 7.2.2a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej (SM₂) pokładów górnej części warstw rudzkich pokładów: 403/3, 404/4, 405/2, 409/4 uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Seria litostratygraficzna	Pokład węglowy	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T _{max1} °C	T _{max2} °C
SM ₂	403/3	0,4	-	39	48	270	395
SM ₂	404/4	2,3	-	6	86	270	425
SM ₂	405/2	2,5	0,3	8	89?	260	400
SM ₂	409/4	2,5	0,2	7	87?	285	430

Tabela 7.2.2b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgla serii mułowcowej (SM₂) pokładów górnej części warstw rudzkich pokładów: 403/3, 404/4, 405/2, 409/4

Seria litostratygraficzna	Pokład węglowy	Fe %	Ca %	Mg %	S %	Na %	Cl %
SM ₂	403/3	1,98	0,51	0,24	1,89	0,60	2,65
SM ₂	404/4	0,91	0,82	0,02	1,38	0,07	0,15
SM ₂	405/2	0,74	0,01	0,02	1,75	0,03	0,44
SM ₂	409/4	1,17	1,20	0,15	1,69	0,39	1,68

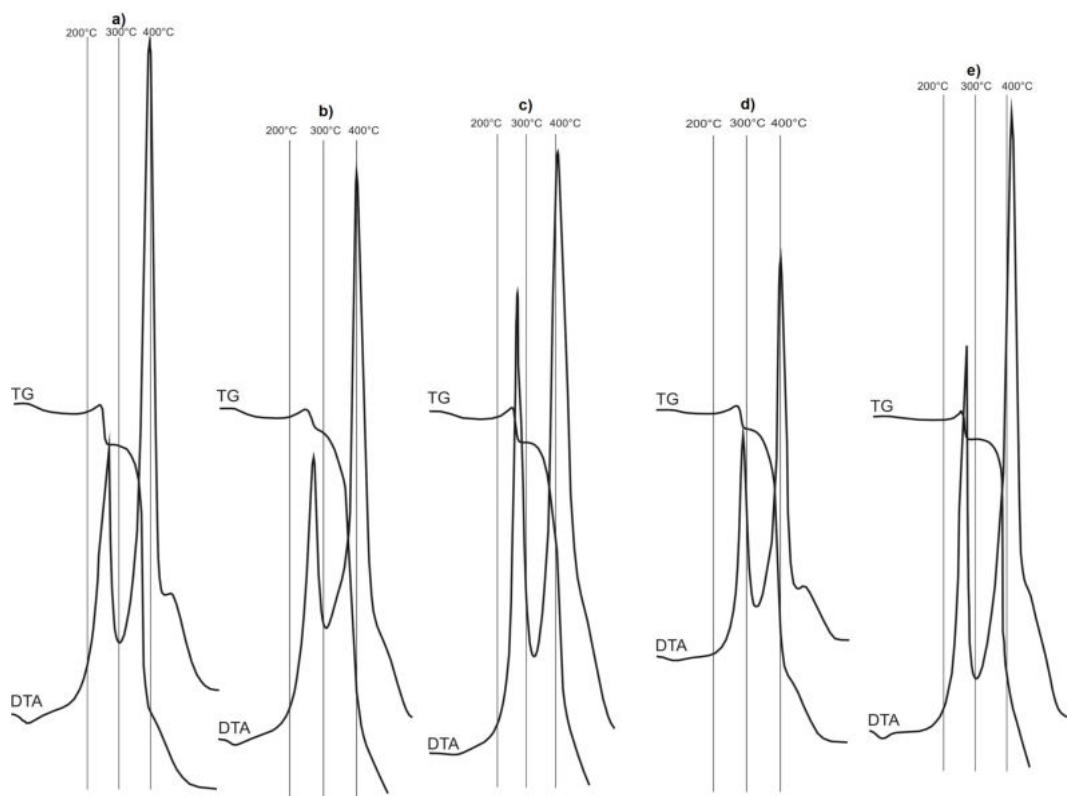
Termogramy węgla serii mułowcowej pochodzące z warstw rudzkich (górna część) (SM₂) charakteryzują się zróżnicowanym przebiegiem procesów ich termicznego rozkładu. Badane węgle z pokładów 403/3 i 404/4 cechuje jednoetapowy przebieg procesów przyłączania składników powietrza (głównie chemisorpcji tlenu), natomiast węgle z pokładów 405/2 oraz 409/4 charakteryzują dwa etapy tych procesów. Odmienny jest również przebieg wydzielania składników gazowych. Węgiel z pokładu 403/3 charakteryzuje intensywny przebieg pierwszych, niskotemperaturowych procesów termorozkładu, skutkujących ubytkiem masy 39j.u., wskazujący na możliwość stosunkowo szybkiego rozpalenia węgla. Jednocześnie węgiel ten cechuje mała zdolność do przyłączenia składników powietrza (0,4 j.u.) czyli niewielka możliwość jego zagrzania prowadzącego do zapalenia. W węglu tym po spaleniu, zawartości chloru oraz sodu są znaczne i wynoszą odpowiednio 2,65% i 0,60%.

Odmiennymi właściwościami cechują się węgle z pokładów 405/2 i 409/4. Ich termogramy charakteryzują dwuetapowe procesy przyłączenia składników powietrza, powodujące przyrost masy w pierwszym etapie o 2,5 j.u, a w drugim od 0,2 do 0,3 j.u. Jednocześnie intensywny jest przebieg drugich, wysokotemperaturowych procesów rozkładu związany z wydzieleniem produktów gazowych (głównie CO i CO₂). Węgłe z pokładów w 405/2 i 409/4 charakteryzują się małą zdolnością do rozpalenia a jednocześnie intensywnymi (dwuetapowymi) procesami

przyłączenia składników powietrza wskazujące na możliwości ich zagrzewania prowadzącego do zapalenia.

7.3. Górnośląska seria piaskowcowa – warstwy siodłowe (GSP₂)

Termogramy rozkładów węgla górnośląskiej serii piaskowcowej (GSP₂) z pokładów: 502/2, 503, 505, 506 i 510/1 wykonane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA) pokazano na rysunku 7.3. Wartości parametrów charakteryzujących procesy termorozkładu węgla przedstawiono w tabeli 7.3a, a zawartości wybranych składników chemicznych w popiele po ich spaleniu w tabeli 7.3b.



Rys. 7.3. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla górnośląskiej serii piaskowcowej warstw siodłowych (GSP₂): a - 502/2, b - 503, c - 505, d - 506, e - 510/1 przeprowadzona metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Tabela 7.3a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla warstw siodłowych górnośląskiej serii piaskowcowej (GSP₂) z pokładów: 502/2, 503, 505, 507 i 510/1 uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Seria litostratygraficzna	Pokład węglowy	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T _{max1} °C	T _{max2} °C
GSP ₂	502/2	2,0	-	9	82	270	400
GSP ₂	503	2,1	-	6	85?	275	400
GSP ₂	505	2,2	0,1	8	86?	270	405
GSP ₂	506	1,8	-	6	77	265	400
GSP ₂	510/1	2,2	0,2	7	90?	280	415

Tabela 7.3b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgla górnośląskiej serii piaskowcowej (GSP₂) z pokładów: 502/2, 503, 505, 507 i 510/1

Seria litostratygraficzna	Pokład węglowy	Fe %	Ca %	Mg %	S %	Na %	Cl %
GSP ₂	502/2	3,30	3,20	0,54	2,07	0,06	0,42
GSP ₂	503	2,59	0,49	0,15	1,17	0,15	0,37
GSP ₂	505	2,85	0,34	0,13	1,00	0,04	0,68
GSP ₂	506	17,06	0,04	0,04	13,71	0,05	0,23
GSP ₂	510/1	2,60	0,86	0,13	1,30	0,03	0,25

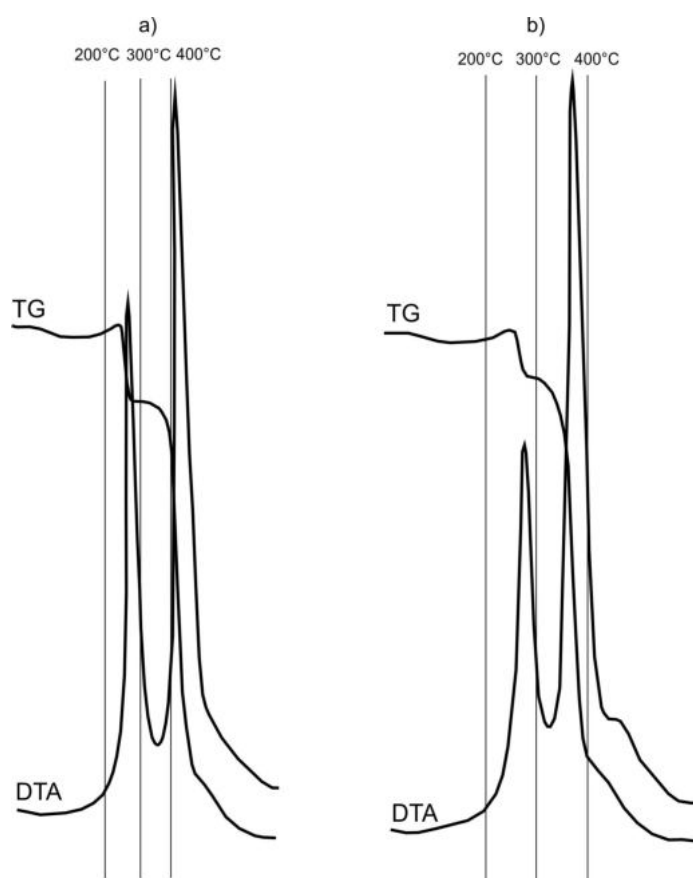
Charakterystyki procesów termicznego rozkładu węgla górnośląskiej serii piaskowcowej (GSP₂) pokładów: 502/2, 503, 505, 506, 510/1 warstw siodłowych (GSP₂) charakteryzują się zbliżonymi wartościami przyrostu masy w pierwszym etapie termolizy, przyłączania składników powietrza (głównie tlenu) oraz ich dużą intensywnością (1,8-2,2 j.u.), a także podobnymi wartościami ubytku masy w czasie przebiegu pierwszych i drugich procesów związanych z uwolnieniem produktów gazowych (głównie CO i CO₂), odpowiednio od 6 do 16 j.u. oraz od 77 do 90 j.u. Węgłe te nie wykazują więc zdolności do rozpalenia. W węglach tych po ich spopieleniu, stwierdzono generalnie małe zawartości chloru (0,23-0,68%). Na tle tych podobieństw dodatkową właściwością charakteryzują się węgle z pokładów 505 i 510/1. Wyróżnia je dwuetapowy przebieg procesów przyłączania składników powietrza. Przyrost masy w pierwszym etapie jest znaczący i wynosi 2,2 j.u., natomiast w drugim etapie mniejszy - 0,1 i 0,2 j.u. Dwuetapowy proces wiązania składników powietrza wskazuje, że węgle charakteryzuje znacząca zdolność do zagrzenia prowadzącego do zapalenia. Opisy miejsc pobrania węgla z pokładów 505 i 507 wskazały, że pochodziły one z rejonów gdzie stwierdzono pożary. Mając to na uwadze wykonano szczegółowe analizy węgla z pokładów 505, 507 i 510/1, które przedstawiono w rozdziale 13 pracy.

Na termogramach węgla z pokładów 502 i 507 stwierdzono dodatkowy, trzeci pik termiczny wskazujący na przebieg trzeciego procesu termorozkładu węgla w temperaturze 440-460°C. Temperatura około 450°C jest charakterystyczna dla procesu utlenienia disiarczku żelaza. Przebieg tego procesu potwierdza bardzo duża zawartość żelaza (17,06%, 3,3%) i siarki (13,71% i 2,07%) stwierdzona w popiołach pochodzących ze spalania tych węgla .

7.4. Seria paraliczna (SP)

7.4.1. Warstwy porębskie (SP₁)

Termogramy węgla serii paralicznej warstw porębskich (SP₁) z pokładów: 600 i 626/1, uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA), przedstawiono na rysunku 7.4.1. Wartości parametrów charakteryzujące procesy termorozkładu tych węgla podano w tabeli 7.4.1a, natomiast zawartości wybranych składników chemicznych w popiołach po ich spalaniu w tabeli 7.4.1b.



Rys. 7.4.1. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla paralicznej warstw porębskich (SP₁): a - 600, b - 626/1 przeprowadzona metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Tabela 7.4.1a. Parametry procesów termicznego rozkładu węgla serii paralicznej warstw porębskich (SP₁) z pokładów 600 i 626/1 pokuzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Seria litostratygraficzna	Pokład węglowy	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T _{max1} °C	T _{max2} °C
SP ₁	600	1,7	-	14	67	260	410
SP ₁	626/1	1,9	-	8	73	265	370

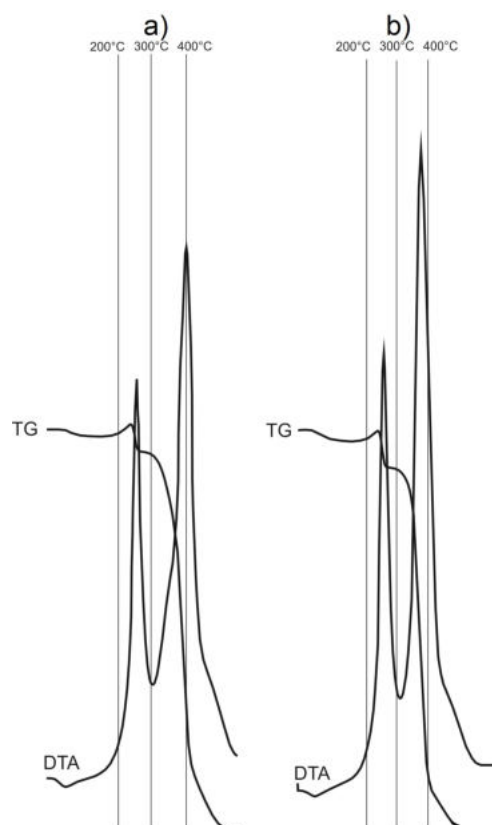
Tabela 7.4.1b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgla serii paralicznej warstw porębskich (SP₁) z pokładów 600 i 626/1

Seria litostratygraficzna	Pokład węglowy	Fe %	Ca %	Mg %	S %	Na %	Cl %
SP ₁	600	0,97	0,60	0,14	1,72	0,61	0,91
SP ₁	626/1	8,76	2,91	0,82	7,05	0,03	0,05

Charakterystyki procesów termicznego rozkładu węgla serii paralicznej warstw porębskich (SP₁) przedstawione na termogramach (rys. 7.4.1) oraz w tabeli 7.4.1a wskazują na zbliżone ich właściwości. Badane węgle warstw porębskich z pokładów 600 i 626/1 charakteryzują jednoetapowe procesy przyłączenia składników powietrza (głównie tlenu) oraz dwuetapowe procesy rozkładu węgla prowadzące do zmniejszenia masy, będące wynikiem procesów wydzielania produktów gazowych (głównie CO i CO₂). Węgle o podobnej charakterystyce procesów termolizy stwierdzono w górnośląskiej serii piaskowcowej, które zostały opisane w rozdziale 7.3. Duża zawartość żelaza (8,76%) oraz siarki (7,05%) w popiele po spaleniu węgla z pokładu 626/1 wskazuje na obecność w tym węglu disiarczku żelaza, który ulega rozkładowi w temperaturze ok. 450°C. Potwierdza to termogram rozkładu tego węgla (krzywa DTA), na którym występuje trzeci pik w temperaturze 440-460°C.

7.4.2. Warstwy jakłowieckie (SP₂)

Termogramy węgla serii paralicznej z warstw jakłowieckich (SP₂) pokładów: 712/2, 713/1, uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej, przedstawiono na rysunku 7.4.2. Wartości parametrów charakteryzujących te procesy termicznego ich rozkładu podano w tabeli 7.4.2a, natomiast zawartość wybranych składników chemicznych w popiołach po ich spaleniu opisano w tabeli 7.4.2b.



Rys. 7.4.2. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla serii paralicznej warstw jakłowieckich (SP₂): a - 712/2, b - 713/1 przeprowadzona metodą oksyreaktywnej analizy termicznej

Tabela 7.4.2a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii paralicznej warstw jakłowieckich (SP₂) z pokładów 712/2 i 713/1 uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Seria litostratygraficzn a	Pokład węglowy	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T _{max1} °C	T _{max2} °C
SP ₂	712/2	2,5	-	7	88	260	400
SP ₂	713/1	2,4	-	9	85	260	380

Tabela 7.4.2b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgla serii paralicznej warstw jakłowieckich (SP₂) z pokładów 712/2 i 713/1

Seria litostratygraficzn a	Pokład węglowy	Fe %	Ca %	Mg %	S %	Na %	Cl %
SP ₂	712/2	1,19	0,21	0,08	1,02	0,05	0,68
SP ₂	713/1	1,22	0,48	0,11	1,86	0,10	0,96

Wartości parametrów charakteryzujących procesy termicznego rozkładu węgla serii paralicznej warstw jakłowieckich (SP₂) są podobne do wyżej opisanych węgla tej samej serii

warstw porębskich (SP₁). Potwierdza to fakt, że substancja organiczna tych węgli jest jednorodna i powstała w zbliżonych warunkach. Węgłe serii paralicznej warstw jakłowieckich (SP₂) z pokładów: 712/2 i 713/1 charakteryzuje jednoetapowy proces przyłączania składników powietrza oraz dwuetapowy proces wydzielania składników gazowych w tym intensywny przebieg drugich, zachodzących w wysokich temperaturach.

8. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego

Charakterystyki termicznego rozkładu węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego wykonane metodą oksyreaktywnej termicznej analizy (OTA) na podstawie dotychczasowych badań oraz wyników niniejszej pracy wskazują, że w temperaturach niższych od 50°C węgle kontaktujące się z powietrzem, adsorbują jego składniki (głównie tlen) najprawdopodobniej wskutek oddziaływania sił fizycznych. Powyżej tej temperatury przeważa, jak należy sądzić, chemisorpcja, wzrastająca z temperaturą. Na powierzchni węgla tworzą się najprawdopodobniej głównie tlenki. Procesy chemisorpcji osiągają maksymalną wartość w temperaturze 200°C-250°C. Ze wzrostem temperatury zaczynają się wydzielać gazy (najprawdopodobniej metan, ditlenek węgla) oraz woda w postaci pary wodnej. Ilości wydzielających się składników gazowych wzrastają ze wzrostem temperatury. W temperaturze od 200°C do 400°C węgiel osiąga „temperaturę zapłonu” to znaczy taką, w której reakcje (głównie utleniania węgla do CO i CO₂) zaczynają przebiegać z dużą szybkością. Przebieg tych procesów jest zależny od czynników zewnętrznych, jak i właściwości samego węgla. Do czynników zewnętrznych zalicza się między innymi temperaturę otoczenia, ruch powietrza, dopływ ciepła, uziarnienie węgla.

Wyniki termicznych rozkładów badanych w ramach pracy węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego uzyskane metodą oksyreaktywnej termicznej analizy (OTA) wykazały na krzywych DTA dwa piki: niskotemperaturowy oraz wysokotemperaturowy. Piki są symetryczne. Z ich przebiegów wynika, że reakcje termorozkładu węgla są pierwszorzędowe (Kok 2002) lub pseudopierwszorzędowe (Karabakan, Yurum 2000). Na niektórych z nich występuje trzeci pik, wskazujący na przebieg reakcji egzotermicznej w przedziale temperatur od 430°C do 480°C. W temperaturze ok 450°C zachodzi proces utlenienia disiarczku żelaza. Przebieg tego procesu potwierdza bardzo duża zawartość żelaza (do 17,06%) i siarki (do 13,71%) w popiołach pochodzących ze spalania tych węgla.

W utworach karbonu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego występują węgle o odmiennych charakterystykach termicznego rozkładu, informujących o różnych zdolnościach do rozpalenia oraz zagrzaną prowadzącego następnie do ich zapalenia. Węgłe te różnią się przebiegiem termogramów – krzywych TG i DTA, a także w szczegółach składem chemicznym. Pierwsza grupa to węgle, które cechuje mała podatność do zagrzaną, prowadzącego do zapalenia oraz generalnie szybka możliwość rozpalenia. Drugą grupę węgla przeciwnie charakteryzuje zdolność do zagrzaną prowadzącego do zapalenia.

Pierwsza grupa to węgle, które w czasie ogrzewania charakteryzują jednoetapowe procesy przyłączania składników powietrza związane głównie wiązaniem tlenu oraz dwuetapowe reakcje uwalniania związków lotnych, będące wynikiem przede wszystkim utleniania węgla do tlenku i ditlenku węgla. Procesy rozkładu w pierwszym etapie są mniej intensywne aniżeli przebiegające w drugim etapie. Na termogramach (krzywych DTA) wyróżnia się dwa egzotermiczne piki: niskotemperaturowy (o maksymalnej temperaturze od 255°C do 285°C) oraz wysokotemperaturowy (o maksymalnej temperaturze w zakresie od 370°C do 425°C). Na niektórych termogramach węgla pojawia się trzeci pik, efekt egzotermiczny w przedziale temperatur 430°C - 470°C, który jest najprawdopodobniej wynikiem reakcji utleniania disiarczku żelaza (pirytu, markasytu), gdyż w temperaturze ok. 450°C zachodzi reakcja utleniania jonu siarczkowego do SO₂. Węgle te są wzbogacone w składniki chemiczne. W spopielonej ich masie do: 17,6% Fe, 3,94% Ca, 0,98% Mg, 13,71% S, 0,91% Na oraz 4,08% Cl.

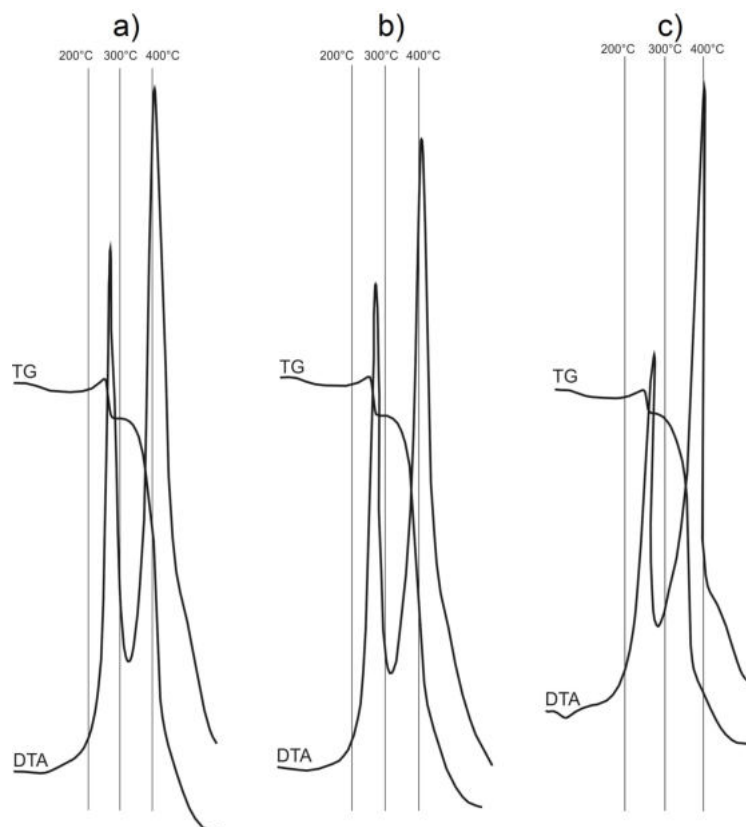
Druga grupa to węgle, które w czasie ogrzewania charakteryzują dwuetapowe procesy przyłączania składników powietrza (głównie tlenu) oraz dwuetapowe reakcje wydzielania produktów gazowych (głównie tlenku i ditlenku węgla). Intensywność procesów pierwszego, niskotemperaturowego etapu rozkładu węgla (o maksymalnej temperaturze od 260°C do 285°C), uwalniania gazów, jest znacząco większa aniżeli reakcji przebiegających w drugim, wysokotemperaturowym etapie (o maksymalnej temperaturze od 380 do 405°C). Węgle te zawierają w spopielonej masie do: 2,85% Fe, 1,2% Ca, 0,15% Mg, 1,69% S, 0,39% Na oraz 1,68% chloru.

Węgle wzbogacone w składniki chemiczne odznaczają się obniżoną zdolnością do przyłączania składników powietrza (tlenu), a więc do ich zagrzania prowadzącego do zapalenia. Największe zmniejszenie możliwości zapożarowania stwierdzono w węglach, które po spopieleniu zawierały 4,08% chloru, 0,91% sodu oraz 3,94% wapnia i 0,91% magnezu.

9. Charakterystyka termicznego rozkładu i składu chemicznego węgli ze stref zaburzeń tektonicznych

W celu oceny możliwości zmian właściwości węgli występujących w rejonach zaburzeń tektonicznych przeprowadzono badania węgli pochodzących z uskoków o zrzutach 4,5 i 7,5 m w pokładzie 505, z uskoku w pokładzie 626/1 oraz ze strefy nasunięcia michałkowicko-rybnickiego. Węgle z tych miejsc pobrano w kopalni „Marcel”. Jednocześnie w celu porównania pobrano węgle występujące poza strefami zaburzonymi.

Charakterystyki termicznego rozkładu węgli z uskoków w pokładzie 505, chodnika badawczego C-5, wykonane metodą oksyreaktywnej termicznej analizy (OTA) przedstawiono na rysunku 9.1. Wartości parametrów je opisujących podano w tabeli 9.1a. Zawartości wybranych składników chemicznych w węglach po spopieleniu, z pokładu 505, umieszczono w tabeli 9.1b.



Rys. 9.1. Charakterystyki termicznego rozkładu węgli: a - z chodnika C-5, b - z uskoku o zrzucie 4,5 m, c - z uskoku o zrzucie 7,5 m w pokładzie 505 wykonane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Tabela 9.1a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla chodnika badawczego C-5 w pokładzie 505 uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Miejsce poboru	Pokład węglowy	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
Chodnik badawczy C-5	505	2,5	0	11	90	270	405
Chodnik badawczy C-5 uskok h=4,5 m	505	2,0	0	8	85	280	405
Chodnik badawczy C-5 uskok h=7,5m	505	2,2	0	6	65	275	405

Tabela 9.1b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgla z chodnika badawczego C-5 w pokładzie 505

Pokład węglowy	Miejsce poboru	Fe %	Ca %	Mg %	S %	Na %	Cl %
505	Chodnik badawczy C-5	2,85	0,34	0,13	0,99	0,04	0,68
505	Chodnik badawczy C-5 uskok h=4,5 m	4,87	3,62	0,76	1,48	0,06	0,34
505	Chodnik badawczy C-5 uskok h=7,5m	5,01	13,06	2,39	0,92	0,04	0,18

Wyniki badań termicznego rozkładu węgla pochodzących z uskoków w pokładzie 505 przedstawione na krzywych TG i DTA (rys. 9.1) oraz wartości parametrów je charakteryzujących (tab. 9.1a) wykazały, że węgiel z litego pokładu charakteryzuje się większą wartością przyrostu masy (2,5 j.u), zdolnościami do przyłączania składników powietrza (głównie tlenu), jak również nieco większą wartością ubytku masy w pierwszych, niskotemperaturowych procesach skutkujących zmniejszeniem wydzielania produktów gazowych, przede wszystkim CO i CO₂ (11 j.u). Przeciwnie właściwości wykazują węgle pochodzące ze stref uskokowych. Badania termorozkładu węgla z uskoków w chodniku badawczym C-5 charakteryzuje mniejsza wartość ubytku masy w pierwszym i drugim etapie termorozkładu co wskazuje na mniejszą ich podatność na rozpalenie. Korzystne zmiany w węglach, jak należy sądzić, wynikają z przemian jakie nastąpiły w węglach stref uskokowych w wyniku odmiennych warunków tektonicznych i hydrogeochemicznych. Przeobrażenie węgla z uskoków w pokładzie 505 potwierdzają wyniki ich składników chemicznych. Węgłe te charakteryzują odmienne zawartości wapnia i magnezu, która są znacznie większe aniżeli w węglu z pokładu położonego poza obszarem zaburzonym. Zmiany w składzie chemicznych węgla z uskoków są najprawdopodobniej wynikiem przepływu, przesączania, infiltracji wód. Wody, z którymi kontaktowały się węgle pokładu 505, były najprawdopodobniej wodami wzbogaconymi w związki wapnia i magnezu.

Podobne zmiany w rozkładzie termicznym oraz składzie chemicznym, do wyżej opisanych, uzyskano badając węgle z uskoku i litego pokładu 626/1 w kopalni „Marcel”. Wartości parametrów opisujących procesy termorozkładu tych węgli przedstawiono w tabeli 9.2a, a w tabeli 9.2b. podano zawartości wybranych składników chemicznych w popiołach po ich spalaniu.

Tabela 9.2a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla pokładu 626/1 uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Pokład węglowy	Miejsce poboru	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
626/1	Pokład	1,9	-	17	73	265	370
626/1	Uskok	1,6	-	8	63	265	380

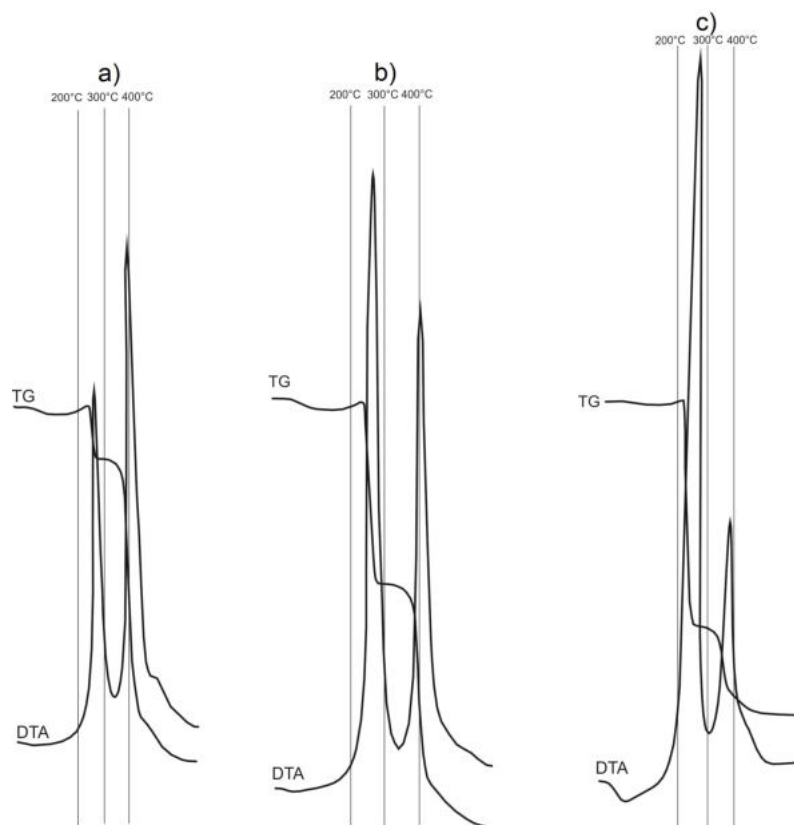
Tabela 9.2b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgli z pokładu 626/1

Pokład węglowy	Miejsce poboru	Fe %	Ca %	Mg %	S %	Na %	Cl %
626/1	Pokład	6,13	2,07	0,49	2,82	0,03	0,05
626/1	Uskok	3,37	13,21	2,99	2,37	0,08	0,07

Badania procesów termorozkładu metodą oksyreaktywnej termicznej analizy (OTA) oraz składu chemicznego węgli z uskoków wykazały, że węgle te ulegają przemianom związanym z oddziaływaniem na węgle środowiska wodnego. W przypadku wód wzbogaconych w jony wapniowe i magnezowe przemiany w węglach skutkują zmniejszeniem ich zdolności do rozpalania, a także zmniejszeniem możliwości zagrzania prowadzącego do zapalenia.

W celu dalszego rozpoznania przemian w węglach zachodzących w strefach zaburzonych tektonicznie przeprowadzono badania węgli pochodzących z różnych miejsc bardzo intensywnych zaburzeń tektonicznych nasunięcia michałkowicko - rybnickiego w kopalni „Marcel”.

Termogramy (krzywe TG i DTA) procesów termicznego rozkładu węgla pokładu 507, pochodzących ze strefy nasunięcia michałkowicko-rybnickiego, przedstawiono na rysunku 9.3. Wartości parametrów je opisujących podano w tabeli 9.3a, natomiast zawartości wybranych składników chemicznych w węglach po ich spopieleniu umieszczono w tabeli 9.3b.



Rys. 9.3. Charakterystyka termicznego rozkładu różnych węgli pochodzących z pokładu 507 strefy nasunięcia michałkowicko-rybnickiego pobranych w trzech punktach: a, b, c

Tabela 9.3a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla pokładu 507 strefy nasunięcia michałkowicko-rybnickiego uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Opis węgla - pokład	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
507 (a)	3,7	0,2	19	74	260	395
507 (b)	1,7	-	45	42	260	400
507 (c)	1,3	-	58	23	275	395

Tabela 9.3b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgla pokładu 507 strefy nasunięcia michałkowicko-rybnickiego

Opis węgla - pokład	Fe %	Ca %	Mg %	S %	Na %	Cl %
507 (a)	1,39	0,60	0,14	1,72	0,10	0,91
507 (b)	5,64	1,64	0,54	1,09	0,54	2,73
507 (c)	2,48	0,49	0,24	2,48	0,92	4,72

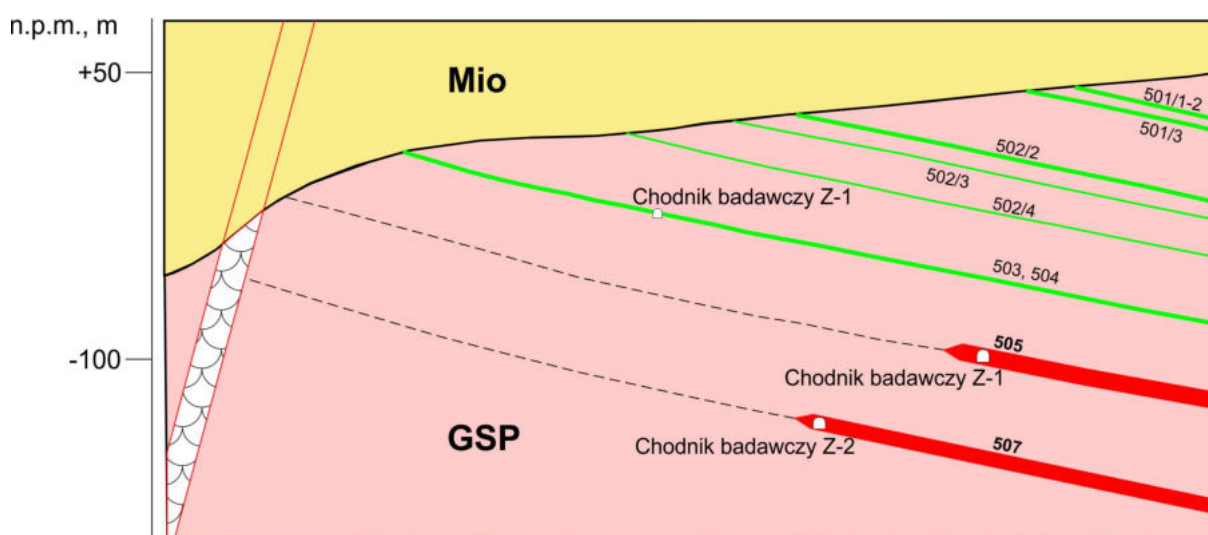
Badania termicznego rozkładu węgla z pokładu 507 pobranych ze strefy nasunięcia michałkowicko – rybnickiego wykazały zróżnicowane ich właściwości. Węgiel z miejsca a,

charakteryzuje się dwuetapowymi intensywnymi procesami przyłączania składników powietrza. Pierwszy etap wiązania głównie tlenu charakteryzuje 3,7 j.u, a drugi 0,2 j.u. Węgiel ten wykazuje więc bardzo dużą zdolność do zagrzewania prowadzącego do zapalenia. Odmienne właściwości wykazują natomiast węgle pokładu 507 w innych dwóch punktach strefy nasunięcia, oznaczone b i c. Ich termogramy charakteryzują się jednoetapowymi procesami przyłączania składników powietrza (przyrostu masy w czasie ogrzewania). Wartości 1,3 i 1,7 j.u. przyrostu masy w pierwszym niskotemperaturowym etapie przebiegu termorozkładu wskazuje na obniżoną zdolność do zagrzania, natomiast większe wartości ubytku masy 45 i 58 j.u. wskazują na zwiększoną ich podatność na rozpalenie. Węgłe te charakteryzuje intensywniejszy przebieg pierwszych, niskotemperaturowych procesów rozkładu, przebiegających w temperaturze 255°C - 265°C, aniżeli procesów wysokotemperaturowych, zachodzących w temperaturze 395°C - 400°C. Przyczynę różnych właściwości węgla pochodzących ze strefy nasunięcia michałkowicko-rybnickiego można wiązać z ich odmiennym składem chemicznym. Węgłe charakteryzujące się mniejszą intensywnością przyłączania tlenu, czyli podatnością na zagrzanie prowadzące do zapalenia, zawierają po ich spaleniu duże ilości chloru (2,73, 4,72%) oraz sodu (0,54, 0,92%). Mając na uwadze te fakty należy sądzić, że w rejonie nasunięcia michałkowicko - rybnickiego węgle kontaktowały się, z wodami zasolonymi, solankami. Wskutek ich oddziaływania w węglach nastąpiły przemiany skutkujące ograniczeniem ich zdolności do zagrzania prowadzącego do zapalenia.

10. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla pochodzących z miejsc zaniku w zaleganiu pokładów

W utworach karbonu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego występują skały o zróżnicowanych cechach strukturalnych, wynikających z procesów wietrzeniowych lub/i termicznych (np. Lipiarski, 2001). Wspólną cechą makroskopową tych skał jest pstre zabarwienie. Z ich występowaniem często są związane zaburzenia w zaleganiu oraz wykształceniu pokładów węgla. Zgodnie z najstarszymi poglądami zanik pokładów węgla był spowodowany pożarami węgla na wychodniach. W ich efekcie węgiel mógł ulec koksowaniu lub spalaniu (Kowalski, 1977; Kralik, 1984). Na podstawie stopnia przeobrażenia skał płonnych oszacowano, że zakres temperatur oscylował w granicach od kilkuset do ponad 1000°C.

W 2005 roku w kopalni „Marcel” w czasie prowadzenia robót górniczych w pokładzie 507 stwierdzono zaburzenia w jego zaleganiu. Na głębokości około 160 m poniżej stropu karbonu w czasie drążenia chodnika badawczego Z-2 (rys. 10) zauważono gwałtowne zmniejszenie grubości pokładu 507, z równoczesnym pojawieniem się skoksowania oraz utworów pstrych. Podobna sytuacja miała miejsce również w wyżej leżącym pokładzie 505. Zmian takich nie stwierdzono natomiast w innych pokładach: od 502/1-2 do 504.

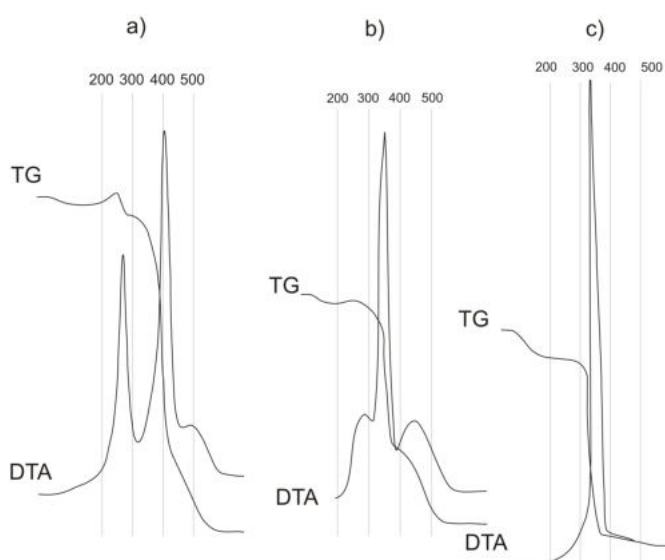


Rys. 10. Uproszczony schematyczny przekrój rejonu pokładów grupy „500” w kopalni „Marcel” gdzie stwierdzono zanik pokładów (- - - -) gdzie: Mio - miocen, GSP - górnośląska seria piaskowcowa, — uskoku Markłowickiego IV, strefa zaburzeń tektonicznych (rysunek własny z pracy Pluta i in. 2011)

Rejon prowadzonych robót górniczych znajdował się w sąsiedztwie zaburzeń tektonicznych uskoku Markłowickiego IV o zrzucie 80 – 100 m. W strefie tych zaburzeń występują szczeliny, pęknięcia.

W utworach karbonu w rejonach pokładów 505 i 507 stwierdzono wypływy solanek mineralizacji do 150 g/dm³. W ich składzie praktycznie nieobecny był jon siarczanowy(VI), a zawartość jonu barowego sięgała 1750 mg/dm³. Solanki charakteryzowały warunki redukcyjne. W strefie zmian w zaleganiu pokładu 507 w chodniku badawczym Z-2 stwierdzono natomiast wody słonawe o mineralizacji wynoszącej około 3 g/dm³. W wodach tych stężenia jonu wapniowego i magnezowego osiągały kilka miligramów w 1 dm³, natomiast jonu wodorowęglanowego - do 1 g/dm³. W wodach tych występowały warunki utleniające.

W celu wyjaśnienia przyczyn zaburzeń pokładów pobrano próbki węgla z rejonu zaniku węgla w pokładzie 507, a następnie przeprowadzono badania procesów ich termicznego rozkładu metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA). Wyniki charakterystyk termorozkładu węgla z różnych miejsc w pokładzie 507 przedstawiono na rysunku 10.1.



Rys. 10.1. Charakterystyki termicznego rozkładu węgla pokładu 507 kopalni „Marcel”: a – węgiel litej partii pokładu, b - węgiel z powierzchni szczeliny uskokowej, c - węgiel z drobnoziarnistej miazgi węglowej (rysunek własny z pracy Marcol, Pluta, 2011)

Termogram węgla pobranego z litej (niezmienionej) części tego pokładu, przedstawiony na rysunku 10.1a, wykazuje wyraźną, dużą jego skłonność do przyłączania składników powietrza (głównie tlenu). Po podgrzaniu próbki węgla do 330°C nastąpił znaczny ubytek jego masy, będący efektem wydzielenia składników gazowych (dużych ilości CO, CO₂). Główna reakcja spalania węgla przebiega w temperaturze około 400°C i ostatecznym, trzecim

efektem wzrostu temperatury w zakresie od około 460°C do 490°C, który jest związany najprawdopodobniej z procesem utlenienia disiarczku żelaza.

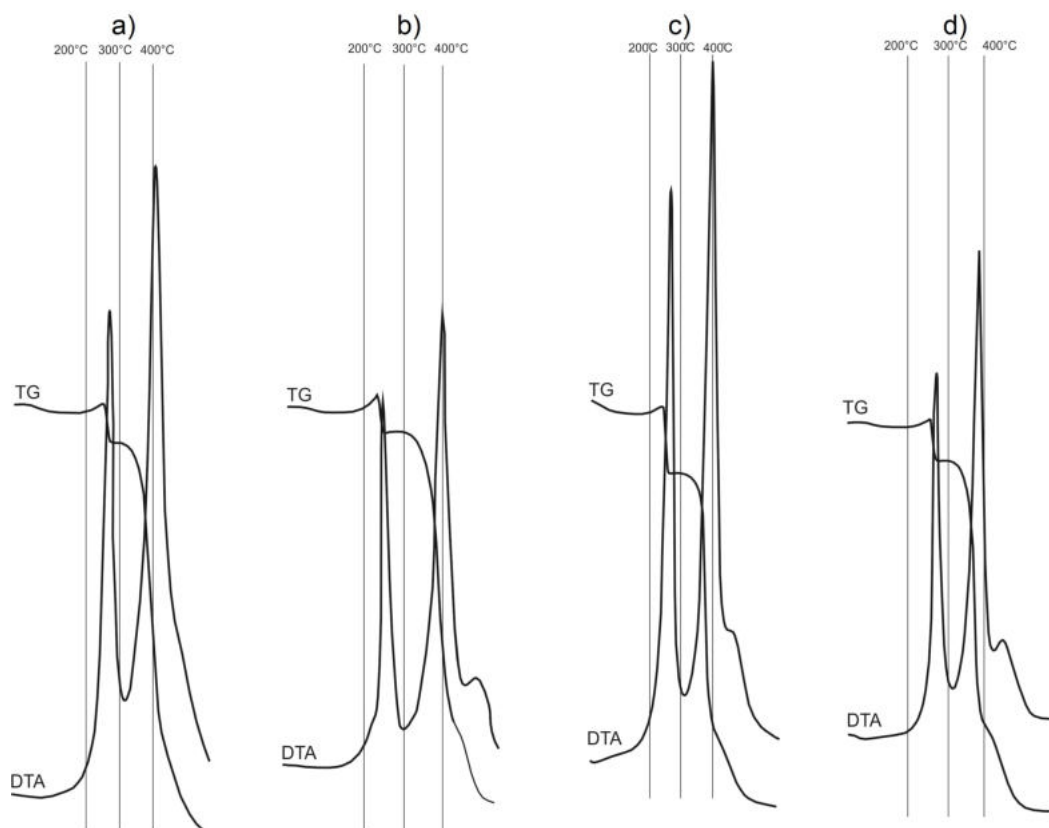
Charakterystyka termicznego rozkładu masy węglowej, pobranej ze szczeliny uskokowej pokładu 507 (rys. 10.1b), wykazała bardzo słabą jej skłonność do przyłączania składników powietrza. Charakterystyczne są bardzo mało intensywne procesy termicznego rozkładu węgla w pierwszym, niskotemperaturowym etapie przemian, o maksimum temperatury T_{max1} w 290°C. Takie zmiany węgla były najprawdopodobniej wynikiem oddziaływania na niego wody. W pokładzie 507, w rejonie zauważonych zmian w węglu, stwierdzono wycieki, w których stężenie jonu sodowego wynosiło 1055 mg/dm³, chlorkowego 1025 mg/dm³, a wodorowęglanowego 1037 mg/dm³. Wody o takim składzie wypływają w kopalniach głównie na najpłytszych poziomach wydobywczych. Węgiel najprawdopodobniej kontaktował się z taką wodą w strefie uskokowej i został przeobrażony. Przemiany spowodowały, że pierwsze reakcje rozkładu węgla rozpoczynają się dopiero w temperaturze około 320°C.

Drobnoziarnista miazga węglowa pokrywająca szczelinę tektoniczną w miejscu zaniku pokładu węgla, to substancja węglowa zupełnie pozbawiona skłonności do przyłączania składników powietrza (chemisorpcji tlenu) (rys. 10.1c). Rozkład termiczny miazgi przebiega w jednym etapie. Badania silnie spękanego, drobnoziarnistego węgla zawartego w miazdze węglowej wykazały, że węgiel pokładu 507 został poddany transformacji najprawdopodobniej w wyniku ruchów górotworu, a następnie kontaktu z wodą. Powstała odmiana wykazująca kompletny zanik skłonności węgla do zapalenia.

Badania węgla i wód z pokładu 507 wykazały, że węgle występujące przy stropie utworów karbonu były poddane oddziaływaniu powietrza z tlenem. W wyniku intensywnego wiązania tlenu nastąpiło zagrzenie węgla, które skutkowało samorzutnym jego zapaleniem. Wyniki te potwierdziły hipotezę, że w rejonie pokładu 507 w kopalni „Marcel” miały miejsce zaburzenia, których efektem było stektonizowanie górotworu. W tych warunkach nastąpił dopływ do węgla powietrza z tlenem, skutkujący zapożarowaniem, a następnie wody, która była skutecznym czynnikiem gaszącym.

11. Charakterystyka termicznego rozkładu węgli z miejsc zaistnienia pożarów w kopalniach

Przedstawione w rozdziale 7.4 badania procesów termicznego rozkładu węgla górnośląskiej serii piaskowcowej warstw siodłowych (GSP₂) z pokładów 505, 507 i 510/1, wykazały, że węgle, które charakteryzowały się dwuetapowymi procesami przyłączenia składników powietrza uległy zapożarowaniu. Mając ten fakt na uwadze wykonano dodatkowe badania procesów termicznego rozkładu węgla z pokładów 505 i 507. Próbkę węgla z pokładu 507 oznaczoną - a pobrano z miejsca gdzie pożaru nie stwierdzono. Węgle z pokładów 505 i 507 oznaczone: b, c i d pochodziły natomiast z rejonów gdzie samorzutnie wybuchły pożary. Termogramy wszystkich badanych węgli przedstawiono na rysunku 11, a wartości parametrów charakteryzujących je w tabeli 11a. W tabeli 11b również podano zawartość wybranych składników chemicznych w ich popiołach pochodzących z węgla po spaleniu.



Rys. 11. Charakterystyka termicznego rozkładu węgli z pokładów 505 (a,b) i 507 (c,d)

Tabela 11a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla pokładów 505 i 507 uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Pokład węglowy	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
505 (a)	1,7	0	9	90?	280	405
505 (b)	2,5	0,3	8	89	250	400
507 (c)	1,8	0,2	15	77	265	400
507 (d)	1,6	0,2	16	74	265	390

Tabela 11b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgla z pokładów 505 i 507

Pokład węglowy	Fe %	Ca %	Mg %	S %	Na %	Cl %
505 (a)	2,37	2,58	0,48	2,21	0,68	2,22
505 (b)	4,87	3,62	0,76	1,48	0,06	0,34
507 (c)	11,93	0,03	0,02	5,48	0,05	0,23
507 (d)	6,48	0,36	0,03	3,18	0,04	0,26

Wyniki termicznego rozkładu badanych węgla z miejsc zaistnienia pożarów potwierdziły, tak jak wcześniej opisano (patrz rozdział 7.4), że charakteryzują się one intensywnymi dwuetapowymi procesami przyłączania składników powietrza, głównie tlenu. Przyrosty masy w pierwszym etapie termorozkładu wynosiły od 1,6 do 2,5 j.u., a w drugim osiągały 0,3 j.u. Węgle te są bardzo podatne na zagrzenie prowadzące do zapalenia. Badania składu chemicznego tych węgla wykazały, że w węglach (po spopieleniu) występowała generalnie duża zawartość żelaza (osiągająca 11,93%) oraz siarki (do 5,48%), które wskazują na obecność disiarczku żelaza. Fakt ten potwierdzają termogramy rozkładu węgla, na których występuje trzeci pik charakteryzujący rozkład disiarczku węgla w temperaturze 440-470°C. Trzeci pik nie występuje natomiast na termogramie węgla pokładu 505 (a), który stwierdzono w miejscu gdzie nie było zapożarowania. Charakterystyka termicznego rozkładu tego węgla jest również odmienna. Węgiel ten cechuje jeden etap przyłączenia składników powietrza, przyrost masy 1,7 j.u. oraz mały ubytek masy związany z wydzieleniem gazów w pierwszym etapie termolizy wynoszący 9 j.u. Analiza składu chemicznego wykazała, że węgiel ten jest wzbogacony w chlor i sód (odpowiednio w popiele po spalaniu 2,22% i 0,68%). Wyniki badań termorozkładu oraz składu chemicznego węgla z pokładu 505(a), gdzie nie stwierdzono zapożarowania, wskazują, że nie wykazuje on zdolności do rozpalenia, a także skłonności do zagrzenia prowadzącego do zapalenia.

12. Wpływ zasolenia węgla na procesy ich termicznego rozkładu

Na podstawie opisanych w rozdziale 7 wyników badań składu chemicznego węgla (po ich spopieleniu) stwierdzono, że w niektóre z nich zawierają duże ilości chloru, którego obecność skutkuje zmianą właściwości węgla związanych z ich zdolnościami do przyłączania tlenu prowadzącego do rozpalenia węgla oraz zagrzewania prowadzącego do zapalenia.

W celu rozpoznania tych zmian pobrano próbki węgla z rejonów, w których stwierdzono intensywne wypływy silnych solanek zawierających ponad 200 g/dm^3 jonu chlorkowego. Takie miejsca występowały między innymi w upadowej wentylacyjnej w pokładzie 712/1-2 kopalni „Marcel” na poziomie 1000 m. Upadowa ta została wydrążona w 1998 roku. Spowodowało to powstanie spękań ociosowych przebiegających wzdłuż linii kliważu, wywołanych odprężeniem górotworu. W węglach często obserwowano gęsty system pęknięć, z warstewkami krystalicznej soli - chlorku sodu. Prawie prostopadle do kierunku pęknięć zaobserwowano również grubsze szczeliny wypełnione drobnym węglem spojonym krystaliczną solą. Jak należy sądzić system spękań umożliwił przepływ wód z piaskowców występujących w otoczeniu pokładu 712/1-2. Dopływ wód będących solankami spowodował powstanie środowiska, w którym rozwinęły się procesy krystalizacji soli. Procesy przebiegały w dwóch środowiskach. W roztworze nasyconym chlorek sodu krystalizował w układzie regularnym w formie sześciątów. W strefie wysięków solanki z ociosu natomiast w formie płytek, rozetek na elementach obudowy wyrobiska (fot. 12.1) lub też w postaci zbitej powłoki w szczelinach węgla (fot. 12.2).

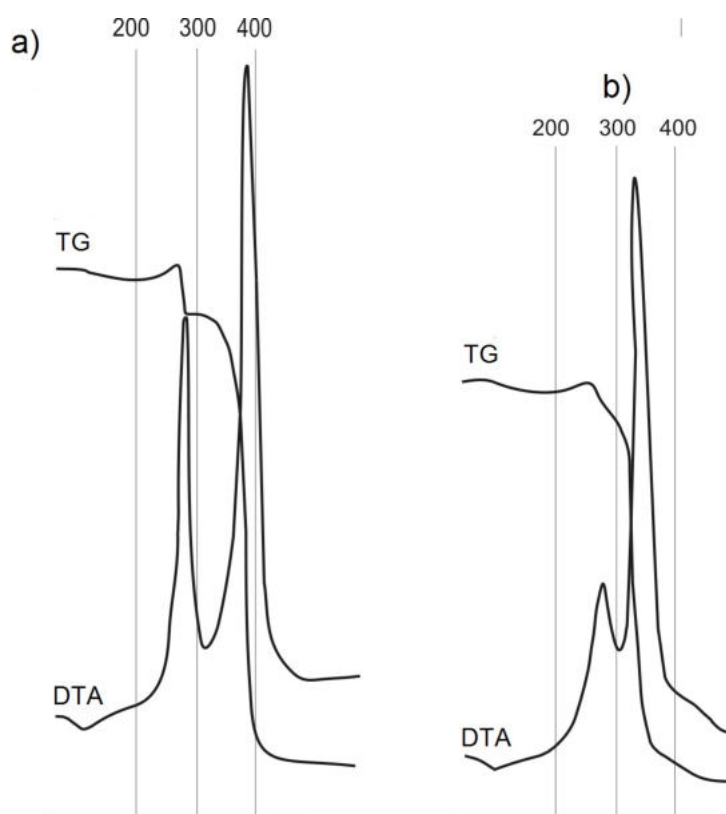


Fot. 12.1. Kryształy chlorku sodu na powierzchni węgla i obudowie wyrobiska (zdjęcie własne)



Fot. 12.2. Węgiel z rejonu wypływu solanek (zdjęcie własne)

Wyniki badań termicznego rozkładu węgla pochodzącego z pokładu 712/1-2, z miejsca silnego wycieku solanki, uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA) wykazały wyraźne różnice w przebiegach procesów termicznego jego rozkładu w porównaniu z węglem z litego pokładu, w którym chlorku sodu nie stwierdzono (rys. 12.1).



Rys. 12.1. Charakterystyki termicznego rozkładu węgla z pokładu 712/1-2: a - węgiel bez kryształów soli, b - węgiel ze szczelin, pokryty kryształami soli (z pracy: Pluta i in., 2008)

Termogramy pokazują, że węgiel pokryty kryształami soli wykazuje odmienne właściwości aniżeli węgiel bez kryształów. Charakteryzują się one zróżnicowanym przebiegiem procesów przyłączania składników powietrza (głównie tlenu) oraz wydzielania produktów gazowych (przede wszystkim CO i CO₂). Węgiel pokryty chlorkiem sodu charakteryzuje mała podatność na rozpalenie oraz znaczne obniżenie możliwości jego zagrzewania prowadzącego do zapalenia, w odróżnieniu od węgla z litego pokładu, gdzie kryształów soli nie stwierdzono. Największa różnica uwidacznia się w całkowitym zaniku przyłączania składników powietrza po pierwszych, niskotemperaturowych procesach termicznego rozkładu. Intensyfikacja zmian właściwości węgla z pokładu 712/1-2 skutkuje również obniżeniem maksymalnej temperatury drugich, wysokotemperaturowych reakcji termorozkładu. W węglu z litego pokładu nie zawierającego kryształków soli temperatura wynosiła 380°C, a węgla z brekcji znajdującej się w szczelinach 330°C. Procesy przemian węgla, które w decydujący sposób były, jak należy sądzić, efektem oddziaływania solanki doprowadziły również do znacznego zmniejszenia intensywności pierwszych, niskotemperaturowych procesów termicznego rozkładu.

Wyniki badań termicznego rozkładu węgli pochodzących z rejonu wpływu silnych solanek, wykonane metodą oksyreaktywnej termicznej analizy (OTA) wykazały, że obecność chlorku sodu spowodowała zmianę właściwości węgla skutkującą znacznym obniżeniem jego skłonności do zagrzewania się, a w konsekwencji zapalenia.

Węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego charakteryzują się obecnością różnych substancji mineralnych. Badania mineralogiczne wybranego węgla wykazały na jego powierzchni obecność zbitych, skorupowych skupień epigenetycznego halitu oraz chlorku baru (Kruszewska, Pindel, 2006).

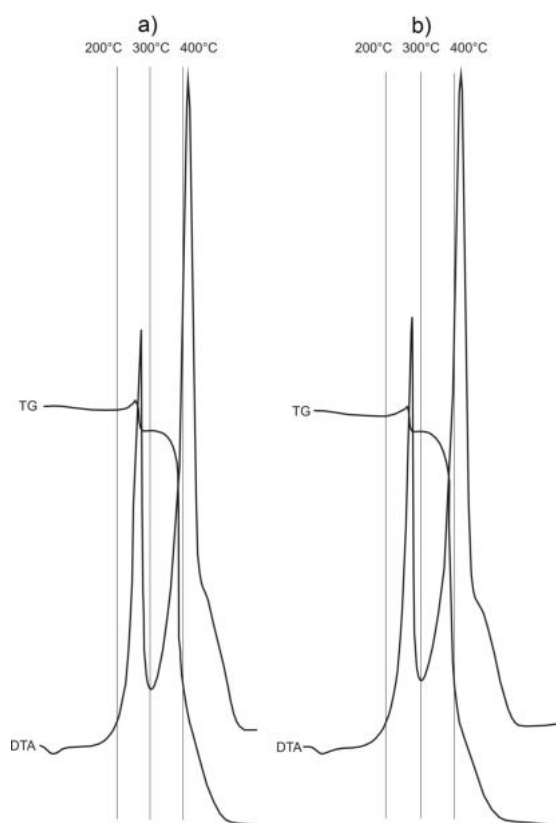
W utworach węglonośnych karbonu, w rejonie uskoku kolejowego w kopalni „Marcel”, stwierdzono również żyły minerałów węglanowo - siarczanowych zawierające gips, anhydryt i dolomit (Pluta i in., 2001) (fot. 12.3).



Fot. 12.3. Węgiel z rejonu uskoku kolejowego kopalni „Marcel” (zdjęcie własne)

13. Wpływ atmosfery kopalnianej na procesy termicznego rozkładu węgla

W celu oceny możliwości zmian właściwości węgla zachodzących w wyrobiskach górniczych wskutek oddziaływania powietrza kopalnianego wykonano badania procesów termicznego rozkładu węgla z pokładu 510/1 kopalni „Jastrzębie”. Pobrano próbkę bruzdową oraz próbkę z warstwy powierzchniowej po kilkuletnim jej kontakcie tylko z atmosferą kopalnianą. Termogramy tych węgla wykonane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA) przedstawiono na rysunku 13, a w tabeli 13.1 podano wartości składu chemicznego oraz parametrów charakteryzujących krzywe termicznego rozkładu TG i DTA. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów po spaleniu węgla pokazano w tabeli 13.2.



Rys. 13. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla pokładu 510/1: a - próbka bruzdowa, b – węgiel z powierzchni ociosu, przeprowadzona metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Tabela 13.1. Parametry charakteryzujące procesy utleniania węgla pokładu 510/1 uzyskane metodą analizy termicznej (OTA)

Pokład węglowy	Miejsce poboru	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
510/1	próbka bruzdowa	2,0	0,1	7	90	275	410
510/1	Z powierzchni ociosu	2,5	0,1	5	91	280	420

Tabela 13.2. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgla górnośląskiej serii piaskowcowej (GSP) z pokładu 510/1

Pokład węglowy	Miejsce poboru	Fe %	Ca %	Mg %	S %	Na %	Cl %
510/1	Próbka bruzdowa	3,69	1,18	0,16	1,30	0,06	0,25
510/1	Z powierzchni ociosu	4,01	1,36	0,31	1,60	0,05	0,33

Analiza termogramów, wyników parametrów charakteryzujących termiczny rozkład węgla (krzywych TG i DTA) próbki bruzdowej oraz węgla z powierzchni ociosu wskazuje, że atmosfera kopalniana nie powoduje zmian właściwości węgla, ich zdolności do przyłączania składników powietrza oraz procesów rozkładu, wydzielania składników gazowych. Atmosfera kopalniana nie wpływa również na przeobrażenie składu chemicznego węgla. Wyniki zawartości wybranych składników w badanych węglach z próby bruzdowej i ociosu są zbliżone.

14. Wpływ solanek kopalnianych na procesy termicznego rozkładu węgla

Z badań procesów termicznego rozkładu oraz wybranych składników chemicznych węgla różnych serii litostratygraficznych Górnośląskiego Zagłębia Węglowego wynika, że istnieje zależność między właściwościami węgla związanymi ze zdolnościami do ich rozpalenia, zagrzewania prowadzącego do zapalenia, a składem chemicznym, głównie zawartością sodu, chloru, wapnia i magnezu. Na ten związek wskazały również badania D.K. Zhanga i W. Sujanti (1999), A. Karabakana, i Y. Yuruma (2000) oraz W.S. Watanabe i D.K. Zhanga (2001). Autorzy Ci stwierdzili, że niektóre związki chemiczne wpływają na procesy zagrzewania węgla przebiegające w niskiej temperaturze. Mając to na uwadze postanowiono rozpoznać, w warunkach laboratoryjnych, jak solanki obecne w węglonośnych utworach karbonu oddziałują na procesy termicznego rozkładu węgla. Pobrano węgle z różnych serii litostratygraficznych oraz wody o znacznym zasoleniu dopływające do kopalń południowo-zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego i kopalni „Piast” znajdującej się we wschodniej części Zagłębia (patrz rys. 6.1). Solanki charakteryzowały się zróżnicowanym składem chemicznym. W tabeli 14 przedstawiono zawartość w nich składników głównych i podrzędnych wskazujących między innymi na właściwości redukcyjne (jon barowy) i utleniające (jon siarczanowy).

Węgla umieszczono z wodami i przechowywano w temperaturze charakterystycznej dla górotworu karbońskiego, wynoszącej 35°C-40°C, przez 240 godzin (10 dni). Zmiany właściwości węgla, będące efektem ich kontaktu z solankami, określono na podstawie analizy procesów ich termicznego rozkładu metodą oksyreaktywnej termicznej analizy (OTA).

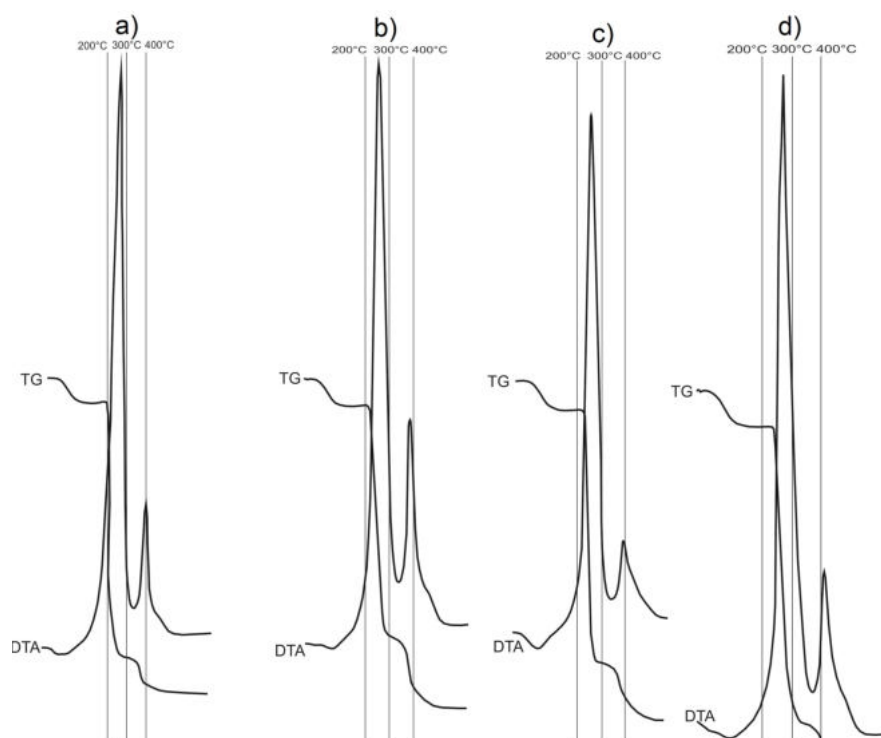
Tabela 14. Zawartość wybranych składników chemicznych w wodach oddziałujących na węgle

Nr próbki wody	Zawartość składników chemicznych, mg/dm ³							
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Fe _{cal}	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
1	17820	270	850	920	< 5	1,9	31020	1960
2	26210	590	1715	2080	< 5	9,7	45030	5540
3	26670	420	1985	1710	< 5	8,2	47870	4030
4	93110	2015	12360	11540	< 5	n.o.	203150	530
5	96100	1715	11720	10160	< 5	23	200150	544
6	n.o.	n.o.	5360	1605	245	n.o.	55680	< 5
7	n.o.	n.o.	7280	1910	1210	n.o.	64000	< 5
8	42400	315	6770	2740	820	14,1	84700	< 5
9	46200	540	6310	4210	1280	24,2	96400	< 5
10	47330	554	7390	4115	1690	28,5	98430	< 5

n.o. nie oznaczano

14.1. Krakowska seria piaskowcowa

Charakterystykę procesów termicznego rozkładu węgla krakowskiej serii piaskowcowej (KSP) z pokładu 209 oraz tego węgla po jego wielogodzinnym (240 h) oddziaływaniu z solankami nr 1, 2, 6, zgodnie z numeracją w tabeli 14, pokazano na rysunku 14.1. Wartości parametrów charakteryzujących procesy termorozkładu węgla przed oraz po jego kontakcie z wodami przedstawiono w tabeli 14.1.



Rys. 14.1. Charakterystyki procesów termicznego rozkładu węgla krakowskiej serii piaskowcowej: pochodzącego z pokładu 209 (a), po jego oddziaływaniu z solankami (tab. 14): 1(b), 2(c), 6(d)

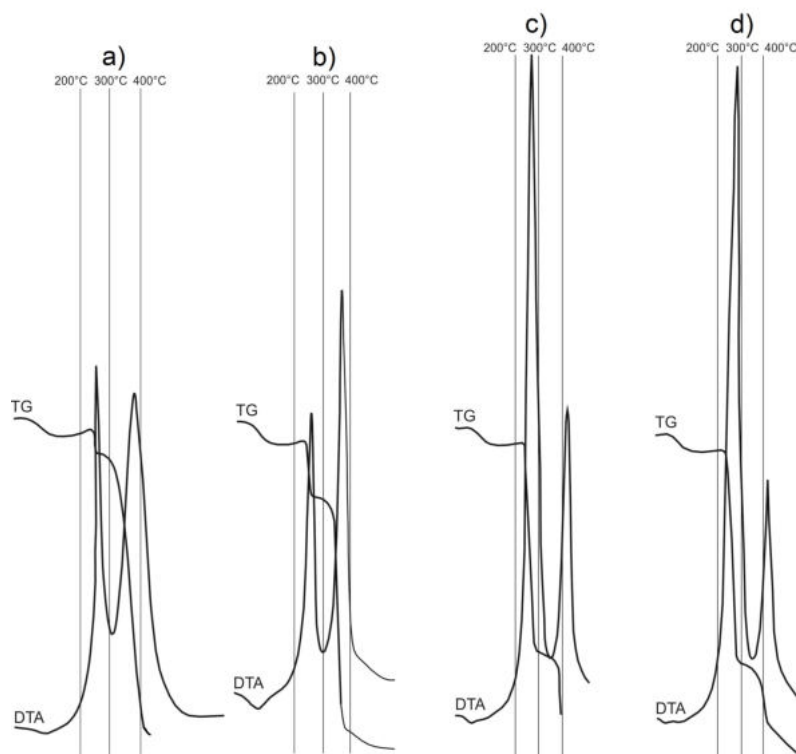
Tabela 14.1 Parametry procesów termicznego rozkładu węgla krakowskiej serii piaskowcowej pokładu 209 po jego kontakcie z solankami nr 1,2,6 (tab. 14)

Pokład węglowy	Solanka kontaktowana z węglem	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
209	1	0,3	-	70	19	260	390
209	2	0,2	-	70	17	260	395
209	6	0	-	69	15	270	405

Z porównania krzywych TG i DTA charakteryzujących procesy termicznego rozkładu węgla pokładu 209, oraz tego węgla po jego wielogodzinnym (240 h) kontakcie z wodami o różnym składzie chemicznym wynika, że solanki spowodowały zmniejszenie (lub praktycznie całkowity zanik) zdolności węgla do przyłączenia składników powietrza, głównie tlenu. Węgiel po kontakcie z solankami wykazuje ograniczone możliwości jego zagrzania prowadzącego do zapalenia. Przyrost jego masy spowodowany pierwszymi, niskotemperaturowymi procesami przyłączenia składników powietrza (przede wszystkim tlenu) uległ obniżeniu od 0,3 j.u. praktycznie do zaniku. Największe zmiany właściwości węgla, wskazujące na trudności w jego zagrzaniu, spowodowała solanka o największym zasoleniu (nr 6), zawierająca największe ilości jonu chlorkowego ($55,7 \text{ g/dm}^3$). W wodzie tej panowały warunki redukcyjne, stężenie jonu barowego wynosiło 245 mg/dm^3 . Kontakt węgla z pokładu 209 z solankami nie spowodował natomiast zmian w charakterze przebiegu procesów jego rozpalenia, zdolności do uwalniania składników gazowych (głównie tlenku i ditlenku węgla). Ubytki masy węgla (Δm_{u1} , Δm_{u2}) oraz maksymalne temperatury nisko i wysokotemperaturowych procesów (T_{max1} , T_{max2}) pozostały takie same, jak w węglu nie kontaktującym się z solankami.

14.2. Seria mułowcowa

Charakterystykę termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej (SM_1) pokładu 308 oraz jego zmian po kontakcie z solankami o zróżnicowanym składzie chemicznym podanym w tabeli 14 (nr 1, 3 i 6) pokazano na rysunku 14.2a. Wartości parametrów opisujących termogramy umieszczono w tabeli 14.2a.



Rys. 14.2a. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej z pokładu 308 (a), po kontakcie z solankami (tab. 14): 3 (b), 6 (c) i 8 (d)

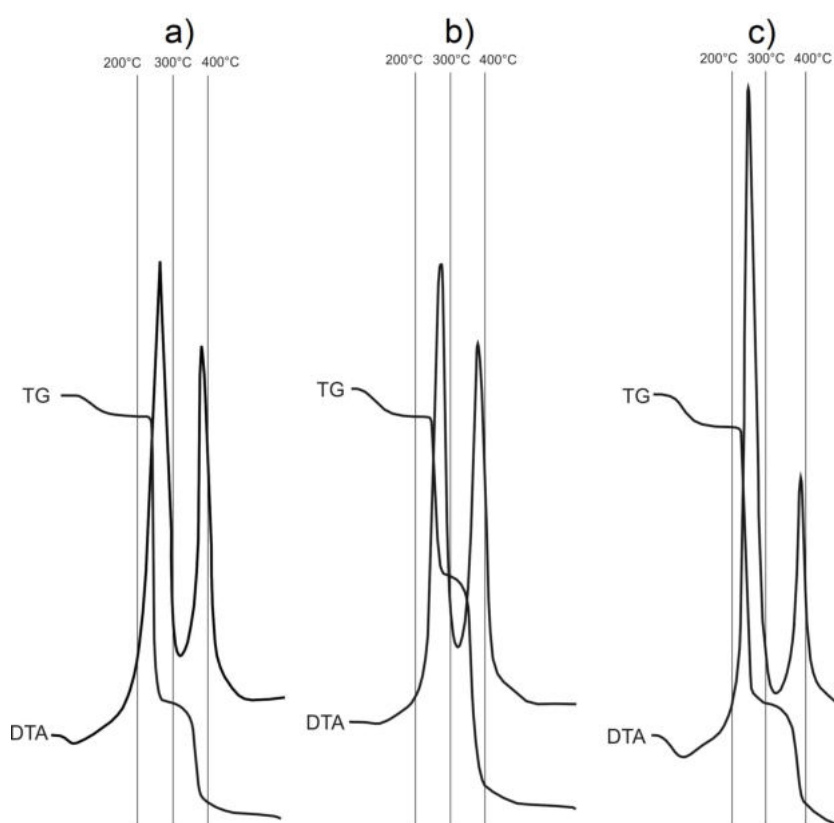
Tabela 14.2a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej pokładu 308 po kontakcie z solankami nr 3,6,8 (tab. 14)

Pokład węglowy	Solanka kontaktowana z węglem	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
308	3	0,9	-	15	69	260	360
308	6	0,6	-	59	24	280	410
308	8	0,5	-	68	26	280	425

Krzywe TG i DTA opisujące przebieg termicznego rozkładu węgla z pokładu 308 po jego kontakcie z solankami nr: 3, 6, 8 (tab. 14) wykazują obniżenie intensywności procesów przyłączania składników powietrza, przede wszystkim tlenu (z 1,6 j.u. do 0,5 j.u) a jednocześnie wzrost intensywności pierwszych, niskotemperaturowych procesów wydzielania produktów gazowych, głównie tlenku i ditlenku węgla (z 8 j.u. do 68 j.u). Jednocześnie maksymalne temperatury pierwszych i drugich procesów rozkładu węgla (T_{max1} , T_{max2}) uległy zwiększeniu o około 30°C. Takie zmiany wskazują, że w wyniku kontaktu z solankami węgiel uległ przemianie, która wpłynęła na wyraźne obniżenie jego zdolności do zagrzania, prowadzącego do zapalenia, ale jednocześnie nastąpił wzrost możliwości jego rozpalenia.

Zmiany te korelują ze wzrostem zasolenia wód. Węgiel po kontakcie solanką o największej zawartości jonu chlorkowego (84700 mg/dm^3) i sodowego (42400 mg/dm^3) charakteryzuje się najmniejszy przyrost masy będący efektem przyłączenia składników powietrza (0,5 j.u) oraz największy efekt wydzielania produktów gazowych (68 j.u). Jednocześnie solanka o właściwościach redukcyjnych zawierająca 245 mg/dm^3 jonu barowego powodowała praktyczny zanik możliwości przyłączania do węgla składników powietrza.

Termogramy węgla serii mułowcowej (SM_1) pokładu 364/1 przed i po jego kontakcie z solankami nr 1 i 6 przedstawiono na rysunku 14.2b. Wartości parametrów charakteryzujących procesy termicznego rozkładu jakie nastąpiły w węglu pokazano w tabelicy 14.2b.



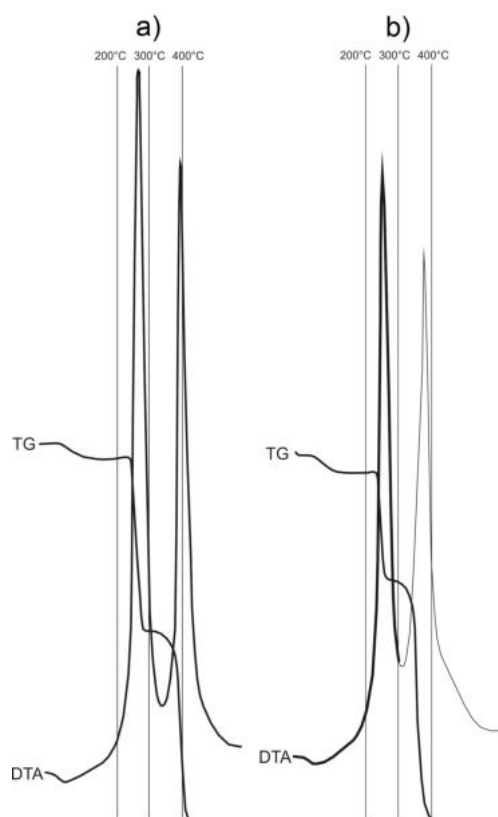
Rys. 14.2b. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej: z pokładu 364/1 (a), po kontakcie z solankami: 6 (b) i 1 (c) (tab. 14)

Tabela 14.2b. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej pokładu 364/1 po kontakcie z solankami nr 1 i 6 (tab. 14)

Pokład węglowy	Solanka kontaktowana z węglem	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
364/1	1	0	-	57	50	260	380
364/1	6	0	-	35	27	255	390

Z porównania wyników termicznego rozkładu węgla pokładu 364/1, przed i po kontakcie z solankami nr 1 i 6 (tab. 14), które przedstawiono na termogramach (rys. 14.2b), wynika, że w węglu nastąpiły zmiany skutkujące zanikiem jego zdolności do przyłączania składników powietrza (tlenu) z wartości 0,1 j.u. do zera. Poza tymi zmianami w termorozkładzie węgla pokładu 364/1, po oddziaływaniu na niego solanki nr 6 charakteryzującej się właściwościami redukcyjnymi, zawartością jonu barowego 245 mg/dm^3 , nastąpiło zmniejszenie wydzielania się produktów gazowych w pierwszych, niskotemperaturowych procesach termorozkładu (od 62 j.u. do 35 j.u.). Natomiast solanka nr 1 o warunkach utleniających, która zawiera jon siarczanowy(VI) o stężeniu 1960 mg/dm^3 , spowodowała wzrost intensywności tych procesów, czyli zdolności węgla do rozpalenia.

Charakterystykę termorozkładu węgla serii mułowcowej (SM_2) pokładu 403/3 przed i po kontakcie z solanką nr 6 (tab. 14) przedstawiono na rysunku 14.2c. W tabeli 14.2c podano natomiast wartości parametrów charakteryzujących procesy termicznego rozkładu węgla.



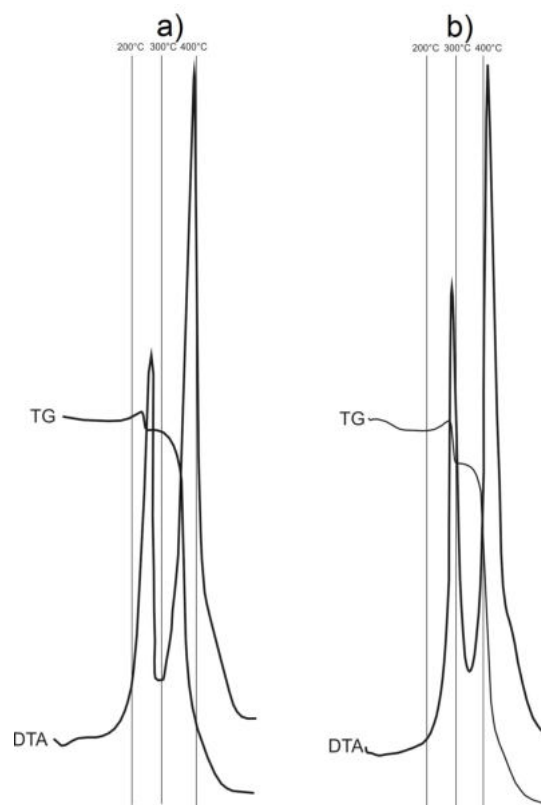
Rys. 14.2c. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej z pokładu 403/3 (a), po kontakcie z solanką 6 (b) (tab. 14)

Tabela 14.2c. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej pokładu 403/3, po jego kontakcie z solanką nr 6 (tab. 14)

Pokład węglowy	Solanka kontaktowana z węglem	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
403/3	6	0,1	-	25	63	265	380

Z porównania wyników termicznego rozkładu węgla pokładu 403/3 poddanego długotrwałemu (240 h) oddziaływaniu solanki nr 6 o właściwościach redukcyjnych, zawierającej 55,7 g/dm³ jonu chlorkowego oraz 245 mg/dm³ jonu barowego, wynika, że spowodowała zmiany skutkujące zmniejszeniem intensywności pierwszych, niskotemperaturowych procesów jego termorozkładu, obniżeniem intensywności procesów przyłączania składników powietrza (z wartości 0,4 j.u. do 0,1 j.u) a także reakcji wydzielenia produktów gazowych (CO i CO₂) przede wszystkim w pierwszym, niskotemperaturowym etapie termorozkładu. Węgiel po kontakcie z solanką nr 6 wykazuje zmniejszenie skłonności do zagrzania prowadzącego do zapalenia, a także zdolności do jego rozpalenia.

Termogramy węgla serii mułowcowej (SM₂) pokładu 409/4 przed i po jego kontakcie z solanką nr 7 (tab. 14) przedstawiono na rysunku 14.2d, natomiast wartości parametrów charakteryzujących procesy jego termorozkładu umieszczono w tabeli 14.2d.



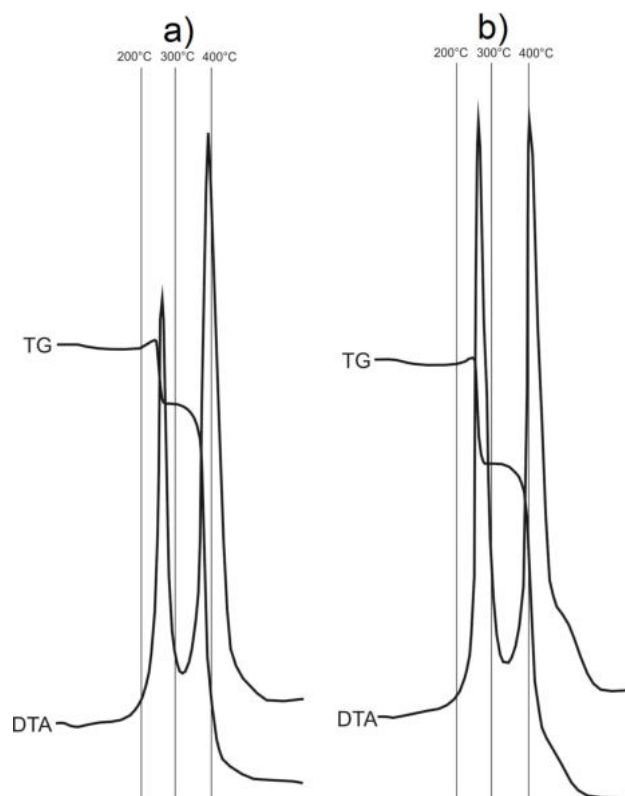
Rys. 14.2d. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej z pokładu 409/4 (a) oraz po jego kontakcie z solanką 7 (b) (tab. 14)

Tabela 14.2d. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej pokładu 409/4 po jego kontakcie z solanką nr 7 (tab. 14)

Pokład węglowy	Solanka kontaktowana z węglem	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
409/4	7	2,0	-	11	78	290	430

Solanka nr 7 o właściwościach redukcyjnych, zawartości jonu chlorkowego $64,0 \text{ g/dm}^3$ oraz barowego 1210 mg/dm^3 , w wyniku oddziaływania na węgiel z pokładu 409/4 spowodowała obniżenie jego zdolności do przyłączania składników powietrza (głównie tlenu). Świadczy o tym zmniejszenie wartości przyrostu masy w pierwszych, niskotemperaturowych procesach rozkładu (od 2,5 j.u. do 2,0 j.u) oraz zanik przebiegu reakcji w drugich, wysokotemperaturowych procesach rozkładu. Węgiel z pokładu 409/4 po kontakcie z solanką o warunkach redukcyjnych charakteryzuje zmniejszenie możliwości zagrzania prowadzącego do zapalenia.

Charakterystykę termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej (SM₂) z pokładu 409/4 przed i po kontakcie z solanką nr 4 (tab. 14) pokazano na rysunku 14.2e. Wartości parametrów opisujących procesy termorozkładu natomiast przedstawiono w tabeli 14.2e.



Rys. 14.2e. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej z pokładu 409/4 (a), po kontakcie z solanką 4 (b) (tab. 14)

Tabela 14.2e. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej pokładu 409/4 po oddziaływaniu z solanką nr 4 (tab. 14)

Pokład węglowy	Solanka kontaktowana z węglem	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
409/4	4	1,6	0	22	70	270	400

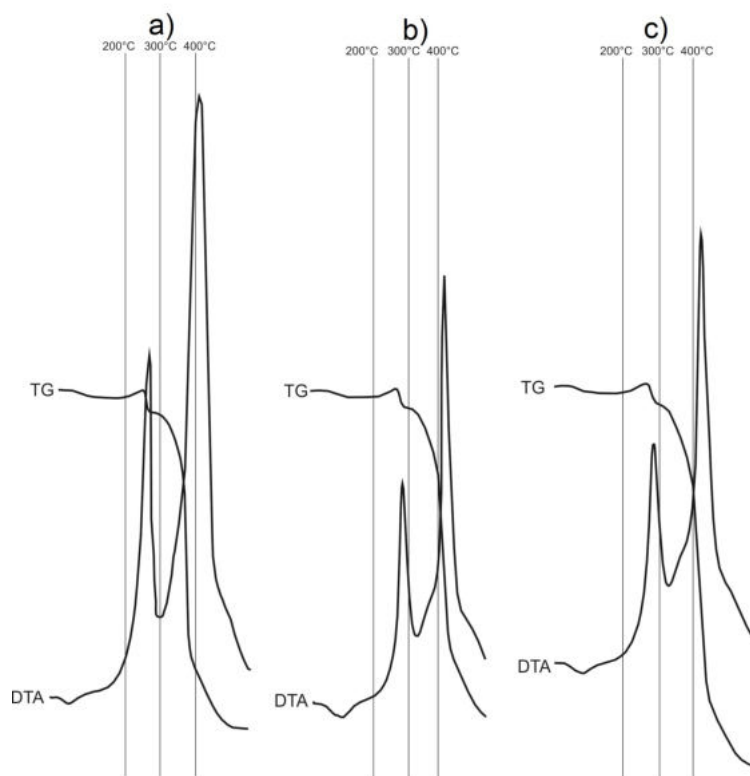
Termogramy rozkładu węgla z pokładu 409/4, przed i po jego wielogodzinnym (240 h) kontakcie z silną solanką nr 4 (tab. 14) o właściwościach utleniających wskazują, że woda spowodowała w węglu zmiany skutkujące zmniejszeniem intensywności procesów przyłączenia do niego składników powietrza (głównie tlenu) (od 2,5 j.u. do 1,6 j.u) oraz wzrostem intensywności pierwszych procesów jego termicznego rozkładu, wydzielenia składników gazowych (tlenku i ditlenku węgla) (od 7 j.u. do 22 j.u). Kontakt węgla z pokładu 409/4 z solanką zawierającą 203150 mg/dm³ jonu chlorkowego i 530 mg/dm³ jonu

siarczanowego(VI) spowodował zmniejszenie jego zdolności do zagrzewania przewodzącego do zapalenia, a także wzrost możliwości jego rozpalenia.

14.3. Górnośląska seria piaskowcowa

Charakterystykę zmian termicznego rozkładu węgla z górnośląskiej serii piaskowcowej (GSP₂) wskutek kontaktu z solankami przeprowadzono dla węgla z pokładów: 505, 507 i 510/1. Do badań wybrano solanki o zróżnicowanym właściwościach i składzie chemicznym.

Termogramy węgla z pokładu 505 przed i po oddziaływaniu na niego solanek nr 9 i 10 (tab. 14) pokazano na rysunku 14.3a. Wartości parametrów charakteryzujących procesy termorozkładu podano w tabeli 14.3a.



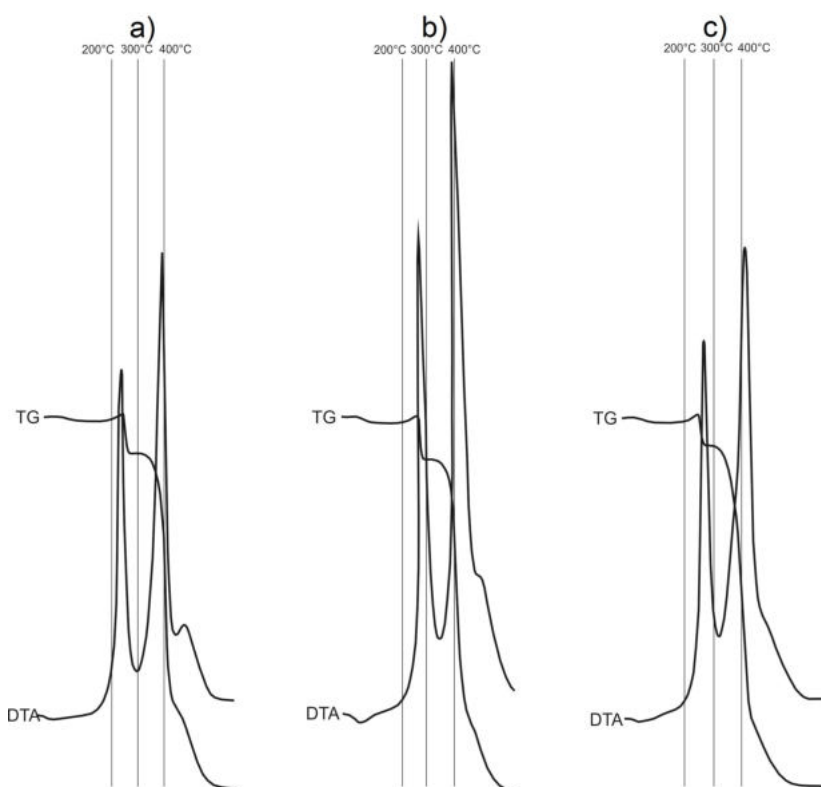
Rys. 14.3a. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla górnośląskiej serii piaskowcowej: z pokładu 505 (a), po kontakcie z solankami nr 10 (b) i 9 (c) (tab. 14)

Tabela 14.3a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla górnośląskiej serii piaskowcowej pokładu 505 po kontakcie solankami nr 9 i 10 (tab. 14)

Pokład węglowy	Woda kontaktowana z węglem	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
505	9	1,9	-	5	83	280	420
505	10	2,2	-	5	80	280	420

Solanki o właściwościach redukcyjnych, o zawartości jonu chlorkowego sięgającej 94,6 g/dm³ oraz stężeniu jonu barowego do 1280 mg/dm³, spowodowały zanik drugich wysokotemperaturowych procesów termicznego rozkładu węgla z pokładu 505. Takie zmiany wskazują że solanki spowodowały zmniejszenie podatności węgla do jego zagrzewania prowadzącego do zapalenia, Zauważalne jest również zmniejszenie intensywności pierwszych, niskotemperaturowych procesów uwalniania gazów co świadczy o zmniejszeniu zdolności węgla do rozpalenia.

Termogramy węgla górnośląskiej serii piaskowcowej (GSP₂) z pokładu 507 przed i po jego kontakcie z solankami nr 1 i 6 (tab. 14) przedstawiono na rysunku 14.3b. Wartości parametrów opisujących procesy termicznego rozkładu węgla przed i po oddziaływaniu na niego solanek umieszczono w tabeli 14.3b.



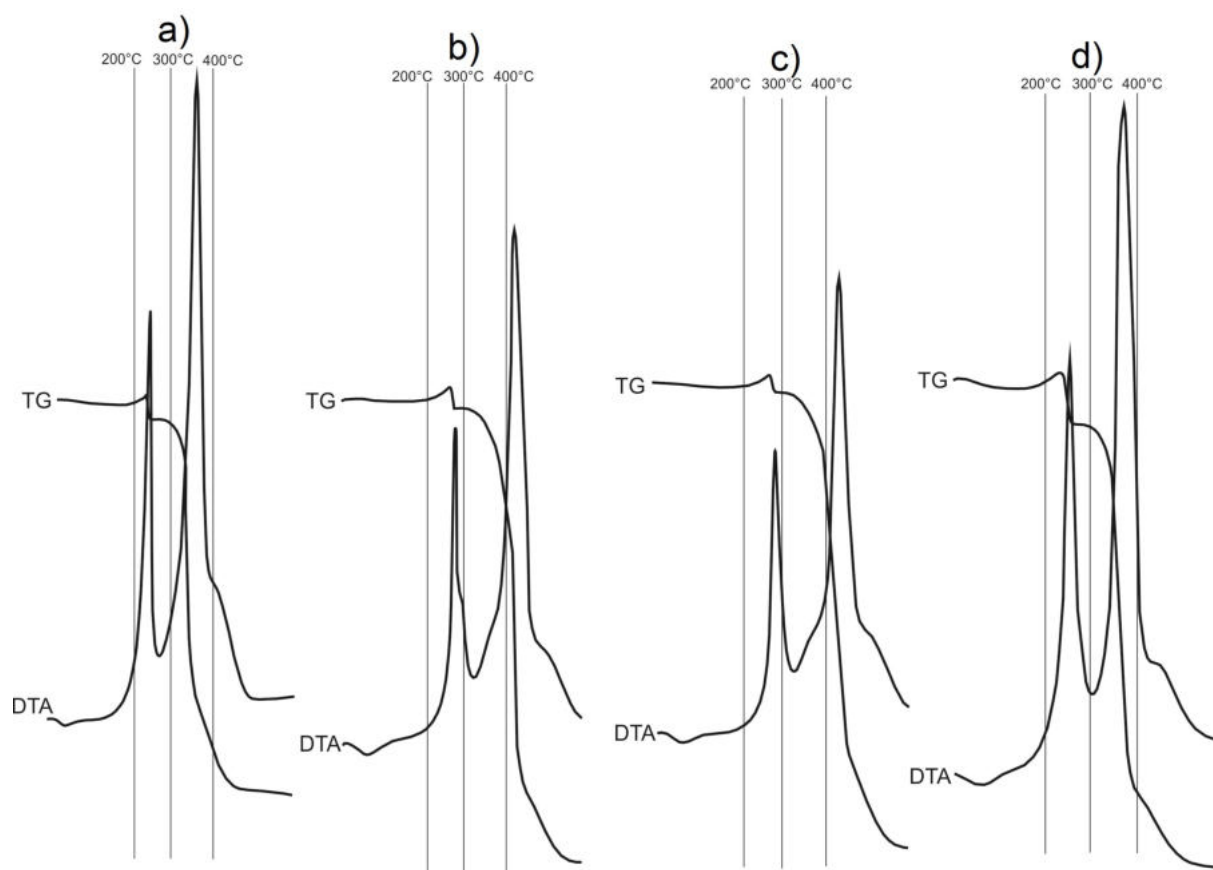
Rys. 14.3b. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla górnośląskiej serii piaskowcowej: z pokładu 507 (a), po kontakcie z solankami nr 1 (b) i 6 (c) (tab. 14)

Tabela 14.3b. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla górnośląskiej serii piaskowcowej pokładu 507 po kontakcie solankami nr 1 i 6 (tab. 14)

Pokład węglowy	Solanka kontaktowana z węglem	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
507	1	1,9	0,2	11	84	270	400
507	6	2,0	0	8	86	260	410

Wpływ solanek na właściwości węgla z pokładu 507 jest zróżnicowany. Solanka, opisana numerem 1 (tab. 14), o właściwościach utleniających, zawierająca $31,0 \text{ g/dm}^3$ jonu chlorkowego i 1960 mg/dm^3 jonu siarczanowego(VI) spowodowała w węglu zmiany intensywności procesów przyłączania składników powietrza (tlenu) oraz wzrost wielkości uwalniania gazów, skutkujący zwiększeniem jego zdolności do rozpalenia. Zmiany natomiast właściwości węgla z pokładu 507, będące wynikiem oddziaływania solanki o właściwościach redukcyjnych (nr 6), zawierającej $55,7 \text{ g/dm}^3$ jonu chlorkowego i 245 mg/dm^3 jonu barowego wskazują na zanik przebiegu reakcji przyłączania składników powietrza (głównie tlenu) w drugim etapie jego termorozkładu. Solanka spowodowała zmniejszenie intensywności zgrzewania węgla prowadzącego do jego zapalenia. Na termogramie zauważalny jest również efekt zmniejszenia wydzielania gazów, wskazujący na zmniejszenie jego zdolności do rozpalenia.

Termogramy węgla górnośląskiej serii piaskowcowej (GSP₂) z pokładu 510/1 przed i po jego kontakcie z solankami nr 1,7,10 (tab. 14) przedstawiono na rysunku 14.3c. Wartości parametrów charakteryzujących procesy termicznego rozkładu podano w tabeli 14.3c.



Rys. 14.3c. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla górnośląskiej serii piaskowcowej: z pokładu 510/1 (a), po oddziaływaniu na niego solanek nr 1 (b), 7 (c) i 10 (d) (tab. 14)

Tabela 14.3c. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla górnośląskiej serii piaskowcowej pokładu 510/1 po kontakcie z solankami nr 1, 7, 10 (tab. 14)

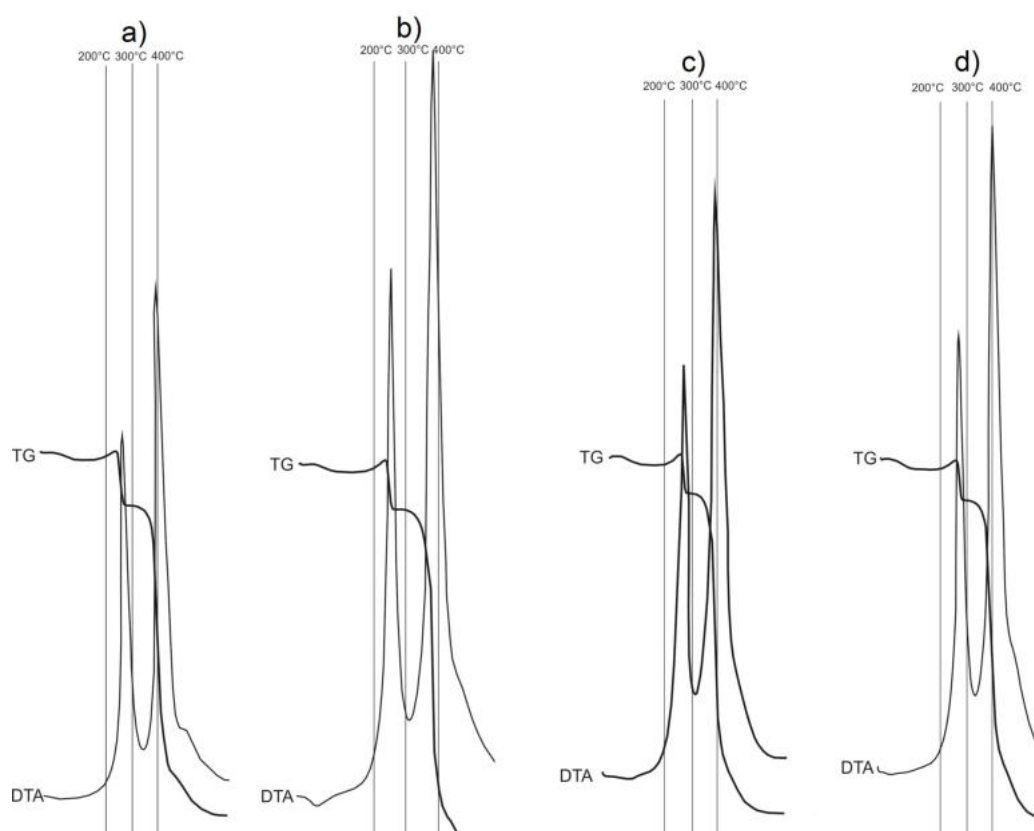
Pokład węglowy	Solanka kontaktowana z węglem	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
510/1	1	2,6	-	10	82	260	380
510/1	7	2,5	-	4	91	285	430
510/1	10	2,5	0,1	4	91	260	420

Charakterystyki procesów termicznego rozkładu węgla z pokładu 510/1 po oddziaływaniu na niego solanek o właściwościach redukcyjnych (nr 7 i 10) (tab. 14), zawierające 64,0 i 98,4 g/dm³ jonu chlorkowego oraz odpowiednio 1210 i 1690 mg/dm³ jonu barowego wskazały, że solanki te nie spowodowały wyraźnych zmian jego właściwości. Stwierdzono niewielkie zmniejszenie intensywności procesów przyłączania składników powietrza (tlenu) oraz wydzielania gazów wskazujące na zmniejszenie możliwości ich zapożarowania. Natomiast

solanka o właściwościach utleniających (nr 1), o zawartości jonu siarczanowego(VI) 1960 mg/dm³, w kontakcie z węglem pokładu 510/1 spowodowała zmniejszenie intensywności wydzielania gazów w wysokotemperaturowym procesie jego rozkładu, a więc zwiększenie jego zdolności do rozpalenia.

14.4. Seria paraliczna

Zmiany charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii paralicznej (SP₁) pokładu 600, wynikające z kontaktu z solankami o różnym składzie chemicznym, pokazano na rysunku 14.4a, a parametry opisujące je w tabeli 14.4a.



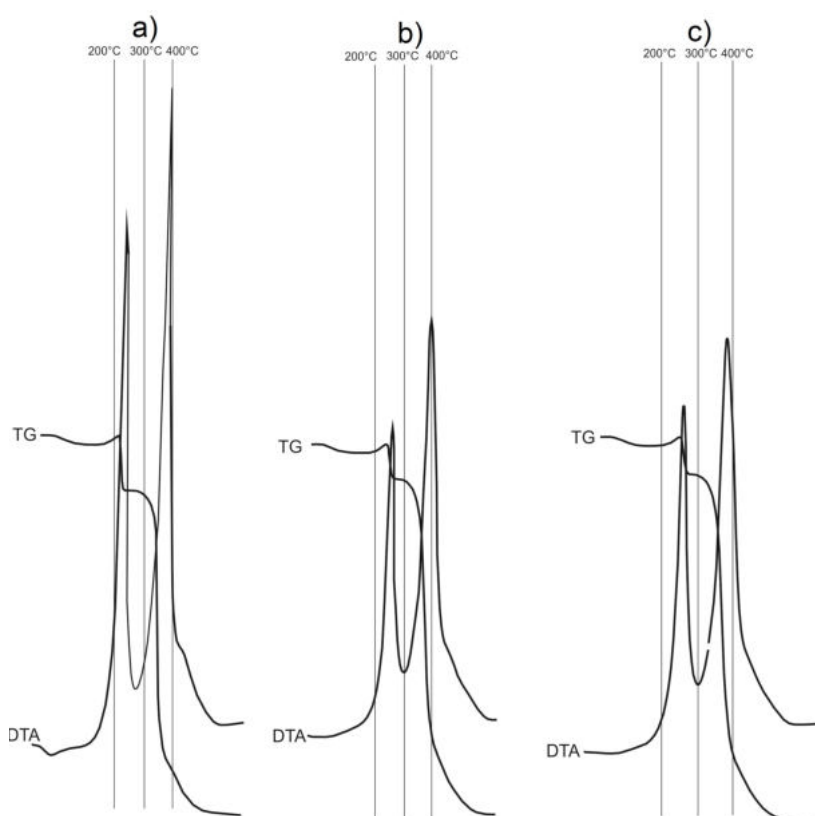
Rys. 14.4a. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla serii paralicznej z pokładu 600 (a), po kontakcie z solankami nr 1 (b), 3 (c) i 6 (d) (tab. 14)

Tabela 14.4a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii paralicznej pokładu 600 po kontakcie z solankami nr 1, 3 i 6 (tab. 14)

Pokład węglowy	Solanka kontaktowana z węglem	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
600	1	2,5	0	11	80	260	380
600	3	2,3	0	10	82	270	390
600	6	2,2	0	10	82	280	400

Wyniki badań termicznego rozkładu węgla z pokładu 600 przed i po jego kontakcie ze solankami wykazały, że nie spowodowały one generalnie zmian właściwości węgla, wpływających na procesy jego termorozkładu. Zauważono jedynie niewielki pozytywny efekt związany ze zmniejszeniem ilości wydzielania produktów gazowych w pierwszym, niskotemperaturowym etapie termicznego rozkładu węgla.

Charakterystyki termicznego rozkładu węgla serii paralicznej (SP₂) pochodzącego z pokładu 712/1-2, który był poddany działaniu z solankami przedstawiono na rysunku 14.4b, a parametry je opisujące pokazano w tabeli 14.4b.



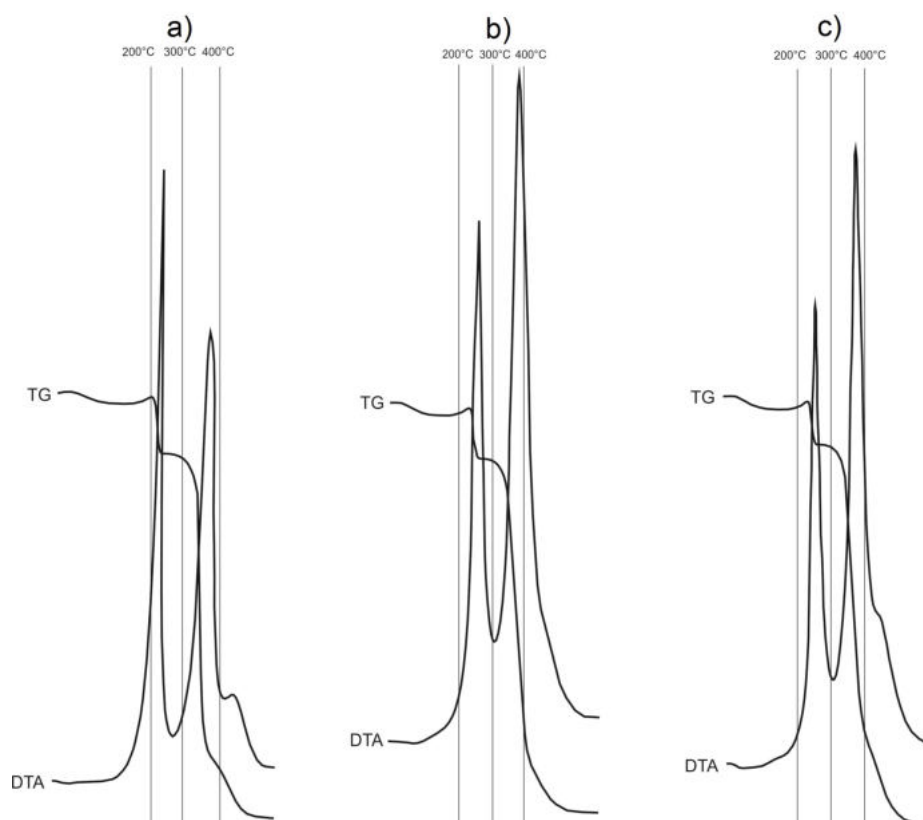
Rys. 14.4b. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla serii paralicznej z pokładu 712/1-2 (a), po kontakcie z solankami nr 5 (b) i 9 (c) (tab. 14)

Tabela 14.4b. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla krakowskiej serii paralicznej pokładu 712/1-2 po kontakcie z solankami nr 5 i 9 (tab. 14)

Pokład węglowy	Solanka kontaktowana z węglem	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
712/1-2	5	2,3	-	8	84	265	400
712/1-2	9	2,2	-	9	84	265	390

Przebieg krzywych TG i DTA termorozkładu węgla z pokładu 712/1-2 po jego oddziaływaniu z solankami nr 5 i 9 (tab. 14) wskazuje, że spowodowały one zmiany jego właściwości, skutkujące zmniejszeniem intensywności procesów termicznego rozkładu. Te pozytywne zmiany spowodowały solanki o odmiennych właściwościach, utleniających solanki nr 5 (zawartość jonu siarczanowego(VI) 544 mg/dm³) i redukcyjnych solanki nr 9 (stężenie jonu barowego w 1280 mg/dm³).

Charakterystyki termorozkładu węgla serii paralicznej (SP₂) pokładu 713/1, na który oddziaływały solanki przedstawiono na rysunku 14.4c, a ich parametry opisano w tabeli 14.4c



Rys. 14.4c. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla serii paralicznej: z pokładu 713/1, po oddziaływaniu na niego solanek nr 1 (b) i 8 (c) (tab. 14)

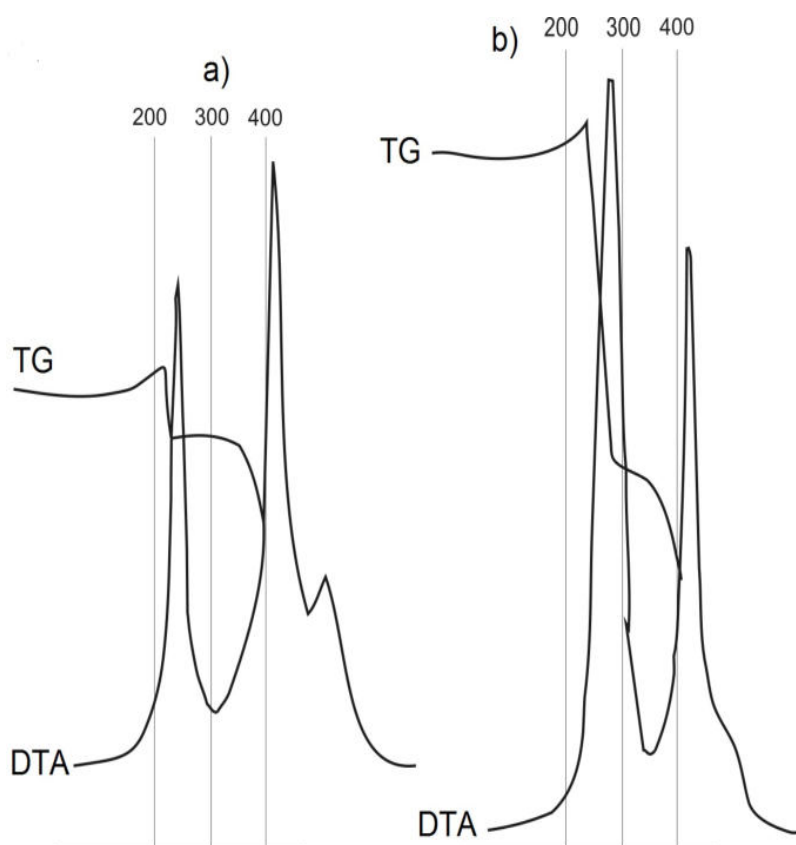
Tabela 14.4c. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii paralicznej pokładu 713/1 po oddziaływaniu z solankami nr 1 i 8 (tab. 14)

Pokład węglowy	Solanka kontaktowana z węglem	Przyrost masy Δm_{w1} j.u.	Przyrost masy Δm_{w2} j.u.	Ubytek masy Δm_{u1} j.u.	Ubytek masy Δm_{u2} j.u.	T_{max1} °C	T_{max2} °C
713/1	1	1,6	-	12	81	260	385
713/1	8	1,6	-	10	84	250	380

Z termorozkładów węgla z pokładu 713/1 po jego kontakcie zarówno z solanką nr 1 (tab. 14) o charakterze utleniającym, zawierającej 1960 mg/dm³ jonu siarczanowego(VI), jak i solanką charakteryzującą się właściwościami redukcyjnymi (nr 8), w której stężenie jonu barowego wynosiło 820 mg/dm³, wynika, że obie solanki spowodowały przemiany węgla, skutkujące zmniejszeniem intensywności procesów przyłączania składników powietrza (głównie tlenu), obniżeniem wydzielania składników gazowych w pierwszym etapie termorozkładu oraz zwiększeniem w drugim etapie. Takie zmiany wskazują, że solanki spowodowały w węglu przemiany powodujące zmniejszenie zarówno skłonności do zagrzenia prowadzącego do zapalenia, jak i rozpalenia.

15. Zmiany termicznego rozkładu węgla spowodowane kontaktem z solanką w wyrobisku górniczym

Przedstawione w poprzednim rozdziale wyniki badań oddziaływania solanek na węgle występujące w utworach karbonu wykazywały, że niektóre solanki powodują przemiany węgla, polegające na zmniejszeniu ich podatności na zagrzanie, prowadzące do zapalenia oraz rozpalenie. Chcąc określić, czy zmiany te występują również w wyrobiskach górniczych opróbowano miejsce, w którym zaobserwowano wyraźny kontakt solanki z substancją węglową. Zjawisko takie zaobserwowano w wyrobisku górniczym w pokładzie 406/1 kopalni „Zofiówka”. Pobrano osad węglowy towarzyszący solance oraz węgiel suchy z tego pokładu w sąsiedztwie, gdzie wody nie stwierdzono.



Rys. 15. Zmienność charakterystyki termorozkładu węgla pokładu 406/1 kopalni „Zofiówka” a - węgiel suchy, b - osad węglowy po jego kontakcie z solanką (z pracy Pluta i in. 2008)

Węgiel suchy (a) z pokładu 406/1, jak to pokazuje charakterystyka jego termicznego rozkładu (rys. 15) wykazuje wyraźną tendencję do zagrzanego prowadzącego do zapalenia. Na termogramie jest widoczny dwuetapowy wzrost krzywej TG powyżej 100°C, w zakresie od około 160°C do 220°C oraz od około 240°C do 290°C. Jest to wynik intensywnych procesów

związanych z przyłączaniem składników powietrza, głównie jak należy sądzić chemisorpcji tlenu. Po osiągnięciu temperatury powyżej 300°C następuje rozkład węgla, skutkujący bardzo szybkim, skokowym ubytkiem jego masy, będącym wynikiem wydzielania produktów gazowych (głównie CO do CO₂).

Termogram osadu węglowego kontaktującego się z solanką z pokładu 406/1 uzyskany metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA) wykazał, że w czasie ogrzania próbki do temperatury pierwszych reakcji termolizy, czyli do rozpoczęcia reakcji wydzielania produktów gazowych (przede wszystkim CO i CO₂), węgiel był poddany identycznym procesom przyłączania składników powietrza (głównie tlenu), jak opisany węgiel z pokładu 406/1. Początek reakcji uwalniania produktów gazowych zachodził również w tej samej temperaturze. Jednak po pierwszych procesach rozkładu węgla, który kontaktował się ze solanką nie wykazał skłonności do przyłączania składników powietrza, głównie tlenu. Jednocześnie pierwsze, niskotemperaturowe reakcje termicznego rozkładu, zachodzą w T_{max1} wyższej o około 40°. Solanka spowodowała również w węglu przemiany skutkujące wzrostem intensywności procesów wydzielania gazów w czasie jego utleniania, czyli możliwości rozpalenia.

Charakterystyki termicznego rozkładu węgla z kopalni „Zofiówka” wykazały, że solanka spowodowała zmiany właściwości węgla pokładu 406/1, polegające na ograniczeniu jego podatności na zagrzenie, prowadzące do zapalenia. Taki efekt wskazuje na właściwości antypirogenne solanki.

16. Wpływ solanki na skład chemiczny gazów uwalnianych z węgla

W celu rozpoznania wpływu solanek na skład wydzielających się z węgla gazów, węgle poddano w warunkach laboratoryjnych wygrzewaniu w temperaturze charakterystycznej dla górotworu w kopalniach, oszacowanej na 40°C - 50°C. Do badań wytypowano węgiel z pokładu 507 kopalni „Marcel” oraz solankę wypływającą z górotworu karbońskiego w pobliżu. Skład gazów uwalnianych z węgla oznaczono metodą termicznego rozkładu w atmosferze powietrza przy wymuszonym wzroście temperatury wygrzewania. W czasie termicznego procesu wiązania składników powietrza wydzielające się gazy były pobierane do badań ich składu chemicznego metodą chromatograficzną.

Wyniki składu gazów uwalniających się z węgla w temperaturze 50°C zbliżonej do temperatury jaka często panuje w utworach karbonu na poziomach wydobywczych, a także nieco większej 75°C, przedstawiono w tabelach 16.1 i 16.2.

Tabela 16.1. Skład gazów uwalnianych z węgla i po jego kontakcie z solanką w temperaturze 50°C

Składnik	Jednostka	Węgiel	Węgiel po kontakcie z solanką kopalnianą
Metan CH ₄	%	0,05	0
Etan C ₂ H ₆	ppm	5,35	3,93
Etylen C ₂ H ₄	ppm	0,05	0,02
Propan C ₃ H ₈	ppm	0,97	0,33
Propylen C ₃ H ₆	ppm	0,03	0,02
Acetylen C ₂ H ₂	ppm	0,001	0,001
Tlenek węgla CO	ppm	52	4
Ditlenek węgla CO ₂	%	0,07	0,06
Wodór H ₂	ppm	1,0	0,6
Tlen O ₂	%	18,53	19,23
Azot N ₂	%	81,35	80,71

Tabela 16.2. Skład gazów uwalnianych z węgla i po jego kontakcie z solanką w temperaturze 75°C

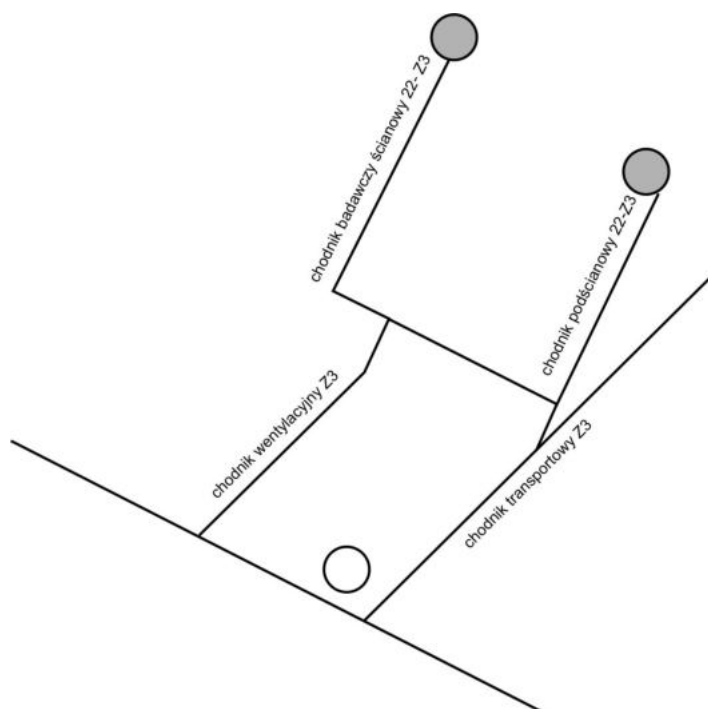
Składnik	Jednostka	Węgiel	Węgiel po kontakcie z solanką kopalniana
Metan CH ₄	%	0,81	0
Etan C ₂ H ₆	ppm	111	17,9
Etylen C ₂ H ₄	ppm	0,58	0,08
Propan C ₃ H ₈	ppm	23,7	2,67
Propylen C ₃ H ₆	ppm	1,12	0,07
Acetylen C ₂ H ₂	ppm	0,001	0,0001
Tlenek węgla CO	ppm	314	36
Ditlenek węgla CO ₂	%	0,46	0,17
Wodór H ₂	ppm	4,3	2,0
Tlen O ₂	%	16,57	19,12
Azot N ₂	%	82,01	80,71

Gazy uwalniane z węgla wykazały znaczne zróżnicowanie składu. Zmienność dotyczyła przede wszystkim wydzielania węglowodorów: metanu, etanu, propanu, ale także tlenku węgla i ditlenku węgla. Nie stwierdzono uwalniania z węgla dużej ilości wodoru. Zawartości wszystkich składników znacząco zmniejszyły się w gazie uwolnionym z węgla po jego kontakcie (wygrzewaniu) z solanką. Solanka w zasadniczy sposób wpłynęła na ograniczenie emisji tlenku węgla. Tak dużych zmian nie stwierdzono w przypadku ditlenku węgla oraz wodoru.

17. Zastosowanie solanek do ograniczenia zapalenia węgla pokładu 510/1 w kopalni „Jastrzębie”

Zagrożenie pożarowe powodowane zapaleniem się węgla w niskiej temperaturze należą do najistotniejszych naturalnych zagrożeń występujących w polskich kopalniach węgla kamiennego (rozd. 5.1). Mając na uwadze ten fakt oraz wyniki badań wpływu solanek na właściwości węgla (rozdział 14, 15), wskazujących na możliwość ograniczenia ich zagrzewania prowadzącego do zapalenia zaproponowano wykorzystanie solanek w celu ograniczenia możliwości zapożarowania węgla pokładu 510/1 w kopalni „Jastrzębie” („Jas-Mos”) (Pluta, Zajac 2012).

Zgodnie z przepisami oznaczono wskaźnik samozapalności oraz energii aktywacji dla próbek węgla pobranych z pokładu 510/1 z dwóch różnych miejsc (rys. 17). Wyniki przedstawiono w tabeli 17.1.



Rys. 17. Miejsca pobierania próbek węgla do badań na tle uproszczonego schematu wyrobisk górniczych: (●) – węgiel do oznaczenia wskaźnika samozapalności, (O) – węgiel do badań laboratoryjnych wpływu solanek (rysunek własny z pracy Pluta, Zajac 2012)

Tabela 17.1. Wartości wskaźnika samozapalności Sz^a oraz energii aktywacji węgla z pokładu 510/1

Miejsce poboru	Popiół %	Wskaźnik samozapalności, Sz ^a	Energia aktywacji	Skłonność do samozapalenia, grupa samozapalności
Chodnik badawczy ściany 22 Z-3	4,8	32	78	bardzo mała, I
Chodnik badawczy ściany 22 Z-3	4,5	32	87	bardzo mała, I

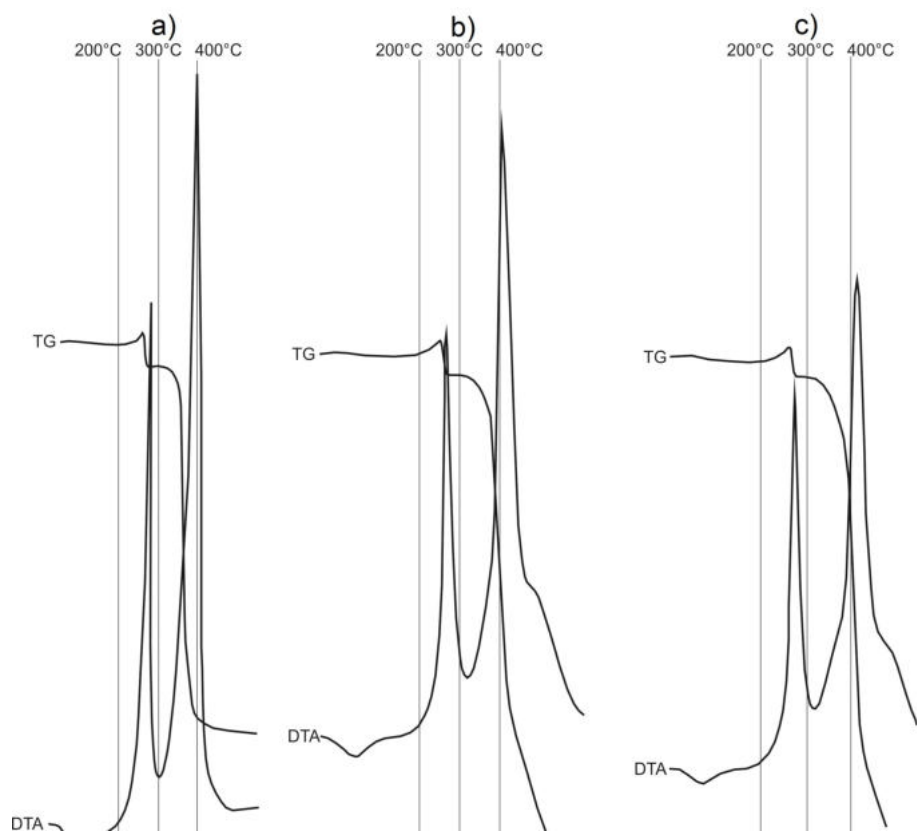
Wyniki oznaczeń wskaźnika samozapalności i energii aktywacji wskazały, że węgle charakteryzowała bardzo mała ich skłonność do samozapalenia (I grupa samozapalności). Pomimo tych pozytywnych danych w czasie eksploatacji ściany 22 prowadzono profilaktykę przeciwpożarową, polegającą na wprowadzaniu do zrobów popiołu lotnego i odpadu powstałego po flotacji, pochodzącego z procesów wzbogacania węgla. Do zrobów wprowadzono około 23322 Mg popiołu lotnego oraz około 13930 m³ odpadu poflotacyjnego. Niestety po wypełnieniu zrobów ściany 22 wystąpiły objawy rozpoczynającego się procesu zagrzewania się węgla, stwierdzono zwiększoną ilość tlenu węgla w obiegowych prądach powietrza. W związku z tym przeprowadzono badania zastosowania solanek do ograniczenia tego procesu.

W rejonie pokładu 510/1 stwierdzono wpływ dwóch solanek, których zawartości wybranych składników przedstawiono w tabeli 17.2. Mając na uwadze możliwość ich zastosowania do ograniczenia zapożarowania przeprowadzono badania wpływu solanek na procesy termicznego rozkładu węgla. Do badań tych wykorzystano oksyreaktywną termiczną analizę (OTA).

Tabela 17.2. Zawartość wybranych składników chemicznych w wodach wypływających w rejonie pokładu 510/1

Składnik chemiczny	Zawartość w solance (1)	Zawartość w solance (2)
Na ⁺	31200	18200
Ca ²⁺	7280	3090
Mg ²⁺	1910	1030
NH ₄ ⁺	35	23,9
Ba ²⁺	1210	460
Cl ⁻	64000	36500
SO ₄ ²⁻	< 5	< 5

Charakterystyki termicznego rozkładu węgla pobranego z wyrobiska pokładu 510/1 oraz węgla po oddziaływaniu na niego wód kopalnianych, wpływających w tym rejonie, przedstawiono na rysunku 17.1.



Rys. 17.1. Charakterystyki termorozkładu węgla: z pokładu 510/1 (a) oraz po jego kontakcie z solankami: solanka 1 (b), solanka 2 (c) (rysunek własny z pracy Pluta, Zajac 2012)

Termogramy węgla z pokładu 510/1 wykazały, że po jego kontakcie z solankami nastąpiły zmiany. Solanka o właściwościach redukcyjnych, zawierająca $36,5 \text{ g/dm}^3$ jonu chlorkowego oraz 460 mg/dm^3 jonu barowego (nr 2), spowodowała zmniejszenie intensywności procesów termicznego rozkładu węgla oraz procesów wiązania składników powietrza (głównie tlenu). Wyniki badań węgla metodą oksyreaktywnej termicznej analizy (OTA), pokazane na rys. 17.1, wskazały, że w celu ograniczenia procesów zapożarowania należy zastosować solankę nr 2, gdyż ogranicza ona możliwość zagrzania węgla, a także jego rozpalenia.

Uwzględniając, wyżej opisane wyniki badań, otamowano zroby ściany 22 i do nich poprzez sąsiednią ścianę 22a wprowadzono wybraną solankę (nr 2) wraz z popiołem lotnym oraz odpadem pozostałym po flotacji węgla. Po tych pracach nie stwierdzono w tym rejonie objawów zapożarowania. Dalsza eksploatacja wymagała odwodnienia zrobów ściany 22 oraz 22a, które wykonano z wyrobisk udostępniających niżej, z pokładu 510/2. Odległość między pokładem 510/1 a 510/2 w partii Z3 wynosiła od około 30 do 40 m. Po usunięciu solanki (nr

2) ze zrobów ścian 22 i 22a, w czasie eksploatacji niżej leżących ścian 10, 11 i 12 w partii Z3 pokładu 510/2, nadal nie stwierdzono zwiększenia stężenia tlenku węgla w powietrzu, a więc objawu samorzutnego zapalenia węgla.

18. Zawartość chloru i bromu w węglach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego

Wyniki analiz zawartości wybranych składników chemicznych zawartych w węglach wskazały na istotną ilość chloru, stąd przeprowadzono dodatkowe badania tego składnika, oraz należącego również do grupy chlorowców – bromu.

Chlor jest pierwiastkiem powszechnie występującym w węglu kamiennym. Z danych przedstawionych w pracy T. Mieleckiego (1948) wynika, że zawartość chloru w węglach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego wynosi średnio 0,01% (od 0 do 0,025%) w pokładach warstw siodłowych, natomiast w warstwach brzeżnych dochodzi do 0,175%, zazwyczaj nie przekraczając 0,1%. J. Kuśmierska (1984) wykazała, że niektóre węgle zawierają chloru do 0,3%. A. Różkowska (1987) natomiast analizując chlor w węglach z rdzeni wiertniczych stwierdziła, że występuje on w ilości od 63 do 18871 g/Mg. Według tej Autorki najwięcej chloru zawierają węgle wschodniej i południowo-wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (4000-9000 g/Mg), a najmniej w części południowo-zachodniej (400-700 g/Mg). Według A. Strugały (1998) zawartość chloru w węglach polskich zawiera się w przedziale od 0,02 do 0,4%. M. Kosewska i K. Wróblewska (1995) natomiast stwierdziły w węglach koksowych stosowanych w mieszankach wsadowych chlor w ilościach od 0,02 do 0,4%. Badań zawartości bromu w węglach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego dotychczas nie prowadzono.

Na podstawie analiz węgla badanych w ramach niniejszej pracy można wnioskować, że zawartość chloru w węglach południowo-zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz kopalni „Piaś” wynosi od 207 do 18090 ppm, sięga do 7,5% w ich popiele po spalaniu, natomiast bromu w zakresie od 6 do 206 ppm (tab. 18). Wśród analizowanych węgla stwierdzono węgiel o anomalnej ilości chloru - 78410 ppm (16,7 % w popiele). W węglu tym występuje również maksymalna zawartość bromu wynosząca 229 ppm (tab. 18).

Wykorzystanie węgla kamiennego, polegające głównie na jego spalaniu, powoduje wydzielenie zawartego w nim chloru do fazy gazowej w postaci chlorowodoru, będącego agresywnym związkiem dla urządzeń energetycznych i przetwórczych. Mając na uwadze te fakty należy koniecznie analizować zawartości tego ekologicznie szkodliwego składnika w węglach, a także w pyłach po spalaniu węgla w elektrowniach w celu oceny warunków odprowadzania chloru z kopalń i elektrowni (Pluta, Plewa 2017a,b). Wartość progowa uwalniania chloru zgodnie z rozporządzeniem nr 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady wynosi 10000 kg/rok.

Tabela 18. Zawartość chloru i bromu w węglach z różnych serii litostratygraficznych (pokładów) Górnośląskiego Zagłębia Węglowego

Seria litostratygraficzna (pokład)	Zawartość chloru, ppm	Zawartość bromu, ppm
KSP (206)	2374	40
KSP (206)	988	12
KSP (209)	2410	n.o.
SM (308)	1980	n.o.
SM (348)	1257	40
SM (364/1)	9690	50
SM (364/1)	2918	31
SM (403/3)	10630	48
SM (403/3)	5263	n.o.
SM (405/2)	320	38
SM (405/2)	330	40
SM (405/2)	460	45
SM (408)	1852	20
SM (409/4)	2406	n.o.
SM (409/4)	2740	30
SM (409/4)	1414	36
SM (410)	675	28
SM (417/1)	2094	17
GSP (501/3)	860	28
GSP (502/1)	870	25
GSP (502/2)	782	n.o.
GSP (503)	210	22
GSP (504)	280	26
GSP (505)	260	n.o.
GSP (505)	623	23
GSP (505)	1233	43
GSP (505)	854	43
GSP (505)	1000	10
GSP (505)	207	8
GSP (505)	627	6
GSP (507)	6688	60
GSP (507)	13970	109
GSP (507)	742	n.o.
GSP (510/1)	220	38
GSP (510/1)	18090	126
GSP (510/1)	235	28
GSP (510/1)	507	27
SP (601)	16048	206
SP (630)	207	8
SP (703/1)	1519	67
SP (706)	2137	79

SP (707/2)	1940	62
SP (712)	2875	60
SP (712)	1940	n.o.
SP (712/1)	378	37
SP (712/1-2)	1459	76
SP (712/1-2)	3065	52
SP (712/1-2)	1257	58
SP (712/1-2)	614	19
SP (712/2)	1050	38
SP (713/1)	3922	80
SP (713/1-2)	1630	54
SP (713/2)	17229	n.o.
SP (721)	78410	229

n.o. nie oznaczano

19. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań przedstawiono wyniki wpływu solanek na procesy termicznego rozkładu węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz sformułowano możliwości ich wykorzystania.

1. W utworach karbonu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego występują węgle różniące się przebiegiem procesów ich termicznego rozkładu. Wyniki uzyskane metodą oksyreaktywnej termicznej analizy (OTA) w takich samych warunkach temperatury, atmosfery dynamicznej powietrza, wielkości uziarnienia oraz masy węgla, przedstawione w postaci termogramów (krzywych DTA, TG) wykazały generalnie dwie grupy węgla o odmiennych charakterystykach termorozkładów oraz zawartościach w nich składników chemicznych, wskazujące na zróżnicowane zdolności ich zagrzenia prowadzącego do zapalania, a także rozpalenia.
2. Pierwsza grupa to węgle, które w czasie ogrzewania charakteryzują jednoetapowe procesy przyłączania składników powietrza związane głównie chemisorpcją tlenu oraz dwuetapowe procesy uwalniania związków lotnych będące wynikiem przede wszystkim utleniania węgla (najprawdopodobniej do tlenku i ditlenku węgla). Procesy rozkładu w pierwszym etapie są mniej intensywne aniżeli przebiegające w drugim etapie. Na termogramach (krzywych DTA) wyróżnia się dwa egzotermiczne piki: niskotemperaturowy (o maksymalnej temperaturze od 255°C do 285°C) oraz wysokotemperaturowy (o maksymalnej temperaturze w zakresie od 370°C do 425°C). Na niektórych termogramach węgla pojawia się trzeci pik, efekt egzotermiczny w przedziale temperatur 430°C - 470°C, który jest najprawdopodobniej efektem reakcji utleniania disiarczku żelaza (pirytu, markasytu), gdyż w temperaturze około 450°C przebiega utlenianie jonu siarczkowego do SO₂. W węglach tych po ich spopieleniu stwierdzono do: 17,6% Fe, 3,94% Ca, 0,98% Mg, 13,71% S, 0,91% Na oraz 4,08% Cl. Węgle pierwszej grupy nie wykazują skłonnościami do zagrzenia prowadzącego do zapalania oraz rozpalenia.
3. Drugą grupę węgla w czasie ogrzewania charakteryzują dwuetapowe procesy przyłączania składników powietrza (głównie tlenu) oraz dwuetapowe reakcje wydzielania produktów gazowych (przede wszystkim tlenku i ditlenku węgla).

Intensywność procesów w pierwszym, niskotemperaturowym etapie rozkładu węgla (o maksymalnej temperaturze od 260°C do 285°C), uwalniania gazów jest znacząco większa aniżeli reakcji przebiegających w drugim, wysokotemperaturowym etapie (o maksymalnej temperaturze od 380 do 405°C). Stwierdzono, że są one wzbogacone w składniki chemiczne. Zawierają w spopielonej masie do: 2,85% Fe, 1,2% Ca, 0,15% Mg, 1,69% S, 0,39% Na oraz 1,68% Cl. Węgłe grupy drugiej charakteryzuje zdolność do zagrzaną prowadzącego do zapalenia oraz szybkiego rozpalenia

4. Węgłe zawierające w spopielonej masie duże ilości chloru sięgające 4,08%, sodu 0,91%, wapnia 3,94% oraz magnezu 0,98%, odznaczają się ograniczoną zdolnością do przyłączania składników powietrza, jak i również wydzielania składników gazowych, w porównaniu z węglami o mniejszych zawartościach tych składników. Charakterystyka termorozkładu tych węgli wskazuje na małą ich skłonność do zagrzaną prowadzącego do zapalenia.
5. Węgłe krakowskiej serii piaskowcowej (KSP) i serii mułowcowej (SM), które występują w utworach węglonośnych charakteryzujących się dużą wodonością oraz węgle z uskoków, nasunięć (michałkowicko - rybnickiego) zawierają większe ilości składników chemicznych (substancji mineralnej), aniżeli węgle z pozostałych serii litostratygraficznych oraz miejsc niezaburzonych tektonicznie. Wzbogacenie węgli w chlor (sód), wapń, magnez nastąpiło najprawdopodobniej wskutek oddziaływania na nie wód (głównie solanek) zachodzącego w efekcie zmian warunków tektonicznych i hydrogeologicznych, jakie nastąpiły w utworach karbonu w różnych okresach geologicznych.
6. Wyniki badań węgli pobranych z rejonów zaistniałych pożarów potwierdziły, że charakteryzują się one dużą reaktywnością, podatnością na zagrzaną, prowadzące do zapalenia. Cechują je dwuetapowe procesy przyłączania składników powietrza (głównie tlenu) i dwuetapowe procesy wydzielania gazów (np. tlenku i ditlenku węgla).
7. W węglach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego występują związki chemiczne w postaci wytrąceń oraz cienkich żyłek. Ich analiza mineralogiczna wykazała obecność w węglach: chlorku sodu (halitu), dolomitu, anhydrytu i gipsu, a także chlorku baru.

8. W wyniku oddziaływania solanek na węgle w warunkach laboratoryjnych, zbliżonych do naturalnych panujących w górotworze karbońskim, następują w węglach przemiany wpływające na przebieg procesów ich termicznego rozkładu. Na intensywność zmian właściwości węgla decydujący wpływ mają przede wszystkim warunki utleniająco-redukcyjne solanek. Solanki w których panują warunki redukcyjne, jest obecny jon barowy, powodują zmniejszenie podatności węgla na zagrzenie prowadzące do zapalania. Natomiast solanki o właściwościach utleniających, zawierające jon siarczanowy(VI) wywołują w większości węgla przekształcenie, skutkujące wzrostem ich zdolności do rozpalenia. Silne solanki, z których na węglach krystalizuje chlorek sodu (halit), wpływają na przemiany węgla powodujące całkowity zanik ich zdolności do przyłączania składników powietrza.

9. W celu rozpoznania antypirogenego wpływu solanek na węgle, należy przeprowadzić analizę składu chemicznego solanek i węgla oraz charakterystykę termicznego ich rozkładu. Wyniki badań wykazały przydatność metody termograwimetrycznej, w wersji oksyreaktywnej (OTA), do oceny skłonności węgla do zagrzewania prowadzącego do zapalania.

20. Wnioski do wykorzystania i kierunki dalszych badań

Poniżej określono możliwości aplikacyjne otrzymanych wyników i zaproponowano kierunki dalszych badań.

1. Badania termorozkładu węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA) wykazały zróżnicowane uwalnianie z nich składników gazowych, a także znaczące zmniejszenie zawartości wszystkich składników w gazie po kontakcie (wygrzewaniu) węgla z solanką. Solanka w zasadniczy sposób wpłynęła na ograniczenie emisji tlenu węgla. Mając te wyniki na uwadze należy charakteryzować termiczny rozkład węgla, wykonane metodą oksyreaktywnej termicznej analizy (OTA), wykorzystać oceniając ich zdolności do zgazowania.
2. Wyniki pracy oraz dalszych badań, będą stanowić bazę modelu struktury węgla ze wskazaniem w jaki sposób składniki chemiczne zawarte w solankach wpływają na przemiany powodujące obniżenie podatności węgla do zagrzenia prowadzącego do ich samozapalenia.
3. Na podstawie badań składu chemicznego węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego zwrócono uwagę na występowanie w nich szkodliwych składników chloru i bromu. Analizy zawartości chloru w badanych węglach wskazują, że jego ilość sięga 18090 ppm (do 7,58% w popiele po spaleniu węgla). W jednym z badanych węgla stwierdzono anomalną zawartość chloru wynoszącą 78410 ppm. Ilość bromu sięga 229 ppm. Kontynuacja dalszych badań zawartości chloru i bromu w węglach powinna rozszerzyć bazę danych o obecność tych szkodliwych pierwiastków w węglonośnych utworach karbonu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.
4. Solanki kopalniane wzbogacone w składniki chemiczne, w tym szkodliwe dla środowiska wodnego na powierzchni, można po zbadaniu ich własności antypirogennych, wykorzystać powszechnie w prewencji pożarowej w wyrobiskach górniczych kopalń.

5. Aktualny stan badań problemu samoistnego zagrzenia węgla prowadzącego do jego zapalenia w kopalniach wskazuje na konieczność wykorzystania prac modelowych. Aby wyniki tych badań były wiarygodne należy wprowadzić do modeli prawidłowe dane procesów zapalania węgla. Istotne informacje opisują parametry charakteryzujące ich reaktywność, które jak wykazano w pracy, można uzyskać badając węgle metodą oksyreaktywnej termicznej analizy (OTA). Wyniki pracy dotyczące termicznego rozkładu węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego mogą być wykorzystane do modelowania procesów zapożarowania w kopalniach na Górnym Śląsku.

Literatura

1. Avila C., 2012: Predicting self-oxidation of coals and coal/biomass blends using thermal and optical methods. Ph.D. Dissertation, University of Nottingham, Nottingham, United Kingdom.
2. Avila C., Wu T., Lester E., 2014: Estimating the spontaneous combustion potential of coals using thermogravimetric analysis. *Energy & Fuels*, 28(3), p. 1765-1773.
3. Bebek M., Pluta I., Mitko K., 2003: Fizykochemiczna analiza wód słonych i solanek. *Przegląd Górniczy*, Nr 12, s. 39-45.
4. Benfell K.E., Beamish B.B., Rodgers K.A., 1996: Thermogravimetric analytical procedures for characterizing New Zealand and Eastern Australian coals. *Thermochimica Acta* Vol. 286, p. 67-74.
5. Budryk W., 1947: Pożary podziemne, Biuro Wyd. Techn., CZPW.
6. Buła Z., Kotas A., 1994: Atlas geologiczny Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Warszawa, Wyd. PIG.
7. Bzowski Z., Stempin M., 1998: Oznaczanie głównych składników substancji mineralnej w węglu kamiennym metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (XRF). *Prace Głównego Instytutu Górnictwa* Nr 834.
8. Całus Moszko J., Białecka B., 2013: Analiza możliwości pozyskania pierwiastków rzadkich z węgla kamiennych i popiołów lotnych z elektrowni. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*, T. 29(1), s. 67-80.
9. Cebulak S., Langer-Kuźniarowa A., 1997: Application of oxyreactive thermal analysis to the examination of organic matter associated with rocks. *Journal of Thermal Analysis* Vol. 50, p. 175-190.
10. Cebulak S., Śmieja – Król B., Duber S., Misz M., Marawski A.W., 2003: Oxyreactive thermal analysis. A good tool for the investigation of carbon materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 77, p. 201-206.
11. Czarnocki S., 1935: Polskie Zagłębie Węglowe w świetle badań geologicznych ostatnich dwudziestu lat 1914-1934. Warszawa, Wyd. PIG.
12. Dembowski Z., 1972: Ogólne dane o Górnośląskim Zagłębiu Węglowym. *Prace Instytutu Geologicznego*, T. 61.
13. Doktorowicz-Hrebnicki S., Bocheński T., 1945: Zasady nowej nomenklatury pokładów węgla w Polskim Zagłębiu Węglowym. *Przegląd Górniczy*, T.1, Nr 32, s. 256-267.
14. Evangelou V., 2018: Pyrite oxidation and its control. Boca Raton, CRC press.
15. Garcia P., Hall P.J., Mondragon F., 1999: The use of differential scanning calorimetry to identify coals susceptible to spontaneous combustion. *Thermochimica Acta*, 336(1-2), p. 41-46.
16. Gothan W., 1913: Die oberschlesische Steinkohlenflora. ABH. Preuss Geol. Landesanst. N. F. 75, Berlin.
17. Hanak B., Kokowska-Pawłowska M., Nowak J., 2011: Pierwiastki śladowe w łupkach węglowych pokładu 405. *Zeszyty Politechniki Śląskiej, Górnictwo i Geologia*, T. 6, Z. 4, s. 27-38.
18. Hycnar J.J., Tora B., 2015: Analiza zawartości metali w węglach i produktach ich spalania. *CUPRUM – Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud*, Nr 2 (75), s. 157-168.
19. Jaros A., 1975: Zarys dziejów górnictwa węglowego, Warszawa-Kraków, Wyd. PWN.
20. Jureczka J., 2008: Drogi i bezdroża podziału litostratygraficznego karbonu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. W: *Materiały XXX Sympozjum „Geologia formacji węglonośnych Polski”*. Kraków, AGH, s. 39-46.

21. Karabakan A., Yurum Y., 2000: Effect of the mineral matrix in the reactions of shales. Part 2. Oxydation reactions of Turkish Goynuk and US Western Reference oil shales. *Fuel*, Vol. 79, p. 785-792.
22. Klozy-Kaczmarczyk B., Mazurek J., 2013: Studium of Merkury content in selected coal of the Upper Silesian Coal Basin. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, T. 29, Z. 4, s. 95-106.
23. Kok M.V., 2002: Thermal analysis applications in fossil fuel science. *Journal of Thermal Analysis and Colorimetry*, Vol. 68, p. 1061-1077.
24. Kokowska-Pawłowska M., 2016: Związek zawartości pierwiastków śladowych z substancją mineralną i organiczną w litotypach z pokładu 308 (warstwy orzeskie) GZW. *Systemy wspomaganie w inżynierii produkcji, Geochemia i Geologia Środowiska Terenów Uprzemysłowionych*, Z. 5(17).
25. Kotas A., 1982: Zarys budowy geologicznej Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. W: *Przewodnik 54 Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego w Sosnowcu*, Warszawa, Wyd. Geol., s. 45-72.
26. Korta A., Lasoń M., Maciejasz Z., 1959: Niektóre badania nad samozapalnością węgla kamiennych jako zjawiskiem katalitycznymi. *Archiwum Górnictwa*, T. V, z. 1 – 2.
27. Kowalski W.M., 1977: Petrografia pstrych utworów górnośląskiej serii piaskowcowej (namur górny) Rybnickiego Okręgu Węglowego. *Zeszyty Naukowe AGH, Seria Geologia T. 3, Z. 1*, 1-57.
28. Kosewska M., Wróblewska K., 1995: Chlor w gazie koksowniczym na poszczególnych etapach jego oczyszczania. *Karbo-Energochemia-Ekologia*, T. 40, s. 294.
29. Kralik J., 1984: Tepelné změny uhlonosných sedimentů při požerach důlních odvalů a přírodním hoření uhelných slojí. *Sbornik věd. prací Vys. školy báň. v Ostravě* 30 (1), s. 171-198.
30. Kruszewska K., Pindel T., 2006: Opracowanie mineralogiczne próbki węgla z chodnika transportowego D-6 pokł. 409/4 w KWK Zofiówka, WNZ UŚI.
31. Kuhl J., Ziółkowski J., 1954: Pierwiastki rzadkie w górnośląskim węglu. *Przegląd Górniczy*, T. 10, Nr 1, s. 180.
32. Kuśmierska J., 1984: Zanieczyszczenia polskich węgla kamiennych w aspekcie ochrony środowiska. W: *Problemy badań węgla w pracach geologiczno-złożowych nowych technologii jego utylizacji*, s. 94-104.
33. Lamplough F.E., Hill A.M., 1913: The slow combustion of coal dust and its thermal value, *Trans. Inst. Min. Eng.*, p. 629 – 657.
34. Larsen J.W., Kovac J., 1978: *Organic Chemistry of Coal*. ACS Symposium Series, Vol. 71.
35. Li B., Chen G., Zhang H., Sheng C., 2014: Development of non-isothermal TGA-DSC for kinetics analysis of low temperature coal oxidation prior to ignition. *Fuel*, 118, p. 385-391.
36. Lipiarski I., 2001: Pstre utwory jako wynik facjalnego wietrzenia i termicznego przeobrażenia utworów górnego karbonu GZW. W: *Materiały XXIV Sympozjum „Geologia formacji węglonośnych Polski”*, Kraków AGH, s. 39 – 46.
37. Maciejarz Z., Kruk F., 1977: *Požary podziemne w kopalniach*. Katowice, Wyd. Śląsk.
38. Marcol A., Pluta Sz., 2011: Zmiany zalegania pokładów warstw siódłowych w kopalni „Marcel” w aspekcie rozpoznania tektonicznego oraz wstępnych badań hydrochemicznych. W: *Materiały Międzynarodowej Konferencji HYDROGEOCHEMIA11*. Wyd. VSB- Ostrava, s. 63-64.
39. Mathabela Z.A., 2016: Prediction of spontaneous combustion in coal by use of thermogravimetry. Ph.D. Dissertation, University of Witwatersrand Johannesburg, South Africa.
40. Michael R., 1913: *Über Steinsalz und Sole in Oberschlesien*. *Jahrbuch der Koniglich Preufsichen. Geologischen Landensanstalt* H. 34, No 1, Z. 2., p. 341-382.

41. Mielecki T., 1948: Przyczynek do poznania zawartości chloru w polskich węglach. Biuletyn Instytutu Naukowo-Badawczego Przemysłu Węglowego, Komunikat Nr 36, s. 1-5.
42. Olpiński W., 1961: Wpływ wilgoci na proces samozagrzewania węgla. Archiwum Górnictwa, z. 6.
43. Onifade M., Genc B., 2018: Modelling spontaneous combustion liability of carbonaceous materials. *International Journal of Coal Science & Technology*, 5(2), p. 191-212.
44. Pałys J., 1971: Pochodzenie słonych wód w karbonie ważniejszych zagłębi węglowych Europy na tle ich geologicznego rozwoju. *Prace Instytutu Geologicznego*, T. 62.
45. Parr S.W., Milner R.T., 1925: The oxidation of coal at storage temperatures. *Ind. A. Eng. Chem.*, Vol. 17, p. 115-117.
46. Parzenty H.R., 1995: Wpływ nieorganicznej substancji mineralnej na zawartość niektórych pierwiastków śladowych w węglu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Katowice, Wyd. Uśl.
47. Pis J., de la Puente G., Fuente E., Moran A., Rubiera F., 1996: A study of the self-heating of fresh and oxidized coals by differential thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 279, p. 93-101.
48. Pluta I., 2005: Wody kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego – geneza, zanieczyszczenia i metody oczyszczania, *Prace Naukowe GIG*, Nr 865, Katowice.
49. Pluta I., 2011: Hydrogeochemia utworów karbonu obszarów górniczych południowej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Katowice, Wyd. GIG.
50. Pluta I., 2014: Hydrogeochemia utworów karbonu obszarów górniczych zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Katowice, Wyd. GIG.
51. Pluta I., Zuber A., 1995: Origin of brines in the Upper Silesian Coal Basin (Poland) inferred from stable isotope and chemical data. *Applied Geochemistry*, Vol. 10, p. 447-460.
52. Pluta Sz., Cebulak S., 2012: Wykorzystanie oksyreaktywnej analizy termicznej do badania wpływu solanek kopalnianych na właściwości węgla. W: *Materiały VI Seminarium Naukowego nt.: Aktualne problemy chemii analitycznej*, s. 16.
53. Pluta Sz., Zajac Z., 2012: Wykorzystanie solanek w prewencji pożarowej zrobow pokladu 510/1 w kopalni „Jas-Mos”. W: *Materiały XXIX Seminarium nt.: Zwalczenie zagrożenia metanowego i pożarowego w kopalniach węgla kamiennego – teoria i praktyka*, Wyd. SITG Rybnik, s. 51-60.
54. Pluta Sz., Plewa F., 2017a: Zanieczyszczenia w węglach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego w aspekcie europejskiego limitu ich uwalniania do powietrza na przykładzie chloru, W: *Materiały Konferencyjne IV Kongresu Górniczego AGH Kraków 20-22.11.2017*.
55. Pluta Sz., Plewa F., 2017b: Pollution of coals of the Upper Silesian Coal Basin from the perspective of the European registers of the release and transfer of pollutants to air – the case of chlorine, In: *IOP Congress Series: Earth and Environmental Science*, Vol. 174, Conference 1 012011, IOP Publishing Ltd, 2017.
56. Pluta I., Hałas S., Krawczyk P., 2001: Minerale w węglu KWK Marcel w aspekcie badań izotopowych ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$). *Materiały XLIV Zjazdu Naukowego PTChem i SITPCh*, Katowice 2001, S-5 –K1.
57. Pluta I., Cebulak S., Marcol A., 2008: Wstępna analiza współzależności własności hydrochemicznych wód i oksyreaktywności węgla w aspekcie występowania zagrożeń skojarzonych. W: *Materiały XXX Seminarium „Zagrozenia skojarzone- teoria i praktyka”* Rybnik, s. 87-91.
58. Pluta I., Marcol A., Cebulak S., Pluta Sz., 2011: Badania hydrochemiczne wód i oksyreaktywności węgla w strefie zmian zalegania pokladu 507 w kopalni „Marcel”. W: *Materiały XXXIV Sympozjum nt.: Geologia formacji węglonośnych Polski*. Kraków, Wyd. AGH, s. 37-42.

59. Qin Z., 2018: New advances in coal structure model. *International Journal of Mining Science and Technology*, 28(4), p. 371-409.
60. Roga B., Winskowska L., Ihnatowicz A., 1955: *Chemia węgla*. Warszawa, Państwowe Wydawnictwo Techniczne.
61. Rózkowska A., 1987: Zawartość chloru w węglach kamiennych Górnosląskiego Zagłębia Węglowego. *Kwartalnik Geologiczny*, T. 31, Nr 1, s. 57-68.
62. Rózkowski A., 1965: Charakterystyka hydrogeologiczna górnego karbonu Górnosląskiego Zagłębia Węglowego. *Biuletyn Instytutu Geologicznego Z badań hydrogeologicznych w Polsce*, T. 3, s. 104-154.
63. Rózkowski A., 2002: Solanki Górnosląskiego Zagłębia Węglowego. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 404, s. 191-214.
64. Rózkowski A., (red.), 2004: Środowisko hydrogeochemiczne karbonu produktywnego Górnosląskiego Zagłębia Węglowego. Katowice, Wyd. UŚI.
65. Saleh M., Nugroho Y.S., 2013: Thermogravimetric study of the effect of particle size on the spontaneous combustion of Indonesian low rank coal. *Applied Mechanics and Materials. Trans Technical Publication*, 330, p. 101-105.
66. Smoliński A., Howaniec N., Stańczyk K., 2006: Metody badania reaktywności węgla w procesach spalania i zgazowania. *Prace Naukowe GIG, Górnictwo i Środowisko*, Nr 4, s. 77-92.
67. Stańczyk K., Smoliński A., Winnicka G., 2008: Reaktywność i właściwości fizykochemiczne polskich węgli kamiennych i brunatnych. W: *Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego*. Praca zbiorowa, IChPW, s. 115-130.
68. Stopa S.Z., 1957: Podział stratygraficzny karbonu produktywnego w Zagłębiu Górnosląskim. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, T. 115, s. 195-238.
69. Strugała A., 1998: Substancja mineralna węgla kamiennego i jej przemiany w procesie koksowania. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, T. 14, z. 1.
70. Śmieja-Król B., 2005: Zastosowanie oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA) w badaniach uronośnej materii organicznej. *Praca doktorska UŚI* s. 144.
71. Trenczek S., 2006: Zagrożenie pożarami endogenicznymi a zagrożenia naturalne w aspekcie obowiązujących przepisów. *Materiały Sympozjum nt.: Zagrożenia naturalne w górnictwie*, Wyd. GIG, s. 441-454.
72. Tronow B.W., 1940: Fenolnaja teorij okislenia ugiej, *Turn. Prikt Chemii* T. 7.
73. Twardowska I., Szczepańska J., Witczak S., 1988: Wpływ odpadów górnictwa węgla kamiennego na środowisko wodne. Ocena zagrożenia, prognozowanie, zapobieganie. *Prace i Studia Polskiej Akademii Nauk*, Nr 35, s. 251.
74. Vejahati F., Xu Z., Gupta R., 2010: Trace elements in coal: associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization – a review. *Fuel*, Vol. 89, No 4, p. 904-911.
75. Wang H., Długogorski B.Z., Kennedy E.M., 2002: Kinetic modeling of low temperature oxidation of coal. *Combustion and Flame*, 131(4), p. 452-464.
76. Wang Y., Xue S., Wang J., Zhang Y., 2017: Experimental study on the molecular hydrogen release mechanism during low-temperature oxidation of coal. *Energy & Fuels*, 31(5), p. 5498-5506.
77. Wang X., 2020: Spontaneous combustion of coal, characteristics evaluation and risk assessment. Springer, p. 72.
78. Watanabe W. S., Zhang D.K., 2001: The effect on inherent and added inorganic matter on low temperature oxidation reaction of coal. *Fuel Processing Technology*, Vol. 74, p. 145-160.
79. Weselowski W.S., Orleańska G.L., 1951: Rozpoznawanie naczalnoj stadii okislenija kamiennych uglej. *Izw. AN SSSR, OTN*, Nr 7.

80. Widawska – Kuśmierska J., 1981: Występowanie pierwiastków śladowych w polskich węglach kamiennych. *Przegląd Górniczy*, Nr. 7, s. 455-459.
81. Zhang D.K., Sujanti W., 1999: The effect of exchangeable cations on low-temperature oxidation and self-heating of a Victorian brown coal. *Fuel*, Vol. 78, p. 1217-1224.
- 82 . Zhang Y., Li Y., Huang Y., Li S., Wang W., 2018: Characteristics of mass, heat, and gaseous products during coal spontaneous using TG/DSC-FTIR technology. *Journal of Thermal Analysis and Colorimetry*, 13(30), p. 2963-2974.

Spis tabel

Tabela 7.1a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla krakowskiej serii piaskowcowej (KSP) z pokładów 206, 209 uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Tabela 7.1b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołu ze spalonych węgla krakowskiej serii piaskowcowej (KSP) z pokładów 206, 209

Tabela 7.2.1a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej (SM₁) pokładów 308, 348, 361 i 364/1 uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Tabela 7.2.1b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgla pokładów 308, 348, 361 i 364/1

Tabela 7.2.2a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej (SM₂) pokładów górnej części warstw rudzkich pokładów: 403/3, 404/4, 405/2, 409/4 uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Tabela 7.2.2b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgla pokładów 403/3, 404/4, 405/2, 409/4

Tabela 7.3a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla warstw siodłowych górnośląskiej serii piaskowcowej (GSP₂) z pokładów: 502/2, 503, 505, 507 i 510/1 uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Tabela 7.3b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgla górnośląskiej serii piaskowcowej (GSP₂) z pokładów 502/2, 503, 505, 507 i 510/1

Tabela 7.4.1a. Parametry procesów termicznego rozkładu węgla serii paralicznej warstw porębskich (SP₁) uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Tabela 7.4.1b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgla serii paralicznej warstw porębskich (SP₁)

Tabela 7.4.2a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii paralicznej pokładów 712/2 i 713/1 uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Tabela 7.4.2b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgla pokładów 712/2 i 713/1

Tabela 9.3a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla pokładu 507 strefy nasunięcia michałkowicko-rybnickiego uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Tabela 9.3b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgla z pokładów 506-507 strefy nasunięcia michałkowicko-rybnickiego

Tabela 11a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla pokładów 505 i 507 uzyskane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Tabela 11b. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgla z pokładów 505 i 507

Tabela 13.1. Parametry charakteryzujące procesy utleniania węgla pokładu 510/1 uzyskane metodą analizy termicznej (OTA)

Tabela 13.2. Zawartość wybranych składników chemicznych popiołów pochodzących ze spalonych węgla górnośląskiej serii piaskowcowej (GSP) z pokładu 510/1

Tabela 14. Zawartość wybranych składników chemicznych w wodach oddziałujących na węgle

Tabela 14.1 Parametry procesów termicznego rozkładu węgla krakowskiej serii piaskowcowej pokładu 209 po jego kontakcie z solankami

Tabela 14.2a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej pokładu 308 po kontakcie z solankami

Tabela 14.2b. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej pokładu 364/1 po kontakcie z solankami

Tabela 14.2c. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej pokładu 403/3, po jego kontakcie z solanką

Tabela 14.3a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla górnośląskiej serii piaskowcowej pokładu 505 po kontakcie solankami

Tabela 14.3b. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla górnośląskiej serii piaskowcowej pokładu 507 po kontakcie solankami

Tabela 14.3c. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla górnośląskiej serii piaskowcowej pokładu 510/1 po kontakcie z solankami

Tabela 14.4a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii paralicznej pokładu 600 po kontakcie z solankami

Tabela 14.4b. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla krakowskiej serii piaskowcowej pokładu 712/1-2 po oddziaływaniu na niego solanekRys.

Tabela 14.4c. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii paralicznej pokładu 713/1 po oddziaływaniu z solankami

Tabela 14.4a. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii paralicznej pokładu 600 po kontakcie z solankami

Tabela 14.4b. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla krakowskiej serii piaskowcowej pokładu 712/1-2 po oddziaływaniu na niego solanek

Tabela 14.4c. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii paralicznej pokładu 713/1 po oddziaływaniu z solankami

Tabela 14.2d. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej pokładu 409/4 po jego kontakcie z solanką

Tabela 14.2e. Parametry charakteryzujące procesy termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej pokładu 409/4 po oddziaływaniu z solanką

Tabela 16.1. Skład gazów uwalnianych z węgla i po jego kontakcie z solanką w temperaturze 50°C

Tabela 16.2. Skład gazów uwalnianych z węgla i po jego kontakcie z solanką w temperaturze 75°C

Tabela 17.1. Wartości wskaźnika samozapalności Sz^a oraz energii aktywacji węgla z pokładu 510/1

Tabela 17.2. Zawartość wybranych składników chemicznych w wodach wypływających w rejonie pokładu 510/1

Tabela 18. Zawartość chloru i bromu w węglach z różnych serii litostratygraficznych (pokładów) Górnośląskiego Zagłębia Węglowego

Spis rysunków

Rys. 3.1. Przekrój geologiczny (W-E) przez południowo-zachodni obszar Górnośląskiego Zagłębia Węglowego: Q - czwartorzęd, Mio - miocen, SM – seria mułowcowa, GSP – górnośląska seria piaskowcowa, SP – seria paraliczna (na podstawie W. Kriegera)

Rys. 6.1. Obszary górnicze kopalń, z których pobrano próbki węgla (według nazw kopalń obowiązujących przed restrukturyzacją górnictwa, przed 1989 rokiem) (Objaśnienia: ——— wychodne spągu utworów karbonu, — • — granica państwa) (opracowanie własne na podstawie pracy Pluta (2005) [48])

Rys. 6.2. Krzywe charakteryzujące termiczny rozkład węgla kamiennego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego uzyskane metodą oksyreaktywnej termicznej analizy (OTA) na podstawie dotychczasowych badań (Cebulak i in. 2003, Śmieja-Król 2005) [10,70]

Rys. 6.3a. Charakterystyka termicznego utleniania węgla w różnych warunkach zmian temperatury: a - 5°C/min, b - 10°C/min

Rys. 6.3b. Charakterystyka termicznego utlenienia węgla w różnych warunkach zmian atmosfery dynamicznej powietrza: a - 4,0 cm, b - 4,6 cm

Rys. 6.4. Charakterystyka termicznego rozkładu próbek węgla o masie 100 mg (a), 200 mg (b), 400 mg (c), 800 mg (d) wykonane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Rys. 7.1. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla pokładów: a, b – 206, c - 209

Rys. 7.2.1. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej (SM₁) pokładów: a - 308, b - 348, c - 361, d - 364/1 przeprowadzonego w warunkach oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Rys. 7.2.2. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej z pokładów: a - 403/3, b - 404/4, c - 405/2 i d - 409/4 przeprowadzona metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Rys. 7.3. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla górnośląskiej serii piaskowcowej warstw siodłowych (GSP₂): a - 502/2, b - 503, c - 505, d - 506, e - 510/1 przeprowadzona metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Rys. 7.4.1. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla górnośląskiej serii piaskowcowej (GSP₂) warstw porębskich: a - 600, b - 626/1 przeprowadzona metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Rys. 7.4.2. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla serii paralicznej warstw jakłowieckich: a - 712/2, b - 713/1 przeprowadzona metodą oksyreaktywnej analizy termicznej

Rys. 9.1. Charakterystyki termicznego rozkładu węgla: a - z chodnika C-5, b - z uskoku o zrzucie 4,5 m, c - z uskoku o zrzucie 7,5 m w pokładzie 505 wykonane metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA)

Rys. 10. Uproszczony schematyczny przekrój rejonu pokładów grupy „500” w kopalni „Marcel” gdzie stwierdzono zanik pokładów (- - - -) gdzie: Mio - miocen, GSP - górnośląska seria piaskowcowa, ——— uskoku Markłowieck IV, strefa zaburzeń tektonicznych (rysunek własny z pracy Pluta i in. 2011 [58])

Rys. 11. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla z pokładów 505 i 507

Rys. 12.1. Charakterystyki termicznego rozkładu węgla z pokładu 712/1-2: a - węgiel bez kryształów soli, b - węgiel ze szczelin, pokryty kryształami soli (z pracy: Pluta i in. 2008 [57])

Fot. 12.1. Kryształy halitu na powierzchni węgla i obudowie wyrobiska (zdjęcie własne)

Fot. 12.2. Węgiel z rejonu wypływu solanek (zdjęcie własne)

Fot. 12.3. Węgiel z rejonu uskoku kolejowego kopalni „Marcel” (zdjęcie własne)

Rys. 13. Charakterystyka termicznego rozkładu węgla pokładu 510/1: a - próbka bruzdowa, b – węgiel z powierzchni ociosu, przeprowadzona metodą oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA) Rys.

14.1. Charakterystyki procesów termicznego rozkładu węgla krakowskiej serii piaskowcowej: pochodzącego z pokładu 209 (a), po jego oddziaływaniu z solankami: solanka 1(b), solanka (c), solanka (d)

Rys. 14.2a. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla serii piaskowcowej: z pokładu 308 (a), po kontakcie z solankami: solanka 3 (b), solanka 6 (c), solanka 8 (d)

Rys. 14.2b. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej: z pokładu 364/1 (a), po kontakcie z solankami: solanka 6 (b), solanka 1 (c)

Rys. 14.2c. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej: z pokładu 403/3 (a), po oddziaływaniu na niego solanki 6 (b)

Rys. 14.2d. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej: z pokładu 409/4 (a), po oddziaływaniu na niego solanki 7 (b)

Rys. 14.2e. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla serii mułowcowej: z pokładu 409/4 (a), po kontakcie z solanką 4 (b)

Rys. 14.3a. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla górnośląskiej serii piaskowcowej: z pokładu 505 (a), po jego oddziaływaniu z solankami: solanka 10 (b), solanka 5 (c)

Rys. 14.3b. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla górnośląskiej serii piaskowcowej: z pokładu 507 (a), po kontakcie z solankami: - solanka 1 (b), solanka 6 (c)

Rys. 14.3c. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla górnośląskiej serii piaskowcowej: z pokładu 510/1 (a), po oddziaływaniu na niego solanek: solanka 1 (b), - solanka 7 (c), solanka 10 (d)

Rys. 14.4a. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla serii paralicznej: z pokładu 600 (a), po oddziaływaniu na niego solanek: solanka 1 (b), solanka 3 (c), solanka 6 (d)

Rys. 14.4a. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla serii paralicznej: z pokładu 600 (a), po oddziaływaniu na niego solanek: solanka 1 (b), solanka 3 (c), solanka 6 (d)

Rys. 14.4b. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla serii paralicznej: z pokładu 712/1-2 (a), po oddziaływaniu na niego solanek, solanka 5 (b), solanka 9 (c)

Rys. 14.4c. Charakterystyka procesów termicznego rozkładu węgla serii paralicznej: z pokładu 713/1, po oddziaływaniu na niego solanek: solanka 1 (b), solanka 8 (c)

Rys. 15. Zmienność charakterystyki termorozkładu węgla pokładu 406/1 kopalni „Zofiówka” a - węgiel suchy, b - osad węglowy po jego kontakcie z solanką (z pracy Pluta i in. 2008 [57])

Rys. 17. Miejsca pobierania próbek węgla do badań na tle uproszczonego schematu wyrobisk górniczych: (●) – węgiel do oznaczenia wskaźnika samozapalności, (○) – węgiel do badań laboratoryjnych wpływu solanek (rysunek własny z pracy Pluta, Zajac 2012 [53])

Rys. 17.1. Charakterystyki termorozkładu węgla: z pokładu 510/1 (a) oraz po jego kontakcie z solankami: solanka 1 (b), solanka 2 (c) (rysunek własny z pracy Pluta, Zajac 2012 [53])