

Ing. Vladimír H r u b ý, VÚHU

D.t. Vladimír K u s ý, VÚCHVU

Využití plynové chromatografie k identifikaci produktů samovznícení
hnědého uhlí

Úvod

Vzestup těžeb hnědého uhlí v SHR, jehož těžiště se zejména v posledních letech přenáší z hlubinných dolů do lomových provozů je narušován vznikem zápar a ohňů. Důlní zápary a ohně způsobují nejen značné národohospodářské ztráty, negativně ovlivňují ekonomické výsledky provozů, ale podílejí se i na znečišťování ovzduší pracovišť lomů, případně oblastí s bytovou zástavbou.

Většina zápar a ohňů, které v posledních letech v lomových provozech vznikají je způsobena samovznícením uhelné substance. Řešení výzkumných problémů v rámci rezortního úkolu "Výzkum eliminace vlivů povrchové těžby na životní a pracovní prostředí" bylo mj. zaměřeno i na identifikaci látek, které tímto procesem vznikají.

Hlavní pozornost byla věnována produktům vznikajícím v průběhu skryté přípravy uhlí k samovznícení tj. ve stadiu, kdy teplota uhelné substance v provozních podmínkách stoupá nad teplotu okolí až na hodnotu, které odpovídá bodu vznětu za známých podmínek.

Proces samovznícení probíhá v několika stadiích z nichž již v období tzv. skryté přípravy uhlí k samovznícení dochází k desorpci některých uhlovodíků např. metanu, etanu, propanu, isobutanu a dalších sorpci vázaných uhlovodíků. Druhá fáze procesu při rychlém nárůstu teplot je provázena vývinem charakteristicky a nepříjemně páchnoucích dýmů, které značně zhoršují ovzduší pracovišť v lomu i okolí. Dokladem toho, že se v řadě případů nejedná o zanedbatelné množství emisí jsou obrázky č.1 a č.2. Vývin značného množství emisí je charakteristický pro rozsáhlé plošné zápary a neuzavřená důlní díla, zejména chodby po předchozím hlubinném dobývání.

Experimentální část

Získání dostatečného množství emisí přímo v provozních podmínkách je z bezpečnostních i technických důvodů noreálné. Proto bylo pro získání potřebného množství vzorků pro složitý rozbor použito dřívějších zkušeností využívaných při studiu procesu samovznícení uhlí. Prototypovým zařízením pro stanovení sklonu uhlí k samovznícení se podařilo získat odpovídající množství vzorku.

Předností tohoto zařízení je schopnost modelového napodobení procesu samovznícení včetně předchozí preparace uhlí. Přístroj PSU je v podstatě elektricky vytápěná bomba s plynotěsným přívodem i odvodem plynného média např. vzduchu, kyslíku, event. inertního plynu. Bomba je umístěna v tepelně izolovaném plášti a lze ji programově zahřívat, současně je opatřena Pt-teploměry pro registraci teplot uhlí i topného pláště. Na výstupu z bomby, do které se vloží zkoušený vzorek uhlí, je možný odběr vzorků vznikajících plynných i kapalných látek. Produkty vznikající v průběhu modelového procesu samovznícení byly na výstupu z přístroje zachycovány systémem kondenzačních nádobek vložených do chladicí lázně s teplotou pod -50°C . Pro daný účel bylo provedeno 20 modelových zkoušek samovznícení uhlí se vzorky hnědého uhlí z lomových provozů SHR. Dehtovité složky byly zachycovány od počátečního stadia uvolňování plynných látek až po dosažení hodnot odpovídajících teplotám samovznícení za zvolených pokusných podmínek.

Preparační zpracování vzorků

Vzorek produktu modelového samovznícení hnědého uhlí o objemu cca 5 ml byla viskózní kapalina charakteristického zápachu, hnědé barvy. Pro analytické zpracování byly dehtovité podíly rozpouštěny v sirouhlíku, který vykazuje relativně nízký signál plamenoionizačního detektoru v plynové chromatografii, která byla jako jedna z moderních metod zvolena pro identifikaci zplodin samovznícení, které dosud nejsou popsány v odborné literatuře. Další výhodou je jednoduché spektrum, které vykazuje sirouhlík v infračervené oblasti na analyzátoru infrared UR-20 fy K. Zeiss Jena, který je v laboratořích VÚHU k dispozici.

Orientační chromatografický rozbor na kolonách s různou polaritou naznačil, že se jedná o velmi bohatou směs organických látek různých fyzikálních a chemických vlastností. Chromatogram na nepolární koloně určoval široké rozmezí bodu varu obsažených látek. Naproti tomu z posunů elucí některých hlavních komponent na polární fázi bylo možno očekávat přítomnost nepolárních až silně polárních látek.

Na základě provedených informativních zkoušek bylo zřejmé, že směs je příliš složitá, než aby jí bylo možno analyzovat přímo. Proto byla provedena úprava získaného vzorku tak, že dehtovité podíly byly rozděleny na několik frakcí preparační plynovou chromatografií. K preparaci byl využit přístroj fy CARLO ERBA model 2400 V s tepelně vodivostním detektorem. Celkem bylo získáno 7 frakcí, které se dále laboratorně hodnotily analytickou plynovou chromatografií. Byla volena rozdílná polárnost chromatografických kolon a to jak v izotermním, tak i v programovaném teplotním režimu. Ostatní parametry, jako délka kolon, průtoky nosných plynů apod. byly přizpůsobeny pro použité náplně i povahu určovaných látek.

Podmínky na plynovém chromatografu fy CARLO ERBA - model 2400 T s plamenionizačním detektorem:

velikost nástřiku 0,4 - 1,2 μ l, teplota dávkovače 350 °C, skleněná nepolární kolona - délka 3 m, světlost 4 mm, Chromosorb G 80/100 mesh s 10 % SE - 30, skleněná polární kolona délka 80 cm, světlost 4 mm, náplň Chezasorb NAW, 0,1 - 0,2 mm se 7 % Carbowaxu 20 M.

Plyny na nepolární koloně: nosný plyn dusík 86 ml.min⁻¹, vodík 48 ml.min⁻¹, vzduch 270 ml.min⁻¹. Plyny na polární koloně: nosný plyn dusík 24 ml.min⁻¹, vodík 37 ml.min⁻¹, vzduch 240 ml.min⁻¹, teplotní program 140 °C - 265 °C - 30 minut na obou kolonách.

Při určování elučních indexů bylo na obou kolonách pracováno izotermně. Ze stanovených indexů na nepolární a polární koloně bylo možno za použití zakotvených fází identifikovat některé sloučeniny přímo. Hlavní složky byly potvrzeny rovněž spektrofotometrickým stanovením v infračervené oblasti (např. fenol, kresoly, xylenoly ve frakcích 1 až 3, fenantrén v 5. frakci apod.). Vzhledem k tomu, že kvanti-

tativní stanovení bylo možno technicky zajistit pouze z chromatografických záznamů separovaných frakcí, mají získané výsledky charakter semikvantitativních stanovení. Podle záznamů na napolární fázi jednotlivých frakcí získaných preparací byl následně stanoven jejich obsah v použitých vzorcích hnědého uhlí z lomových provozů SHR opakováním napodobením procesu samovznícení v laboratorních podmínkách.

K určení skupin nebo sloučenin obsažených v produktech samovznícení bylo při hodnocení využito chromatogramů získaných na polární koloně z první až sedmé frakce. S ohledem na charakter analyzovaného materiálu a nutné zprůměrování vzorků nebyla provedena korelace na velikost signálu použitého detektoru.

Výsledky, kterých bylo dosaženo použitím plynové chromatografie k identifikaci sloučenin vznikajících v průběhu procesu samovznícení v lomových provezech jsou uvedeny v následující tabulce č. 1.

Zastoupení látek v produktech samovznícení před vznícením

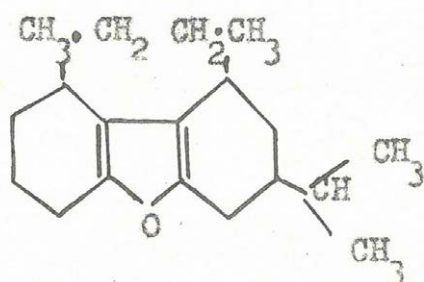
Sloučenina	Obsah v %
parařiny (olefiny)	38,4
nafteny	24,4
fenoly	18,5
alkylfurany	13,1
aromáty	5,6

Na základě stanovených elučních indexů na napolární a polární zakončené fázi bylo možno některé sloučeniny přímo identifikovat. Pravidelný vzrůst indexů na obou fázích v jednotlivých izolovaných frakcích umožnil určit další složky jako členy homologických řad např. n-parafinů, 2-metylparafinů apod. Některé z chromatograficky určených látek byly identifikovány spektrofotometrickým stanovením v infračervené oblasti. Fenol, kresoly a xylenoly byly spektrálně nalezeny ve frakcích 1 - 3. Podobně v páté frakci fenantrén. Jedna z hlavních komponent nalezená v produktech samovznícení, zakoncentrovaná v šesté frakci, vy-

kazovala v infračerveném spektru naftenový charakter. K dalšímu konkrétnímu údaji, který svědčil o přítomnosti izopropyl-skupiny bylo možno připojit hodnoty naměřené plynovou chromatografií. Rozdíl indexů naznačoval, že se může v daném případě jednat o vícejaderný aromatický uhlovodík, nebo o rozvětvený cyklický éter, typu alkylfuranu. Index na nepolární fázi o hodnotě 1987 (při 170 °C) vymezoval sloučeninu o počtu 19 uhlíkových atomů v molekule. Vzhledem k tomu, že ve VÚHU nebyl k dispozici vhodný typ hmotového spektrometru, bylo hmotové spektrum stanoveno na VŠCHT v Praze, molekulové číslo bylo určeno hodnotou 274, s tím, že v molekule je izopropyl skupina a symetrická etylskupina. Získané spektrum nevylučovalo přítomnost kyslíku v molekule.

Elementární rozbor 6-té frakce na přístroji CHNO fy CARLO ERBA model 1102, po odečtení n-parafinů, které bylo možno hodnotit jako nečistoty, stanovil obsah C - 84,6 %, H - 10,0 %, O - 5,4 %. Po přepočtu na sumární vzorec odpovídala analyzovaná sloučenina vzorci $C_{20}H_{30}O$. Vzhledem k chromatograficky stanovenému indexu na nepolární fázi, odpovídajícímu molekule o 19 atomech C byl opraven sumární vzorec na $C_{19}H_{30}O$. Z rozdílu indexů $\Delta I = 229$, blízkému 2-metylfuranu a indexu na polární fázi o hodnotě 2216 bylo možno usuzovat na přítomnost tříjaderné heterocyklické sloučeniny - dibenzofuran index 2117. Pro heterocyklickou sloučeninu svědčil i elementární rozbor poměrem H:C a stanoveným kyslíkem. Na základě přítomnosti uvedených funkčních skupin, při dodržení sumárního vzorce $C_{19}H_{30}O$ a určené molekulové váhy 274 lze předpokládat, že se jedná o di-etyl-izopropyl oktahydrodibenzofuran.

Pravděpodobný vzorec:



Vznik této dosud neuvažované sloučeniny lze vysvětlit tepelným štěpením fenolů, kdy ze dvou molekul fenolů vzniká dibenzofuran. Pro následnou alkylaci etylenem a propylenem svědčí přítomnost izo-propyl-skupiny. V redukčním prostředí zejména za specifických stavů v lomo-

vých provezech může dojít k částečné hydrogenaci. Tomuto předpokladu odpovídá i možnost tvorby dalších hydrogenovaných alkyldibenzofuranů, což lze odvodit ze shodnosti rozdílů indexů a extrapolace indexů s identifikovaným dietyl-izopropyl-oktahydrodibenzofuranem a 2 - metyl-furanem.

Přehled o látkách, které se podařilo spoluprací VÚHU, VÚCHVU CHEZA a VŠCHT v produktech zápar a ohňů identifikovat je uveden v tabulce č. 2, včetně přibližného obsahu v hm. %.

Závěr

Složení produktů vznikajících v průběhu procesu samovznícení v lemových provezech SHR je blízké svým složením nízkotepeelným karbonizačním dehtům. Převládají málo rozvětvené parafiny v rozmezí 9 - 27 C v molekule. Na druhém místě jsou nafteny a teprve na třetím fenoly s necelými 20-ti %. Nejméně zastoupenou skupinou jsou aromáty. Příznivým zjištěním je skutečnost, že nejvyšším vícejaderným aromatickým uhlovodíkem je fenantren, který nepatří do skupiny kancerogenních uhlovodíků. Poměrně vysoký obsah v produktech samovznícení vykazuje heterocyklická sloučenina určená jako dietyl-izopropyl-oktahydrodibenzofuran. Zatím nelze stanovit do jaké míry může tato významná složka produktů samovznícení ovlivnit sféry životního a pracovního prostředí. Výsledky výzkumu v dané problematice jednoznačně prokazují, že progresivní analytické metody umožňují získat potřebné informace i při řešení problémů, které by byly bez použití metod jako je plynová chromatografie, hmotová spektrometrie apod. zcela neřešitelné. K příspěvku nejsou pro rozsah analytických prací připojeny chromatografické záznamy a výpočty. Podmínky vzniku kancerogenů za vyšších teplot nebyly předmětem této práce.

Ze získaných poznatků je zřejmé, že jednotlivé provozy by měly zaměřovat pozornost při likvidaci zápar a ohňů nejen na represivní, ale zejména na preventivní opatření, kde by bylo možno dosáhnout podstatného zlepšení životního a pracovního prostředí.

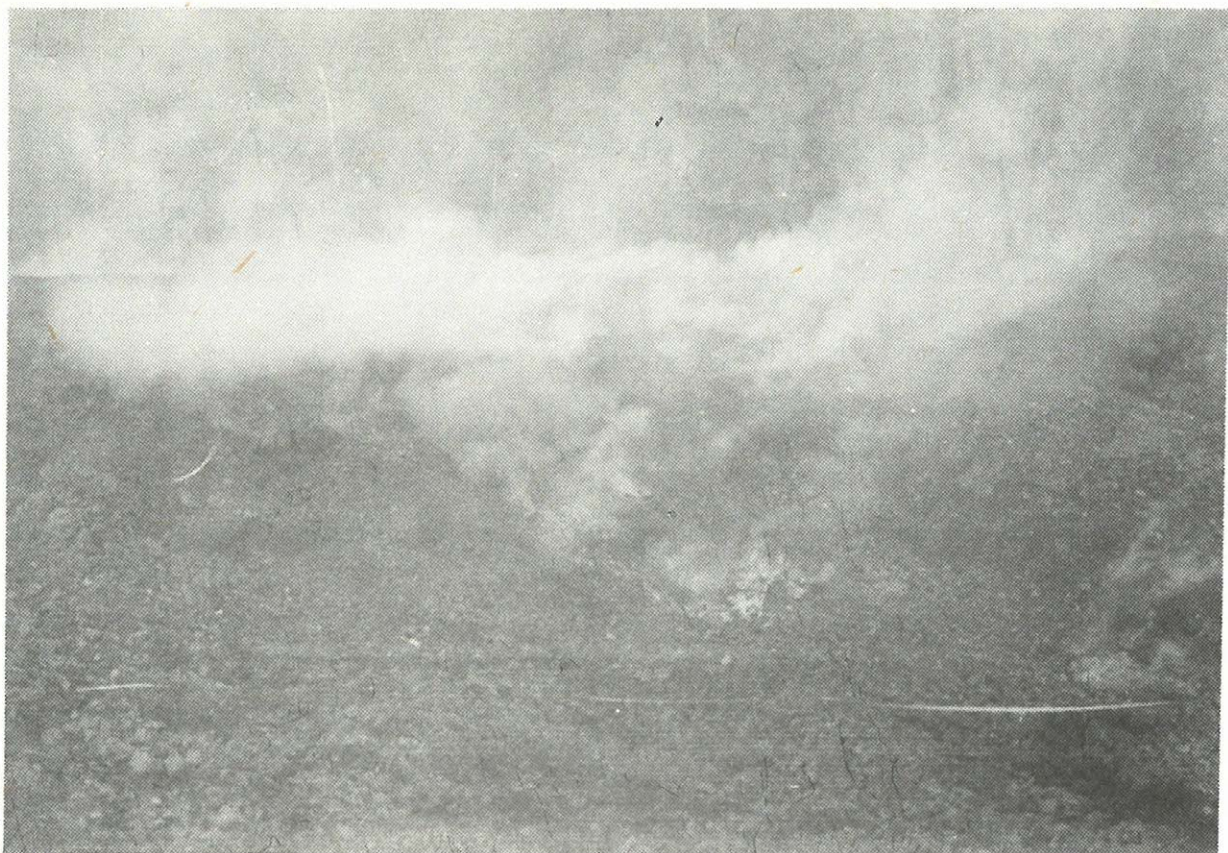
Tabulka č. 2

Složky stanovené v produktech procesu samovznícení

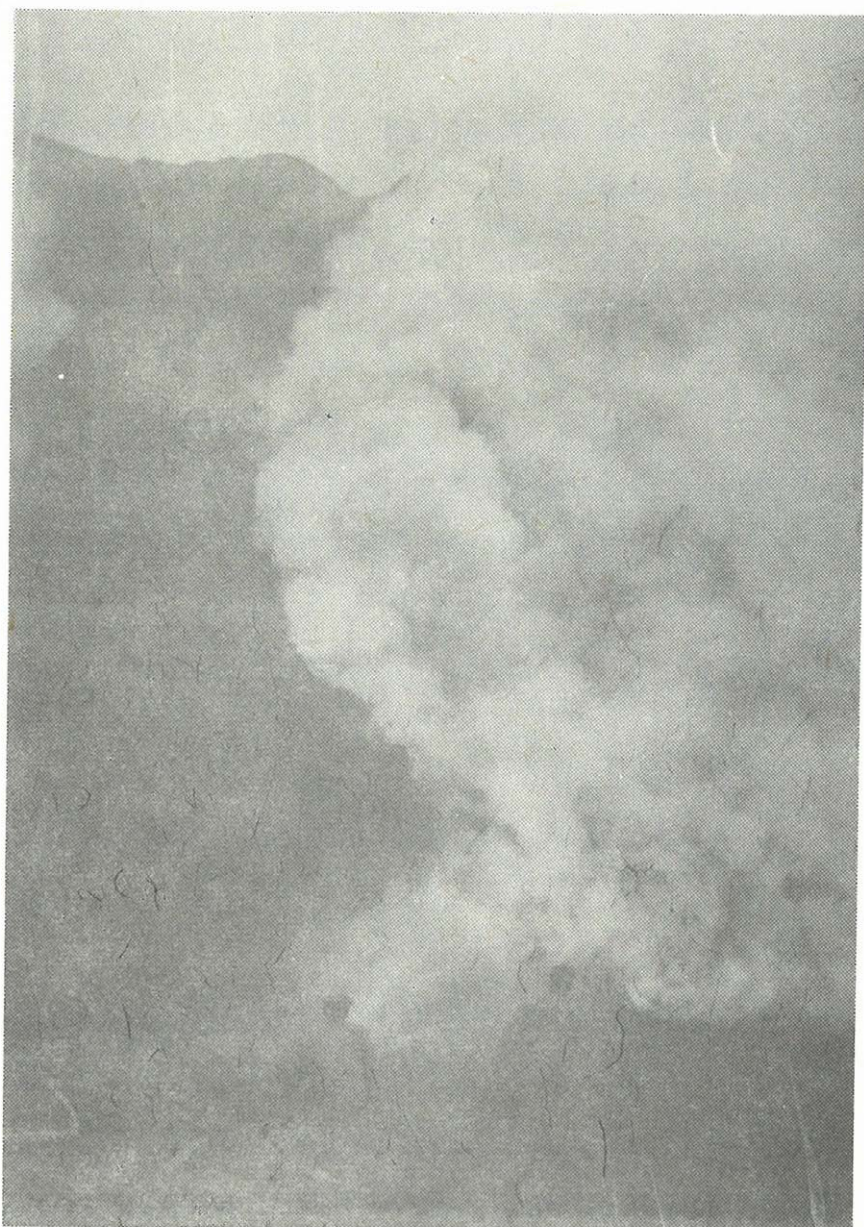
Sloučenina	přibližná hmot. %
fenol	2,0
o-kresol	2,5
m+p-kresol + 2,4-xylenol	6,6
2,3-xylenol	0,7
3,5-xylenol	3,4
3,4-xylenol	2,0
vyšší alkylfenoly	1,3
olefin ?	1,9
n-C ₉	
n-C ₁₀	
2-metyl C ₁₀	
n-C ₁₁	1,0
olefin ?	1,6
3-metyl C ₁₁	2,2
2-metyl C ₁₁	
n-C ₁₂	2,1
cca 11 naftenů	5,7
3-metyl C ₁₂	2,0
2-metyl C ₁₂	
n-C ₁₃	1,2
3-metyl C ₁₃	1,2
2-metyl C ₁₃	1,1
n-C ₁₄	1,6
3-metyl C ₁₄ + olefin ?	1,6
cca 12 naftenů	10,4
2-metyl C ₁₄	0,5
n-C ₁₅	1,1
3-metyl C ₁₅ + olefin ?	1,7
2-metyl C ₁₅	0,8
n-C ₁₆	3,2

Tabulka č. 2 - pokračování

Sloučenina	přibližná hmot. %
olefin ?	1,5
8-metyl C_{16} + olefin ?	2,0
cca 2 nafteny	3,5
alkylhydrodibenzofuran (C_{14}) ?	1,0
cca 2 nafteny	3,0
n- C_{17}	0,8
8-metyl C_{17}	0,3
2-metyl C_{17} + olefin ?	1,1
n- C_{18}	0,5
cca 3 nafteny	1,0
cca 8 alkylaromátů	2,0
n- C_{19}	0,6
2-metyl C_{19}	0,5
n- C_{20}	0,5
2-metyl C_{20}	0,3
fluoren	0,6
2-metylfluoren	0,3
metylfluoreny	0,7
fenantren	2,0
n- C_{21}	1,0
alkylhydrodibenzofuran (C_{18}) ?	1,1
naften	0,8
di-etyl-izopropyloktahydrodibenzofuran	9,0
n- C_{22}	1,2
n- C_{23}	0,9
alkylhydrodibenzofuran (C_{20}) ?	0,7
n- C_{24}	0,6
alkylhydrodibenzofuran (C_{21}) ?	0,5
n- C_{25}	0,5
alkylhydrodibenzofuran (C_{22}) ?	0,5
izo- C_{26}	0,1
n- C_{26}	0,6
n- C_{27}	0,7
alkylhydrodibenzofuran (C_{23}) ?	0,3



Obr. č. 1 - Rozsáhlá plošná zápara v lomovém provozu



Obr. č. 2 - Neuzavřená chodba po předchozím hlubinném dobývání