

KÖSZENEK FIZIKAI - KÉMIAI SAJÁTSÁGAI ÉS SZEREPÜK A  
VÁRATLAN SZÉN- ÉS GÁZKITÖRÉSEK KIALAKULÁSÁBAN

Doktori értekezés

Készítette: Gyöngyös Zsuzsanna  
okleveles vegyész

Készült a Mecseki Szénbányák Kutatási Osztályán

Pécs 1977.





## T a r t a l o m j e g y z   k

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Célkitűzés és bevezetés.....                                                                                   | 1  |
| 2. Irodalmi áttekintés.....                                                                                       | 3  |
| 2.1. K sz nlel helyek kialakulása, metamorf ziss.....                                                             | 3  |
| 2.1.1. A szénképződés földtörténeti modelje.....                                                                  | 3  |
| 2.1.2. A szénülés k mizmusa.....                                                                                  | 4  |
| 2.2. A különbözőképp metamorfizált széntelepek gázos-<br>sága; g ztartalom.....                                   | 8  |
| 2.2.1. Szorpciós és szabad g z a sz nben.....                                                                     | 9  |
| 2.2.2. Repedezettség, pórus-eloszlás és tektonika<br>hatása a széntelepek g ztartalm ra.....                      | 12 |
| 2.2.3. Széntelepek és mell kk zetek gázáteresztő<br>képessége.....                                                | 13 |
| 2.2.4. Széntelepek gáztartalmának meghatározási<br>módszerei.....                                                 | 14 |
| 3. A mecseki szénmedence sz ntelepeinek és mell kk zetei-<br>nek jellemző sajátosságai.....                       | 16 |
| 3.1. A mecseki liász-k sz n geokémiai és szénkémiai<br>jellemzői.....                                             | 16 |
| 3.1.1. S vf les gek.....                                                                                          | 16 |
| 3.1.2. H nu- és ill r sz-tartalom.....                                                                            | 18 |
| 3.1.3. Fajsz ly.....                                                                                              | 25 |
| 3.1.4. Nedvesség.....                                                                                             | 28 |
| 3.1.5. K ntartalom.....                                                                                           | 31 |
| 3.1.6. Nyomelenek.....                                                                                            | 33 |
| 3.1.7. A mecseki szénmedence k sz ntelepeinek<br> s mell kk zeteinek természetes radioak-<br>tivit sa.....        | 34 |
| 3.1.8. Kőszének kémiai felépítésének tanulmányo-<br>zása röntgen és infravörös spektrográfia<br>módszerekkel..... | 39 |





|          |                                                         |     |
|----------|---------------------------------------------------------|-----|
| 3.1.8.1. | Röntgenográfias vizsgálatok.....                        | 39  |
| 3.1.8.2. | Infrevörös spektrográfias vizsgálatok.....              | 45  |
| 3.2.     | A kőszenek szerkezete.....                              | 54  |
| 3.2.1.   | A kőszeneket felépítő szerkezeti egységek.....          | 54  |
| 3.2.2.   | Kőszenek elektronmikroszkópos szerkezet-vizsgálata..... | 57  |
| 3.2.3.   | Kőszenek porozitása.....                                | 60  |
| 3.2.3.1. | Pórusszerkezet.....                                     | 60  |
| 3.2.3.2. | Pórusméret eloszlás.....                                | 63  |
| 4.       | A szén és a gáz kapcsolata.....                         | 66  |
| 4.1.     | Gázadszorpció a szénen.....                             | 68  |
| 4.1.1.   | Szorpció s gázkapacitás.....                            | 68  |
| 4.1.1.1. | Gázadszorpció atmoszférikus nyomáson.....               | 70  |
| 4.1.1.2. | Gázadszorpció magasabb nyomáson.....                    | 72  |
| 4.1.2.   | A kőszenek után-szorpcióját befolyásoló tényezők.....   | 77  |
| 4.1.2.1. | Hamutartalom.....                                       | 78  |
| 4.1.2.2. | Szénülttség, illóanyagtartalom.....                     | 79  |
| 4.1.2.3. | Nedvességtartalom.....                                  | 79  |
| 4.1.2.4. | Porozitás, pórusméret eloszlás.....                     | 80  |
| 4.1.2.5. | Hőmérséklet.....                                        | 81  |
| 4.1.2.6. | Szemnagyság.....                                        | 82  |
| 4.2.     | Kőszéntelepeink gáztároló képessége.....                | 83  |
| 4.3.     | Kőszenek deszorpció s sajátosságai.....                 | 85  |
| 4.3.1.   | Adsorpció s deszorpció s vizsgálata.....                | 85  |
| 4.3.2.   | A deszorpciót befolyásoló tényezők.....                 | 90  |
| 4.4.     | Széntelepeink gázleadó képessége.....                   | 91  |
| 5.       | A kísérleti eredmények összefoglaló értékelése.....     | 95  |
| 6.       | Irodalomjegyzék.....                                    | 100 |



## 1. CÉLKITŰZÉS ÉS BEVEZETÉS

Az utóbbi években bebizonyosodott, hogy az egyre fokozódó energiahány kielégítésének jelen körülmények között legbiztosabb alapja a kőszéntermelés.

Ennek felismerése a szénbányászat reneszánszához vezetett. Világszerte a széntermelés fokozódik. Ez elkerülhetetlenül a bányák mélyüléséhez vezet, ebből eredően viszont egyre erőteljesebben jelentkezik a gáz- és gázkitörésveszély, melyek leküzdése elengedhetetlen a bányászok biztonságának növelése és a termelés zavartalansága érdekében.

Hazánkban a két veszélyforrás különösen a mecseki szénbányákat érinti, melyek népgazdasági jelentősége - elsősorban a Dunsai Vasmű koksizolható szénrel való ellátásában betöltött szerepe - közismert. E feladatának a jövőben - a bányaművelés mélyebb szintekre való kiterjesztésével - csak úgy tud eleget tenni, ha a termelést többé-kevésbé függetleníti az említett két veszélyforrás korlátaitól.

A mecseki szénbányászatot sújtó gázveszély elleni hatékony védekezés fejlesztéséhez tehát elengedhetetlenül szükséges a szén- és gáz kapcsolatának ismerete. Az értekezés a gyakorlati feladat elméleti megalapozását segíti elő.

A biztonsági és gazdasági célkitűzéseket a következőkben lehetne röviden összegezni.



A mecseki szénbányákban ezidáig több, mint ötszáz gázkítörés fordult elő. Ezek jelentős részénél halálos balesetek következtek be. Az utóbbi tíz évben 25 bányász halálát okozták a váratlan szén- és gázkítörések. A mecseki szénbányák gázkítörésveszélyének egy hátrányos, különleges jellegzetessége az, hogy a kítörések nagy része /kb. 70 % -a/ munkavégzés közben fordul elő. Ez igen megnehezíti és költségessé teszi az itt folyó bányászatot. Az ellenük való védekezés kb. évi száz millió forintot igényel.

A mecseki szénmedence bányászatai ma már kivétel nélkül gázkítörésveszéllyel küdenek. A biztonságos és gazdaságos bányaműveléshez már nem elegendők a bányászat hosszú múltja során felhalmozódott empirikus ismeretek. A bányák mélyülésével az eddigi, tapasztalatokon nyugvó védekezési eljárások alkalmazása mellett is a szén- és gázkítörések bekövetkezése reális veszély maradt. Bár a jelenség fizikai-kémiai lényegét még nem sikerült feltárnunk, eddigi kutatásaink eredményei és tapasztalatai alapján azt mondhatjuk, hogy a váratlan szén- és gázkítörések döntő okát a szén sperkeszetében, felépítésében kell keresni.

Az értékezés elsődleges célja az, hogy szerény lehetőségeinkhez képest minél alaposabban megismerjük a szén fizikai, kémiai és mechanikai sajátosságait, feltárjuk ezeknek az elemi veszélyek kialakulásában játszott szerepét annak érdekében, hogy a sokszor indokolatlanul magas védekezési költségeket csökkenthessük, a dolgozók életének megóvása, biztonságuk fokozása céljából a szén- és gázkítöréseket megfelelő időben előre jelezhessük, előzetes laboratóriumi /és bányabeli/ vizsgálatokkal egyes széntelepek vagy telepszakaszok gázkítörésveszélyre való hajlamát megállapíthassuk.



## 2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### 2.1. Kőszénlelőhelyek kialakulása, metamorfózisa

#### 2.1.1. A szénképződés földtörténeti modellje

A kőszén éghető kőzet /kausztobiolit/, mely mai földtani szemléletünk szerint szerves eredetű /organogén/ átalakult törmelékes üledék, túlnyomólag növényi anyagok felhalmozódásából és bomlásából keletkezett, rétegzett kőzetkeverék.

Földtani értelemben a kőszénképződés a felhalmozódott növényi üledék szénüléséből és ezzel kapcsolatos kőzettévalásából áll. A szénülés kétfázisú folyamat: kezdő szakasza biokémiai, befejezése geokémiai átalakulás [1].

A növényi anyagban a láp fenekén, a levegőtől elzárva igen bonyolult kémiai, tözegesedési folyamatok indulnak meg. A tözegesedés, mint a kőszénképződés diagenetikus-biokémiai bevezetője, bomlási-redukciós folyamat, amelynek megindulásában mikrobák is részt vesznek. A tözeg bitumenek, humuszszavak, valamint ezek sóinak, továbbá szerves anyagok különböző bomlási termékeinek és még épen maradt növényi részeknek a konglomerátuma [2]. A mikrobák okozta bonyolult biokémiai szintézis során kolloid oldatok, ill. hidroszol rendszerek képződnek, amelyekből a víz jelentős része fokozatosan eltávozik, a kolloid keményedik, a szénanyag tömörül. Ez a szakasz a szénülési folyamat első lépése, amely a leendő kőszén kémiai karakterére jelentős hatást gyakorol. A tözegesedést külső behatások nem befolyásolják, normális hőmérsékleten, jelentősebb nyomás nélkül zajlik le.



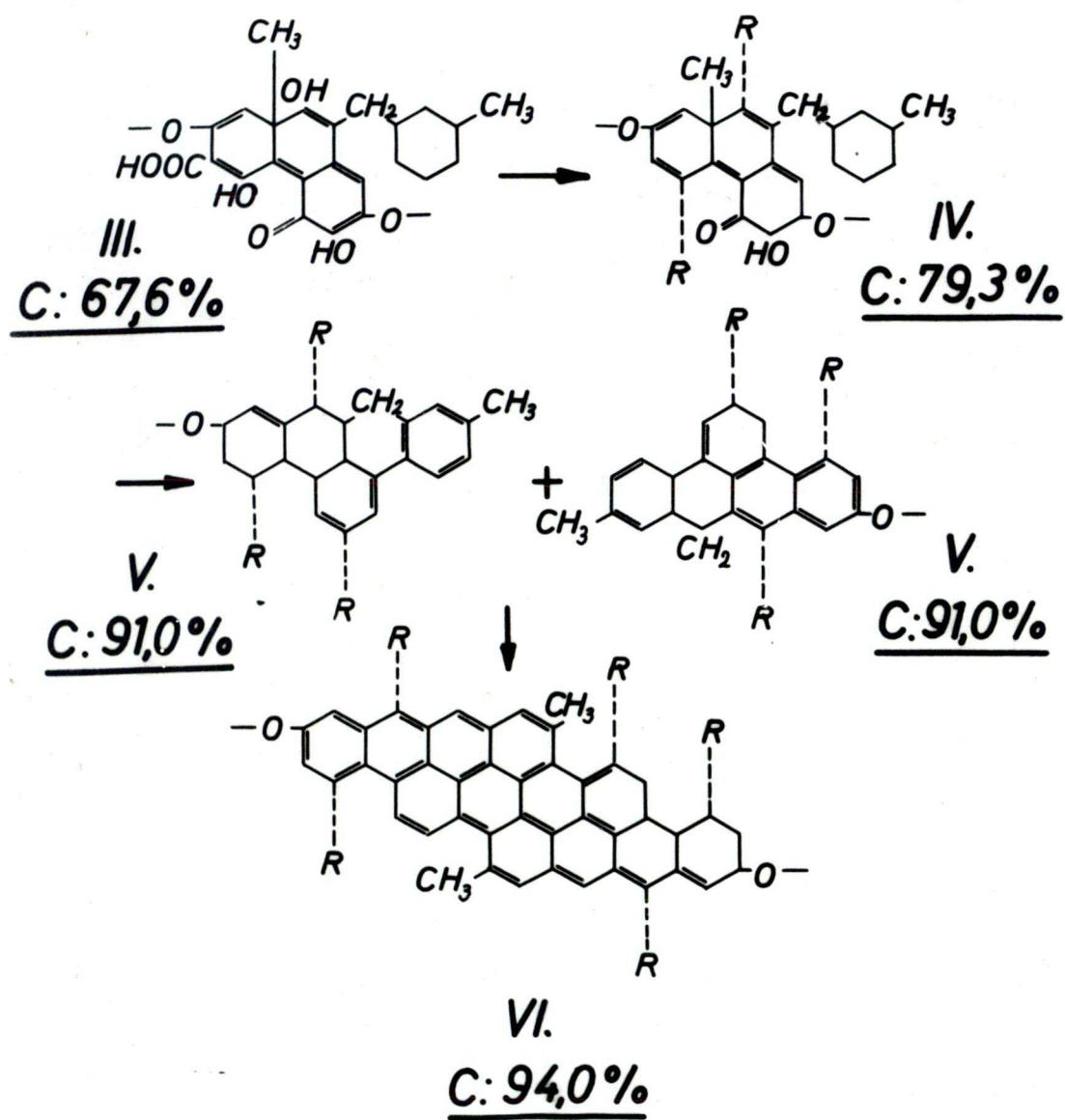
A további szénülés, amelyet geokémiai-dinamomechanikai szakassznak nevezünk, abban különbözik az előzőtől, hogy nyomás és hő hatására - melyek jellemzők és meghatározók ebben a fázisban - olyan mélyreható kémiai reakciók indulnak meg, amik a már kialakult tőzeg ill. barnaszén metamorfózisát idézik elő. Ebben a fázisban fejlődik ki a feketekőszén és az antracit, mely kőszénfélesek geológiai értelemben metamorf kőzetnek tekinthető [3].

### 2.1.2. A szénülés kémizmusa

A nagyobb széntartalmú kőzetek - kemény barna- és feketekőszén, antracit, grafit - létrejöttéhez, vagyis a szénüléshez endogén tényezőkre: magasabb hőmérsékletre és nagyobb nyomásra van szükség. A kiindulási anyag a biológiailag ill. anorganikusan többé-kevésbé máltott tőzeg vagy barnaszén. A tőzegesedés és a kőszénképződés közötti fő különbség az, hogy tőzegesedéskor a szénhidrátok kioldásán kívül főleg a metoxi  $/-OCH_3/$  csoportok szakadnak le a ligninből a biológiai és esetenként némi anorganikus oxidáció hatására, míg barnaszénképződéskor főleg a karboxil  $/-COOH/$ , feketeszénképződéskor a karbonil  $/-CO/$  csoportok válnak le, végül a soványkőszén és az antracitképződéskor főleg a metilén  $/-CH_2/$  és a metil  $/-CH_3/$  csoportok ill. a H-ionok szakadnak le.

A szénülés előrehaladása során a szerves anyagban bekövetkező /elméleti/ szerkezeti és kémiai változást Lahiri nyomán a 2.1. ábra mutatja.





2.1. ábra



A szénülés végső fokon elemek szabályszerű geokémiai vándorlása, migrációja. Amikor a Föld felszínén keletkező élő anyag a felszíni átalakulás után a földkéreg mélyebb részeibe kerül, abból mindinkább elvándorolnak a mobilis O és H elemek folyékony ill. gázállapotban,  $H_2O$ ,  $CO_2$  és  $CH_4$  alakjában. Visszamarad és viszonylag felhalmozódik a földkéreg mélyében a grafit-rácsszerű C. Ez többnyire úgy történik, hogy azok az elegyrészek, amelyek elemi összetétele már eredetileg is közel állt a grafitéhoz, aránylag kevésbé alakulnak át, sokáig megmaradnak, viszont azok, amelyek elemi összetétele a grafitétől lényegesen különbözik, már kezdeti állapotban nagyobb mértékben átalakulnak.

A legtöbb kőszénbeli vegyületre érvényes tehát, hogy átalakulási sebességét az eredeti százalékos szén-tartalom határozza meg: minél kisebb a C - tartalom, annál gyorsabb az átalakulása. Viselkedését a kőszénben elsősorban az öt felépítő C, H, O és N elemek százalékos összetétele határozza meg. Ebben a tekintetben éles különbséget kell tenni a kőszénképződés két szakasza: a tőzegnek a felszínen vagy még annak közelében történő diagenezise és a kőszénnek a földkéreg mélyebb részeiben, nagyobb nyomáson és hőmérsékleten végbemenő epigenezise között. A növényi anyag diagenezise lényegileg biológiai folyamat, lefolyása még erősen függ az anyag kémiai szerkezetétől is. A kőszén epigenezise, a tulajdonképpeni szénülés viszont elsősorban geokémiai folyamat, és ennek lefolyását túlnyomóan az anyag elemi összetétele határozza meg. A diagenezis az elemek viszonylag gyors, az epigenezis pedig azok lassú migrációjával jár [4].



A geokémiai szakaszban zajlik le - a fentiekben említett nyomás és hő hatására - a kondenzációs szénstruktúra kialakulása. Ekkor, a mélybesüllyedés miatt megszűnik a légköri oxigén hozzáférése, a megnőtt rétegterhelés és kisebb mértékben a hegyszerkezeti mozgások nyomóhatása következtében pedig víztelenednek és tömörülnek a kolloid üledékek. A víz nagy része eltávozik, csupán egy tört hányada marad vissza adszorpciós hártys alakjában, s így üregeseknek jelennek meg.

A szénülés során a szénrétegekből a kémiai reakciók hatására szingenetikus, metamorf eredetű gázok, az ún. szénülési gázok szabadulnak fel ill. válnak le. A lágy és fénytelen barnaszénknél a szénülő anyag elemi összetétele még alig változik, ezért túlnyomóan  $\text{CO}_2$  és víz válik ki. Csak a fényes barnakőszénktől mutatható ki határozott módosulás a széntelep anyagának és a belőle felszabaduló gázoknak elemi összetételében. Az oxigéntartalom csökkenésével arányosan nő a szénülő anyag elemi C-tartalma egészen 87 % C-ig, amikor is döntő változás következik be a felszabaduló gázok összetételében. Ez a pont, mely a gáz- és szirkőszén határral esik egybe, az ún. szénülési töréspont. Ettől kezdve nemcsak több lesz a hidrogén leválás, hanem ugrásszerűen megnövekedik a metán kiválása is. A továbbiakban, a szénülés előrehaladásával - a soványkőszénknél és az antracitoknál - egyre nő a kőszénben a C mennyisége, a gázkiválás pedig csökken eltekintve az antracitállapotban tapasztalható újabb, kisebb mértékű gázfelszabadulási maximumtól.

A szénültségi fok meghatározása nem egyszerű feladat, mert több, a különböző szénültségi fokozatra külön-külön jól használható jellemzővel is determinálható.



A szénülés folyamán a kőszén mind kémiai, mind fizikailag megváltozik. Csökken pl. az oxigén, a hidrogén és az összes illó anyag mennyisége, ezzel párhuzamosan megnövekszik a fix C -tartalom. Az alkotórészek változásának üteme és mértéke, valamint egymás közti arányuk az egyes szénültségi tartományokban különböző, és így jól felhasználható a szénültségi fok meghatározására. Lineáris összefüggés állapítható meg pl. a szénültségi fok és az illó anyag mennyisége között; a szénültséggel nő vagy csökken a nedvesség, a fix karbon, az égésmoleg, az oxigén és a hidrogén mennyisége, stb. [ 5 ] A kőszén reflektáló képessége ugyancsak arányosan nő a szénültséggel.

Kémiai és fizikai jellemzők alapján - meglehetősen egyértelműen - elválaszthatók egymástól a különböző szénültségi fokú kőszéntípusok. A szének klasszifikálására leggyakrabban a nedvesség- és hamumentes illó /  $i_0$  / mennyiségét használják [ 6 ] .

## 2.1. táblázat

Az  $i_0$  -án alapuló magyar és NSZK klasszifikáció

| Szénféleség    | Magyar    | NSZK        |
|----------------|-----------|-------------|
| Lángkőszén     | 36 - 48 % | 40 % fölött |
| Gázlángkőszén  | 32 - 43 % | 35 - 40 %   |
| Gázkőszén      | 30 - 40 % | 28 - 35 %   |
| Gázkokszkőszén | 28 - 39 % | -           |
| Zsirkőszén     | 20 - 30 % | 19 - 28 %   |
| Félzsirkőszén  | 18 - 23 % | -           |
| Kovácskőszén   | 14 - 19 % | 12 - 19 %   |
| Saványkőszén   | 10 - 16 % | 10 - 12 %   |

## 2.2. A különbözőképp metamorfizált széntelepek gázossága; gáztartalma

Széntartalmu üledékek kialakulásának folyamata a szén metamorfózisa során gázképződéssel jár együtt. A széntelepek ennél fogva különböző természetes eredetű gázokat tartalmaznak, amelyek egyrészt a metamorfikus gázok keverékéből, másrészt a kőzetcsoportokkal érintkező levegőből áthatoló gázkomponensekből származnak. A széntartalmu tömbben előforduló gázok /metán, nehéz szénhidrogének, széndioxid, szénmonoxid, nitrogén, hidrogén, nemes gázok/ közül kőszénösszetekben a metán és a széndioxid fordul elő jelentősebb mennyiségben.

A metán  $\text{CH}_4$  a széntömeg gázainak 0 - 100 % -a lehet. Csaknem kizárólag metamorfikus eredetű, és a települési mélység növekedésével mennyisége emelkedik.

A széndioxid  $\text{CO}_2$  -tartalom 0 és 80-90 % között ingadozik, a mélység növekedésével általában csökken. Ezen komponens keletkezése elsősorban oxidációs és biokémiai folyamatokkal van összefüggésben, de posztvulkánikus eredetű is lehet.

A széndioxid és a metán képződése a szénülés során folytonos átmenettel egymás után következik be. A C -tartalmu gázok keletkezésének szakaszában először a  $\text{CO}_2$  távozik el, majd fokozatosan megjelenik a  $\text{CH}_4$  is, ezzel egyidejűleg a fejlődő széndioxid mennyisége csökken. Antracitállapotban már csaknem kizárólag metán található a szénben.

A metamorfózis során keletkező gázok a kőzet-összetételben állandó mozgásban, migrációban vannak. A nagyobb



mélységben keletkező metán a felület irányába diffundál. Ezzel egyidejűleg megy végbe az atmoszférikus gázok ellentétes irányú mozgása a kőzetek belsejébe. Ez az áthelyeződés az atmoszférikus és metamorfikus gázok törvényszerű eloszlásához vezetett, ami az ún. gáz-zónák kialakulásában nyilvánul meg.

Azok az alapvető faktorerok, amelyek a széntartalmu tömb gástartalmát meghatározzák, a következők: a geológiai viszonyok kialakulásának története a medence egészében és egyes részeiben, a kísérő kőzetek litológiai összetétele és vastagsága, a metamorfózis foka, a hőmérséklet, a mélység és a szén petrográfiai összetétele.

#### 2.2.1. Szorpció és szabad gáz a szénben

A széntelepekben és kísérő kőzeteiben a gáz szorbeált és szabad állapotban lehet jelen.

A szabad gáz a különböző fajtájú repedések, pórusok és üregek szabad tereit foglalja el. Mennyisége a szénben és a kőzetekben azok porozitásától, repedezettségétől és a telepben uralkodó gáznyomástól függ.

A kőszéntelepben tehát a gáz részben a szén pórus-rendszerében halmozódik fel, részben a belső felülethez - túlnyomóan az 5 - 100 Å átmérőjű pórusok falához - adszorptív úton kötődik. A telepben felgyülemelő gáz mennyiségét, szorpcióz kötésének módját és deszorbeálódásának lehetőségét, valamint gyorsaságát tehát nagymértékben a szén pórusainak mérete és szerkezete szabja meg: vagyis azonos pórustérfogatnál minél finomabb a pórusszerkezet, annál nagyobb a fajlagos felület és annál nagyobb a megkötött metán mennyisége. Ugyanakkor

sokkal lassabban megy végbe a gáz felületi diffúzió útján történő eltávozása a bányaműveletekkel vagy geológiai mozgásokkal meg nem bolygatott finom pórusok felületéről.

Mint ismeretes, a természetes szének pórusszerkezetük alapján három félék lehetnek:

- 1/ egyneműen makropórusosak - melyeknél a pórus-rendszert az ún. átmeneti, szubmakro és makropórusok alkotják 50 - 100 Å -nál nagyobb méretű üregekkel és többé-kevésbé egyenletes mérete-eloszlással az 50 Å -tól 3 μ -ig terjedő tartományban;
- 2/ egyneműen mikropórusosak - melyeknek pórusai 50 Å -nál kisebbek, részben molekuláris méretűek, és a bennük tárolt gáz gyakorlatilag teljesen szorbeáltnak tekinthető;
- 3/ vegyes, makro- és mikropórusosak - melyeknél a teljes pórus-méret spektrum képviselve van; szavartalan szerkezetű szeneknél közel egyenletes eloszlásban, zavart strukturáknál pedig az átmeneti / $10^{-5}$  cm pórusugár/ és a mikropórusok / $< 10^{-6}$  cm pórusugár/ tartományában jelentkező maximumokkal.

Metán felhalmozódás szempontjából legnagyobb jelentőségük a mikropórusoknak van, melyek a természetes szének pórustérfogatának kb. felét foglalják el /szorpciós térfogat/. A maradék pórustér, amelyet filtrációs térfogatnak nevezünk, az átmeneti és szubmakropórusok tartományába esik.

A szén makroporózus térfogatában a gáz összenyomott állapotban van, ugyanis a felületelepült közetek megakadá-



lyozzák a felssin felé irányuló elvándorlását. A rétegeterhelési nyomás fokozódásával szaporodnak az olyan kisátmérőjű pórusok, amelyek a gázok vezetésében már nem játszanak szerepet. Premiszler [7] kísérletei során megállapította, hogy kb.  $200 \text{ kg/cm}^2$  nyomásnál /ami kb. 800 m -es mélységnek felel meg/, a bányaműveletek határán kívül eső széntelepekben minimális az olyan szubmakropórusok aránya, amelyekben lehetséges a lamináris gázáramlás; a pórusok filtrációs térfogatának 97 % -áig terjedő volument az átmeneti pórusok foglalják el, amelyekben csak gázdifúzió lehetséges. Feltételezhető, hogy a feszültségkoncentráció zónájában a szubmakropórusok térfogata még kisebb, erősen lecsökkentve ezzel a gázáteresztő képességet. A vájvég homlokának közelében viszont a szubmakropórusok térfogata hirtelen megnő, az erősen zavart strukturájú szenekben eléri a szarmentes szenekben tapasztalható érték 10-15 -szűrő-sét. Ennek következtében a vájvég környezetében nagyobb mennyiségben tartalmaznak szabad gázt, ami részt vehet a váratlan kitörések kifejlődésében.

A széntelepekben lévő gáz nagy része a szénben szorbeált állapotban van, ami az ásványi szén rendkívül nagy szorpciós képességének következménye. Szorpciós térfogatnak Dubinyin nyomán a mikropórus-rendszer /pórusugár  $< 100 \text{ \AA}$ / térfogatát nevezzük. Fajlagos felületük  $100 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$ , szemben a szubmakro és makropórusok  $0,5 - 2 \text{ m}^2/\text{g}$  felületével. Ez utóbbiak tehát gyakorlatilag nincsenek hatással a szorpció nagyságára.

A mindenirányú nyomás feltételei között a szénpórusok térfogatának az előzőekben említett in situ csökkenése alapvetően a makropórusok révén megy végbe, a mikropórusok - tekintettel közel molekuláris méretükre - gyakorlatilag összenyomhatatlannak.



### 2.2.2. Repedezettség, pórus-eloszlás és tektonika hatása a széntelepek gáztartalmára

A széntelepes összlet gáztartalma szoros összefüggésben van a lelőhely vagy szakasz sztratigráfiai metaszetében lévő széntelepek számával, vastagságával és települési viszonyaival. Azok a széntelepek, amelyek kevésbé tömör és jó gázáteresztő kőzetek között helyezkednek el /durvaszemű homokkővek, repedezett mészkővek, stb./, sokkal nagyobb mértékben gáztalanodhatnak, mint azok a telepek, amelyek teljes egészükben egyagos kőzetek közé települtek. Az erősen metamorfizált körzetekben a nem repedezett kísérő kőzetek gyakorlatilag nem tessik lehetővé a gáztalanodás folyamatát, minthogy ezek gázáteresztő képessége jelentéktelen a szénkéhez képest.

A pórusok többnyire még az in situ helyzetű telepekben sem egymástól elszigetelt szerkezeti egységek. A pórus-rendszer igen finom hajszálrepedések járják át, amelyek dekompressziónál a gázt gyorsan elvezetik. A repedések egymástól távolsága a tektonikai mozgások hatására molekuláris méretekig csökkenhet. Sűrűségük sávféleségenként változik, legsűrűbb a vitritben.

A tektonikai folyamatok a szubmakroporozitás és a repedezettség mélyreható módosulását, ezzel együtt a szén minőségileg új strukturájának létrejöttét eredményezik. A hegyképző mozgások hatására az eddig egyseges pórusszerkezet tönkremehet, a gázvezető csatornák összetöredezése révén a folyamatos gázlecsapolódás lehetősége megszűnik. A széntelepes összletben előforduló geológiai zavarok - vetők, gyűrődések, rátolások



- a széntelepek egységes strukturáját megbontják, és elsősorban a horizontális gázvezető képesség korlátozásával /esetleg gyakorlatilag nullára csökkentésével/ gázkitörés szempontjából veszélyes, igen gázos telep-szakaszok kialakulását idézhetik elő.

### 2.2.3. Széntelepek és mellékközetek gázáteresztő képessége

Gáztárolás és gázvezetés szempontjából a szén és a közetek fontos jellemzője permeabilitásuk, azaz gázáteresztő képességük. A porozitás és a permeabilitás között nincs szoros és egyértelmű összefüggés, tehát a porozitás abszolút értékéből nem lehet közvetlenül az áteresztés mértékére következtetni.

Alapvetően kétféle áteresztő képességet különböztünk meg: csapásirányút és rétegződésre merőleges irányút. A kettő egymástól jelentősen eltérhet; általában az előbbi nagyobb, különösen akkor, ha a kőzet nagy mennyiségben tartalmaz lemezes ásványokat. A közetek szennyezettségének növekedésével a két permeabilitás értéke közeledik egymáshoz.

A szén és mellékközeteinek mélybeli helyzete a porozitáshoz hasonlóan a permeabilitást is nagymértékben befolyásolja. A rétegterhelési nyomás fokozódása a gázvezető pórusok számának ill. térfogatának csökkentésével gyakorlatilag át nem eresztővé teheti az összetömörödött ásványokat.

A kőszének zavartsági foka a már említett gázvezető csatornák tönkremenetele révén jelentős hatást gyakorol a széntelepek permeabilitására. Premiszler vizsgálá-

ti adatok alapján kimutatta, hogy a zavart szerkezetű szén gázáteresztő képessége a zavartalan struktúrájúakénak 50 -ed részére is csökkenhet! [7] A szovjet kutató ezen megállapítását a mi mérési eredményeink is igazolták. A permesibilitás ilyen mérvű lecsökkenése nem teszi lehetővé a széntelep folyamatos kigázolását, és a megzavart szén szubmakropórusaiban nagy gáznyomás maradhat fenn. Ez tehát azt eredményezi, hogy a vájvég ill. a fejtési homlok közvetlen közelében a vártnál jóval kisebb mértékben gáztalanodik, és az eltávozni nem tudó nagy gáztartalom miatt végsősoron állandó potenciális gázveszély áll fenn.

#### 2.2.4. Széntelepek gáztartalmának meghatározási módszerei

A széntelepek gáztartalmának méréssel történő meghatározása általában két alapvető módszerrel történik:

1/ Direkt eljárás, melynek során a bányában vett mintát légmentesen lezárva szállítják a laboratóriumba, ahol őrléssel, hőkezeléssel, vákumozással, stb. a lehetőségekhez mérten gáztalanítják, és megméri az eltávozó metán mennyiségét.

A módszer két okból is pontatlan:

- a/ a mintavételig ill. a mérés megkezdéséig ellenőrizhetetlen mennyiségű gáz eltávozott,
- b/ gáztalanítás után ugyancsak megmérhetetlen gázmennyiség a mintában maradhat.

2/ Indirekt eljárás, melynek során a bányában vett mintát laboratóriumban nyomás alatt gázzal telítik és meg-





mérik a minta által felvett  $\text{CH}_4$  mennyiségét.

A vizsgálat végezhető:

a/ térfogatos módszerrel - amely nehézkes, és

b/ súly szerinti módszerrel - amely gyors, megbízható.

A meghatározás így lényegesen egyszerűbb, mint a direkt eljárással, hiányossága viszont az, hogy nem tudjuk pontosan meghatározni a széntelepben uralkodó gáznyomást, ami az adszorpció izotermájáról való közvetlen leolvasáshoz szükséges.

### 3. A MECSEKI SZÉNMEDENCE SZÉNTELEPEINEK ÉS MELLÉKKÖZETE- INEK JELLEMZŐ SAJÁTOSSÁGAI

#### 3.1. A mecseki liász-köszén geokémiai és szénkémiai jel- lemzői

##### 3.1.1. Sávféleségek

A mecseki alsóliász köszén színe fekete, túlnyomó-  
an rétegzett, típusos humuszköszén. Sávos felépítésű,  
bár a szénülés fokozódásával a sávos jelleg részben hát-  
térbe szorul.

A feketeköszén - mint ismeretes - különféle szer-  
ves elegyrészekből álló sávféleségek építik fel. A köszén-  
elegyrészek közettani és technológiai tulajdonságaik a-  
lapján a vitrinit, exinit, inertinit főcsoportba sorol-  
hatók.

A vitrinit a feketeköszén legreakcióképesebb és leg-  
nagyobb tömegű elegyrész csoportja. Túlnyomóan lignin e-  
redetű humusz-származék. Önálló sávokat is alkot, és e-  
legyrésze több más sávféleségnek.

Az exinit elegyrészek illóban gazdag, viasz-, gyen-  
ta- és zsírnemű anyagok polimerizált származékai. Sovány-  
köszén-állapottól kezdődően a vitrinittől többé nem kü-  
lönbztethető meg.

Az inertinit csoport tagjai többé-kevésbé inertek,  
a növényi eredetre utaló jellegzetességeket legjobban  
megőrző, szerkezettelen elegyrészek.



A kőszénlegyrészek sávokat alkothatnak. A sávok lehetnek egyneműek, ill. két vagy három elegyrészből összetettek. Egymástól mikroszkóposan, de gyakran szabad szemmel is jól láthatóan megkülönböztethetők. A sávféleségeket alapvetően négy csoportra osztjuk:

- a fényes szénnek megfelelő vitrit,
- a fénytelen szénnek megfelelő durit,
- a rostos szénnek megfelelő fuzit és
- a vitrit-durit közti átmenetnek megfelelő klárit.

A kőszénben található sávféleségek minőségi és mennyiségi megoszlása jelentős mértékben befolyásolhatja a makroszkópos sajátságokat, a fizikai - technológiai - kémiai tulajdonságokat. Keletkezésük körülményeit tekintve nincs egységesen kialakult vélemény: egyes nézetek szerint már a primér lerakódás során külön váltak, eltérő kiindulási anyagokból keletkeztek, mások véleménye szerint viszont a kezdetben homogén, kolloid szénanyagból a szénülés folyamán szételegyedés révén jöttek létre. Szénközöttani vizsgálatok alapján megállapíthatjuk, hogy a szénülés előrehaladása során a vitrit-tartalom általában növekszik, egyéb elegyrészek vitritizálódása is bekövetkezik.

Zsirkőszén állapotban és azon túl a vitrit aránya a kőszénben elérheti a 80 - 95 % -ot is [8]. A mecseki szénmedence telepeiben - ennek megfelelően - túlnyomórészt vitritet találhatunk, amely vékonyabb-vastagabb sávokat, gyakran pedig vastag padokat is alkot. Gyakorisága miatt tehát kőszén-összetűnket jól jellemzi, tulajdonságait általánosnak tekinthetjük.

Tipikusan mecseki jellegzetesség az ún. gömbszén. Ez a szénközött többi részétől néha csak félig elkülönülő,



azzal lényegileg azonos összetételű képződmény, amelynek kialakulási körülményei máig sem tisztázottak. Átmérője néhány centimétertől méteres nagyságig terjed. Gömbhéjas felépítésű. A mecseki szénmedencében főleg Vasas, Béta és Zobák bányáinak egyes telepeiben található.

### 3.1.2. Hamu- és illórésttartalom

A természetes szének illó /gáznemű/ és éghető alkotóin kívül több-kevesebb éghetetlen, szervetlen ásványos összetevőt is tartalmaznak, amelyeket összefoglalóan hamualkotó elegyrészeknek nevezünk.

A kőszén hamuja részben az egykori növényi őszanyagból, nagyjából azonban a szénülés folyamán szél és víz útján belekerült törmelékből és az utólagos ásványos kiválásokból áll.

A hamu mennyisége és minősége nagyon különböző lehet. A legtisztább kőszén 2-3 % hamut tartalmaz; 30 %-on felüli hamutartalom esetén már sem kőzettenileg, sem gyakorlatilag nem beszélhetünk kőszénről, hanem kőszenes kőzetanyagokról, amelyek bizonyos határig, 40-65 % hamutartalomig még éghetők [1].

A szén kőzetek anyaga leggyakrabban agyag, ritkábban homok vagy agyagos homok.

A hamu mennyiségének és összetételének változása bizonyos mértékben a növényi őszanyag különbözőségére is visszavezethető, bár az egykori növényi anyag hamujától általában eltér. Az élő növények hamualkotóit főként az alkáliák szolgáltatják, amelyek a kőszén hamujában alárendelték, mert kilugzódtak. Másodlagos bomlások és lerakódások révén viszont sok olyan összetevő is megje-



lonik a szénhamuban, amelyek az élő szervezetekből hiányoznak.

A hamu mennyiségi és minőségi viszonyai jelentős mértékben befolyásolják a kőszén minőségét és tüzelésre való felhasználhatóságát is. Egyes hamufajták szilakosodnak, azaz megolvadva összesülnek, a kazánra vagy rostélyra tapadnak s a levegőáramlást akadályozzák. Ez főleg a vasas-szilikátos hamukra jellemző.

A mecseki liász kőszénösszetétel különböző telepeinek, teleprészeinek hamu - mennyisége 10 - 35 % között változik, tehát viszonylag igen magas. Az összetétel igen zavart településű, a műrevaló telepek padjait gyakran meddő kőbetelepülések választják el, amit fejtéskor a szénnel együtt művelnek, erősen lerontva ezzel a már egyébként is magas hamutartalmat. Ezért van szükség többek között a kitermelt szén mosására, dúsítására, amikor is a kőzet-szén fajsúlykülönbség révén a meddő jelentős része elválasztható a kőszéntől.

A hamu mennyiségét illetően az egyes bányászatok, sőt még az egyes telepek, telepszakaszok között sem lehet különbséget tenni. Ugyanigy a többi magyarországi szénmedence szenei - amelyek természetesen különböző geológiai korokban halmozódtak fel - között sincs érdemi eltérés, bár a mecseki feketekőszénnél átlagosan jóval kevesebb hamut tartalmaznak. Nyilvánvaló tehát, hogy a hamumennyiség független a geológiai kortól, sőt a települési viszonyoktól is, kizárólag a kőszénképződés térszíni viszonyával kapcsolatos ásványi anyagszállítástól függ [1].

A mecseki szénmedence telepeinek átlagos hamutartalmát a 3.1.1. táblázatban foglaltam össze.

## 3.1.1. táblázat

A mecseki szénmedence telepeinek átlagos hamutartalma az egyes bányászatokban

| Telep | Pécsbánya | Szabolcs | Vasas | Béta  | Kossuth | III. akna | Zobák |
|-------|-----------|----------|-------|-------|---------|-----------|-------|
| 2.    | 32,78     | 33,55    | 26,48 |       |         |           |       |
| 3.    | 35,10     | 28,92    | 26,88 |       | 46,43   | 45,09     |       |
| 4.    | 28,59     | 26,29    | 30,14 |       |         |           |       |
| 6.    | 23,87     | 26,11    | 26,48 |       |         |           | 12,94 |
| 7.    | 26,32     | 28,30    |       | 31,17 |         | 40,89     | 30,25 |
| 8.    | 24,20     |          | 29,64 | 28,04 | 26,02   | 39,13     | 28,49 |
| 9.    |           |          | 24,50 |       |         |           |       |
| 10.   |           |          |       | 37,51 | 17,16   | 27,90     | 25,49 |
| 11.   | 27,03     | 25,06    | 24,39 | 23,02 |         |           |       |
| 12.   | 29,50     | 27,54    | 31,87 | 30,23 | 21,90   | 29,36     | 16,40 |
| 13.   | 28,11     | 24,45    | 30,60 | 34,04 | 19,35   | 30,90     |       |
| 14.   |           | 28,40    | 23,34 | 31,21 | 22,57   | 30,52     | 27,31 |
| 15.   | 27,08     | 22,73    | 30,48 | 36,49 | 30,55   |           | 36,98 |
| 17.   |           |          |       | 41,53 |         |           | 28,69 |
| 18.   | 22,24     |          |       | 29,78 |         |           | 40,62 |
| 20.   | 23,38     | 23,37    |       | 37,16 |         |           |       |
| 22.   | 23,68     | 23,58    |       | 37,43 |         |           |       |
| 23.   | 22,26     | 27,28    |       |       |         |           |       |
| 24.   | 19,18     | 20,55    |       |       |         |           |       |
| 25.   |           | 34,75    |       |       |         |           |       |



Általánosságban a magyar kőszének hamuösszetételében két fő típust különböztetünk meg. Az egyik a szilikátos /kovassavas vagy kaolinos-agyagos/, szelakosodásra hajlamos típus. A másik a meszes-piritos hamufajta, amely nagy kén tartalmával tűnik ki.

A kőszén elégetésével vagy kémiai kiizitásával nem mindig az egész szervetlen ásványmennyiséget kapjuk hamualkotórészként. Az ásványok túlnyomó többsége az izitás  $900^{\circ}\text{C}$ -os hőmérsékletén oxidá alakul, amely meghatározása révén van ugyan lehetőség visszakövetkeztetni az eredeti hamualkotókra, de ez a számítás csak nagyvonalú tájékoztatás lehet. Sokkal nagyobb jelentősége van az eredeti szénből vagy az alacsony hőmérsékleten  $/300-350^{\circ}\text{C}/$  széntelenített mintából történő ásványos összetétel-meghatározásnak röntgendiffrakció vagy infravörös spektroszkópia segítségével. Különösen jó képet ad a két módszer együttes alkalmazása? Ily módon a kőszénben lévő szervetlen ásványos alkotórészek döntő többsége meghatározható.

A Mecseki Szénbányák Kutatási Osztályán az utóbb említett vizsgálati eljárást használjuk. A módszert eredetileg - tekintettel a mecseki szénbányákban tapasztalható súlyos szilikózis-veszélyre - a kvarctartalom meghatározására dolgozták ki. A szén tulajdonságait tanulmányozva felismertük, hogy a hamutartalom össz-mennyiségének mérésén túlmenően az ásványos alkotók ismeretére is szükség van. A technológiai felhasználhatóságon kívül jelentős befolyást gyakorolnak a szervetlen összetevők például a porozitásra, ezzel összefüggésben a fajlagos felületre, az adszorpció - deszorpció viselkedésre, a felületi aktivitásra, stb.

A mecseki szénmedence telepeiben főként az alábbi ásványos hamualkotók fordulnak elő:  
kaolinit, illit, kvarc, pirit, csillám, kalcit, montmorillonit, pöldpátok, trachidolerit, fonolit, andezit.

Az ásványi szén illóanyag tartalmának az azokból 700 - 850 °C -on történő, rövid idejű /5-10 perc/ zárt-téri felhevítés hatására eltávozó gáznemű alkotórészeket nevezzük. Az illókihozatal nem tévesztendő össze a kőszénnek természetes gáztartalmával, azaz nem azonos. Gyakorlatilag a szén szerves anyagából a hőközlés hatására keletkező gáz és gőz jellegű, a vizsgált kiindulási szénanyag alkotórészeitől függő, rendkívül változatos összetételű bomlástermék. Százalékos arányát a szénben elsősorban és döntően a hidrogén-tartalom befolyásolja, azaz párhuzamosan változik.

Az illó alkatrészek mennyisége a szénülés folyamán fokozatosan csökken, grafit-állapotban már gyakorlatilag nulla.

Mint korábban már említettem, a száraz, hammentes szénre - tehát a tiszta éghető anyagra - számított százalékos illóanyag-kihozatal / $i_0$ / különösen a közepes szénülési stádiumtól /vagyis a kemény barnakőszénektől/ a metamorfózis-fok megbízható mérőszámának tekinthető. A magyarországi szénmedencékben az alábbi  $i_0$ -kat határoztuk meg:

3.1.2. táblázat

| Szénmedence     | $i_0$       |
|-----------------|-------------|
| Mátraijai       | : 60 - 70 % |
| Várpalotai      | : 55 - 65 % |
| Nógrádi         | : 48 - 58 % |
| Borsodi         | : 45 - 65 % |
| Közép-Dunántúli | : 50 - 60 % |
| Tatabányai      | : 40 - 50 % |
| Mecseki         | : 18 - 35 % |

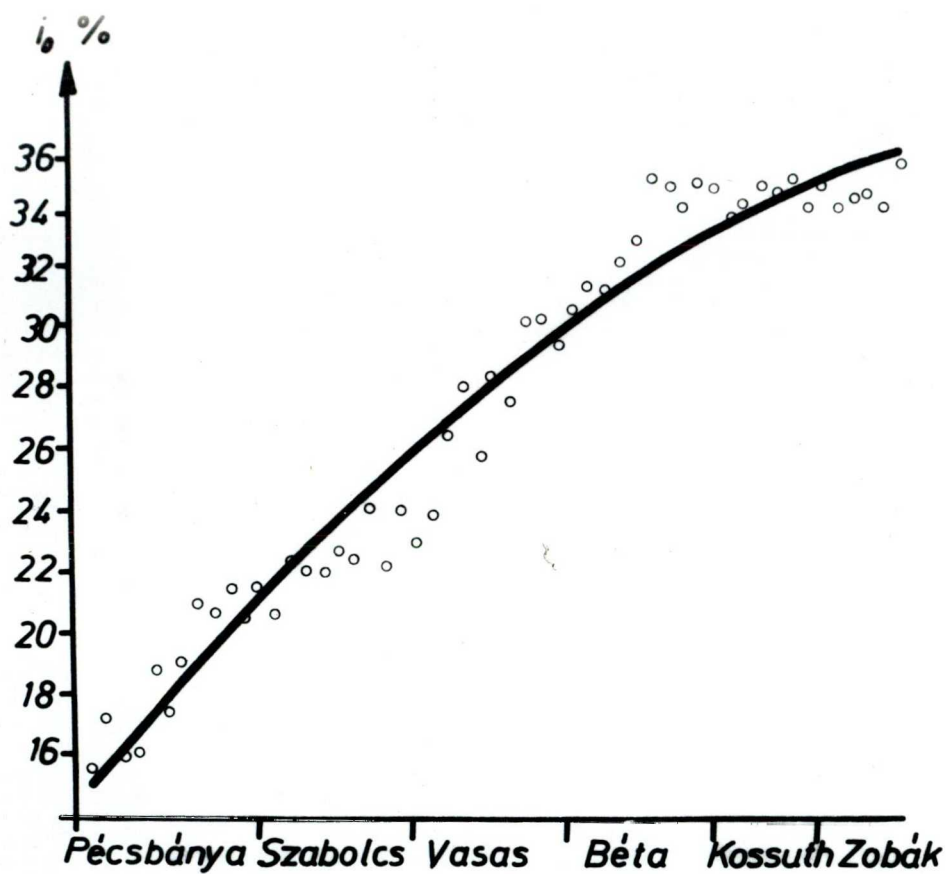


Az illótartalom a mecseki kőszénmedencében csapás mentén folyamatos változást, Pécsbányáról kiindulva egyenletes növekedést mutat. A szénülés legnagyobb fokú András aknán. Kőszene a sovány és kovácskőszének közé sorolható. Széchenyi akna szenei a kovács- és félzsiros kőszénféleségek közé tartoznak. A kevésbé szénült zsirkőszén még csak elvétve jelentkezik, többnyire a különben is jó minőségű 11., 12. és 23. telepben. A szénülés kelet felé tapasztalható csapás menti csökkenésének hatására Szabolcson a telepek már a zsirkőszén és a félzsiros kőszén csoportjába sorolhatók. A vasasi szenek zömükben zsirkőszének, de viszonylag nem ritkák a gázköszkőszének sem. A komlói medencerész üzemeiben viszonylag egyenletesebb a kép, Bétán, Kossuth aknán és Zobákon főként gáz- és gázköszkőszénét találunk. A szénültségben mutatkozó ezen változatosság és sokrétűség meglehetősen ritka, sajátosan mecseki vonás [ 6 ].

Az 1<sub>0</sub> mecseki szénmedencében tapasztalható csapásmenti változását a 3.1.3. táblázat és a 3.1. ábra szemlélteti.

3.1.3. táblázat

| Bányamező                         | 1 <sub>0</sub> |
|-----------------------------------|----------------|
| Pécsbánya, András aknai b.mező    | 15 - 17 %      |
| Pécsbánya, Széchenyi aknai b.mező | 17 - 21 %      |
| Szabolcs, nyugati bányamező       | 21 - 22 %      |
| Szabolcs, keleti bányamező        | 22 - 24 %      |
| Vasas, déli bányamező             | 24 - 28 %      |
| Vasas, északi bányamező           | 28 - 30 %      |
| Béta bányászom                    | 31 - 34 %      |
| Kossuth akna                      | 32 - 35 %      |
| Zobák bányászom                   | 33 - 36 %      |





Az illó anyag mennyisége talán a kőszén legfontosabb minőségi jellemzője. Nagyságából a szénültségen kívül következtetni lehet pl. a kokszolódóképességre, a kontakt-hatás mértékére, stb.

A nagy európai és amerikai kőszénmedencékhez hasonlóan a Mecsekben is fel lehet ismerni az egyes telepek összleten belüli helyzete ill. a külszínhez viszonyított mélysége és illótartalma közötti összefüggést. E jelenséget első leírójáról Hilt-szabálynak nevezzük. Ezen törvényszerűségnek megfelelően a kőszéntelepés összletben a felü felé haladva a telepek illótartalma fokozatosan csökken, ami egyúttal természetesen a szénültségi fok növekedését is jelenti. A mecseki szénmedencében a 100 méter szintkülönbségre eső illótartalom-változás 1,0 - 1,5 %.

A vassai, zobáki, Kossuth bányái és mindenekelőtt a Béta bányái üzemünkben viszonylag gyakori a kőszéntelepek trachidolerit intruziók okozta kontakt-metamorfózisa. A vulkáni hatás különböző, többé-kevésbé kokszosodott kőszéntípusokat alakított ki. A nagy változatosság adott esetben a kiindulási növényi anyag ill. kőszén, az elválasztó kőzetréteg, a nyomás és főként a magma tömegének, hőfokának és távolságának különbözőségét tükrözi.

A hőhatás mértékétől függően létrejött:

- rendhagyó szénülésfok-növekedés, amelynek hatására pseudocentricit keletkezett lyukacsosodások, beégések nélkül;
- természetes kokszosodás, amikor is a kezdeti hőbomlásos folyamatok által érintett szénektől azok megolvadásáig terjedő különféle átmeneti formák alakultak ki. Az ilyen módon létrejött természetes kokszok gyakran a mesterséges kokszokra jellemző hólyagosodást, ill. hatszögletű,

oszlopos rétegződést mutatnak. Ridégek, törékenyek, fajsúlyuk, hamutartalmuk rendszerint nagy, illótartalmuk a környező, intruzióval nem érintett telepszakaszokhoz képest jelentősen csökkent.

A magnával való gyors, közvetlen érintkezés hatására a kőszén kisebb-nagyobb mértékben megolvad, beégési helyek keletkeznek, az addig meglévő gázvezető csatornák lezáródhatnak, a gáz-migráció megszűnik. Ennek eredményeképpen jelentős mennyiségű gáz halmozódhat fel nagy nyomással, ami potenciálisan igen veszélyes, gáskitörésre hajlamos telepszakaszok kialakulását idézi elő. Bizonyítják ezt azok a sajnálatos, emberáldozatot is követelő gáskitörések, amelyek az utóbbi években csaknem kizárólag ilyen kokszosodott gócekból indultak ki.

A nemesi szénmedence telepeinek átlagos illóanyag-tartalmát /1./ a 3.1.4. táblázatban foglaltam össze.

### 3.1.3. Fajsúly

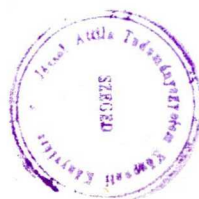
A természetes szénnek fajsúlya alapvetően két tényezőtől: az elemi széntartalomtól ill. az idegen ásványos anyagok mennyiségétől függ.

Az elemi C -tartalom és a fajsúly egyenes arányban vannak: a kőszén fajsúlya annál nagyobb, minél több a karbon-tartalma. Irodalmi adatok szerint az ásványi szénnek fajsúlya a következő táblázatban feltüntetett módon változik figyelembe véve a bennük lévő C mennyiségét is.



A mecseki szénmedence telepeinek átlagos  $i_0$  -ja az egyes bányászatokban

| Telep | Pécsbánya | Szabolcs | Vasas | Béta  | Kossuth | III. akna | Zobák |
|-------|-----------|----------|-------|-------|---------|-----------|-------|
| 2.    | 17,49     | 22,40    | 25,92 |       |         |           |       |
| 3.    | 19,55     | 22,50    | 29,93 |       | 37,50   | 36,97     |       |
| 4.    | 18,36     | 23,64    | 28,72 |       |         |           |       |
| 6.    | 19,73     | 22,16    | 27,24 |       |         |           | 33,02 |
| 7.    | 17,63     | 22,38    |       | 35,99 |         | 37,10     | 35,63 |
| 8.    | 19,15     |          | 28,69 | 35,66 | 34,45   | 35,71     | 34,29 |
| 9.    |           |          | 24,54 |       |         |           |       |
| 10.   |           |          |       | 34,92 | 32,66   | 33,31     | 34,19 |
| 11.   | 18,84     | 23,72    | 29,11 | 32,07 |         |           |       |
| 12.   | 21,81     | 22,25    | 27,23 | 33,74 | 34,02   | 32,22     | 32,97 |
| 13.   | 20,45     | 20,79    | 25,50 | 35,63 | 34,48   | 31,51     |       |
| 14.   |           | 22,22    | 27,89 | 33,34 | 34,06   | 32,35     | 33,87 |
| 15.   | 27,22     | 21,20    | 25,07 | 33,99 | 35,15   | 32,81     | 35,32 |
| 17.   |           |          |       | 33,85 |         |           | 34,36 |
| 18.   | 20,31     |          |       | 31,32 |         |           |       |
| 20.   | 20,49     | 22,75    |       | 32,91 |         |           |       |
| 22.   | 19,82     | 22,61    |       | 30,22 |         |           |       |
| 23.   | 20,45     | 24,36    |       |       |         |           |       |
| 24.   | 16,66     | 24,79    |       |       |         |           |       |
| 25.   |           | 23,42    |       |       |         |           |       |



3.1.5. táblázat

| Éghető anyag | C %     | Fajsúly g/cm <sup>3</sup> |
|--------------|---------|---------------------------|
| Fa           | 50      | 0,70 - 1,00               |
| Tőzeg        | 60      | 1,00 - 1,10               |
| Barnakőszén  | 65 - 70 | 1,10 - 1,35               |
| Feketekőszén | 75 - 85 | 1,30 - 1,45               |
| Antracit     | 95      | 1,45 - 1,70               |
| Grafit       | 100     | 1,80 - 2,00               |

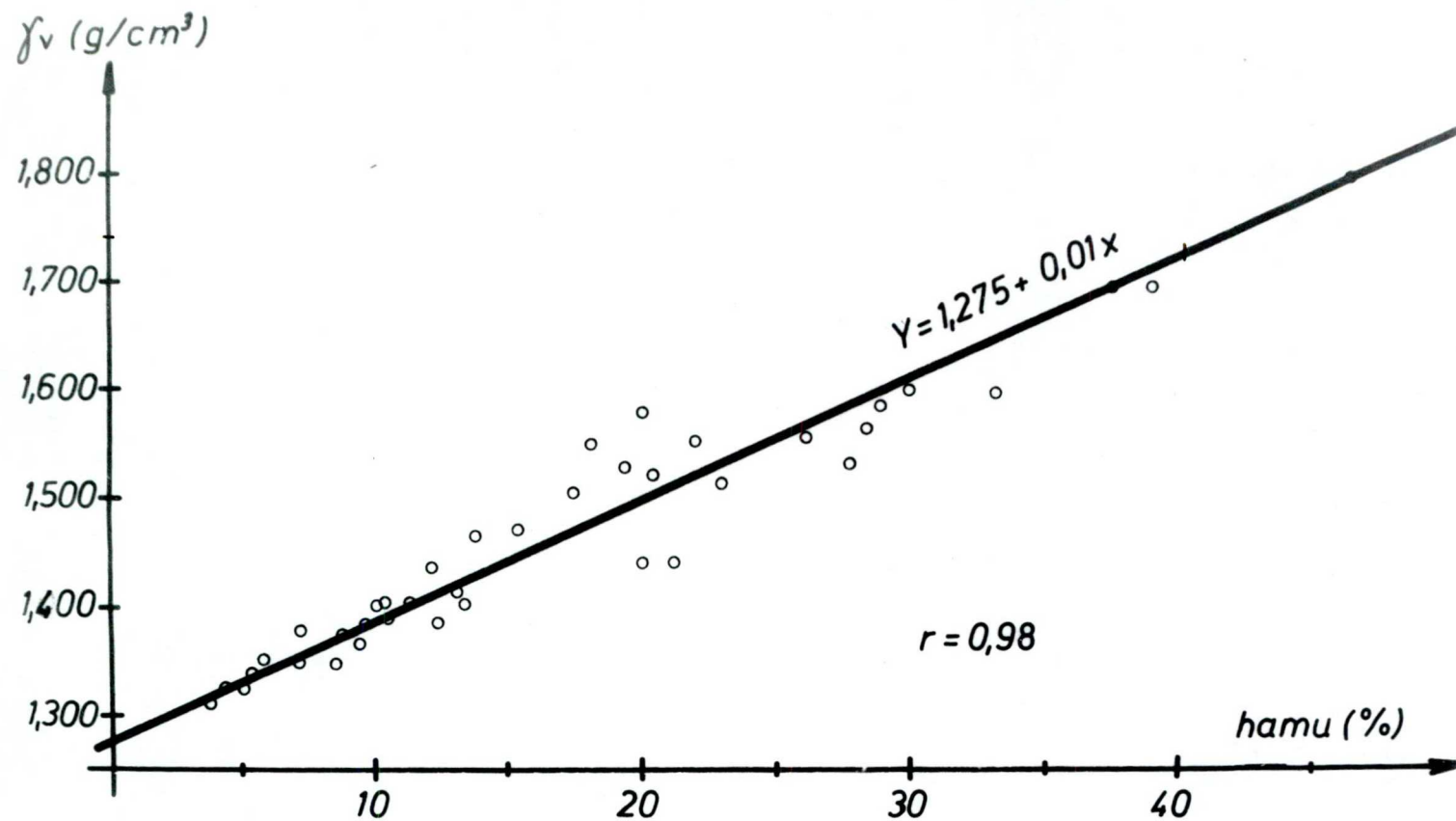
Az ásványos törmelékanyag és a hamutartalom növekedésével a kőszén is nehezebb, nagyobb fajsúlyú lesz. A hamu összetétele is tényező lehet, mert az Al -tartalmu hamu könnyebb, a Fe -tartalmu nehezebb.

A magyarországi szénmedencék mintasanyagán elvégzett méréseim szerint a különböző szénültségi stádiumban lévő kőszének fajsúlya a következő:

3.1.6. táblázat

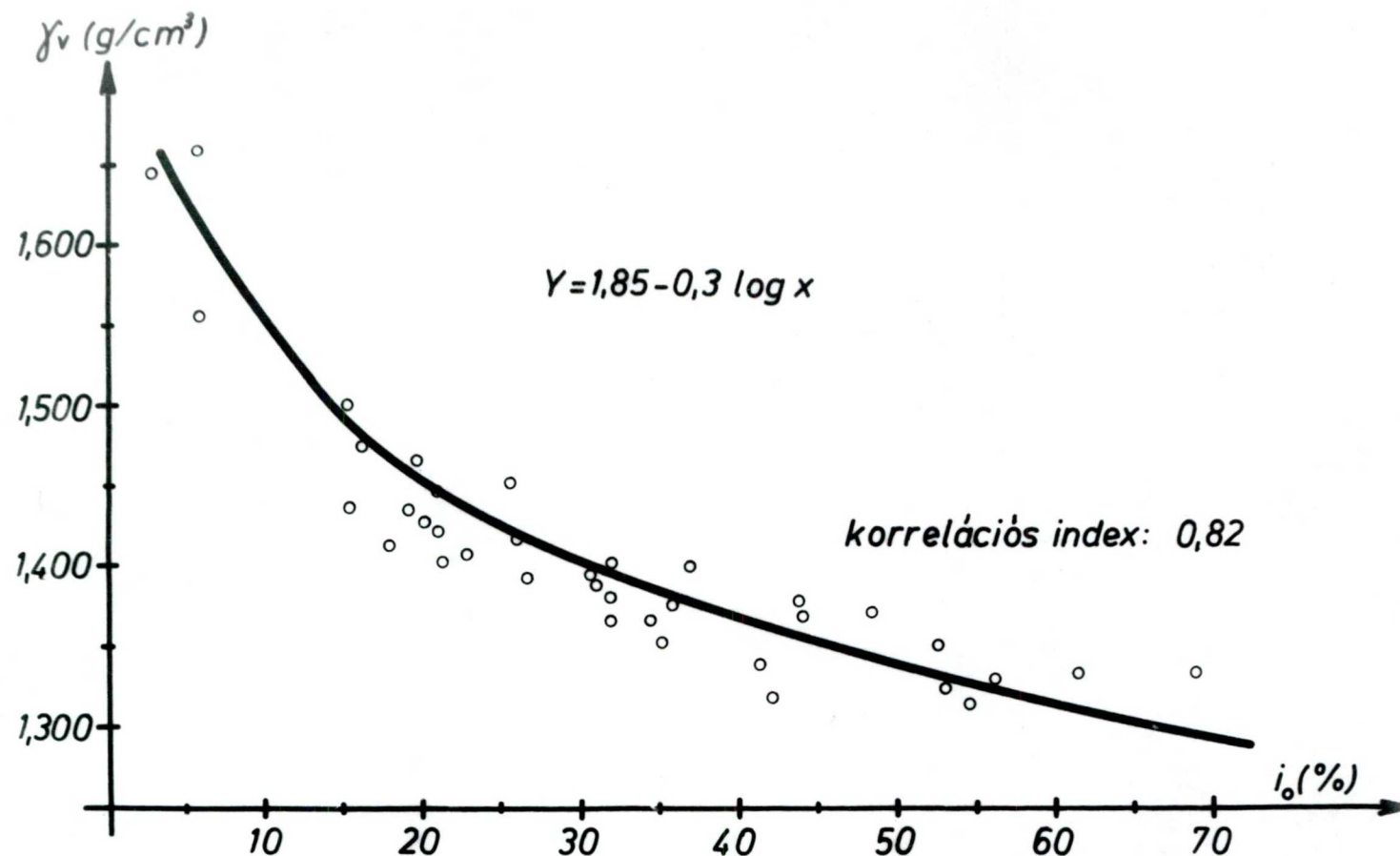
| Szénmedence     | Fajsúly g/cm <sup>3</sup> |
|-----------------|---------------------------|
| Mátfaaljai      | 1,30 - 1,37               |
| Várpalotai      | 1,32 - 1,34               |
| Nógrádi         | 1,33 - 1,36               |
| Borsodi         | 1,33 - 1,42               |
| Közép-Dunántúli | 1,27 - 1,39               |
| Tatabányai      | 1,30 - 1,37               |
| Necseki         | 1,32 - 1,45               |





3.2. ábra

Kőszenek fajsúlyának függése a hamutartalomtól



3.3. ábra

Kőszenek fajsúlyának változása a hamu- és nedvességmentes illóanyagtartalommal



A necseki szén vizsgálata során a szénültség / $i_0$ / és a hamutartalom valamint a fajszám között az alábbi regressziós egyenletekkel jellemezhető összefüggést találtam:

$$\begin{aligned} \text{fajszám} &= 1,275 + 0,01 \text{ hamutart.} & r &= 0,98 \\ \text{illetve} & & & \\ \text{fajszám} &= 1,805 - 0,3 \log i_0 & r &= 0,82 \end{aligned}$$

A fenti paraméterek közötti kapcsolatot a 3.2. és a 3.3. ábra mutatja be.

#### 3.1.4. Nedvességtartalom

Az ásványi szén szénközötté válásuk folyamata alatt fokozatosan elvesztik eredeti nedvességüket.

A vizeztartalom lehet:

- durván kötött víz, amely levegőn való állás közben eltávozik;
- tapadó /higroszkópos/ víz, amelynek nagy része  $105^\circ\text{C}$ -on történő szárítással állapítható meg; és
- kémiaiilag kötött víz, amely a szokásos fizikai szárítási módszerekkel nem távolítható el, és főként a hamusodó ásványokhoz kapcsolódik.

A különböző kőszénfajták szöveti alkata szerint a nedvességtartalom nagyon különböző lehet: a tőzegé elérheti a 90 % -ot, a barnaszéné 10 - 50 %, a feketekőszéné pedig már csak 2 - 7 %.

A magyarországi szénmedencék mintasanyagából laboratóriumunkban a következő, 3.1.7. táblázatban felsorolt értékeket határoztam meg:

3.1.7. táblázat

| Szénmedence     | Nedvességtartalom |
|-----------------|-------------------|
| Mátraaljai      | : 45 - 48 %       |
| Várpalotai      | : 40 - 45 %       |
| Nógrádi         | : 25 - 32 %       |
| Borsodi         | : 18 - 27 %       |
| Közép-Dunántúli | : 15 - 20 %       |
| Tatabányai      | : 11 - 17 %       |
| Mecseki         | : 1 - 3 %         |

A kiszáritott kősszén nedves levegőn - szöveti alkatától függően - bizonyos mennyiségű vizet vesz fel, tehát higroszkópos sajátsága. A szénülés előrehaladtával ez a hajlam csökken, a feketekősszénnek már általában erősen hidrofóbak, az antracit szinte egyáltalán nem nedvesedik. Komoly problémát okoz ez a jelenség a porvessélylyel küzdő szénbányákban - így a mecseki bányászatonál is -, mivel a szénfel kitermelés előtt számottevő mértékben nem nedvesíthető át, a kősszén kis szállárdsága miatt a bányamunkálatok során igen sok por képződik, amely nedvesítőszer alkalmazása nélkül utólagos permetezéssel sem köthető le kívánatos mértékben a bányavágatokban.

A rendkívül finom,  $5 \mu$ -nál kisebb szemcseméretű szubmikronos szállópor nagyon nehezen ülepedik ki a levegőből, belőlegezve a dolgozók tüdejében lerakódik, és súlyos portüdő megbetegedéseket okoz. Egészségkárosító hatásán túlmenően az elemi veszélyek közé sorolható szénporrobbanások kialakulását idézi elő.

A nedvességtartalom alakulását a mecseki szénmedence telepeiben a 3.1.8. táblázatban foglaltam össze.



## 3.1.8. táblázat

A mecseki szénmedence telepeinek átlagos nedvességtartalma az egyes bányászatokban

| Telep | Pécsbánya | Szabolcs | Vasas | Béta | Kossuth | III. akna | Zobák |
|-------|-----------|----------|-------|------|---------|-----------|-------|
| 2.    | 1,68      | 1,87     | 2,10  |      |         |           |       |
| 3.    | 1,50      | 1,85     | 1,96  |      | 2,68    | 3,50      |       |
| 4.    | 1,77      | 1,88     | 1,92  |      |         |           |       |
| 6.    | 1,68      | 1,94     | 1,88  |      |         |           | 2,20  |
| 7.    | 1,79      | 2,09     |       | 3,15 |         | 2,73      | 2,97  |
| 8.    | 1,75      |          | 2,10  | 3,63 | 3,61    | 3,31      | 2,93  |
| 9.    |           |          | 1,58  |      |         |           |       |
| 10.   |           |          |       | 3,98 | 4,00    | 3,33      | 2,87  |
| 11.   | 1,57      | 2,13     | 2,19  | 3,35 | 3,21    |           |       |
| 12.   | 1,70      | 2,28     | 2,00  | 3,22 |         | 4,02      | 2,28  |
| 13.   | 1,87      | 2,06     | 1,43  | 2,98 | 2,54    | 3,34      |       |
| 14.   | 1,81      | 1,76     | 1,39  | 3,35 |         | 3,35      | 2,07  |
| 15.   | 1,69      | 2,11     | 1,55  | 3,48 | 3,03    | 3,33      | 1,92  |
| 17.   |           |          |       | 3,58 | 2,65    |           | 1,72  |
| 18.   | 2,08      |          |       | 2,96 | 2,97    |           |       |
| 20.   | 2,07      | 2,24     |       | 2,93 |         |           |       |
| 22.   | 2,88      | 2,19     |       | 4,08 |         |           |       |
| 23.   | 1,81      | 2,48     |       |      |         |           |       |
| 24.   | 1,50      | 1,99     |       |      |         |           |       |
| 25.   |           | 1,50     |       |      |         |           |       |

1  
30  
1

### 3.1.5. Kéntartalom

A kéntartalomnak - amely a kőszénfajták gyakorlatilag legkárosabb alkatrésze - a szén akár tüzelőanyagként, akár technológiai nyersanyagként való felhasználása során nagy jelentősége van. A szén égése alkalmával képződő kénvegyületek megrongálják a tüzelőberendezések armatúráját. Épületek, műemlékek, szobrok mállását, szemmel látható pusztulását nagymértékben a füstgázoknak a kőszén kénjéből származó kénessava okozza. A kokszyártás folyamán a szén kéntartalmának  $2/3$  -  $3/4$  -ed része a kokszban marad. A kokszban minden százalék kéntartalom - növekedés 18 - 20 % -al növeli a kokszyfelhasználást a kohókban [ 8 ].

A szén termikus bomlása során /elégéskor és elgázosításkor/ a kénvegyületek különböző viselkedést mutatnak. Egy részük gáz alakban eltávozik, más részüket a hamu megköti. Az éghető és a hamukén összege az összeskén.

A szénben a kéntartalom lehet:

- szulfidkén pirit ill. markazit formájában finom eloszlású szemcsékben, elszórton, repedések vagy rétegrések mentén finom bevonatokban észlelhető leggyakrabban. Általában vasszulfátos oldatokból a szerves bomlás során válik ki a kőszénképződéssel szingenetikusán, esetleg utólagosan diazenetikus, vagy mindmáig folyamatban lévő epigenetikus úton. A piritkén szennyező hatásán kívül a kőszénnek öngyulladásra való hajlamát is fokozza;
- szulfátkén többnyire gipsz formájában, ami égésnél a hamuban marad vissza, kénmennyiségét nem adja le gáz-



A mecseki szénmedence telepeinek átlagos összestén-tartalma az egyes bányászatokban

| Telep | Pécsbánya | Szabolcs | Vasas | Béte | Kossuth | III.akna | Zobák |
|-------|-----------|----------|-------|------|---------|----------|-------|
| 2.    | 4,44      | 4,81     | 3,18  |      |         |          |       |
| 3.    | 5,09      | 4,22     | 3,06  |      | 2,05    | 2,20     |       |
| 4.    | 4,91      | 3,70     | 2,86  |      |         |          |       |
| 6.    | 4,23      | 3,99     | 2,59  |      |         |          | 4,13  |
| 7.    | 4,56      | 2,95     |       | 3,12 |         | 3,25     | 2,93  |
| 8.    | 4,21      |          | 2,58  | 3,02 | 2,61    | 2,23     | 2,63  |
| 9.    |           |          | 3,73  |      |         |          |       |
| 10.   |           |          |       | 2,73 | 2,97    | 2,50     | 2,54  |
| 11.   | 3,46      | 3,60     | 2,58  | 3,02 |         |          |       |
| 12.   | 2,95      | 3,33     | 2,30  | 2,97 | 3,34    | 2,62     | 2,67  |
| 13.   | 4,36      | 3,10     | 2,20  | 2,65 | 3,38    | 2,76     |       |
| 14.   | 5,32      | 2,96     | 2,82  | 3,69 | 3,27    | 2,95     | 3,71  |
| 15.   | 3,99      | 2,65     | 3,26  | 2,90 | 3,47    | 3,20     | 2,52  |
| 17.   |           |          |       | 2,31 | 3,62    |          | 4,40  |
| 18.   | 4,76      |          |       | 2,80 |         |          |       |
| 20.   | 2,88      | 2,84     |       | 2,79 |         |          |       |
| 22.   | 4,01      | 3,55     |       | 2,38 |         |          |       |
| 23.   | 4,09      | 2,89     |       |      |         |          |       |
| 24.   | 5,91      | 3,12     |       |      |         |          |       |
| 25.   |           | 1,76     |       |      |         |          |       |

alakban, tehát nem káros, legfeljebb a hamutartalom növelése miatt hátrányos;

- organikus kötött kén, amely az élő szervezetek kénbaktériumok útján való bomlásából ered. Minthogy a szénülő növényi szövetekből származik, mennyisége többé-kevésbé állandó /0,5 - 2 %/.

A mecseki szénmedence telepei, mint a 3.1.9. táblázat adataiból látható, viszonylag magas kén tartalommal bírnak, ami az öngyulladás-veszélyen túlmenően elsősorban a koksz-szén - felhasználás szempontjából hátrányos.

### 3.1.6. Nyomelemek

A ritka- és nyomelemek iránti érdeklődés az utóbbi évtizedekben világszerte fokozódott, mert megismerték azokat a kiváló fizikai és kémiai tulajdonságaikat, amik alkalmassá teszik őket különleges ipari felhasználásra. A növekvő kereslet kielégítésének érdekében valamennyi iparilag fejlett országában általános törekvés mutatkozik - többek között - a szénben lévő ritka- és nyomelemek felhasználására. Kiderült, hogy a szén hamuja egyes esetekben kedvező és olcsó nyersanyagforrás a ritkafémek előállításához.

A szénhamuban a nyomelemek általában 0,1 % nagyságrendben fordulnak elő, és nagyjából a diagenetikus folyamatok során dúsulnak fel. A nyomelemek mennyisége a szénülés során fokozatosan növekszik, leggyakrabban a feketeköszén. A nyomelemek túlnyomórészt az eredeti növényi anyagból származtathatók, ezért dúsulásuk sávfeleségként is változik [10].



A mecseki szénmedence telepeinek nyomelemtartalmát megvizsgálva megállapították, hogy azok mennyiségi megoszlása nem mutat törvényszerűséget, rendkívül széssé-lyes. A pécsi területen jelentősebb feldúsulást a Ti /1000-1500 g/t/, a Sr /1000 g/t/, a Ga /600-1000 g/t/, a B /700-1000 g/t/, a Zn /1000-2500 g/t/, a Ba /1000-1500 g/t/ és a V /1000 g/t/ mutat. A kombói és az északi medencerészben rendkívül magas a Ti /6000-10000 g/t/ és a Zr -koncentráció /3000-6000 g/t/, igen nagy mennyiségű a Mn /10000-16000 g/t/. Jelentősebb még a Be /1500-6000 g/t/ és a Ge /400-600 g/t/. A felsorolt értékek g nyomelem/tonna szénhamu egységre vonatkoznak.

Bár ezek komoly mennyiségek, feltárásuk és kinyerési lehetőségeik még koránt sem tisztázottak. Hangsúlyoznom kell, hogy ezek az értékek csak egy közepes volumenű vizsgálat-sorozat eredményei, átfogó felmérésre ozidá-ig nem került sor. Ipari jelentőségükről érdemben nyilatkozni addig nem lehet, amíg részletesen fel nem derítjük az egyes területeken található mennyiségeket, a köszénben ill. a meddőközetekben való eloszlásuk mód-ját - és legfőképpen - a feldolgozás és kinyerés elvi és gyakorlati módzatait.

### 3.1.7. A mecseki szénmedence kőszéntelepeinek és mel- lékközeteinek természetes radioaktivitása

A Mecsek-hegység radioaktivitását már 1949-ben megvizsgálták. A vizsgálat célja az volt, hogy felde-ritsék a tóriumnak és az uránnak mint nyomelemeknek



ciklikus vándorlását. Megállapították, hogy a Mecsek savanyú eruptív kőzeteinek aránylag jelentős, tonnánként kb. 8-10 g urán és kb. 40-70 g tórium tartalma van [11].

A földkéreg átlagos urán tartalma Goldschmidt szerint 4 g/t, átlagos tórium tartalma ennek kb. háromszoros. A mecseki adatokkal összehasonlítva ez azt jelenti, hogy a dél-dunántúli savanyú eruptív kőzetek átlagosan 2-2,5 -szer több uránt és 3-5 -ször több tóriumot tartalmaznak, mint a földkéreg kőzetei általában.

Ebből arra következtethetünk, hogy a földtörténet folyamán feltehetően ezek a kőzetek tekinthetők e területen az urán és a tórium ősforrásainak. Ezek lepusztulásával kerülnek ezen elemek a természet körforgásába.

Az előzőekben említett radiológiai vizsgálatok kiterjedtek a kőszéntelepekre és a szenes agyagpalákra, az azokat kísérő üledékes kőzetekre, valamint az itt-ott fellelhető eruptívumokra. A mérések azt a meglepő eredményt hozták, hogy a szenes palák és különösen a széntelepek aktivitása az esetek döntő többségében jelatősen felülmúlja az ősforrásnak tekintett eruptívumok aktivitását. A mecseki kőszénelőfordulások területén kifejezett radioaktív anomália tapasztalható, amit a sugárzó anyagoknak a szénben történt feloldulása okoz.

Geokémiai ill. földtörténeti problémaként merül fel annak kérdése, hogyan, mikor és mi módon kerültek a kőszénrétegekbe az anomális természetes aktivitást létrehozó sugárforrások. Két alapvető lehetőségről lehetne szó: lévén az urán-hordozó kőzetek maguk is - az elsődleges magmás kialakulásnál jelentősebb mértékben - tengeri üledékek, már a szénképző szerves anyag felhalmozódásakor együtt ülepedtek, vagy pedig utólagos



bemosások révén kerültek a már kialakult széntelepekbe.

A Pécs környéki urán-felhalmozódás a permiai időszakban jött létre már maga is másodlagos dúsulás útján. A kőszéntelepek viszont jóval később, az alsó-liászban alakultak ki, tehát az un. együttülepedés nem jöhet szóba. Ismeretes viszont, hogy az uránt rendkívül erősen adszorbeálják a mocsári korhadó növényi részek, savanyú lápföldek, a tőzeg, sőt a lignit is. Szalay vizsgálatai szerint [11] a petőfibányai barnakőszén 1 g -ja 0,25 g uránnitrátot, azaz kb. 10 súly % U -t képes megkötni. Ezért az urán-lelőhelyek közelében lévő kőszénnek hamujában az uránium felhalmozódik. Vizsgálatok alapján bizonyítottan a hamualkotókhoz, ezen belül is főként az agyagásványokhoz kötődik, mivel azon túlmenően, hogy az aktivitás a hamuban marad vissza, a nagyobb ásványianyag-tartalmú, paládódott kőszéntelepek magasabb U -koncentrációt mutattak, mint a "tisztább" kőszénnek.

Az urán-vegyületek vízben való jó oldhatósága és adszorbeálódó képessége, valamint a fentiekben említett ásványianyagokhoz-kötöttsége miatt a feldúsulás okát kereső kérdésre tehát ezt a választ adhatjuk, hogy a Mecsek-hegységtől délre ill. nyugatra található primer ill. szekunder felhalmozódásokból utólagos oldódás, majd ezt követő harmadlagos bemosódások révén jött létre a mecseki széntelepeknek a környező kőzetekhez képest anomálishan nagy természetes aktivitása.

Kutatómunkánk során a kőszéntelepek és mellékkőzetek radioaktivitásának tanulmányozásához a háromkomponenses /Th, Ra/U/, K/ analízis módszerét választottuk. Az elemzés során három mérést kell végezni olyan feltételek mellett, hogy a komponensek radioaktivitásának

aránya különbözik. Minthogy viszonyaink között csak gamma-mérésekre volt lehetőségünk, ezen sugártípus energiadiskriminációs vizsgálatát végeztük el.

Az energia-különbségek figyelembevételével a

Th -t a 239 keV -es, a

Ra -t a 352 keV -es és a

K -t az 1,46 MeV -es fotócsúcsokon mértük. Megfelelő etalonok segítségével készített kalibrációs görbe alapján 300-600 g 100  $\mu$  -ra porított minták "Ringchale" elrendezésű, optimális rétegvastagság melletti mérését NP - 424 típusú amplitúdóanalizátorral végeztük el.

Természetesen - feltételezve, hogy mindhárom komponens egyidejűleg jelen van - ugynevezett kevert gamma-spektrumot kapunk, amely úgy tekinthető, mintha az egyes etalonok különböző mennyiségeiből kapott spektrumok eredője lenne. A 3.4. ábrán egy szénminta gamma-sugárzási spektrumát mutatom be. A spektrogrammon határozottan elkülöníthetők a 240 - 350 - 1460 keV -nél lévő csúcsok. A Th - Ra - K tartalmat mindhárom energiasávban elvégzett mérések eredményeiből egy háromismeretlenes elsőfokú egyenletrendszerrel lehet meghatározni:

$$n_1 = n_{11} q_{Th} + n_{12} q_{Ra} + n_{13} q_K \quad /1400-1520 \text{ keV/}$$

$$n_2 = n_{21} q_{Th} + n_{22} q_{Ra} \quad /320-400 \text{ keV/}$$

$$n_3 = n_{31} q_{Th} \quad /210-280 \text{ keV/}$$

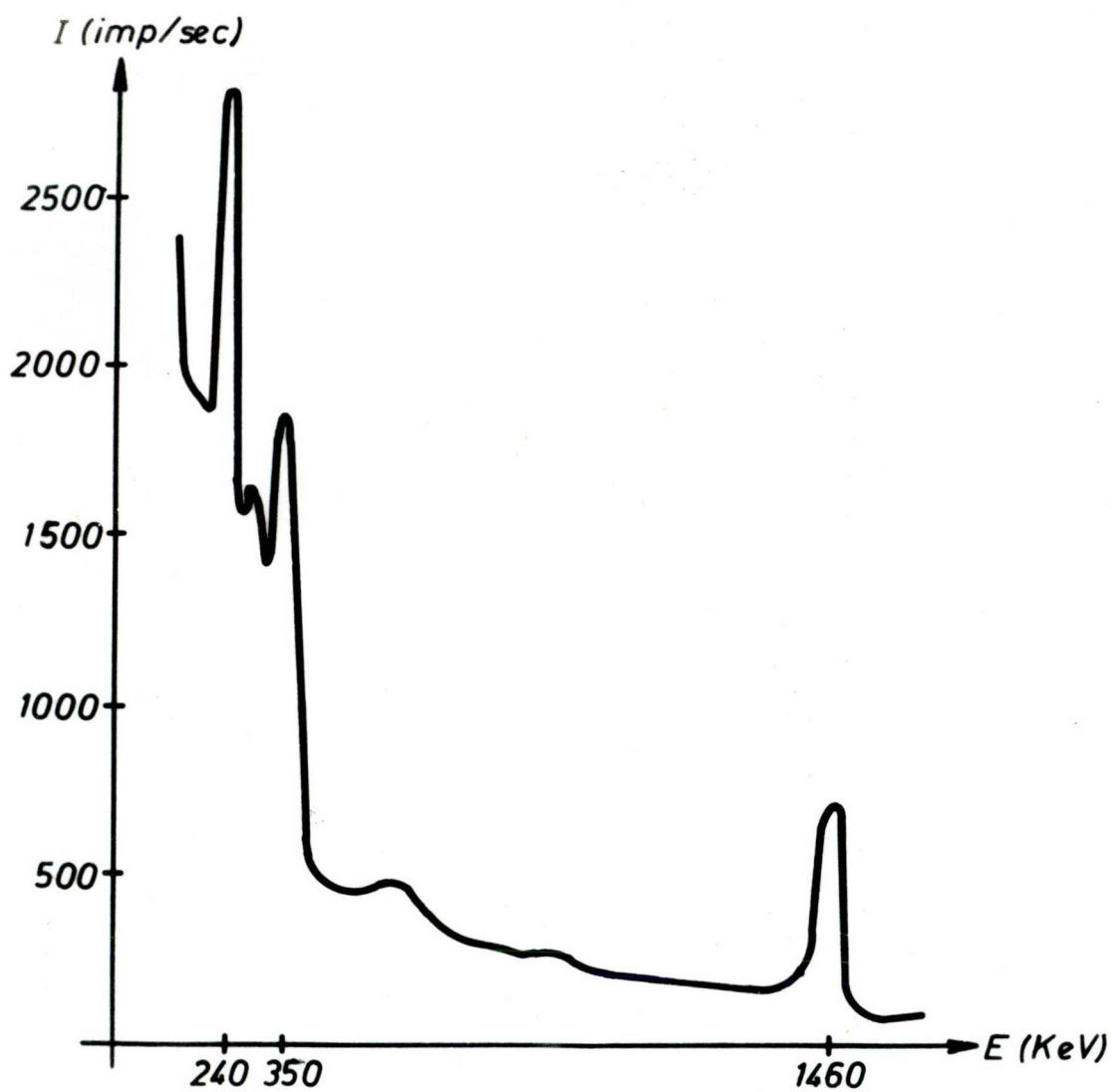
ahol  $q_{Th}$ ,  $q_{Ra}$  és  $q_K$  - a Th-Ra-K mennyisége a mintákban;

$n_i$  - a számlálási sebesség a három energiaszinten a háttér levonás után;

$n_{ij}$  - az egyedi Th-Ra-K függő számlálási sebesség a megfelelő energiaszinten belül.

A háromkomponenses analízis eredményeit a 3.1.10. táblázatban foglaltam össze.





3.4. ábra

Szénminta kevert-gamma spektruma

3.1.10. táblázat

| Geológiai réteg | Th<br>$\times 10^{-4} \%$ | Ra<br>$\times 10^{-4} \%$ | K<br>$\times 10^{-4} \%$ |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| szén            | 23,7                      | 13,4                      | 0,91                     |
| homokkő         | 21,9                      | 7,1                       | 1,86                     |
| szenes pala     | 23,0                      | 18,5                      | 1,9                      |
| agyaspala       | 97,0                      | 17,6                      | 2,8                      |

A különböző kőzettípusok vizsgálata során mért össz-impulzusszámok átlagait pedig a 3.1.11. táblázat tartalmazza [26].

3.1.11. táblázat

| Geológiai réteg | Össz-impulzusszám átlag |
|-----------------|-------------------------|
| szén            | 455                     |
| homokkő         | 280                     |
| szenes pala     | 522                     |
| agyaspala       | 1059                    |



### 3.1.8. Kőszemek kémiai felépítésének tanulmányozása röntgen és infravörös spektrográfiai módszerekkel

#### 3.1.8.1. Röntgenográfias vizsgálatok

A kristályos anyagokon áthaladó monokromatikus röntgensugár elhajlása ill. a rácspontokon való szóródása és a kristálylapokon történő visszaverődése következtében interferencia-jelenségek lépnek fel, amelyek értékelése alapján analitikai, krisztallográfiai és egyéb paraméterek megállapítására van lehetőség. A vizsgálat történhet forgó egykristályon, vékonycsiszolaton, de legelterjedtebbek - mert a legáltalánosabban kivitelezhetők - a kristályos anyagok poráról készült felvételek segítségével végzett meghatározások. Ezek közül egy az un. Debye-Scherrer módszer, amelynél az interferencia koncentrikus körök /gömbök/ alakjában jön létre. Rögzítésük a hengeres kamrában centrikusan elhelyezett filmen történik, ahol a diffrakciós csúcsok a direkt sugártól jobbra és balra azonos távolságban feketedéseket hoznak létre. A teljes nyílásszög  $4\theta$ . Ha a film sugara  $R$ , a szimmetrikus vonalak egymástól távolsága  $L$ , akkor - mivel a  $\theta = 90^\circ$  -hoz  $L = 2 R \pi$  tartozik, és  $\theta : L = 90^\circ : 2 R \pi$

$$\theta = L \frac{90^\circ}{2 R \pi}$$

és a szög ismeretében a Bragg egyenlet adja az egyes vonalakhoz tartozó hálózati síktávolságokat.



A számítások egyszerűsítése céljából a filmkazetták ill. a kamrák a következő méretűek:

|                |         |          |
|----------------|---------|----------|
| 2 R            | 57,3 mm | 114,6 mm |
| 2 R $\pi$      | 180 mm  | 360 mm   |
| $\theta$ /fok/ | L/2 mm  | L/4 mm   |

Az általunk használt NDK-gyártmányú Debye-Scherer készülék műszaki adatai a következők:

Röntgen-cső: Cu - antikatódos, Fe szűrővel

Belépő rés: 0,8 mm

Fűtőáram: 21 mA

Anódfeszültség: 50 kV

Regisztráló film: 180 mm

Expozíciós idő: 4,5 óra

Preparátum elkészítése: A vizsgálni kívánt mintát  $< 10 \mu$  szem nagyságúra porítjuk alkoholos dörzsöléssel achát-mozsárban, majd cellulóz-butilecetát hozzáadásával két üveg lap között kb. 0,5 mm vastagságú, 10 - 15 mm hosszú pálcika alakú próbatestet sodrunk belőle. Ez a preparátum kerül a röntgen kamrába centrikusan elhelyezve. Lassú  $\sim 0,1$  ford/sec/, tengely körüli forgatása közben röntgensugárral megvilágítva a reflexiók felvétel elkészíthető.

Az ásványi szénnek a Debye-Scherer módszerrel vizsgálva többnyire olyan röntgen képet adnak, amelyben a grafit fő vonalai találhatók meg erősen kiszélesedve.

Átmeneti, parakristályos jellegűknél fogva - mivel rend-



szerint még tekintélyes mennyiségű amorf anyagot is tartalmaznak - a direktsugár közelében, tehát a kis szögértékeknel igen erős sugárszóródás tapasztalható, amely a vonalakat diffúzzá teszi megnehezítve ezzel a pontos kiértékelést.

A grafit és az amorf szén közötti különbség mértékét a kis szögű sugárszóródás és a grafit vonalának élesége határozza meg. Ennélfogva megfelelő etalonsorozat és alkalmas minőségi kiértékelés esetén a szénülésszok mértékének meghatározója lehet. A témakörben eddig végzett csekély számú kutatás tapasztalatai azt mutatják, hogy a szénülés előrehaladásával a grafit vonalai élesednek és a direktsugártól fokozatosan távolodva jönnek létre. Ez azt jelenti, hogy a kristályosodás mértéke nő, az elemi alkotórészek pedig közelebb kerülnek egymáshoz /a szögérték növekedése csökkenő rácsállandóknak felel meg/.

Az ASTM /American Society of Testing Materials/ katalógus adatai alapján a grafit fő gyűrűi az alábbi rácsállandóknak ill. szögértékeknek megfelelő helyen találhatók:

| Rácsállandó $\lambda$ | 3,36 | 1,68 | 1,23 |
|-----------------------|------|------|------|
| 2 $\theta$            | 26,5 | 54,6 | 77,5 |
| Relatív intenzitás    | 100  | 8    | 6    |

A feltüntetett 2  $\theta$  -értékek természetesen az általunk alkalmazott réz-röntgenesőre vonatkoznak.

Köszönök szerkesztőnek tanulmányozása, valamint egy-egy szénülésszok-meghatározási módszer kidolgozása érdekében bevezető jellegű kísérlet-sorozatot végeztünk kü-



lőnböző földtani koru és szénülésű szénmedencékből származó mintaanyagon. Reprezentatív szénülési sorozatot állítottunk össze, amelyhez az alábbi szénkémiai jellemzőkkel bíró mintákat válogattuk ki:

3.1.12. táblázat

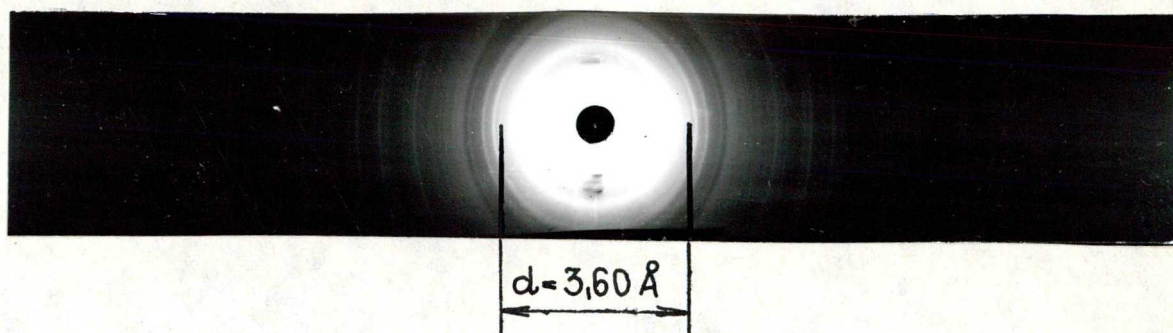
| Minta száma | hamu % | nedvesség % | $i_0$ % | Származási hely, kor     |
|-------------|--------|-------------|---------|--------------------------|
| 1.          | 32,54  | 24,80       | 56,86   | Nógrád; helvét           |
| 2.          | 4,07   | 11,08       | 52,14   | Tatabánya; alsó-eocén    |
| 3.          | 13,13  | 0,36        | 23,48   | Szászvár /Mecsek/; liász |
| 4.          | 3,13   | 2,80        | 2,72    | Donyeck; karbon          |
| 5.          | 11,84  | 1,47        | 5,68    | Zobák /Mecsek/; liász    |

Az előzőekben már ismertetett kísérleti körülmények között elkészítettük a minták röntgen-reflexiós felvételét. Az ezekről készült pozitív képeket a következő ábrák mutatják be.

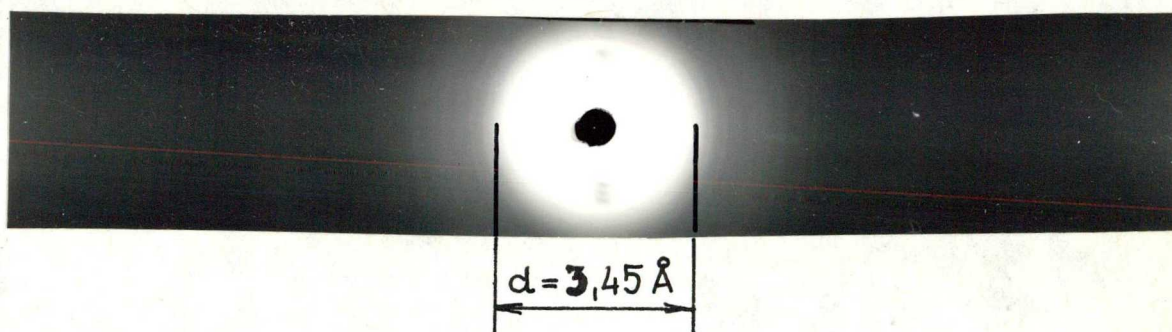
A 3.5. ábrán az 1. sz. minta elhajlási képe látható. A grafit jellegzetes vonala - igen fiatal szénről lévén szó - még alig felismerhető, széles, diffúz sávként jelentkezik. Hozzávetőleges  $d$ -értékül 3,60-3,65 Å rendelhető a sávhoz. Nem tévesztendő össze a 3,40 -nél kialakult erősebb sávval, amely az egyéb ásványanalitikai elemzések szerint egyértelműen a mintában jelen lévő  $\beta$ -kvarcnak tulajdonítható. Jól felismerhető a 4,25 -nél lévő másik jellemző kvarc-vonal is.

A 3.6. ábra a 2. sz., már előrehaladottabb szénülésű mintáról készült. A széntartalom növekedésével az el-

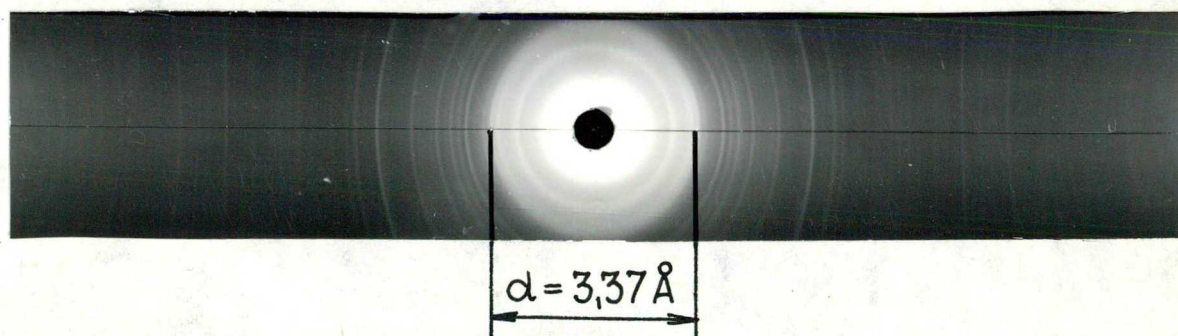




3.5. ábra. Lignit /1/ röntgensugár elhajlási képe



3.6. ábra. Barnaszén /2/ röntgensugár elhajlási képe



3.7. ábra. Feketesszén /3/ röntgensugár elhajlási képe





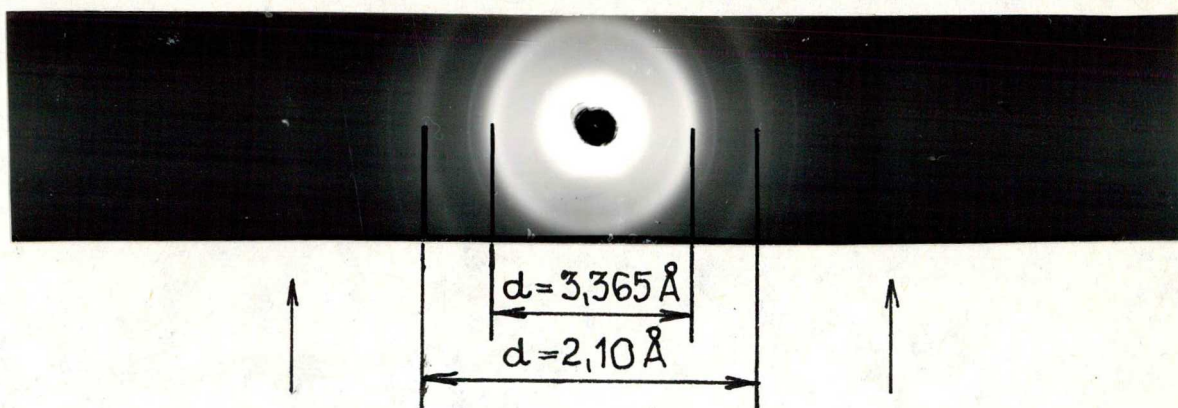
hajlás és a sugárszóródás intenzitása növekszik. A kiszélesedett, diffúz grafit sáv közelítően a  $3,43 - 3,45 \text{ \AA}$  távolsághoz rendelhető.

A 3.7. ábrán egy mecseki szén /3.sz./ röntgen-felvételét mutatom be. Ennél a szénülési fok - ezzel együtt a kristályosság mértéke - már elég nagy. A grafit fő vonala jól felismerhető, és egyértelműen a  $3,37 \text{ \AA}$  -nál található.

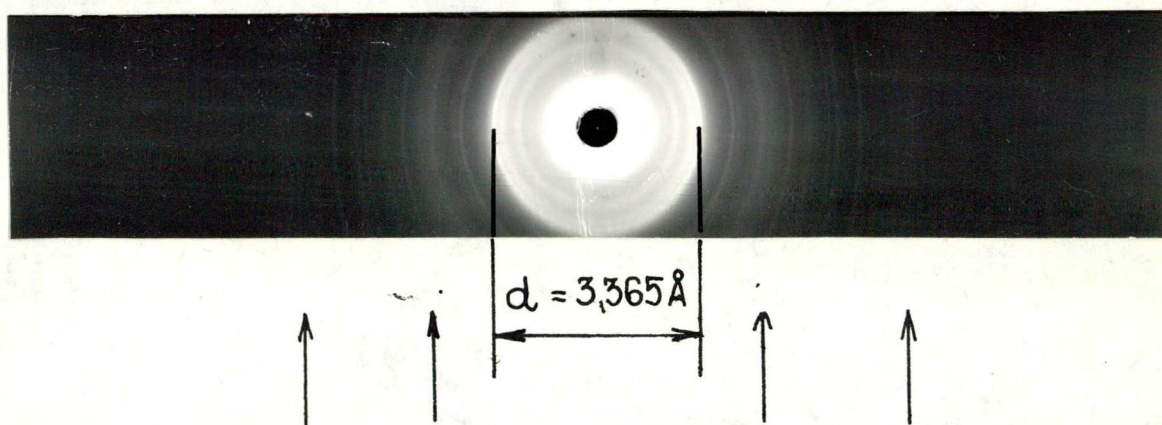
Egy igen erősen szénült karbon kori antracit reflexiós felvétele látható a 3.8. ábrán. A  $3,365 \text{ \AA}$   $d$  -értéknél lévő vonal - bár kissé diffúz - zavarásmentesen, jól kiértékelhető és összehasonlítás céljára felhasználható. Ugyanakkor  $d = 2,10 \text{ \AA}$  -nál egy második, meglehetősen nagy intenzitású, és  $1,25 \text{ \AA}$  -nál egy harmadik, gyengébb, diffúzebb sáv is megjelenik. Hosszas töprengés után arra a megállapításra jutottunk, hogy a  $2,10$  -es sávot nem a grafit egy gyenge /relatív intenzitás: 8/ vonalának, hanem a gyémánt fővonalának  $d = 2,06 \text{ \AA}$ , relatív intenzitás: 100/ tulajdonítjuk. Az  $1,25$  -ös sáv pedig ennek alapján az  $1,23$  -as grafit vonal és az  $1,26$  -os gyémánt vonal szuperponálódásának felel meg. Feltételezzük, hogy ennek az antracitnak a szerkezete már olymértékben rendezett ill. keletkezése során olyan hőmérsékleti és nyomásviszonyok hatása alá került, amelynek révén a szabályos kristály-rendszer kezdetleges formációi is jelen vannak a szénanyagban. Alátámasztják ezen elképzelésünket kanadai kutatók [12] megállapításai is, miszerint a természetes szenek szénvázának kb. 50 % -a gyémánt-típusú szerkezeti elemekből épül fel a szénatomok egymás közti  $sp^3$  hibridizációja következtében.

Hasonlókat állapíthatunk meg a 3.9. ábrán bemutatott 5. sz. mintáról. Ez a kőszén a mecseki szénmedence Zobák

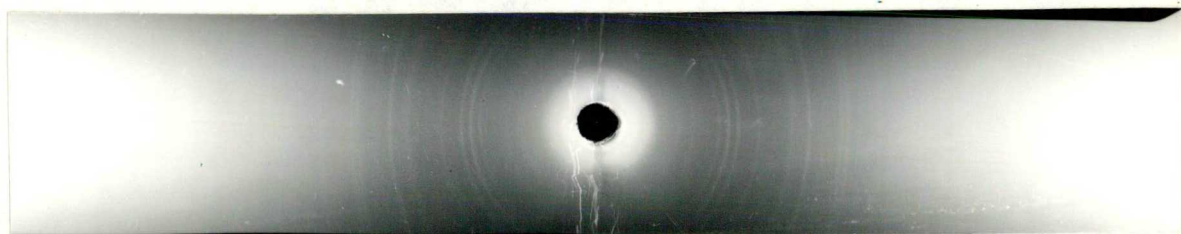




3.8. ábra. Antracit /4/ röntgensugár elhajlási képe



3.9. ábra. Meeseki "pseudoantracit" /5/ röntgensugár elhajlási képe



3.10. ábra. Széntelenített antracit-minta /4/ röntgensugár elhajlási képe



bányaüzeméből származik, egy eruptív intruzióval érintett szakasról. A korábbi ismeretekkel és feltételezésekkel ellentétben itt nem természetes kokszosodás, hanem rendhagyó szénülésfok-növekedés következett be. Igen jól bizonyítja ezt a röntgen-felvétel: az összeégett, amorfizálódott kokszt-struktúra helyett - ami csak diffúz sugárscsóródást okozna - az antracitnál kapott sávok és vonalak ismétlődnek meg, igaz, hogy kisebb intenzitással, de felismerhetően. Természetesen az eredeti röntgen-filmek a pozitív másolatoknál egzaktabban értékelhetők.

Állításunk bizonyítására - miszerint az említett interferencia-vonalak a kristályosodó szénanyagnak tulajdoníthatók - elkészítettük a minták alacsony hőfokon /350°C/ széntelenített preparátumainak Debye-Scherrer felvételét is. A 3.10. ábra a 4. sz. minta ásványos hamujáról készült. Jól látható, hogy akkritikus vonalak eltűntek, tehát egyértelműen megállapíthatjuk, hogy a grafit vonalakat illető következtetésünk helyes volt.

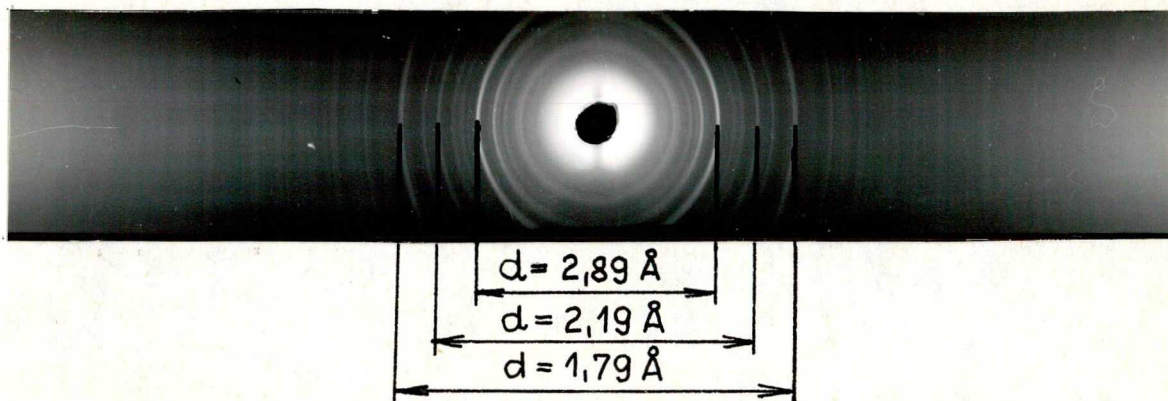
Az érdekesség kedvéért bemutatom még az 5. sz. minta ásványi hamujáról készült felvételt, amelyen - többek között a dolomit  $\text{CaMg/CO}_3/2$  fővonalait azonosítottuk /3.11. ábra/.

Az ASTM katalógus szerint ezek

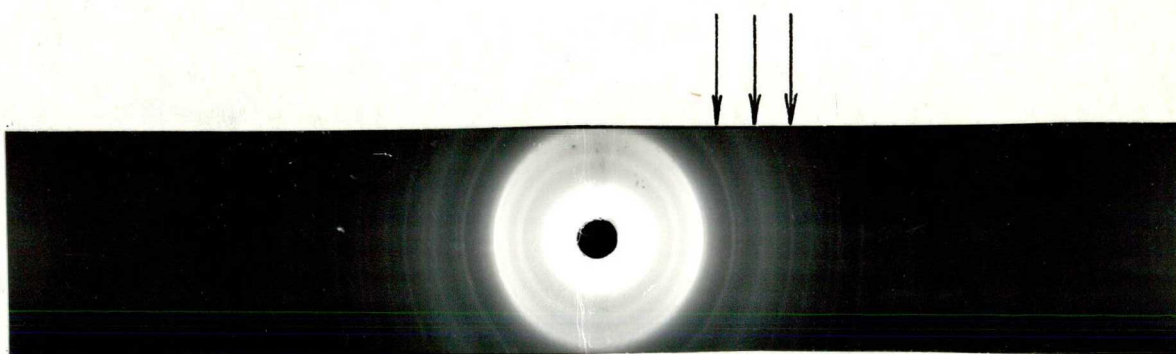
|       |      |      |                |
|-------|------|------|----------------|
| 2,89  | 2,19 | 1,79 | Å -nél vannak. |
| /100/ | /30/ | /30/ |                |

Pontosan ugyanezen helyeken a mi felvételünkön is megtalálhatók a vonalak. Összehasonlításképpen a 3.12. ábrán az 5. sz. minta 10 % -os sósavval /hidegen/ kezelt preparátumának Debye-Scherrer felvétele látható, amelyről a karbonát kioldódása révén a dolomit vonalai hiányoznak.





3.11. ábra. Kőszénhamu /5/ röntgensugár elhajlási képe



3.12. ábra. Sósavval kezelt kőszénhamu /5/ röntgensugár elhajlási képe

A Debye-Scherrer permódszerrel készült röntgen-vizsgálatok eredményeit összefoglalva megállapíthatjuk, hogy

- az irodalomban közölt tapasztalatoknak megfelelően a szénülési fok növekedésével a grafit fővonala fokozatosan erősödve megjelenik az elhajlási felvételen, a nagyobb távolságoktól /3,60-3,65 Å/ kezdve mindinkább megközelíti a grafitra jellemző 3,36 -os értéket. A csökkenő rácsállandó annak bizonyítéka, hogy a metamorfózis előrehaladtával a szerkezeti egységek egymástól távolsága mindig kisebb lesz, a szénstruktúra rendeződik;
- az értékelés alapjául szolgáló vonal/ek/ egyértelműen a szénanyagtól származónak tekinthető/k/;
- a mecseki szénmedencében előforduló eruptív intruziók hőhatása /és nyomása/ a természetes szénülés folyamatát olymértékben meggyorsíthatta, hogy antrecit-struktúra jött létre.

### 3.1.8.2. Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok

Napjainkban az infravörös spektroszkópia a különböző kvalitatív és kvantitatív analitikai célokra történő felhasználásán túlmenően a molekulaszervezet-kutatás fontos eszközévé vált. Rohamosan fejlődő tudományág, amelynek alkalmazhatósági területei koránt sincsenek teljesen kimerülve.

Az infravörös spektroszkópia az infravörös sugárzás és az anyag kölcsönhatása során bekövetkező jelenségeket tanulmányozza. Az anyagok a rájuk bocsátott sugarakból különböző komponenseket nyelnek el. Ezek az elnyelési helyek specifikus sajátosságai a vizsgált anyagoknak.



A szelektív abszorpció a molekulák belső mozgásaival magyarázható, és lényegében a molekulák rezgési és forgási állapotának megváltozása okozza. A kémiai kötésekben lévő atommagok rezgési amplitudójának, azaz a kémiai kötés rezgési energiájának növeléséhez 5 kcal/mol nagyságrendű energia szükséges, amelyet a közeli infravörös /12500-5000  $\text{cm}^{-1}$ / és az infravörös /5000-333  $\text{cm}^{-1}$ / sugarak képviselnek. A molekula rotációs energiájának növelését a kis hullámszámu /333-1  $\text{cm}^{-1}$ /, távoli infravörös és mikrohullámú sugarak okozzák, mert a gerjesztéshez szükséges energiakvantumok igen kicsik /kb. 0,001 kcal/mol/.

Vibrációs és rotációs mozgást csak többatomos rendszerek végezhetnek, ezért infravörös spektrumuk csak molekuláknak lehet. A molekularezgések és forgások gerjesztődése okozta abszorpciós sávok helyei nagymértékben individuálisak, a molekula bonyolultságával egyre sávdúsabb a spektrum, ezért az infravörös spektroszkópia identifikálási és szerkezetkutatási célokra rendkívül alkalmas [13].

Az itt elmondottak értelmében tehát az infravörös spektroszkópia felhasználható:

- a szénülés előrehaladásával változó kémiai összetétel vizsgálatára;
- az aromás és kondenzált gyűrűs vegyületek mennyiségének növekedése alapján a szénülésfok meghatározására;
- különböző oldószerekkel történő kezelés hatására bekövetkező minőségi és mennyiségi változások tanulmányozására;
- a szénben lévő ásványi-anyag tartalom meghatározására.

Köszöneink fizikai és kémiai sajátosságainak valamint szerkezetének minél alaposabb megismerése céljából infravörös spektrográfiai vizsgálatokat végeztünk.



Ezek kiterjedtek:

- különböző geológiai korú és szénülési szénmedencékből származó minták eredeti, kezelés nélküli szénanyagáról készített IR-felvételre;
- ugyanezen mintasorozat alacsony hőfokon széntelenített ásványos hamutartalmának IR-felvételére;
- a savas-lugos /10 % -os HCl, 10 % -os NaOH/ kezelésnek alávetett mintaanyag IR-felvételére;
- a  $\text{CCl}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1$  arányú oldószerkeverékkel extrahált szénanyag IR-felvételére.

A teljesség igénye nélkül a továbbiakban bemutatom a mintasorozatokról kiválasztott reprezentatív minták infravörös spektrumait és azok értékelését.

A szerves szénanyag infravörös sávjainak analízisével foglalkozó kutatások azt mutatták, hogy a szén tartalmaz néhány  $\text{C}=\text{O}$  csoportot, nem izolált  $\text{C}=\text{C}$  és  $\text{C}\equiv\text{C}$  kötések. Alifás  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  és  $\text{CH}_3$  csoportok, aromás gyűrűrendszer,  $\text{C}=\text{O}$  vagy  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  kötések és asszociált  $\text{OH}$  és  $\text{NH}$  is jelen vannak. Szénkémikusok [14, 15] vizsgálatai szerint a 3030 és  $2940\text{ cm}^{-1}$ -es csúcsok aránya a szénülés mértékére utal. Különböző - kinoidális, polifenilén, kondenzált gyűrűs - struktúrákkal való összehasonlításban kísérelték meg felderíteni a szén felépítését, összetevőit.

Az infravörös spektroszkópiával foglalkozó szerzők adatai alapján a 3.1.13. táblázatban foglaltam össze az ásványi szén jellemző abszorpciós sávjaihoz rendelhető kémiai kötések és funkciók csoportokat. [16]

A rezgéstípusok jelölésére a Holly-Sohár-Varsányi jelölésrendszert alkalmaztuk [17], amely szerint

- $\nu$  - XY vegyértékrezgés,
  - $\beta$  -  $\text{XY}_2$  sík deformációs rezgés,
  - $\gamma$  -  $\text{XY}_2$  síkra merőleges deformációs rezgés,
  - $\delta$  - XY deformációs /váz-/ rezgés
- s - szimmetrikus  
as - aszimmetrikus



3.1.13. táblázat

A szén abszorpciós sávjainak közelítő hozzárendelése

| Abszorpciós sáv<br>hullámszáma, $\text{cm}^{-1}$ | Közelítő hozzárendelés                                                                                                                                    |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3330                                             | asszociált $\nu$ CH és $\nu$ NH                                                                                                                           |
| 3030                                             | aromás $\nu$ =CH                                                                                                                                          |
| 2940                                             | alifás $\nu$ CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>                                                                                                        |
| 1700                                             | alifás $\nu$ C=O                                                                                                                                          |
| 1600                                             | aromás $\nu$ CC<br>karbonil $\nu$ C=O                                                                                                                     |
| 1575                                             | kondenzált aromás $\nu$ CC                                                                                                                                |
| 1460                                             | alifás $\delta$ as CH <sub>3</sub> , $\beta$ s CH <sub>2</sub>                                                                                            |
| 1370                                             | $\delta$ s CH <sub>3</sub>                                                                                                                                |
| 1250                                             | $\nu$ C=O vagy $\nu$ C-O-C                                                                                                                                |
| 1175                                             | $\nu$ C=O/H/fenol/ vagy $\beta$ OH                                                                                                                        |
| 1300-1000                                        | $\nu$ C <sub>or</sub> -O-C <sub>or</sub><br>$\nu$ C <sub>or</sub> -O-C <sub>al</sub><br>$\nu$ C-O-/H/alkohol/<br>$\nu$ C <sub>al</sub> -O-C <sub>al</sub> |
| 900-700                                          | $\gamma$ =CH, $\gamma$ CC                                                                                                                                 |
| 860                                              | $\gamma$ =CH egyszerű és kondenzált<br>aromás gyűrű                                                                                                       |
| 820                                              |                                                                                                                                                           |
| 750                                              |                                                                                                                                                           |
| 873                                              | $\gamma$ =CH szubsztituált benzol gyűrű                                                                                                                   |
| 816                                              | $\gamma$ =CH szubsztituált benzol gyűrű<br>2 szomszédos H atom                                                                                            |
| 751                                              | $\gamma$ =CH ortoszubsztituált benzol<br>gyűrű                                                                                                            |

A szilárd anyagok előkészítése az infravörös spektrumok felvételéhez

Szilárd anyagok vizsgálata esetén fontos követelmény, hogy a megfelelő extinkció elérése érdekében minél finomabb porítást érjünk el /lehetőség szerint az alkalmazott sugárzás legkisebb hullámhossza alatti szemcseméret/. Ennek érdekében a vizsgálni kívánt mintát acetánpozsárban alkoholos dörzsöléssel  $5\ \mu$  alá előporítjuk, majd Ardeno féle vibrációs malomban 1000 mg KBr + 2 mg minta arányban 15 percig őröljük. Ezt követően a porkeverékből 100 kp/cm<sup>2</sup> nyomással pasztillát készítünk. A pasztillát újabb 15 percig porítjuk a malomban az alkalmas szemmagyság és a megfelelő homogenitás elérése érdekében. Végsőként ebből a keverékből 250 mg -t lemérve 13 mm átmérőjű pasztillát sajtoltunk, amelyen az IR-spektrum felvétele elvégezhető.

A mérésekhez használt műszer Zeiss gyártmányú UR-10 típusú kétsugaras spektrométer volt. Műszaki állandói a következők:

Résprogram: 4  
Erősítés: 5  
Regisztrálási sebesség: 150  
Regisztrálási arány: 12  
Kitérési idő: 32  
Sáv szélesség: 2  
Időállandó: 1

A mért hullámsáv-tartomány:

KBr : 400 - 700 cm<sup>-1</sup>  
NaCl : 700 - 1800 cm<sup>-1</sup>  
LiF : 2000 - 5000 cm<sup>-1</sup>

A kiválasztott reprezentatív minták paramétereit a 3.1.14. táblázatban adom meg.



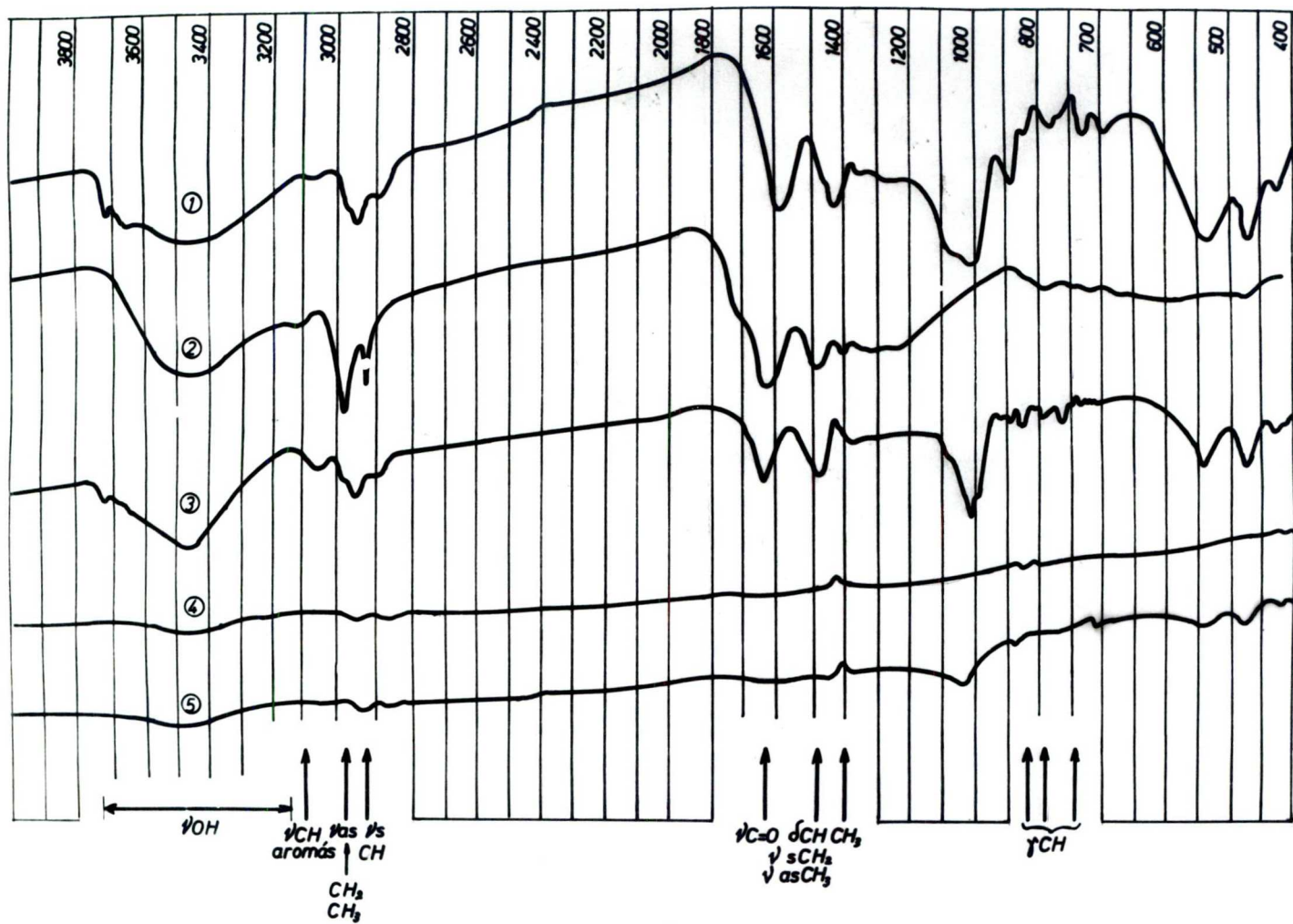
3.1.14. táblázat

| Minta száma | hamu % | nedv. % | $i_0$ % | fix C % | Származási hely, kor     |
|-------------|--------|---------|---------|---------|--------------------------|
| 1.          | 32,54  | 24,8    | 56,86   | 27,03   | Nógrád; helvét           |
| 2.          | 5,80   | 11,17   | 50,05   | 41,47   | Tatabánya; alsó-eocén    |
| 3.          | 11,99  | 0,52    | 22,38   | 67,79   | Szászvár /Mecsek/; liász |
| 4.          | 3,13   | 2,80    | 2,72    | 91,51   | Donyeek; karbon          |
| 5.          | 11,84  | 1,47    | 5,68    | 82,12   | Zobák /Mecsek/; liász    |

Az eredeti, kezeletlen mintákról készült infravörös spektrumokat a 3.13. ábra mutatja be. A szénülési sorként vizsgált sorozat felvételein az alábbi, szerves komponensektől eredő jellemző abszorpciós sávokat azonosítottuk:

3.1.15. táblázat

| Absz. sáv / $\text{cm}^{-1}$ / | Közelítő hozzárendelés                                                            | Kötésfajta                                   |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 3700-3100                      | $\nu$ OH                                                                          | asszociált OH                                |
| 3040                           | $\nu$ CH                                                                          | aromás gyűrű                                 |
| 2930                           | $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2, \text{CH}_3$                                        | alifás szénhidrogén                          |
| 2860                           | $\nu_{\text{s}} \text{CH}$                                                        | " "                                          |
| 1620                           | $\nu \text{C=O}$                                                                  | aromás keton, ketalok, acetálok              |
| 1460                           | $\delta \text{CH}, \beta_{\text{as}} \text{CH}_2, \delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ | alifás szénhidrogén                          |
| 1370                           | $\delta \text{CH}_3, \text{ciklusos CH}_2$                                        | alifás gyűrűk, metoxi, karbometoxi csoportok |
| 880<br>820<br>760              | $\gamma$ CH<br>szubsztituált<br>benzolgyűrű                                       | polikondenzált<br>szerves vegyületek         |



**3.13. ábra**

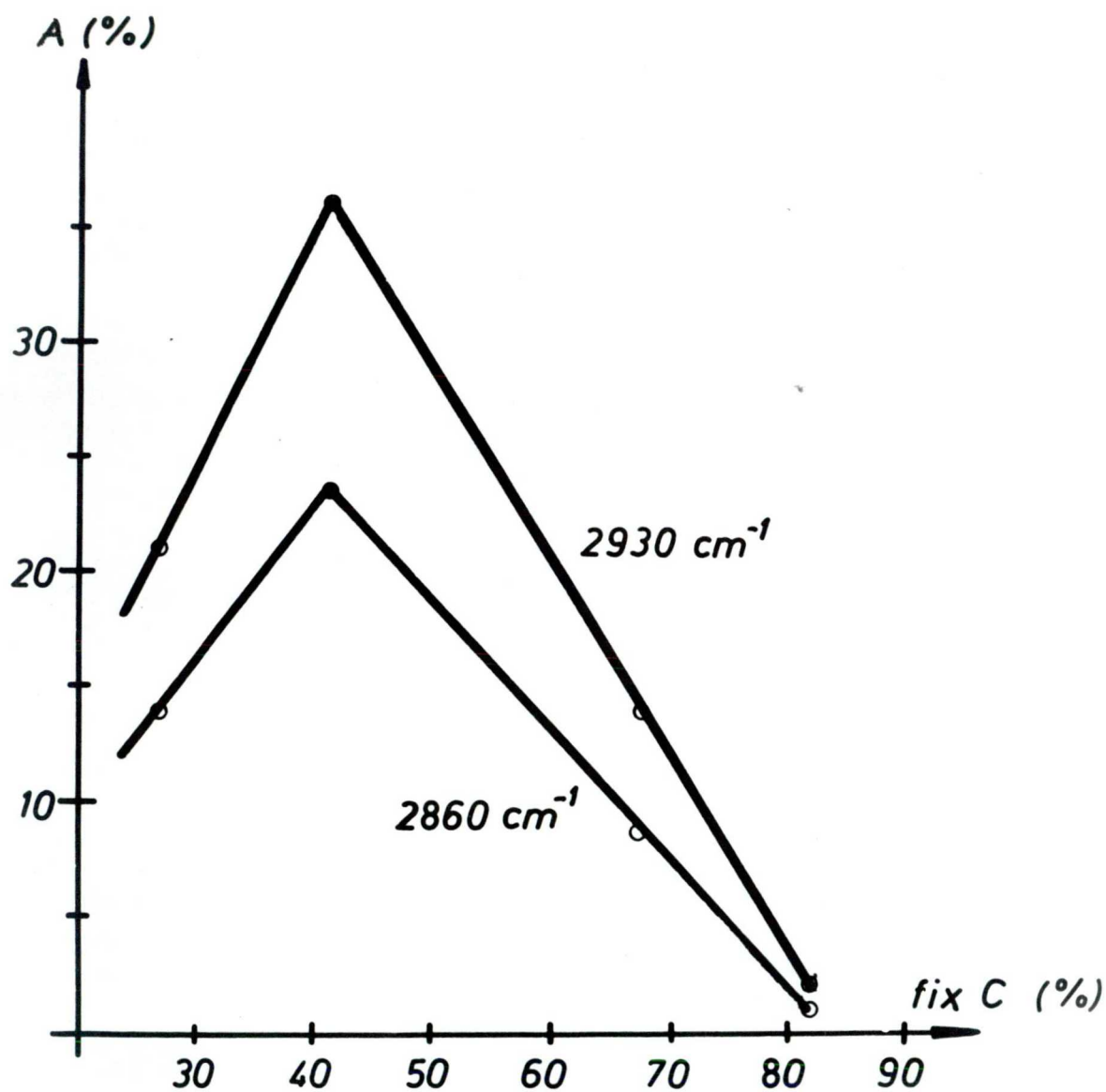
Szénminták infravörös abszorpciós spektrumai (lignittől antracitig)



Az 1 - 2 - 3 minták görbéi jól tükrözik a szénülés folyamán a szerves komponensekben bekövetkező változásokat. A 2860 és 2930  $\text{cm}^{-1}$  -es sávhoz rendelhető nyílt, hosszuláncú szénhidrogének mennyisége először növekvő, majd a közepes szénültségtől kezdve csökkenő tendenciát mutat. Jól látható ez a 3.14. ábra grafikonjából, ahol a 2860 -as ill. a 2930 -as sávok Friedel-féle bázisvonal módszerrel történt kiértékelésének eredményeit tüntettem fel a fix-karbon-tartalom függvényében.

Másik két szénülésfok-jellemzőnek választottuk ki a 3030  $\text{cm}^{-1}$  -nél lévő aromás CO vegyértékrezgésnek megfelelő sáv, ill. az 1620  $\text{cm}^{-1}$  -nél lévő oxigéntartalmú csoportoktól eredő sáv abszorpciósának változását. A 3.15. ábrán ugyancsak a fix-karbon-tartalom függvényében ábrázolva lineáris összefüggések adódnak. Ezek a tendenciák azokat az ismert tényeket tükrözik, miszerint az aromás gyűrűk száma /vagyis az aromás jelleg/ a szénüléssel arányosan nő, az oxigéntartalom pedig csökken. A könyv en közelítő lineáris kapcsolat lehetővé teszi, hogy megfelelő etalonsorozat segítségével a szénülés előrehaladásának mértékét meghatározhassuk.

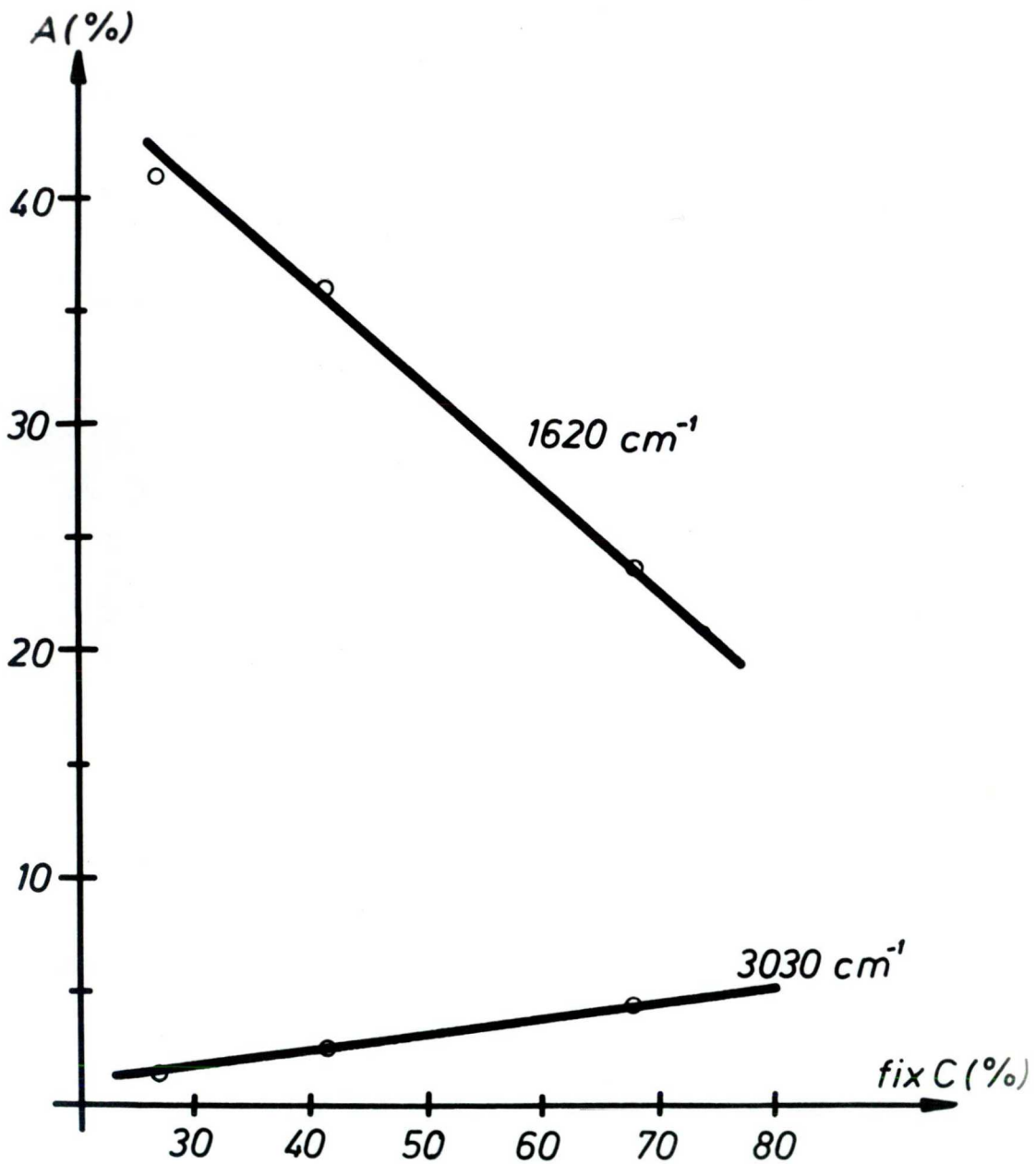
Nehézség adódik viszont az erősen szénült szenek IR-spektrumainak kiértékelésénél. Mint a 3.13. ábra 4. és 5. sz. görbéjéről látható, ezeknél a mintáknál az extinkció nagymértékben megnőtt. A növekvő szénültséggel egyébként is fokozódó abszorpció itt olyan nagyságot ért el, ami a spektrum teljes ellopódását okozta. A jelenség magyarázata, hogy 90 % karbon-tartalom után a szenek optikai sűrűsége az addigi érték / $\sim 0,2$ / többszöröskére / $\sim 1,2$ / nő. Kísérletileg igazolták, hogy az infravörös fény eredeti intenzitásának 99 % -át elveszti, ha ilyen szén 1  $\mu$  vastag rétegen halad át. Ebben az esetben tehát transzmisszi-



3.14. ábra

A CH elnyelési sávok infravörös abszorpciójának változása a fixkarbon tartalom függvényében





3.15. ábra

Az  $1620\text{ cm}^{-1}$  és  $3030\text{ cm}^{-1}$ -es sávok infravörös abszorpciójának változása a fixcarbon tartalom függvényében

és felvételek helyett reflexiós technika alkalmazása a járható út. Erre azonban jelen körülményeink között nem volt módunk.

Megvizsgáltuk a szerves oldószerekkel  $\text{CCl}_4:\text{EtOH}=1:1$ / történő extrahálás hatását a szénanyagra. Azt tapasztaltuk, hogy az extrakció nem okoz jelentős változást a szén kémiai felépítésében, a kioldás lényegében csak a lineáris elifás láncokat érintette.

További információk szerzése érdekében felvettük az alacsony hőfokon  $300-350^\circ\text{C}$ / széntelenített ill. savval - luggal kezelt szénminták IR-spektrumait is. A 3.16. ábrán a 2.sz. kőszén széntelenített /A/ ill. sav - lug hatásának kitett /B/ mintáinak képe látható. Az A görbén jól azonosíthatóak az anhidrit abszorpciós sávjai, valamint a dolomit jelenlétére utaló sávok. A B görbéről ezek a sávok teljesen hiányoznak jelezve a kioldódást. Ugyanakkor a NaOH oldat hatására bekövetkező oxidációt mutatja az  $1720\text{ cm}^{-1}$  -nél megjelenő, és az eredeti szénnél nem tapasztalt /3.13. ábra 2 /, karbonsavaknak tulajdonítható abszorpciós csúcs.

Ki nem oldható ásványianyag-tartalomra példaként megemlítjük a 3. sz. mintát. A 3.17. ábrán az A görbe az eredeti szénanyagról készült - a kaolinit és a montmorillonit sávjait azonosítottuk -, a B görbe pedig ezzel gyakorlatilag megegyezik, bizonyítva, hogy a sav ill. a lug semmiféle hatást nem gyakorolt ezekre a szilikátokra.

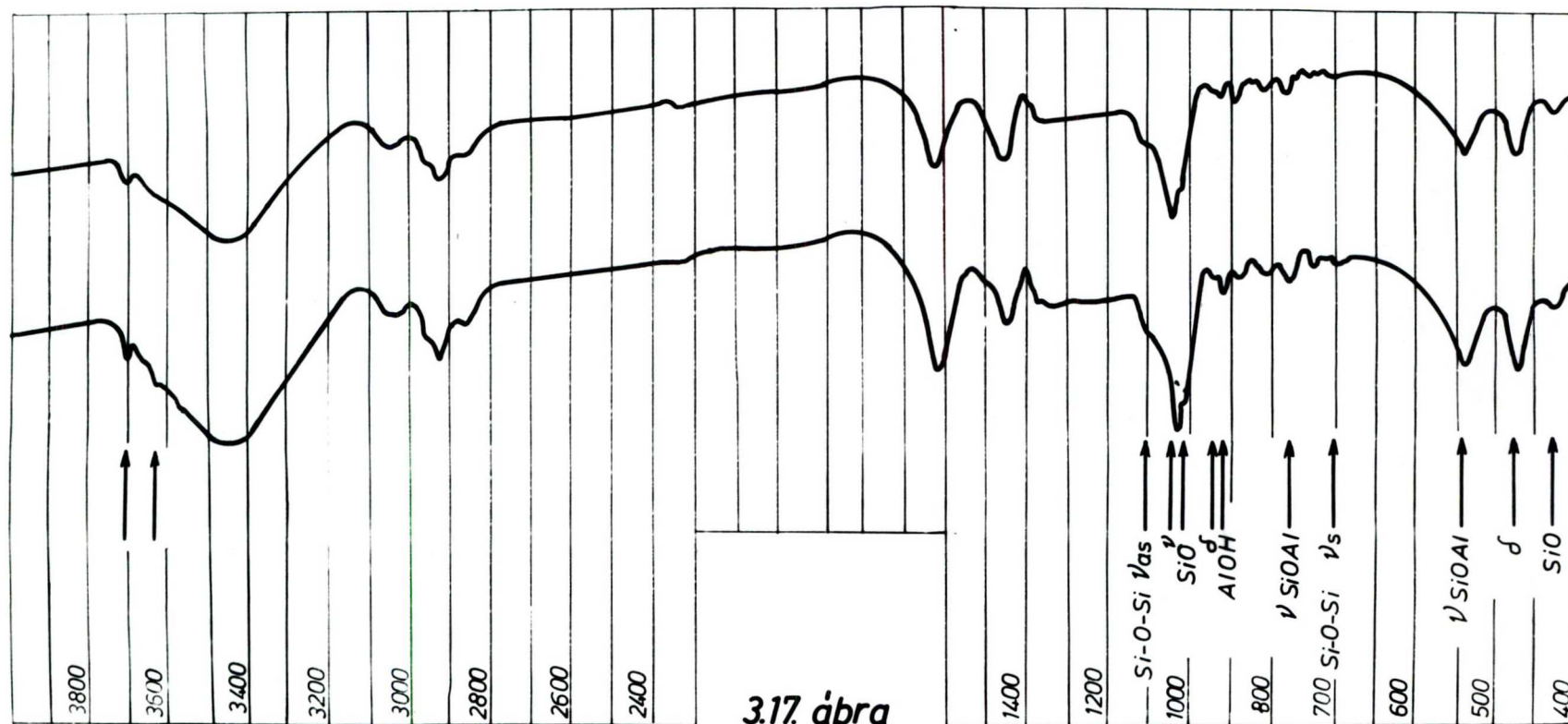
Végezetül a 3.18. ábrán az 1. sz. minta széntelenített anyagának IR-felvételét mutatunk be. Látható, hogy az ásványi anyag-tartalom erősen feldúsult - különösen az agyagásványok jelenlétére utal a rendkívül kiszélesedett <sup>1)</sup>  $\text{SiO}$  rezgési sáv. Emlékeztetni szeretnék itt a röntgen-vizsgálatoknál már említett, az 1. sz. mintánál jelentkező





3.16.

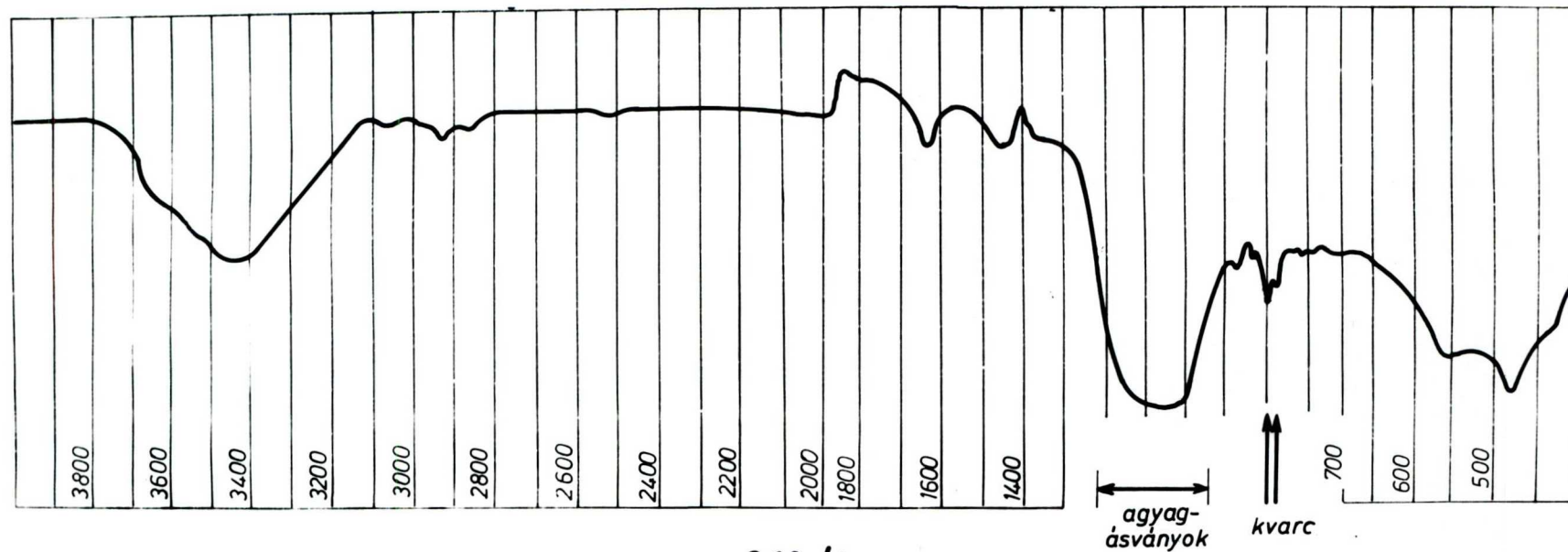
Kőszénhamu (A) ill. savval- luggal kezelt szénminta (B) infravörös abszorpciós spektrumai



3.17. ábra

Szénminták ásványos hamualkotóinak infravörös elhelyési sávja





**3.18. ábra**

*Szénhamu infravörös abszorpciós spektruma*

kvarc-vonalra. Az IR-spektrumban a legtipikusabb kettős kvarc-csúcsot  $800$  és  $780\text{ cm}^{-1}$ -nél láthatjuk.

Az infravörös spektrográfiai vizsgálatokat összefoglalva az alábbi megállapításokat tehetjük.

- A karbon-tartalom növekedésével az infravörös abszorpció nő.
- Az olifás szénlánc jelenlétét mutató jellegzetes kettős csúcs  $/2930$  és  $2860\text{ cm}^{-1}$ -nél/ a szénülés előrehaladásával egy ideig nő és élesedik, majd a továbbiakban ismét csökken. Telített szénhidrogének jelenlétére utalnak az  $1460\text{ cm}^{-1}$ -nél és az  $1370\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező deformációs rezgési sávok.

- Az aromás vegyületekre jellemző  $/3030\text{ cm}^{-1}$ -es/ elnyelési sáv a feketeszenek irányába haladva fokozatosan erősödve jelentkezik, és a szénülési sorban lineáris emelkedést mutat.

Ugyenakkor az oxigéntartalmú vegyületeknek tulajdonítható  $1620\text{ cm}^{-1}$ -es sáv ezzel ellentétes irányban változik: a szénültségi fok növekedésével lineárisan csökken.

- Magas karbon-tartalmú szénnek transzmissziós módszerrel nem tanulmányozhatók a nagy elnyelés miatt. Alkalmos vizsgálati eljárás a reflexió mérése lehet.

Itt hangsúlyozom ki ismételten, hogy az 5. sz. mecseki, eruptív intruzióval érintett helyről származó szénminta a 4. sz. antracittal teljesen azonos stílusú infravörös spektrumot adott  $/3.13. \text{ ábra}/$ , szemléletesen bizonyítva ismét, hogy nem koks, hanem pseudoantracit.

- A kőszének ásványos hamualkotóinak - különös tekintettel az egyagásványokra - minőségi és mennyiségi meghatározására az IR-technika igen jól alkalmazható. A szorpciós és gáztároló képességet nagymértékben befolyásoló hamutartalom elemzésére a jövőben feltétlenül alkalmazni kell.



### 3.2. A kőszenek szerkezete

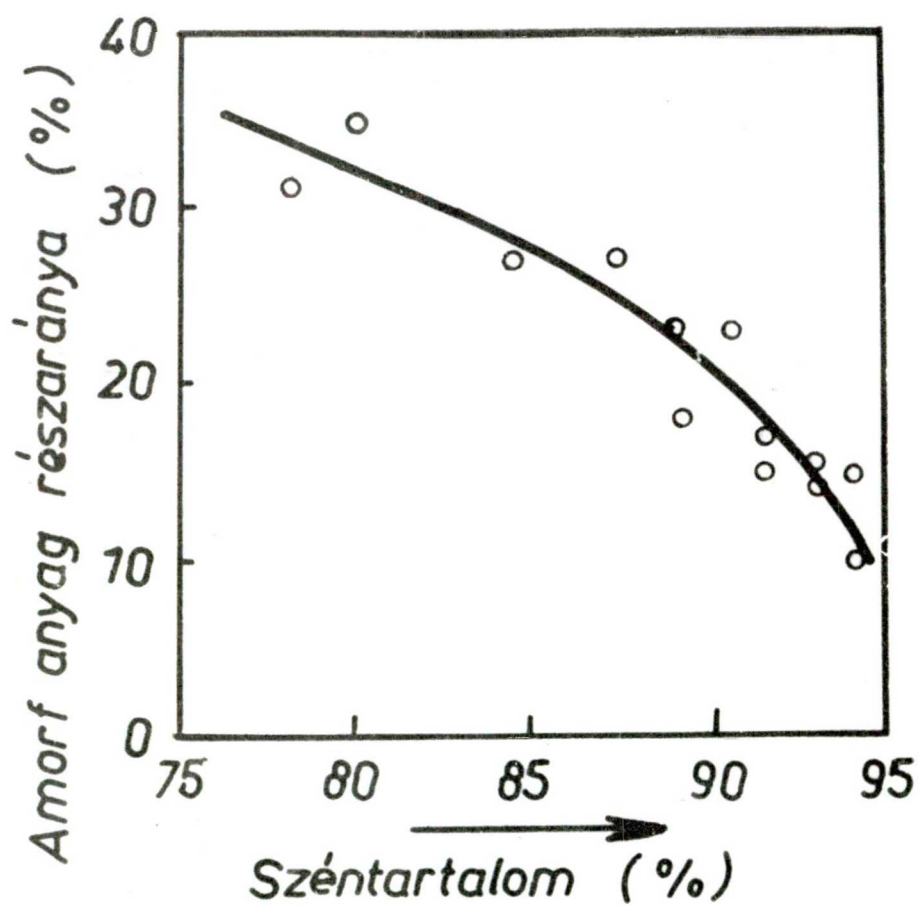
#### 3.2.1. A kőszeneket felépítő szerkezeti egységek

A szenek finomszerkezetének tanulmányozása röntgen-diffrakciós vizsgálatokkal kezdődött. Különböző szénült-ségi stádiumban lévő kőszenek elhajlási spektrumait összehasonlítva megállapították, hogy a grafit-rács szerű rendezettség a metamorfózis előrehaladásának mértékében nő, az amorf, kolloid jellegű szerves anyag mindinkább kristályos szerkezetet ölt.

A kőszénképző szerves anyag molekulái a szénülés során kondenzációs és polimerizációs folyamatok révén először makromolekulák, majd kétdimenziósnek tekinthető kristallit-rétegekké alakulnak át. Ezeknek a kristallitoknak a vázát kovalens kötésekkel grafit típusú rácsokká összekapcsolódó szénatomok alkotják, szélein remanens hidrogén- és oxigén-tartalmú oldalláncokkal, ún. "rojtokkal". A lamellákat ugyancsak ezekből az oldalláncokból létrejött hid-szerű kötések kapcsolják össze. Szénkémikusok [18, 19, 20] vizsgálataik alapján arra a következtetésre jutottak, hogy ez az oldalrojtosság hozza létre a természetes szenek amorf és plastikus sajátságait, továbbá ezek a viszonylag mobilis vegyületek távoznak el elsősorban az illóanyaggal ill. különböző szerves oldószerekkel kizextrahálhatók.

A szénülés előrehaladtával a kristallitok egyrészt tovább növekednek, másrészt a közöttük lévő távolság csökken, amint az a 3.2.1. táblázatból látható.

Analóg változást mutat az ún. amorf "plastifikátor"-tartalom mennyisége is a szénültség függvényében /3.19. ábra/.



3.19 ábra

Az amorf anyag-tartalom csökkenése  
a szénülés folyamán



3.2.1. táblázat

| C / % / | Átlagos kristallit<br>átmérő<br>Å | Rétegek közti<br>távolság<br>Å |
|---------|-----------------------------------|--------------------------------|
| 60      | 18                                | 4,05                           |
| 70      | 20                                | 3,82                           |
| 80      | 21                                | 3,64                           |
| 90      | 24                                | 3,52                           |
| 98      | 32                                | 3,40                           |

Szénkémiai vizsgálataim során elvégeztem különböző metamorfózis fokú kőszének  $\text{CCl}_4$  :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  = 1 : 1 arányú oldószerveverékkel történő extrahálását a légvitónak tekinthető bitumen-tartalom meghatározása céljából. Az eredmények összehasonlítása során azt tapasztaltam, hogy a kiextrahálható százalékos részarány mutat ugyan a 3.19. ábrán vázolthoz hasonló összefüggést az illóanyag tartalommal, de az adatok szórása viszonylag nagy. Közel azonos szénülési stádiumban lévő kőszének bitumenes extrakt-mennyiségeit összehasonlítva igen változó nagyságú értékeket kaptam. Ennek alapján megállapíthatjuk, hogy az amorf bitumenes alkotórészek aránya csökken ugyan a szénüléssel, de a metamorfózis fokán túlmenően egyéb tényezőktől - kiindulási szerves anyag összetétele, a szénképződés során történő fizikai és kémiai behatások, stb. - is függ.

Szerkezetkutatási vizsgálatai alapján Hirsch [21] három alapvető szerkezeti típust különböztet meg a természetes szenek felépítésében, amelyek a szénülés során folytonos átmenettel egymás után következnek be.



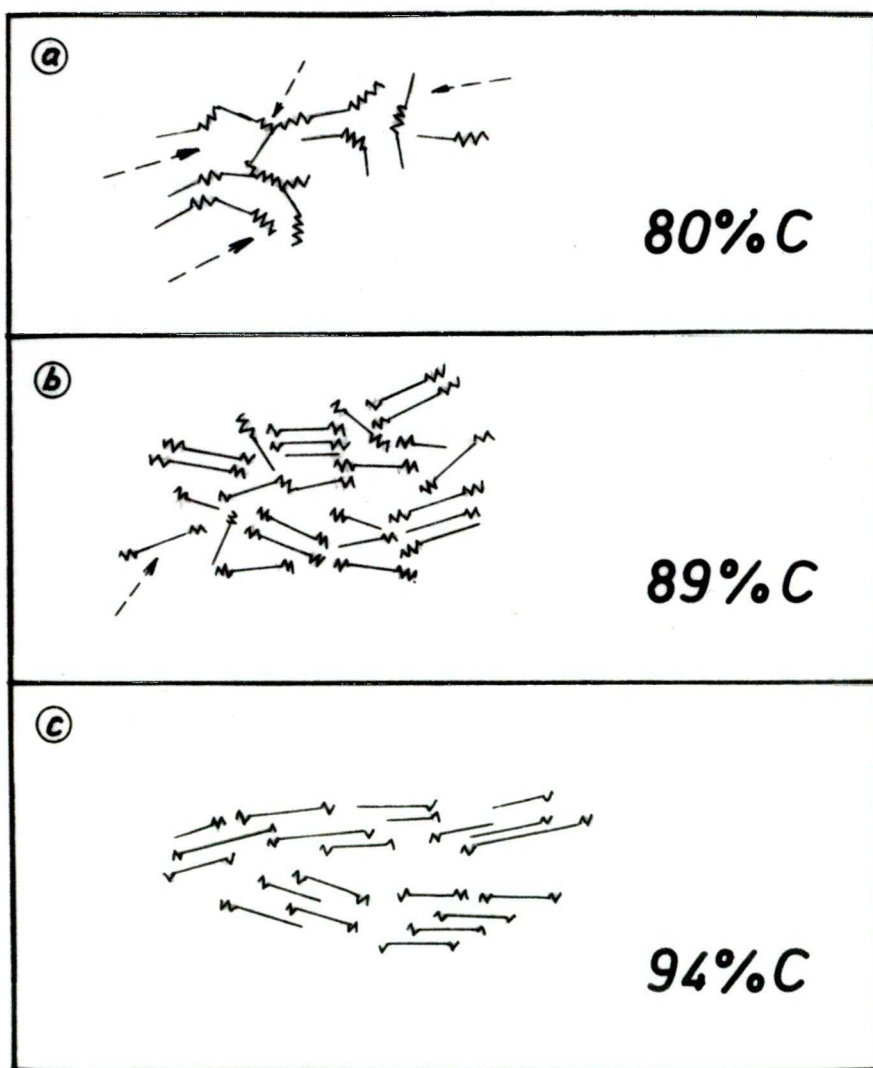
80 % C -tartalom alatt a szén un. "nyitott szerkezetet" mutat: a lamellák részben még kialakulatlanok, az oldalrojtok hosszúak és a makromolekulák rendezetlenül helyezkednek el. Közöttük gyakori még a kémiai vegyértékek által létesített kötés, tehát a szén tömör, szívós, nehezen törhető. Ilyen viselkedést tapasztaltam a még viszonylag fiatal, szinte fás barnaszénknél.

80 és 90 % karbon között a szeneknek un. "folyadék-szerkezete" van. A kristallit - rétegek mindinkább kiépülnek, az oldalrojtosság csökken. A kémiai kötések jelentős részben felszakadnak, és a bizonyos mértékben már orientálódó lamellákat gyengébb hid-kötések tartják össze. A kötőerők csökkenése révén a szerkezet szilárdsága - annak ellenére, hogy a rendezettség nőtt - kisebb lesz, a rétegek közeldése folytán a pórusok mérete is csökken /bár számuk nő/. Ezeket a jelenségeket tapasztaltam a közepes metamorf állapotban lévő szénknél, így a mecseki medence telepeiből vett mintáknál is. Véleményem szerint - az erős tektonikai átgyúrtságon kívül - részben ezzel magyarázható a mecseki szén kis szilárdsága, porképződésre való hajlama és rondán kívül nagy mikroporozitása.

Az erősen szénült szénokban - 90-95 % C - már un. "antracit-szerkezet" található; ekkorra az oldalrojtok hossza minimálisra csökkent, a kristallitok nagyfokú rendezettséget mutatnak. Közelebb kerülésük révén a kohéziós erők nőnek, a szilárdság ismét nagyobb lesz /bár a réteges elválásra való készség fokozódik/. A pórus-szerkezet is változáson megy át: a rendezetlen mikropórusrendszer orientálódik, a hézagterfogat nő.

A Hirsch-féle szerkezeti modellt a 3.20. ábra mutatja be.





3.20. ábra

A szénszerkezet változása a szénülés során Hirsch szerint

### 3.2.2. Kőszének elektronmikroszkópos szerkezet-vizsgálata

Az előzőekben említett szerkezet-vizsgálati eljárásokon kívül napjainkban egyre elterjedtebben és eredményesebben alkalmazzák az elektronmikroszkópos vizsgálatokat is, amelyke révén az egyes struktúra-elemek szubjektive is értékelhetővé válnak. Az elektronmikroszkópok több tíz- sőt százszoros nagyítása lehetővé teszi, hogy az anyagok felépítését egész molekuláris nagyságrendig tanulmányozhassuk.

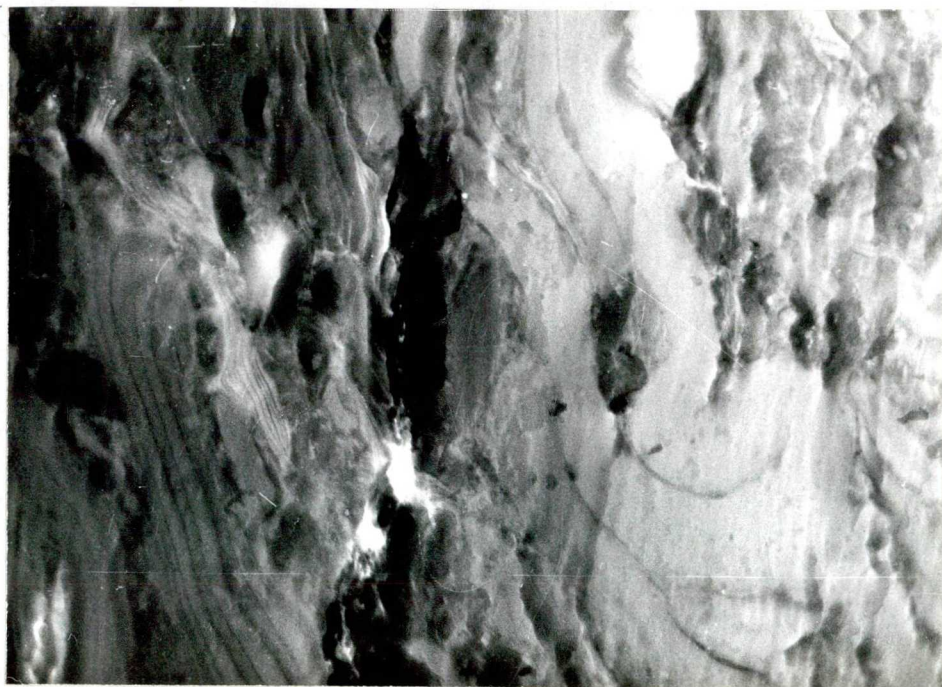
A Mecseki Szénbányák Kutatási Osztályán az elektronmikroszkópos szényszerkezet-kutatás módszerét dr. Gyurkó István dolgozta ki. A metodika kifejlesztésénél elsősorban az a cél vezérelte, hogy a mikrostruktúra alapján elkülöníthetők legyenek egymástól a gázkitörésre hajlamos és nem veszélyes széntelepek. Nagyszámú mintanyag tanulmányozása során lényeges szerkezeti eltéréseket tapasztalt a különbözőképp minősített telepek szeneiben. A vizsgálati eljárást, valamint megfigyeléseinket, eredményeinket az alábbiakban ismertetem.

A vizsgálni kívánt szénből kb.  $1 \text{ mm}^3$ -es darabkát kapszulába helyezünk és epungyantába ágyazzuk. A kapszulát  $60^\circ\text{C}$ -os termosztátban 48 órán át polimerizáljuk, majd a blokkba ágyazott szénét ultramikrotommal, gyémántkés segítségével metsszük. A  $300\text{--}400 \text{ \AA}$  vastagságú metszeteket mikrostélyre felvesszük, megszáritjuk, majd minden további kezelés nélkül elektronsugárral átvilágítjuk. Az ultravékony metszetek rendkívül alkalmasak a megfigyelésre, mert bennük az elektronsugár abszorpciója gyakorlatilag nem lép fel.

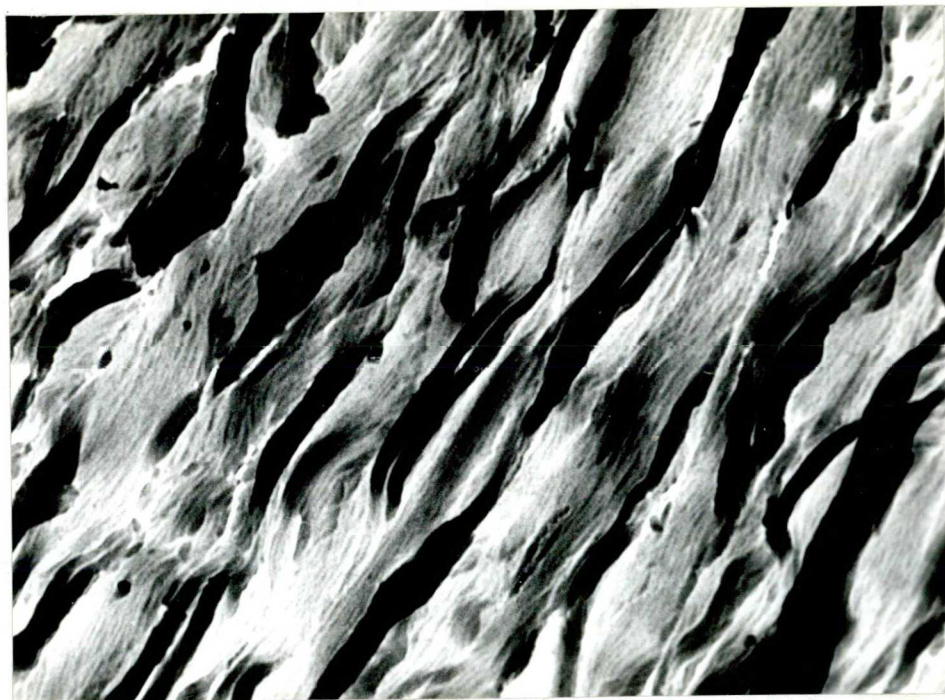
A vizsgálatokhoz TESLA BS 242 A típusú asztali elektronmikroszkópot használtunk. A nagyítás 10 fokozatban  $1000\text{--}30000\times$







3.21. ábra. Tatabányai barnaszénről készült elektronmikroszkópos felvétel /19200 x/



3.22. ábra. Hecseki szén fás szerkezetéről készült elektronmikroszkópos felvétel /19200 x/



szeres között változtatható. Feloldóképessége 25 Å.

A mikroszkópnak négy elektromágneses és egy elektrosztatikus lencséje van. Az elektromágneses lencsét NiFe akkumulátor táplálja. Az elektronsugár kibocsátására egy 0,08 mm vastagságú, 0,1 mm átmérőjű direkt fűtésű W - katód szolgál.

Katód fűtőáram: 40 mA

Gyorsító feszültség: 60 kV

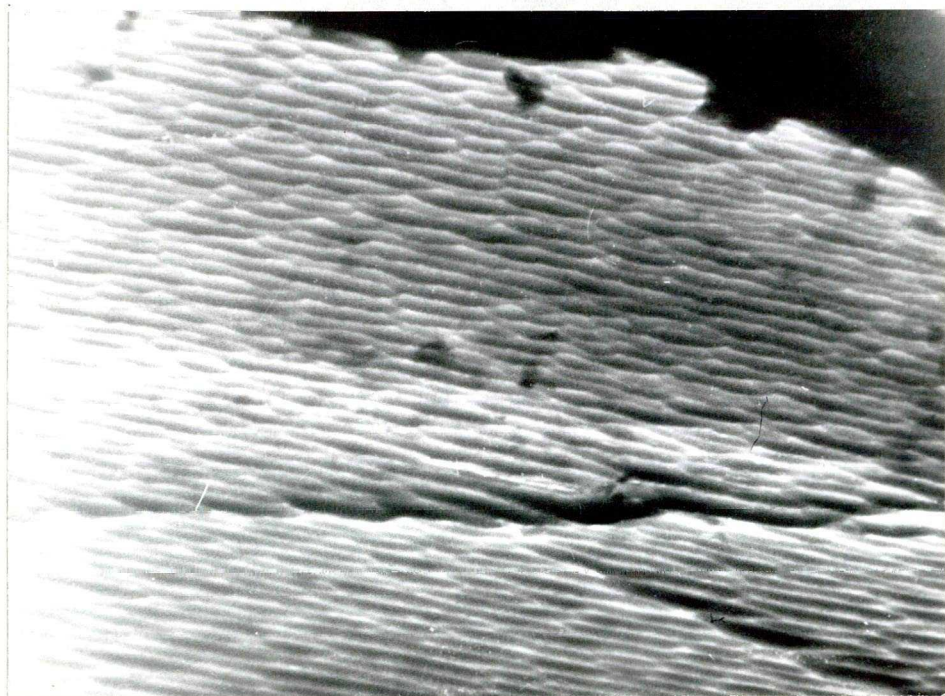
Lencsegerjesztés: 24 V =

A szenek ultrastrukturája több főle szerkezeti elem-ből áll. A fiatalabb szénültségekben jól láthatók még a növényi sejtrészletek, sőt a fás szerkezetre utaló elemek még sokáig megmaradnak. A 3.21. ábrán egy tatabányai, a 3.22. ábrán pedig egy komlói szén ultravékony metszetéről készült képet mutatok be, amelyeken az említett növényi jellegzetességek jól felismerhetők.

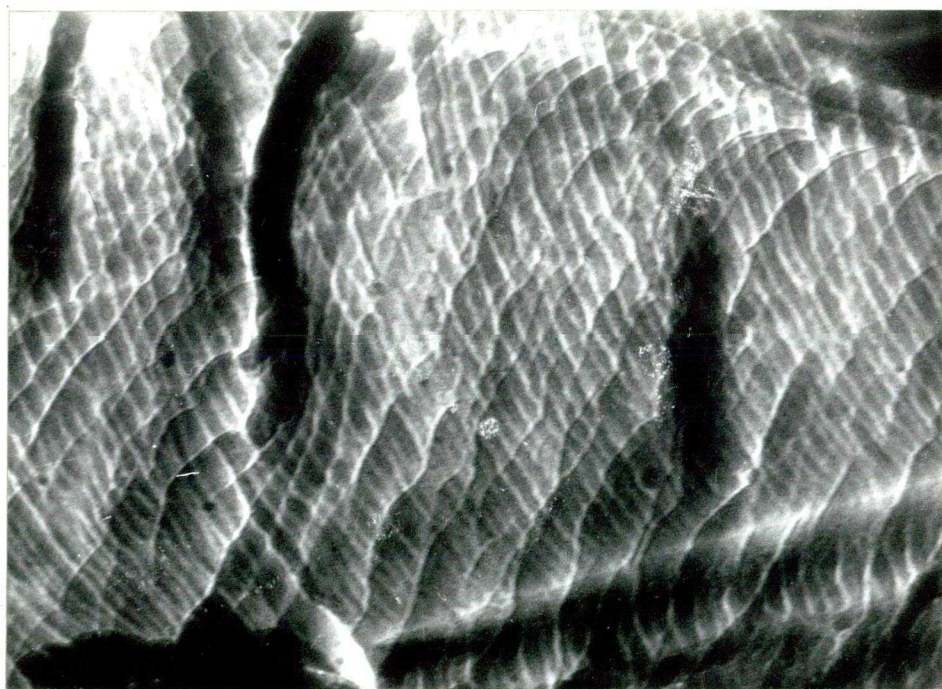
A szénüléssel azonban a sejtsztruktúra megváltozik, és különböző másodlagos szénultrastruktúra elemek jelennek meg. A liász és annál idősőbb korú szenek szerkezete ún. fibrilláris, pikkelyes, és különböző mikroeleget beágyazások halmozából épül fel. A mikroelegetrészek általában homogén elektrondenz anyagok.

Gázkitörésvessélyes széntelepek mintanyagának ultra-mikrostrukturáját vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy ezen szenek szerkezetének 75 vagy ennél nagyobb %-át a 3.23. ábrán látható fibrilláris elemek teszik ki. Dr. Gyurkó szerint ez a fibrilláris szerkezet olyan mikroelegetrészeknek tulajdonítható, melyek petrográfiaileg nincsenek még definiálva, és amelyekt az ultramikrotomos metszésnél szerzett tapasztalatok alapján sokkal képlékenyebbek, mint az egyéb szénkomponensek [22, 23]. Ezek a fibrillumok a mikroporózus szerkezet részei lehetnek, amelyek a rétegtörhe-



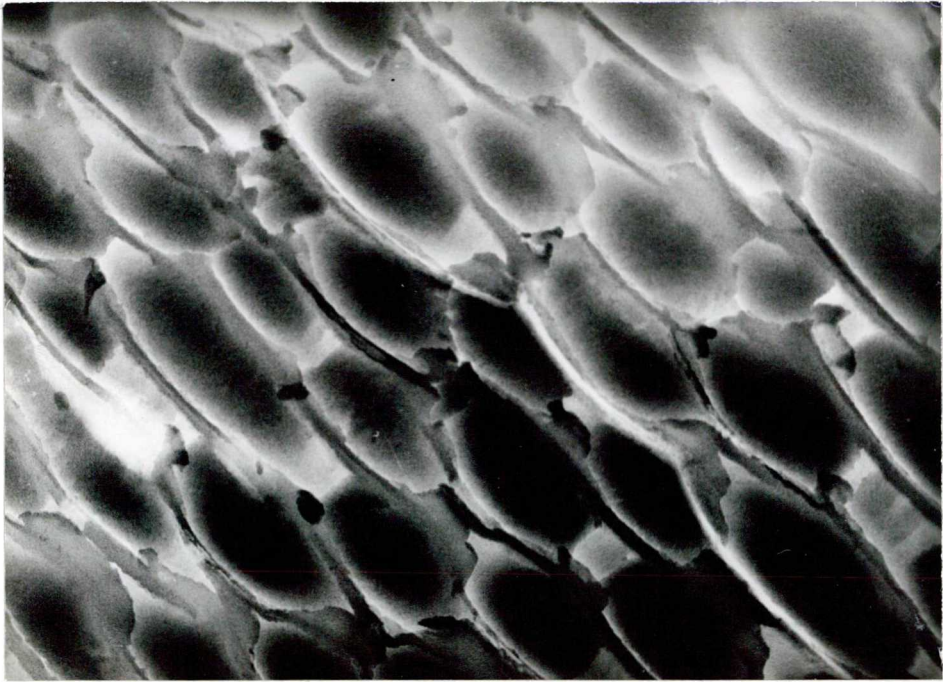


3.23. ábra. Gázkítörésveszélyes szén fibrilláris szerkezetének elektronmikroszkópos felvétele /19200 x/



3.24. ábra. A fibrillumokra merőleges metszet elektronmikroszkópos képe /19200 x/





3.25. ábra. Nem gázkárosító veszélyes szén  
sejtes szerkezetének elektronmikroszkópos felvé-  
tele /65400 x/



3.26. ábra. Mecseki szénben található pi-  
rit-beágyazás elektronmikroszkópos képe /32400 x/





3.27. ábra. Eruptív intrúzió okozta szer-  
kezet-változás elektronmikroszkópos képe /32400 x/



3.28. ábra. Eruptív intrúzió hatására be-  
őgett szénről készült elektronmikroszkópos fel-  
vétel /19200 x/

lési nyomás hatására plaszticitásukból eredően jelentős mértékben összenyomódhatnak, megszüntetve ezzel mindennemű gázáramlást. Ugy vélem, hogy ez a struktúra-típus döntően meghatározza azokat a - később részletesen ismertetésre kerülő - sajátosságokat, amelyek a váratlan szén- és gáskitörésre hajlamos szeneket jellemzik.

A 3.24. ábrán a fibrillumokra merőleges metszet képe látható, amely meggyőzően bizonyítja a szerkezeti elemek orientációját.

A nem gáskitörésveszélyes szenek ultramikrostruktúrája az előzőtől merőben eltérő képet mutat /3.25. ábra/. A vonalas - fibrilláris felépítés helyett itt sejtes - pikelyes elemeket találunk. Feltételezhetően ez a szerkezet merevebb, a közetnyomás által kevésbé összenyomható, ezáltal a pórusokban és csatornáknak a gázmozgás nem változik számottevően a feszültségviszonyok alakulásával.

A 3.26. ábrán a mecseki szenek nagy kén tartalmának jelentős részét képező és öngyulladó képességét nagymértékben meghatározó pirit beágyazás látható.

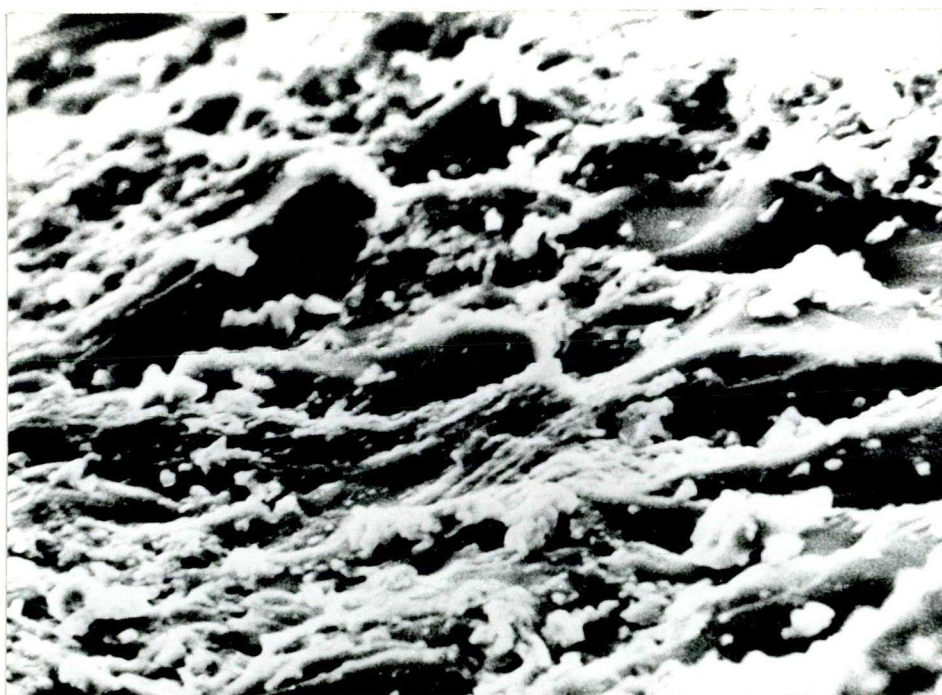
A 3.27. és 3.28. ábrák a magnás intruziók hatására kialakuló szerkezeti roncsolódásokat szemlélteti. Az első képen egy kisebb mértékű beégés nyomai láthatók. Tapasztalataink szerint ez az állapot gázveszély forrása lehet - annak ellenére, hogy maga az érintetlen széntelep egyébként nem veszélyes, jó gázleadó -, mivel a szén a hirtelen hőhatás következtében megolvad, a gázvezető struktúra tönkremegy, a csatornák lezáródhatnak. Ezeken a helyeken a gázáramlás megszűnik, gáz- és feszültségfelhalmozódási göcök alakulnak ki. A 3.28. ábra nagyméretű beégési üreget mutat; ezek általában már nem csökkentik, hanem növelik a gázvezető képességet.

Összehasonlítás és érdekesség kedvéért bemutatok néhány scanning-technikával készült elektronmikroszkópos fel-



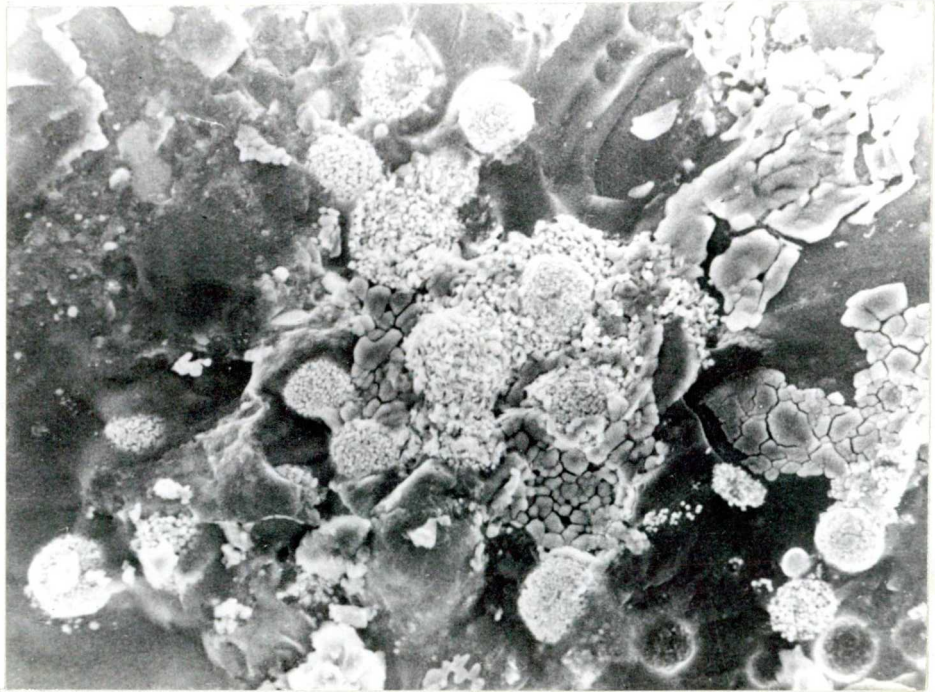


3.29. ábra. Gázkitörésvessélyes szénről  
készült scanning-elektronmikroszkópos felvétel  
/6000 x/

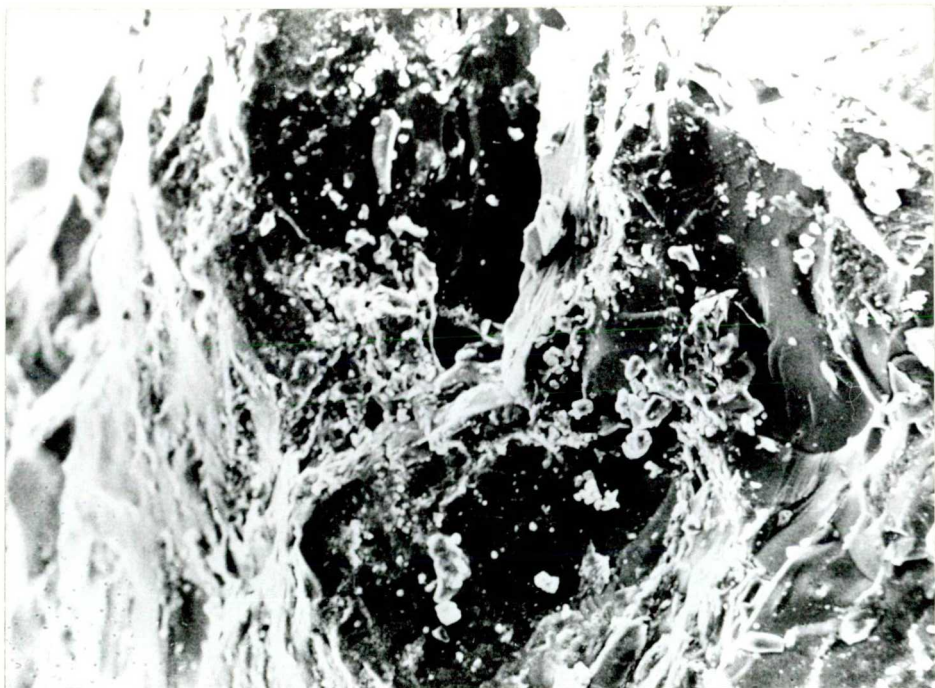


3.30. ábra. Nem gázkitörésvessélyes sejtos  
szénstruktúra scanning-elektronmikroszkópos képe  
/6000 x/





3.31. ábra. Kőszénben található ásvány- és pirit-kiválások scanning-elektronmikroszkópos képe /4800 x/



3.32. ábra. Magmás intrúzió okozta beégés scanning-elektronmikroszkópos felvétele /4800 x/



vételt is. A különböző ultrastruktúra elemek itt is jól felismerhetők: a 3.29. ábra a vonalas-fibrilláris /gázki-törésveszélyes/ szerkezetet, a 3.30. ábra pedig a nem veszélyes sejtes struktúrát szemlélteti. A 3.31. felvételen mikrokristályos pirit felhalmozódás és endogén repedések másodlagos ásványi /fletenhetően kalcit/ kitöltése látható. Végezetül a 3.32. kép egy intruzió hatására kráteresen beégett szénfelületet mutat be.

### 3.2.3. Köszenek porozitása

#### 3.2.3.1. Pórusszerkezet

Széntelepek viszonylatában megkülönböztetjük egymástól a makrostruktúrát - tektonikai erők által alakított szerkezet nagyméretű repedésekkel, üregekkel; és a mikrostruktúrát -  $10^{-3}$  -  $10^{-8}$  cm nagyságrendű pórusok rendszerre, amelynek a gázok szorpciójában van döntő szerepe. A pórusszerkezet az egyik olyan paraméter, amely a szén fizikai - mechanikai tulajdonságait jelentős mértékben meghatározza. Ilyenek pl. a gázok adszorpciójának és deszorpciójának nagysága, ideje és folyamata, az áteresztő képesség és a filtrációs sajátságok, széntelepek átnedvesíthetősége, stb.

A köszenek pórusszerkezete két lépcsőben alakult ki [24]

A mikropórusok rendszere a szénülési folyamat geokémiai vagy más néven dinamomechanikai fázisában fejlődött ki a kolloidális szénanyagból távozó víz és gázok helyén. A pórusok általában nem egymástól elszigetelt szerkezeti egységek, hanem gázvezető csatornákat alkothatnak, amelyekben megindulhat a gázok lecsapolódása. Amennyiben az átalakuló szerves anyag eléggé tömör és nagy nyomás nehezedik rá, a



felszabaduló gázok nem tudnak keletkezési helyükről számottevő mértékben elvándorolni, hanem helyben maradván kitöltik ezeket a közel molekuláris méretű pórusokat, házagokat. Jelenlegi tudásunk szerint - a korábbi ismeretekkel ellentétben - a szénben jelentős mennyiségű zárt pórus is lehet éppen az említett szingenetikus pórusképződés miatt. Ezekben a zárt pórusokban nagy mennyiségű gáz tárolódhat úgy szorbeált, mint szabad állapotban. Az in situ széntelep hárentengelyű összenyomottsága következtében a gázok szorpciójakor nincs lehetőség térbeli tágulásra - amit próbatesteken kimérve jelentős nagyságúnak találtak [25] -, ezért a geosztatikus és egyéb feszültségeken túlmenően belső feszültségek jelennek meg. Ez az oka a "szén - gáz" rendszer feszültségi állapotának.

A tektonikai folyamatok jelentik a pórusszerkezet kialakulásának következő lépését. A széntelepek eredeti strukturája a hegykőpső mozgások hatására megbomlik, ún. zavart szerkezet jön létre, az eddig egységes pórusszerkezet tönkremehet, a gázvezetés útjai megszűnnek és megnövekszik a zárt pórusok száma. A tektonikai mozgások hatására összemorzsolódott zárt pórusú szenek sok metánt tárolnak, melyet - ha erre lehetőség nyílik - gázkitörés formájában adnak le. A következő összetört vagy ép szenekből - a kevés, de nagy átmérőjű, szubmakropórus méretű repedésrendszeren keresztül - viszont a metán könnyen eltávozik. A gázvezetés ennél jobb, minél épebbek ezek a csatornák, vagyis minél zavartalanabb a szén szerkezete. Az ilyen mikrostrukturájú telepek éppen ezért nem gázkitörésveszélyesek.

Az utóbbi időkben végzett fizikai-kémiai vizsgálatok alapján a mikrostrukturát öt, a makrostrukturát két szerkezeti osztályra oszthatjuk. A 3.2.2. táblázatban bemutatott felosztás a repedések és pórusok méreteire és a fluidumokkal szemben tanúsított viselkedésükre vonatkozó jellemzőket adja meg [27]



## 3.2.2. táblázat

A mikro- és makropórusrendszer felosztása méreteik és a fluidum-áramlással szemben tanúsított viselkedésük alapján

| Osztály        | Pórusok vagy repedések neve | Pórusok átmérője $\mu$ | Diffúziós tényező értéke /cm <sup>2</sup> /sec/ 20°C, 1 atm | Gáz-átfolyás jellemzése a pórusokban         |
|----------------|-----------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Mikroporozitás | I. Molekuláris              | 5 - 10                 | $10^{-5}$                                                   | Felületi adszorpció és abszorpció            |
|                | II. Volmer                  | $10 - 10^2$            | $10^{-3}$                                                   | Kétdimenziós felületi diffúzió               |
|                | III. Knudsen                | $10^2 - 10^3$          | $10^{-2}$                                                   | Molekuláris                                  |
|                | IV. Brown                   | $10^3 - 10^4$          | 0,1 - 1,0                                                   | Közbenes a molekuláris és a viszkózus között |
|                | V. Poiseuille               | $10^4 - 10^5$          | 0,1 - 1,0                                                   | Viszkózus                                    |
| Makroporozitás | I. Makropórusok             | $10^5$                 |                                                             | Viszkózus                                    |
|                | II. Repedések               |                        |                                                             |                                              |
|                | mikrorepedések              | 5 -nél kisebb          |                                                             | Viszkózus                                    |
|                | makrorepedések              | 5 -nél nagyobb         |                                                             | Viszkózus                                    |



### 3.2.3.2. Pórusméret eloszlás

A szén pórusszerkezete, a pórusok méretei - mint már említettem - döntő mértékben meghatározzák a kőszén és mellékkőszétek gázzal szemben tanúsított viselkedését. A mikropórusok mennyisége a szorpciós viselkedést determinálja, az átmeneti és makropórusok aránya pedig a szorpciós tér hozzáférhetőségét szabályozza a filtrációs tulajdonságokon kívül. Az a szilárd test, amely szinte kizárólag 10 - 15 Å átmérőjű üregeket tartalmaz, számottevő szorpciós kapacitást nem tud kifejteni, mert a gázmolekulák bejutása csak korlátozott diffúziós mozgás útján lehetséges, ami igen lassú folyamat. Másrészt viszont - ugyanezen megfontolásokból - a telített mikropórus-rendszerből, amennyiben a gyors gázelvezetés a kis méretek miatt akadályokba ütközik, folyamatos kigázoltság nem jöhet létre. Ezen tényezők elemzésére a későbbiekben még visszatérek.

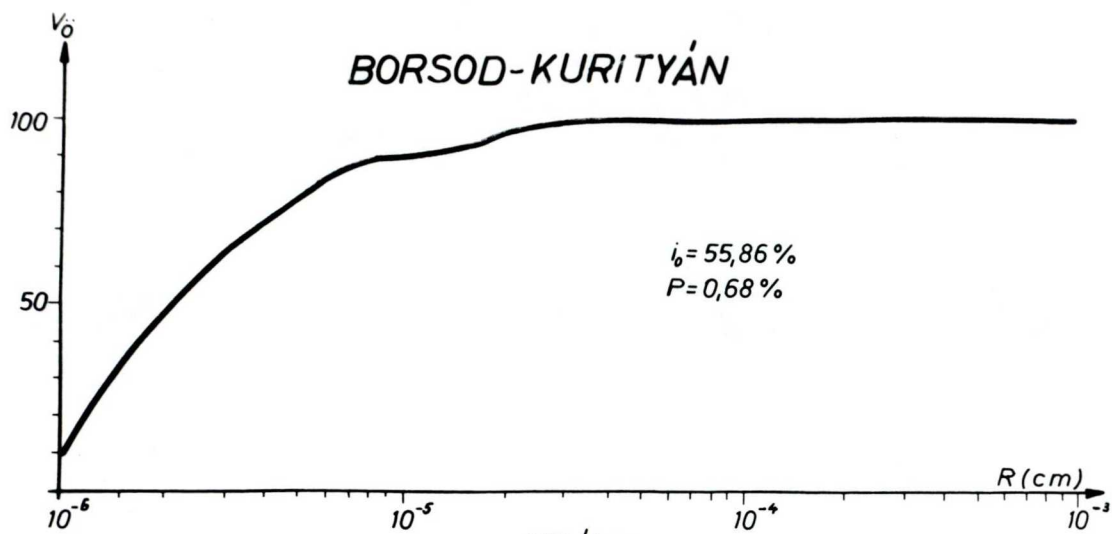
Kísérleti munkánk során megvizsgáltuk különböző koru, szénülési és savartságú szén pórusainak méreteloszlását. A Hg-besajtolásos poroziméterrel végzett mérések az OGIL Nagykanizsai Üzemegysége Rétegfizikai Osztályán készültek.

Tapasztalatainkat, következtetéseinket néhány reprezentatív mintáról készült pórusméret-eloszlási görbe alapján ismertetem.

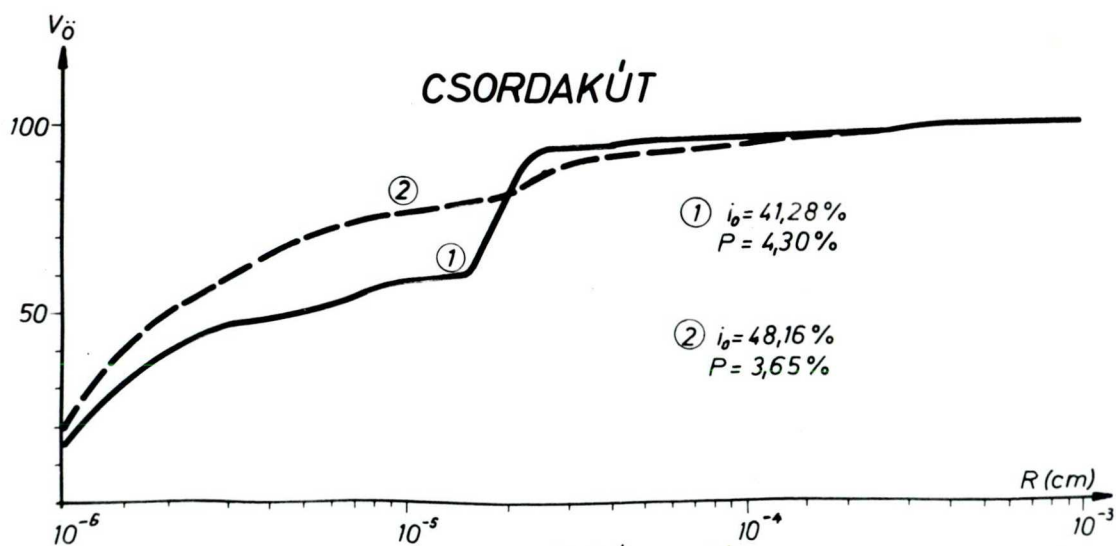
A 3.33. ábra egy miocén koru borsodi szénmintáról készült. A rendkívül tömör szén úgysszólván pórusmentes, a 0,68 % -nyi porozitását kiméretű üregek adják.

A 3.34. ábra a tatobányai medence alsó /1/ és felső /2/ telepéből vett minták pórusméret-eloszlását szemlélteti. A széntelep pórusszerkezete alapján jól elkülöníthető egymástól: a felső, kevésbé szénült minta pórus-eloszlása





Miocénkorú barnaszén pórusméret eloszlása



A tatabányai medence alsó ① és felső ② telepéből vett szénminták pórusméret eloszlása

viszonylag egyenletes, a 3.35. ábrán bemutatott fiatal szénhez hasonló, míg az alsó, szénültebb telepi szén már a zavart szerkezetekre jellemző maximumot ad az átmeneti pórusok  $/10^{-5}$  cm/ tartományában.

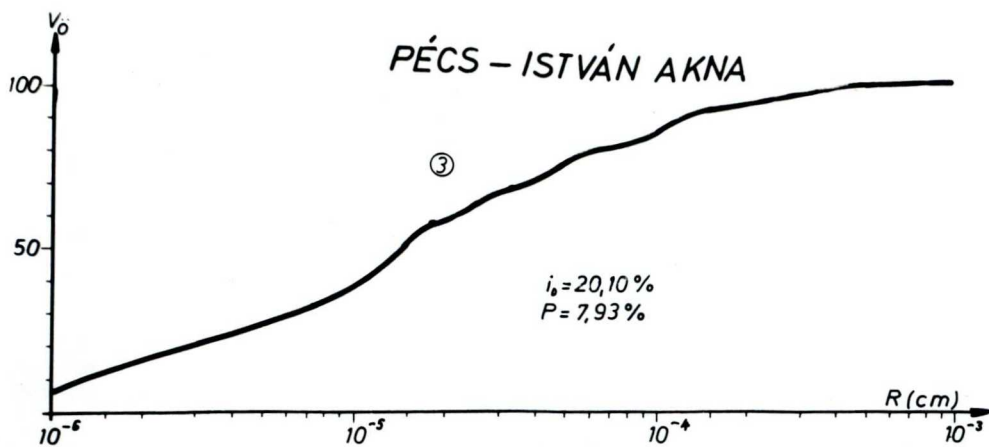
A 3.35. ábra egy pécsi, a 3.36. görbe pedig egy szászvári /Meeseki szénmedence/ nem gázkítörésveszélyes széntelepből vett minta pórus-méreteit ábrázolja. A két görbe gyakorlatilag azonos, egyenletes eloszlást mutat az egész méret-tartományban. A nagyszámú vizsgálati eredményt reprezentáló minták adatai alapján megállapíthatjuk, hogy a gázkítörés szempontjából nem veszélyes szénnek pórusszerkezete általában nem vagy csak alig zavart, a pórusok méret-eloszlása közel egyenletes.

A 3.37. ábra egy ugyancsak nem veszélyes telepei, kifejezetten makropórusos szénről készült felvételt mutat be.

A 3.38. ábra egy rendkívül zavart szerkezetű, igen gázkítörésveszélyes széntelep mintasanyagának pórusméret-eloszlását szemlélteti. Jól látható a mikro- és átmeneti pórustartományban jelentkező két maximum, ami a - tapasztalatunk szerint - tipikusan gázkítörésre hajlamos struktúrákat jellemzi. A nagy számú mikropórus ugyanis jelentős mennyiségű szorbeált gázt képes megkötni, az átmeneti és szubmakropórus tartományba eső üregesek pedig a feszültség alóli mentesüléskor alkalmasak a felszabaduló gáz hirtelen elszállítására.

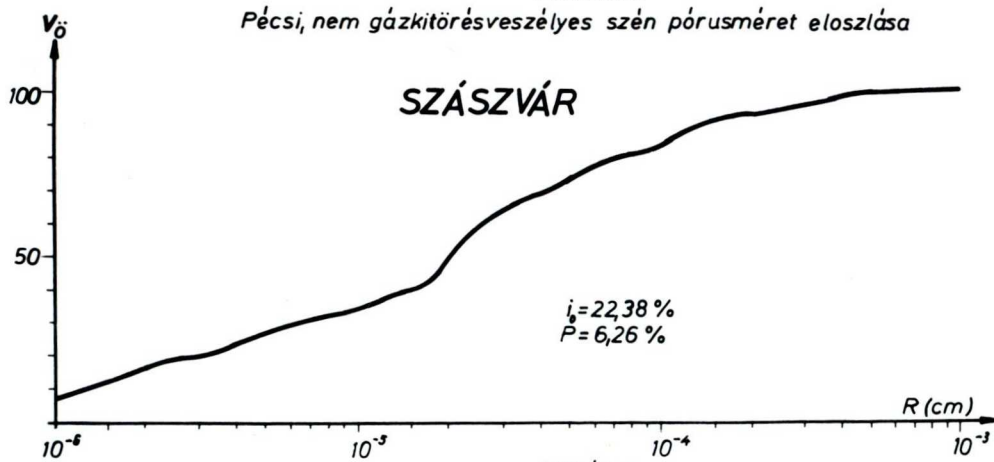
A 3.39. ábrán egy szászvári gázkítörésveszélyes széntelep különböző szakaszaiból vett minták eloszlási görbéi láthatók. Az 1. sz. a telepre jellemző átlagos eloszlást, a 2. sz. pedig a telepben lezajlott gázkítörés kivetett anyagának pórusszerkezetét mutatja. Összehasonlítva a két görbét megállapíthatjuk, hogy a pórusméret-eloszlási görbe jellegzetességei mindkét esetben azonosak, a kítörésből





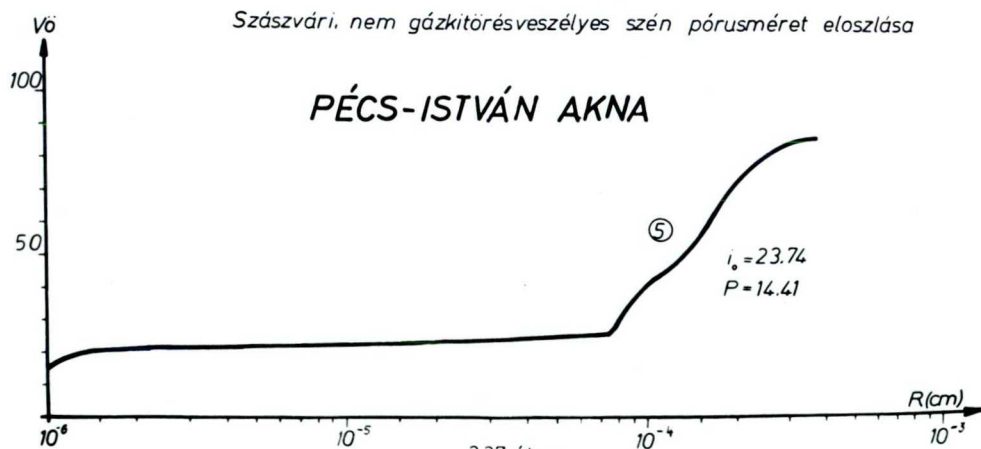
3.35. ábra

Pécsi, nem gázkitorésveszélyes szén pórusméret eloszlása



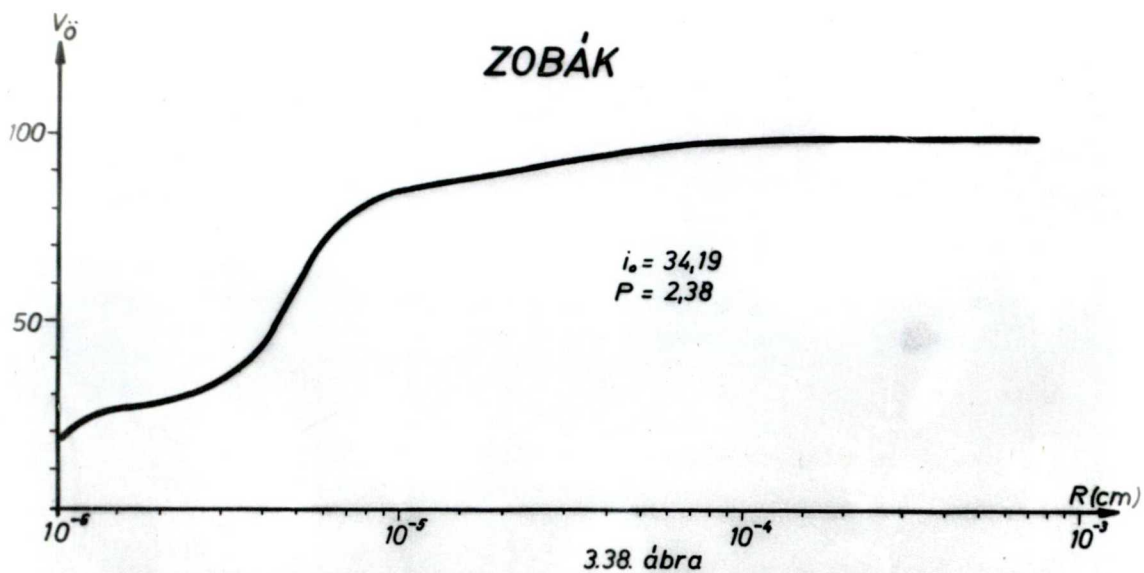
3.36. ábra

Szászvári, nem gázkitorésveszélyes szén pórusméret eloszlása

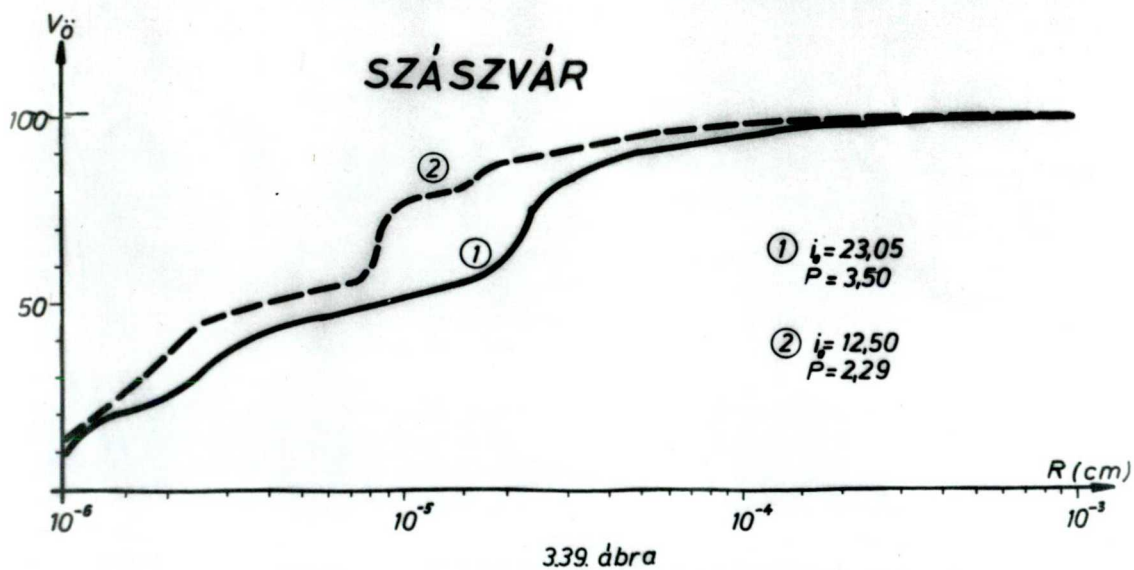


3.37. ábra

Nem gázkitorésveszélyes makropórusos szén pórusméret eloszlása



Zavart szerkezetű gázkitörésveszélyes szén pórusméret eloszlása



Gázkitörésveszélyes szén ① és ugyanazon telepből egy kitörés anyagából vett szénminta ② pórusméret eloszlása



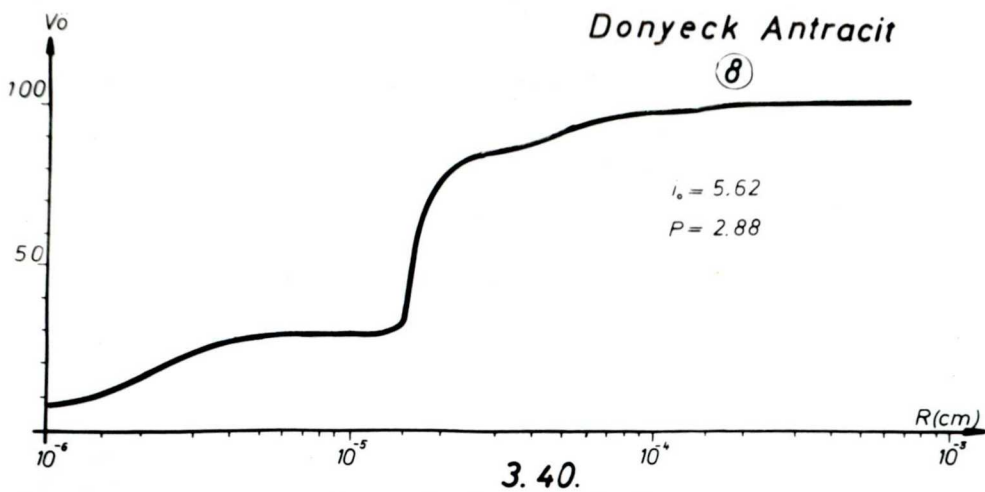
származó szén szerkezete viszont a mikropórus tartomány felé tolódott el.

A 3.40. ábra egy Donyec-medencéből származó karbon kori antracit eloszlási felvétele. Nagyon jól bizonyítja a szénülés során bekövetkező szerkezet-változásokról korábban mondottakat: a mikropórusok száma csökken, a pórusok többsége az átmeneti és makropórusok tartományába esik. Ezzel együtt az összporozitás is csökken.

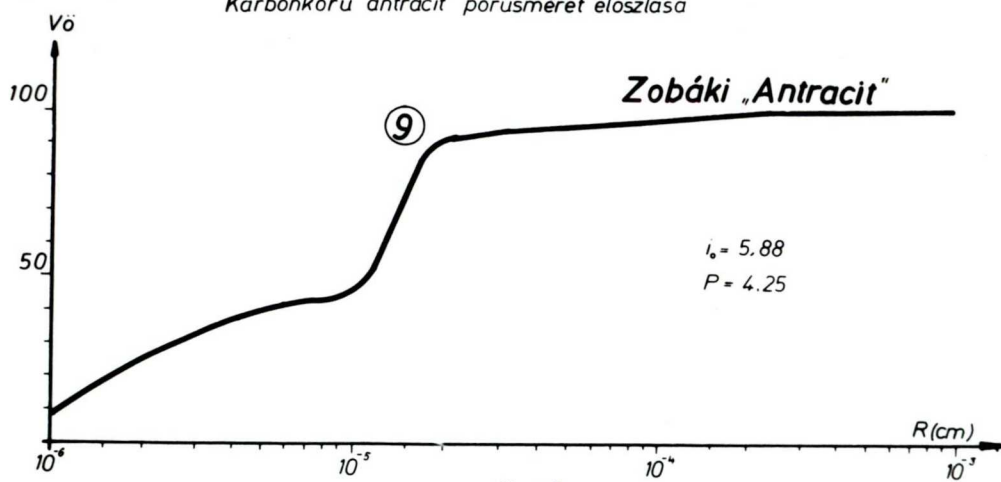
A 3.41. ábra egy zabáki, a 3.42. ábra pedig egy szászvári, eruptív intruzió hatására szénült koks pórusméret-eloszlását mutatja be. A görbék közötti különbség nyilvánvaló, alátámasztja azt a megállapítást, mely szerint különbséget kell tenni a magnás intrúzió által érintett kőszének között. A gyors, közvetlen hőhatás más jellegű változást idéz elő a szerkezetben /felfűvódási üregok, póruslezáródások/, mint a közvetett érintkezés következtében létrejövő rendhagyó szénülésfok-növekedés, a pseudo-antracit képződés.

Végezetül a 3.43. ábrán egy homokkő mellékkőzet pórus-eloszlását, a 3.44. ábrán pedig egy szénrel átszőtt agyagpala pórusszerkezetét mutatunk be. A különbség szembevetendő: a homokkő pórusainak eloszlása egyenletes, a nagyobb méretek tartományába esik, míg az agyagpala inkább mikropórusos, zavart szerkezetű. Alátámasztja azon tapasztalatunkat, miszerint az agyagos mellékkőzetek és agyagos hamuval bíró szének szorpciós képessége jóval nagyobb, mint a homokos ásványoké.

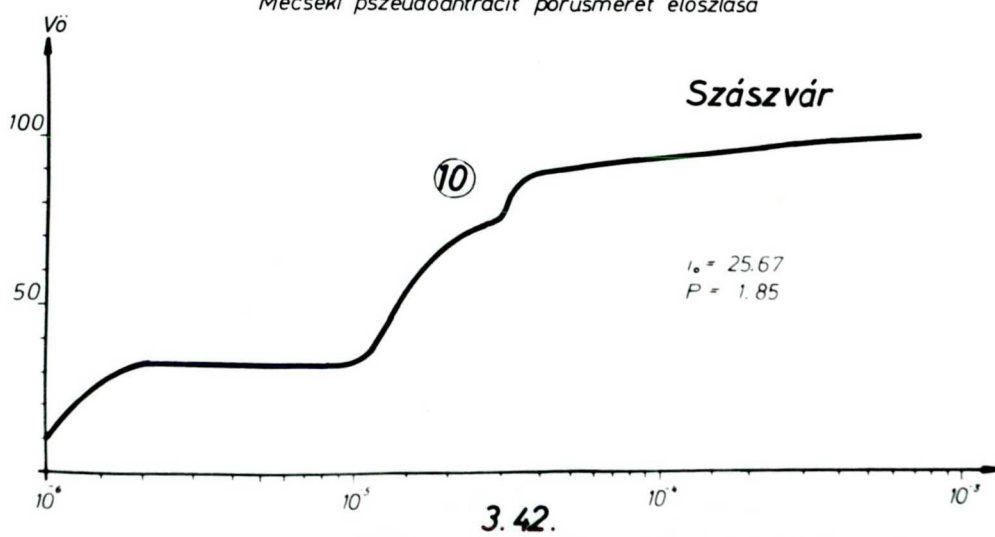
A 3.45. ábra egy trachidolerit intrúzióból vett mintáról készült; szerkezete a természetes, gáskitörésveszélyes koksokéhoz hasonlít.



Karbonkorú antracit pórusméret eloszlása

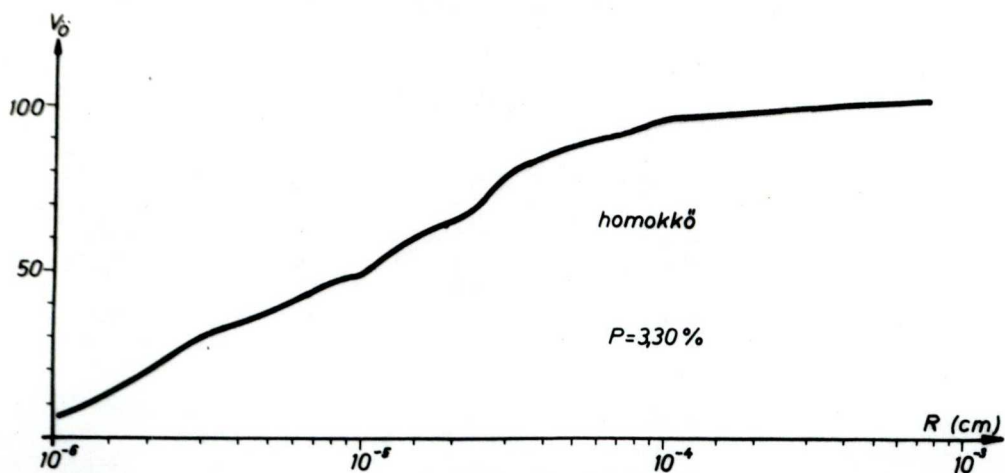


Mecseki pszeudoantracit pórusméret eloszlása

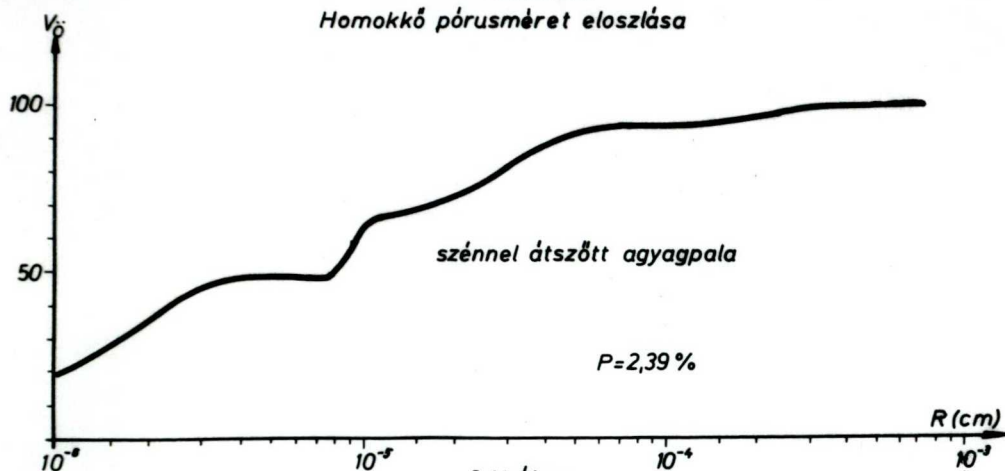


Szászvári intrúzióval érintett szénminta pórusméret eloszlása

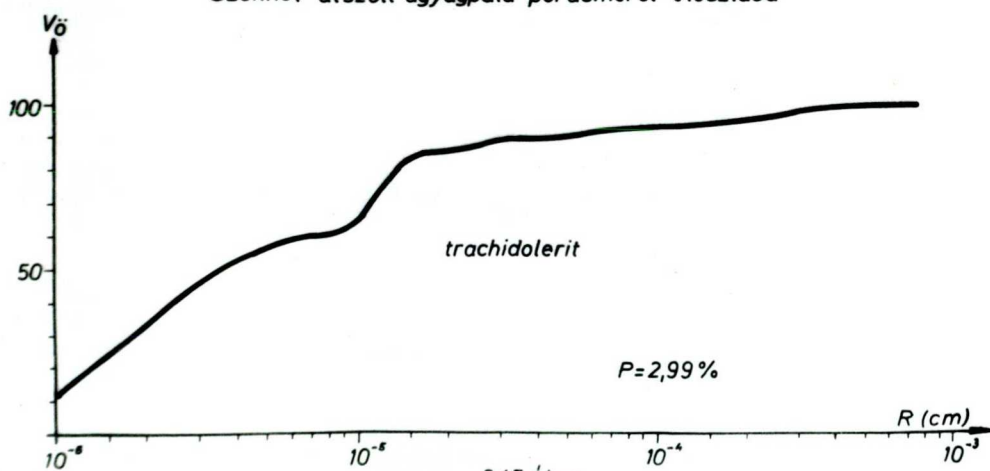




3.43. ábra  
Homokkő pórusméret eloszlása



3.44. ábra  
Szénnel átszőtt agyagpala pórusméret eloszlása



3.45. ábra  
Trachidolerit pórusméret eloszlása

#### 4. A SZÉN ÉS GÁZ KAPCSOLATA

Az elemi veszélyek közé sorolható váratlan szén- és gázkitorések során rendszerint nagy mennyiségű szénanyag /esetleg kőzet is/ vetődik ki ugyancsak tekintélyes mennyiségű gázkiáramlás kíséretében. A gázkitorések okainak felkutatására irányuló elképzelések - amelyek csaknem egyidősek az első gázkitorések megjelenésével - különbözőképpen értékelték a folyamatban résztvevő energiák és a gáz szerepét.

Kezdetben úgy vélték, hogy a szénben helyenként nagy nyomású gázfelhalmozódások vannak /fészek-elmélet/ [28, 29] Felismerve a porózus szerkezet jelentőségét -és a gáz kétféle - szabad és szorbeált - jelenlétét a szénben, Bikov [30] a szabad gáznak tulajdonítja a kitorések kezdeményezését. Mások [31, 32] a kőzetnyomást tekintik elsődleges tényezőnek. Hodot [33] szerint a kitorés a széntelep feszültségi állapotában bekövetkező ugrásszerű változás eredménye, minek következtében a szén elroncsolódik és a bányatérsg irányában kivetődik, a pórusrendszerből pedig a gázkiáramlás fokozódik /energetikai elmélet/. Szirtos [34] szerint a kitorések bekövetkezésének feltétele az, hogy egy megfelelő fizikai-kémiai jellemzőjű gázdús telepben haladó vagy felője tartó bányatérsg vájvágóének közvetlen közelében nagymértékű kőzetfeszültség-növekedés és ezzel együttjáró nagy gáznyomás-gradiens alakuljon ki. Ha feszültségátrendeződésre nincs lehetőség, bekövetkezik a gázkitorés /feszültségtorlódási elmélet/. Gunther elmélete azon a gondolaton alapszik, hogy a telep repedéseiben szabadon lévő gáz nyomása jelenti a kitorések megkezdésének egyet-





len feltételét, mozgató elemét. A kötött gáz deszorpciója csak később jut szerephez, hogy biztosítsa a kitörő szénanyag gáz általi pneumatikus szállítását [35]. Marggraf és Gimm [36] pedig vizsgálva a beindult kitörési folyamat menetét és befejeződésének okait azt tapasztalták, hogy a lefékezésében a gáz által kidobott anyag eltávolításának, azaz pneumatikus szállításának van döntő jelentősége. Számításokat végeztek a különböző típusú kitöréseknél közreműködő közetek és gázok /kőszén, kőszó, homokkő, ill.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ , stb./ lehetséges szerepére vonatkozóan az említett kihordási folyamatban, és megállapították, hogy a kitörő kőzetanyag pneumatikus szállításához /kőszén és metán esetében/ olyan mennyiségű gázra van szükség /min. 20 m<sup>3</sup>  $\text{CH}_4$ /t szén/, amely szabad állapotban nem lehet jelen a széntelepben. Ha ugyanis egy átlagos porozitást tételezünk fel /pl. 10 % - amelynek azonban jó része olyan méretű üregekből áll, amikben nem tételezhető fel szabad gáz - állapot, ezt azonban most nem vesszük számításba/, akkor

$$1 \text{ t szén} / \tau \sim 1,35 \text{ t/m}^3 / \quad 0,74 \text{ m}^3 \text{ -nek felel meg.}$$

A minimálisan szükséges 20 m<sup>3</sup> gáz tehát a 0,074 m<sup>3</sup> pórustérben 270 atm gáznyomást hozna létre, ami pl. 500 m-es mélységben kb. 2,7 -szeresen felülmúlja a fölételepült kőzetek súlyából eredő nyomást /  $H = 500 \text{ m}$ ,  $\tau \sim 2,0 \text{ t/m}^3$ ;  $H \tau = 100 \text{ kp/cm}^2$ /. Nyilvánvaló, hogy ilyen nyomásviszonyok nem állhatnak fenn. Ha ehhez a feltételezett szabad gázhoz hozzászámítjuk még a min. 8-10 -szeresnek vehető szorbeált gáztartalmat, olyan nagy értéket kapunk, amennyit az ásványi szének tárolni képtelenek.

A fenti rövid kis számítás alapján tehát joggal feltételezhetjük, hogy a szénben szabadon, egyensúlyi állapotban tárolható gáz önmagában nem lehet elegendő a kitörési



folyamat lebonyolításához, következésképp lényeges szerepet kell tulajdonítani a szorbeáltan kötött gáztartalomnak, amely a kitörés beindulásakor pillanatszerűen felszabadul. Természetesen nem tekinthető viszonyítási alapnak az a fajlagos gázmennyiség sem, amelyet a kitörések után szellőztetési adatokból számítanak a kidobott készlethez viszonyítva. Ilymódon rendszerint igen nagy értékek /100-400 m<sup>3</sup>/t/ adódnak, amely mennyiség nyilvánvalóan nem jöhetett a kivett anyagból, hanem a kitörés hatására a környezetben bekövetkezett felszakadások és kialakuló repedéshálózat révén távolabbi helyekről áramlott a kitörés helyére.

Összefoglalva az eddig elmondottakat megállapíthatjuk, hogy a kőszénekben szorbeáltan jelen lévő gáznak - azon túlmenően, hogy a gáztartalom túlnyomó többségét szolgáltatja - fontos szerepet kell tulajdonítani a váratlan szén- és gázkitörések folyamatában. A szén és gáz kapcsolatának felderítésére kezdtük meg szorpciós vizsgálatainkat, amelyekről az alábbiakban számolok be.

#### 4.1. Gázadszorpció a szénen

##### 4.1.1. Szorpciós gáskapacitás

Az ásványi szénnek - mint korábban már részletesen ismertettük - jelentős mennyiségű mikropórust /pórusugár  $< 100 \text{ \AA}$ / tartalmaznak, amelyek mennyisége meghatározó jellegű az összegáztartalom szempontjából. Ezekben a kis-méretű pórusokban található a széntelepek gázának döntő többsége szorbeált állapotban - ehhez képest a szabad gáz mennyisége meglehetősen csekély /3 - 10 %/.

A szorpciós kötések erősségét tekintve - figyelembe véve a kapilláris hatást is - a metánszorpció a szénen többféle lehet: [37]



- pusztán fizikai kötésekkel létrejött adszorpció;
- rács hibákba, molekuláris méretű pórusokba beáramlódva, a kémiai kötőerőkhöz közelálló nagyságrendű kötésekkel létrejött abszorpció;
- a kötés összetételének inhomogenitása következtében egyes felületi aktív helyeken irreverzibilis kémisorpció.

A fizikai adszorpcióban szerepet játszó, van der Waals-kötések néven összefoglalt kohéziós erőket lényegesen meghaladó erősségű adszorpciós kötések jöhetnek létre a szén-szorbens ultramikropórusos szerkezetének köszönhetően. Dubinin és Polányi adszorpciós potenciál-elmélete [38] szerint a szűk, molekuláris méretű pórusokban a szemközti falkák adszorpciós potenciáljai szuperponálódnak, ún. kettős falhatás jön létre. Ennek következménye, hogy ezen üregek adszorpciós potenciálja jelentősen megnő, jóval nagyobb lesz, mint az átmeneti pórusokban, ill. a nem porózus szorbensek ekvivalens felületén. Ezáltal a döntően mikroporózus szorbenseknél nincs értelme felületi, réteges adszorpcióról beszélni, mivel az adszorbátum a mikropórusok, azaz az intermolekuláris tér teljes térfogatát kitölti. Ugyanezen megnövekedett energiának tulajdonítjuk azt a kísérleteink során egyértelműen igazolt felismerésünket, hogy a szénminták nagy részénél az adszorpció nem reversibilis. Ennek részletes ismertetésére később még visszatérünk.

Fizikai-kémiai megfontolások alapján mondhatjuk, hogy a fizikai adszorpció nem lehet energetikusan gátolt folyamat [39]. Gázok és gőzök izoterm hőeffektusa, az adszorpciós hő mindig negatív, vagyis a folyamat exoterm, energiacsökkenéssel jár. A fizikai adszorpció esetében ez magától értetődő, hiszen a van der Waals-erők vonzóerők. A fent említett kettős falhatás következtében az adszorpciós potenciál tekintélyes nagyságú lehet - számításaink szerint akár

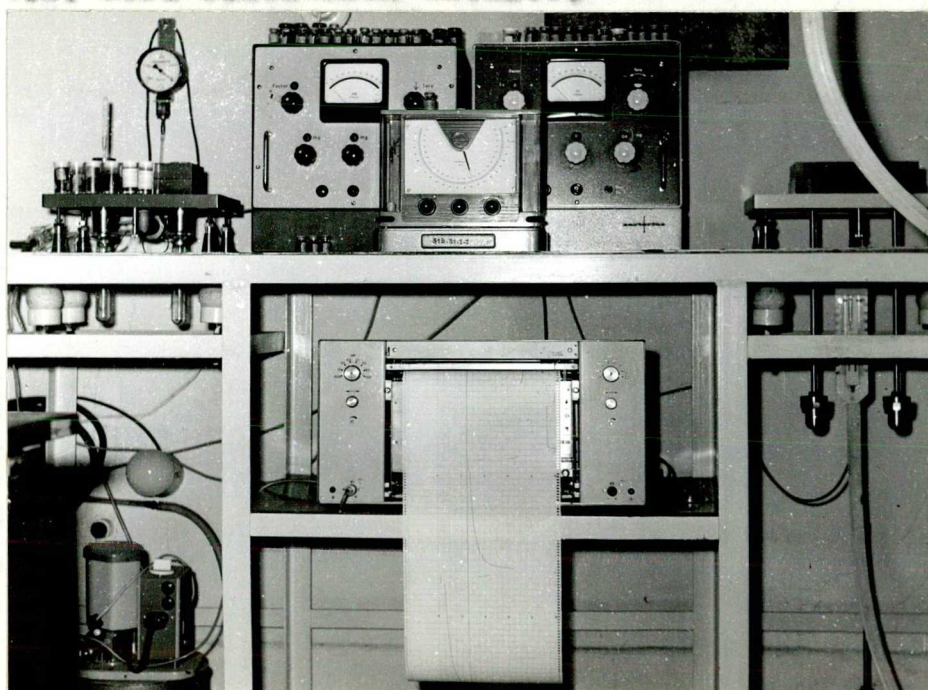


több tíz kcal/mol - ami már közepes kémiai kötési erősségnek felel meg. A folyamat megfordításához ezt az energiát be kellene fektetni, hogy a molekulák ki tudjanak szakadni a potenciáltérből. Ez az energia azonban nem mindig áll rendelkezésre, az adszorpció útján felvett gázmennyiség több-kevesebb része a szénben kötve marad, és csak valamilyen külső energiaközlés hatására tud onnan leszakadni. Véleményünk szerint ez az ún. "maradék gáz" az, ami fontos szerepet tölthet be a gázkitorések kifejlődésében. A folyamat szempontjából lényegtelen, hogy a deszorpció folyamatához szükséges többlet-energia milyen forrásból - hőenergiából, rezgési energiából, közetfeszültségből, stb. - származik.

Adszorpció vizsgálatainkat két részre oszthatjuk: atmoszférikus és túlnyomáson végzett vizsgálatokra.

#### 4.1.1.1. Gázadszorpció atmoszférikus nyomáson

A méréseket gravimetriás módszerrel, Sartorius 4102 típusú elektronikus vákuummikromérlegon végeztük. A készülék a 4.1. ábra baloldali részén látható.



4.1 ábra.

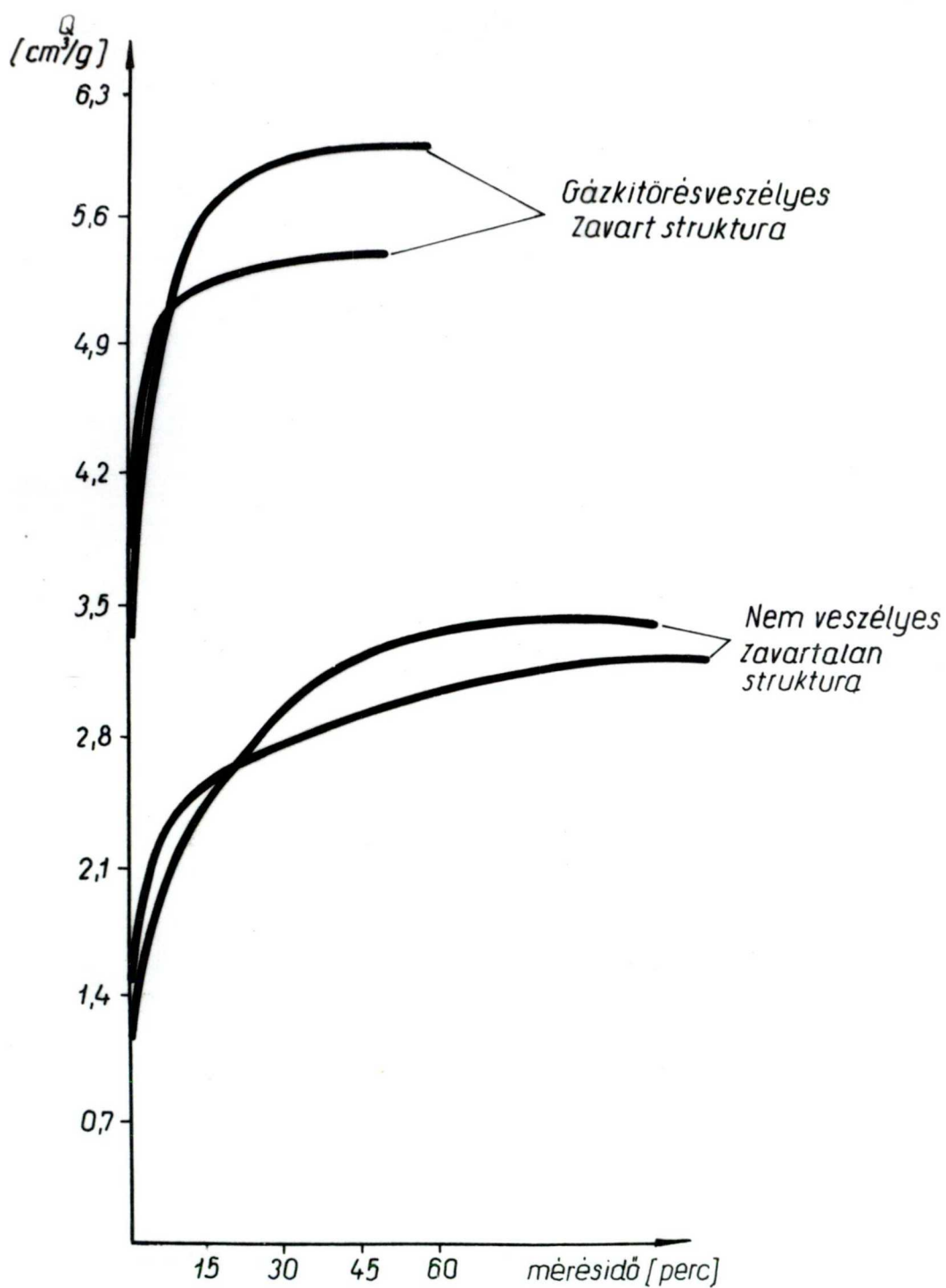




A mérleg az elektromos kompenzáció elvén alapul, ennek következtében pontossága igen nagy. Méréshatára jobb, mint  $10^{-6}$  g, azaz  $1 \text{ Nm}^3$  után felvétele ill. leadása már jól érzékelhető.

A vizsgálni kívánt szénmintát /kb. 200 mg súlyú/ analitikai mérlegben bemérjük a mikromérleg mérőoldali kvarcedénykéjébe, majd a társoldalon elvégezzük a súlykiegyenlítést. A milligram pontosságú tárázást az elektromos kompenzográfal állítjuk be. Ezzel a rendszer mérésre kész állapotban van, az ezután mutatkozó súlyváltozás már közvetlenül az adszorpciót ill. a deszorpciót jelzi. A mérlegháshoz csatlakoztatható vákumszivattyúval súlyállandóságig vákumozzuk a mintát, majd 94 tf. % -os metángázzal 1 atmoszféráig egyenlítjük ki a mérleg belső terét. A mérőedénykében lévő szénminta pórusszerkezetétől, fizikai tulajdonságaitól, kémiai összetételétől és több, pontosan még nem tisztázott hatású tényezőtől függően különböző sebességgel metánt szorbeál, ami a mérleg elektromos jelkivezetésén keresztül vonaliró szerkezettel regisztrálható.

Az atmoszférikus nyomáson felvett szorpciós görbék-ből az adszorpció kezdeti sebességére vonatkozóan kaphatunk felvilágosítást. Ezen paramétert szerkezeti jellemzőnek is tekinthetjük. A zavart szerkezetű szén - amelyek póruseloszlásában az átmeneti pórusok terén is maximum van - a metánt a mikropórusok jobb hozzáférhetősége miatt gyorsabban szorbeálják, mint a zavartalan, finom pórusúak. A 4.2. ábrán két zavart szerkezetű, kitérésveszélyes telep-ből származó szénminta és zavartalan, nem veszélyes szén szorpciósebességi görbéje látható. A kétféle struktúra nyilvánvalóan elkülönül egymástól: a veszélyes telepi minták szorpciósebessége jóval nagyobb a másikaténál. Megfelelő számú, atmoszférikus nyomáson végzett adszorpció vizs-



4.2. ábra. Atmoszférikus nyomáson felvett szorpciósebességi görbék



gálat eredményeképpen megállapítottuk, hogy a kezdeti szorpciósebesség - egyéb tényezőket is figyelembe véve - a gázkítörésveszélyesség egyik fokmérőjeként elfogadható [40].

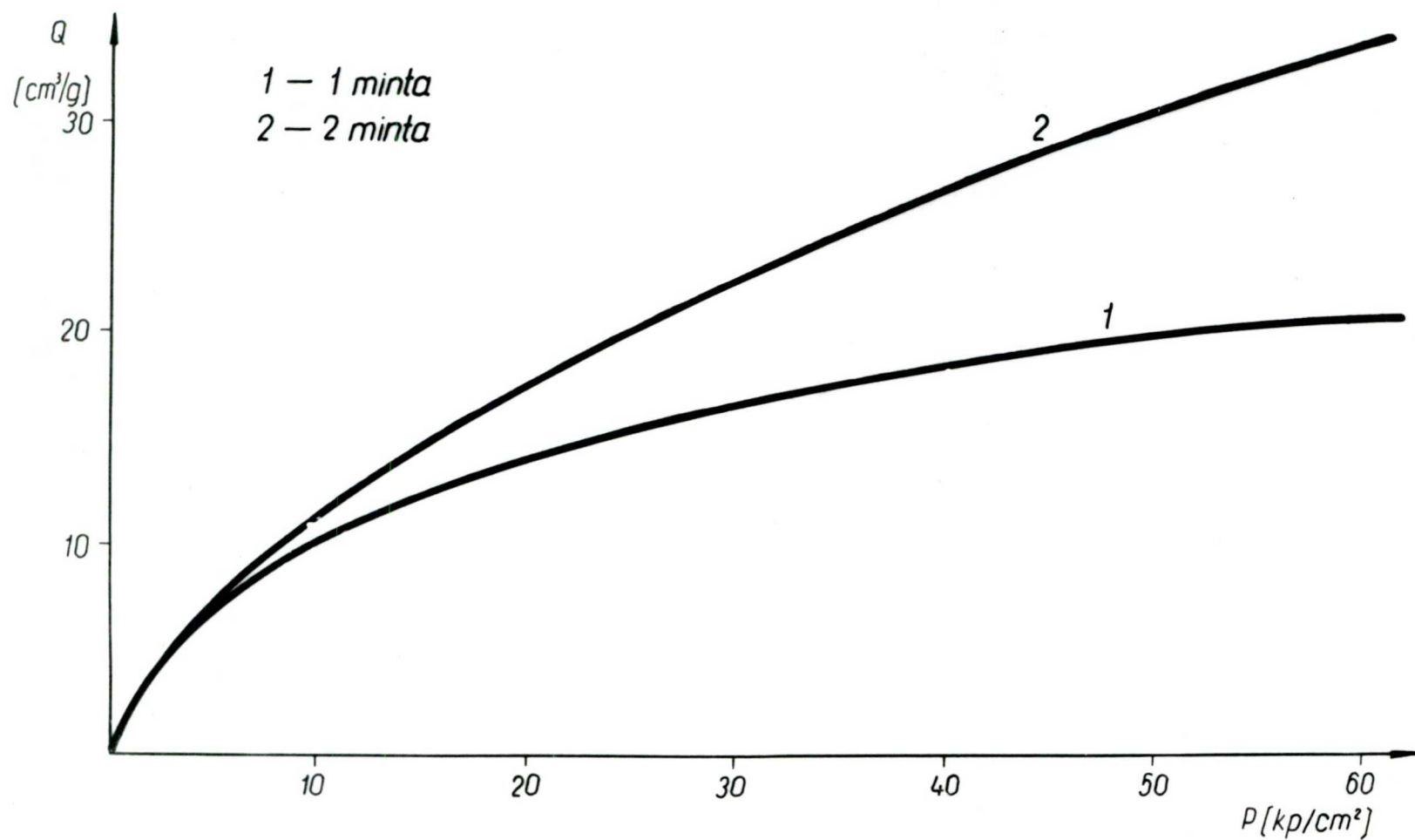
#### 4.1.1.2. Gázadszorpció magasabb nyomáson

A nagynyomású adszorpció méréseit ugyancsak gravimetriás módszerrel, Sartorius 4112 típusú elektronikus mikromérlogon végeztük /4.1. ábrán jobboldalt/. A mérés menete az atmoszférikus módszernél ismertetetthez hasonlóan történik azzal a különbséggel, hogy most nem szívattuk le a mintát, hanem tárázás után a mérleg belső terét tetszés szerinti nyomásra töltjük fel 94 tf. % -os metángázzal /a nagynyomású mikromérleg 150 atm nyomásig üzemképes/. A különböző nyomásfokozatokon megvárjuk az adszorpció egyensúly beálltát, ami az adott nyomáson az adszorpció telítettségnek felel meg. Az így kapott értékekből megszerkesztjük az adszorpció izotermát.

Szorpció vizsgálatainkat az esetek többségében szobahőmérsékleten végeztük.

Az adszorpció és deszorpció mérések eredményeit néhány reprezentatív mintán mutatom be. Ezen szénminták adatait a 4.1. táblázat tartalmazza.

Nagyszámú szénmintára felvettük az adszorpció izotermát oly módon, hogy a gáznyomást 5 att -ás lépcsőkben - az egyensúlyi állapot beállta után - emeltük 60 att -ig. A maceki szénekre kapott kétfajta jellegzetes izotermát a 4.3. ábra szemlélteti. Az 1 görbe az 1.sz. gázkítörésveszélyes szénminta, a 2 görbe a 2.sz. nem veszélyes szénminta adszorpció képességét mutatja be a különböző



4.3. ábra. Gázkitörésveszélyes [1] és nem veszélyes [2] szenek adszorpciós izotermái



A szorpciós vizsgálatokat reprezentáló szénminták adatai

| Minta<br>száma | hamu<br>% | nedvesség<br>% | $i_0$<br>% | P<br>% | Származási hely, kor                            |
|----------------|-----------|----------------|------------|--------|-------------------------------------------------|
| 1.             | 7,27      | 2,82           | 18,55      | 8,3    | István akna /Mecsek/ 7 tp., liász               |
| 2.             | 12,14     | 1,34           | 21,27      | 10,2   | István akna /Mecsek/ 3 tp., liász               |
| 3.             | 6,85      | 15,61          | 48,16      | 4,82   | Csordakút /Tatabánya/, felső tp.,<br>alsó-eocén |
| 4.             | 11,84     | 1,47           | 5,68       | 9,3    | Zobák /Mecsek/ 12 tp., liász                    |
| 5.             | 15,74     | 0,90           | 38,90      | 14,96  | Yubari /Japán/, gk. kivetett anyag              |
| 6.             | 8,78      | 0,60           | 37,39      | 7,25   | " " , gk. helyben maradt                        |
| 7.             | 11,51     | 2,16           | 20,16      | 9,61   | István akna /Mecsek/, 4 tp., liász              |
| 8.             | 5,88      | 1,78           | 21,50      | 8,51   | István akna /Mecsek/, 11 tp., liász             |
| 9.             | 12,87     | 14,30          | 45,33      | 3,74   | Mány /Tatabánya/, alsó tp., eocén               |
| 10.            | 7,97      | 4,26           | 28,98      | 12,78  | Szászvár /Mecsek/, 1sm. tp., liász              |
| 11.            | 1,27      | 2,10           | 20,33      | 2,15   | Zobák /Mecsek/, 8 tp., liász                    |

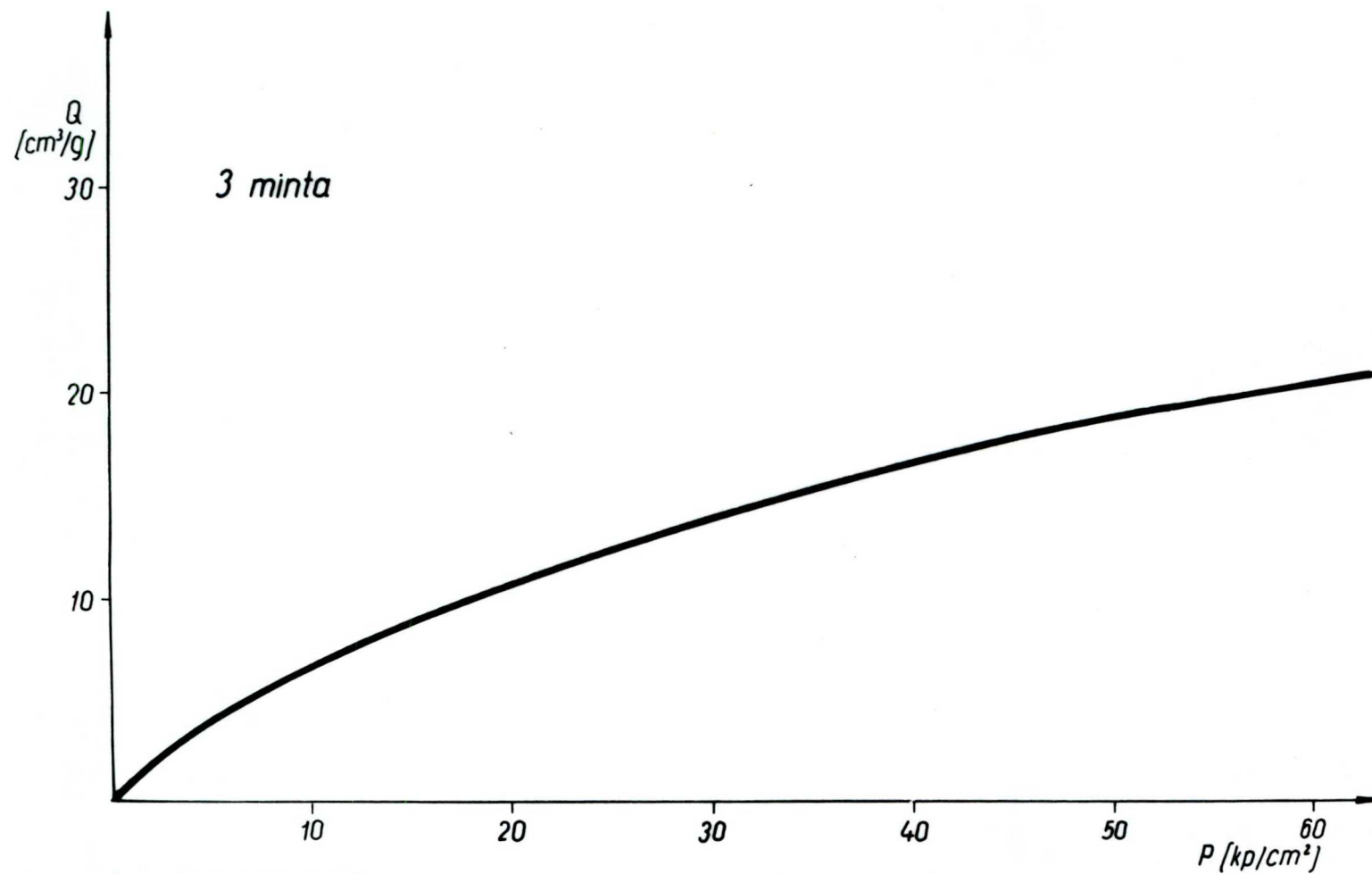


nyomásfokozatokon. Látható, hogy az izotermák felfutásában lényeges eltérés tapasztalható: az 1 görbe viszonylag lapos, gyorsan telítési ágba hajló, a 2 görbe ezzel ellentétben még a nagyobb nyomásokon is meredeken emelkedik. Ezeket az izotermákat vizsgálataink során a veszélyes és nem veszélyes telepek mintanyagára jellemzőnek találtuk. Az adszorpció jelenségével foglalkozó Dubinyin véleménye szerint [41] kis nyomásokon hirtelen emelkedő, majd gyorsan ellopósodó izotermája a kifejezetten mikropórusos, a lassabban, de meredeken, folyamatosan emelkedő görbéje pedig a kifejezetten makropórusos szorbenseknek van.

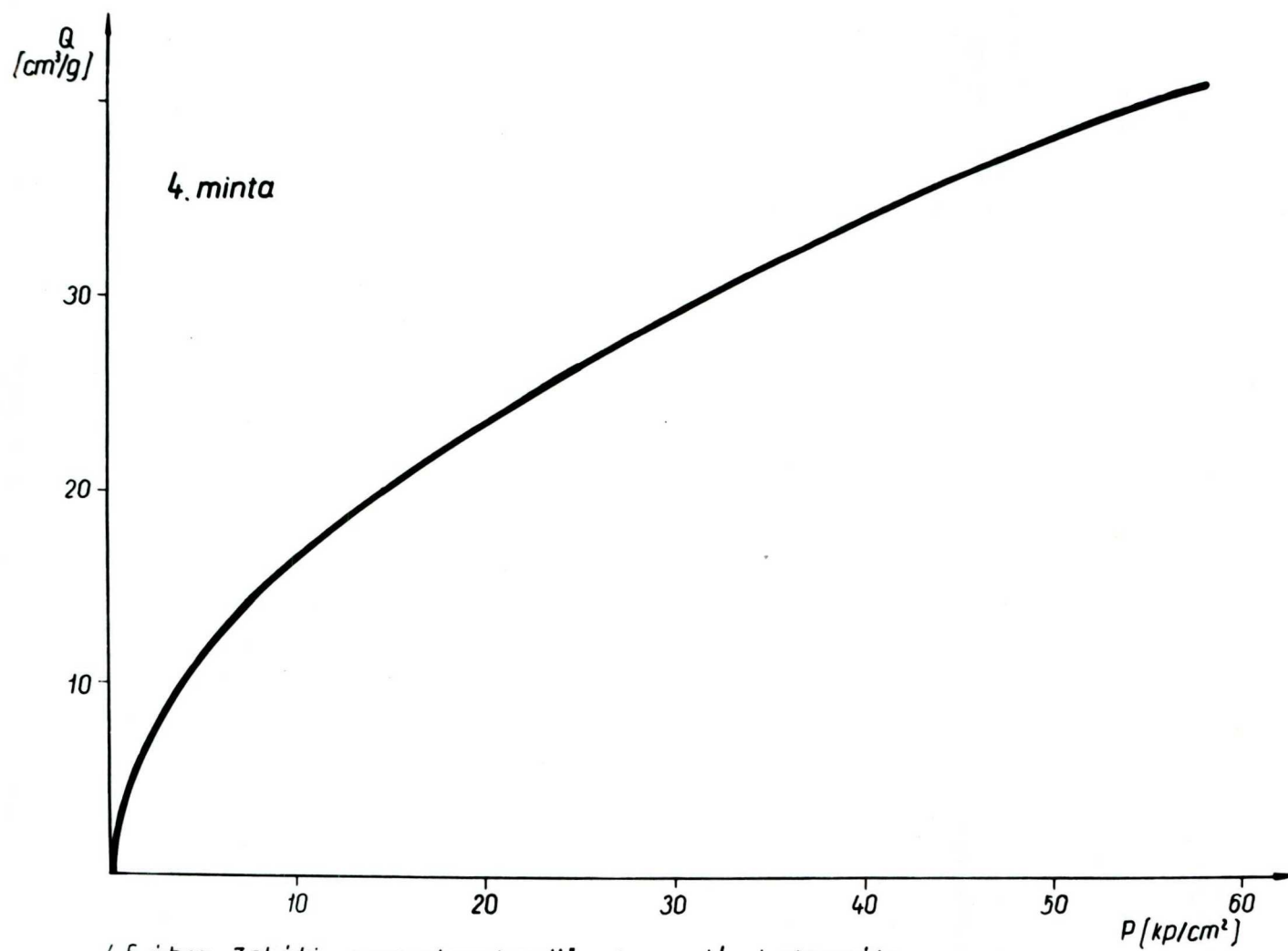
A 4.3. ábra két görbéje nagyságrendi eltérést is mutat a szorpció kapacitásában. Ez azonban korántsem vehető jellemzőnek: nagyszámú minta átlagát tekintve az adszorpció gázfelvő képesség tekintetében nem találtunk különbséget a gázkítörésveszélyes és nem veszélyes széntelepek mintanyaga között. Megfigyelésünk más kutatók [7, 24, 42] tapasztalataival is összhangban van. Fentiek alapján lecsúszhatjuk, hogy a szorpció vizsgálatoknak tehát nem a elsősorban a maximálisan felvehető gázmennyiség meghatározására kell irányulniuk, hanem döntően az adszorpció kinetikájának tanulmányozását kell előnyben részesíteni - természetesen a vizsgált szénminta más egyéb tulajdonságainak szem előtt tartásával, azokkal összefüggésben.

A 4.4. ábrán a 3.sz. tatabányai barnakőszén adszorpció izotermáját mutatom be. A barnakőszén strukturája - mint azt a porozitás esetében már láttuk - rendszerint jóval tömörebb, mint az erősen szénült szeneké. Pórusszerkezetük főként mikropórusokból áll - és azokból is viszonylag kevés van. Ez a helyzet tükröződik a görbe alakjában: lassan emelkedik és hamar telítési ágba hajlik. A 4.4. ábra jól reprezentálja a fiatalabb barnakőszén adszorpció



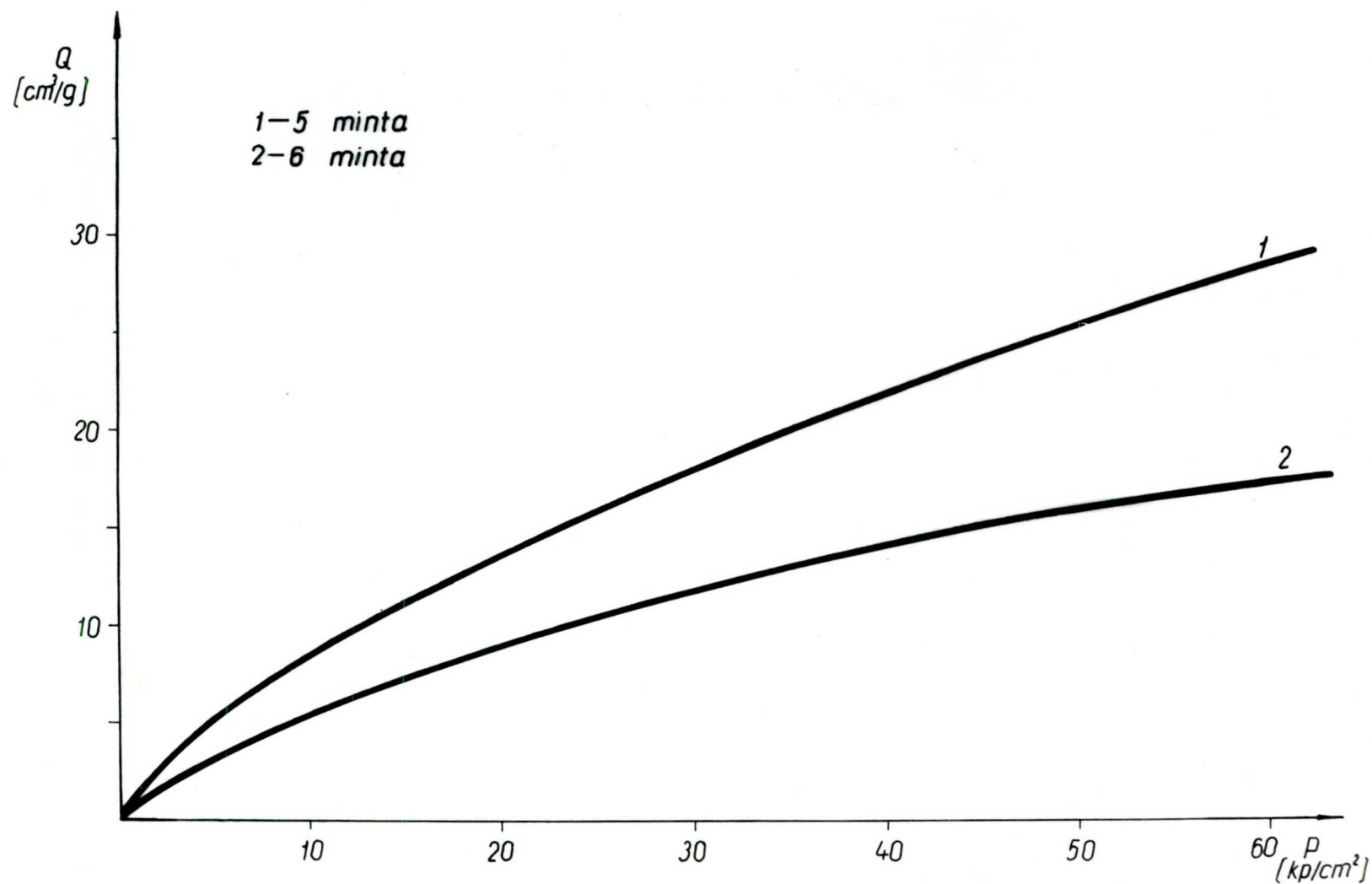


4.4. ábra. Tatabányai barnaszén adszorpciós izotermája



4.5 ábra. Zobáki „pseudoantracit” adszorpció izotermája





4.6. ábra. Gázkitörés kivetett anyagának /1/ és a helyben maradt szénből vett minta /2/ adszorpciós izotermái.

gázfelvevő képességét általában: a szorpciós gázkapacitás nagyságát illetően is rendszerint jóval kisebb, mint a feketeköszénoknél.

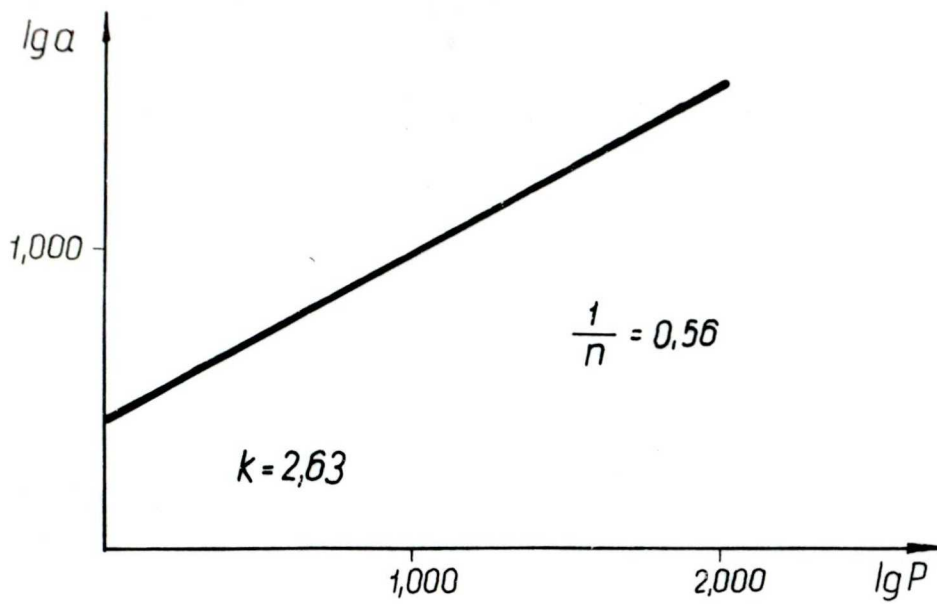
Az előző fiatal korú szénnel ellentétben tekintélyes mennyiségű metánt képes tárolni a 4.5. ábrán látható zobáki "pseudoantracit" /4.sz. minta/. Erről a szénmintáról a korábbiakban már több oldalról is bebizonyítottuk, hogy jellegét tekintve antracitnak tekinthető. Gázfelvevő képessége is ennek megfelelő, igen nagy.

A 4.6. ábrán két olyan szénminta adszorpciós izotermáját tüntettem fel, amelyek ugyanazon telepől származnak, de az 1 görbe egy gázkítörés kidobott szénéből vett minta, a 2 pedig ugyanott szálban maradt széntelep mintasanyának gázfelvevő képességét szemlélteti /5. - 6.sz. minták/. Jól látható a szén- és gázkítörésben részt vett köszén megnövekedett szorpciós kapacitása. A jelenség véleményünk szerint ezzel magyarázható, hogy a kitörésben szerepet játszó nagy energiák hatására a szén porózus szerkezetében, főként pedig a mikroméretű, molekuláris pórusokban tárolt metán mennyiségében változás jött létre. A kettős felhatás következtében igen erősen kötött gáz hozzájuthatott a szabadabb válásához szükséges többlet-energiához, tehát a mikropórusok kiürültek, a fajlagos felület megnőtt. Ugyanakkor az abszolút porozitás is nagyobb lett, kézenfekvő tehát, hogy az így kialakult új felületeken a gázkítörés által nem érintett szénnél több gázt képes felvenni.

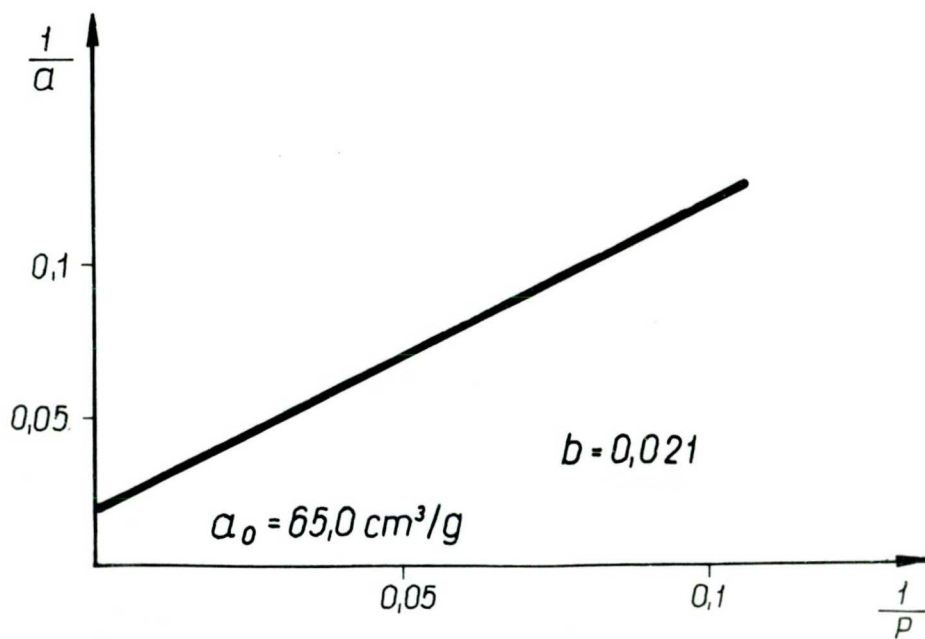
A mérési eredmények elméleti kiegészítése céljából számításokat végeztem az ismert adszorpciós egyenletek felhasználásával az 1.sz. szénminta adszorpciós izotermáját véve alapul.

A Freundlich féle adszorpciós izotermára egyenlet [43] logaritmizált alakját  $\log a = \log k + 1/n \log P$  ábrázolva valamennyi mérési pont egy egyenesre esett, és az ad-





4.7. ábra. Számítások Freundlich adszorpciós izoterma-egyenlete alapján



4.8. ábra. Számítások Langmuir adszorpciós izoterma-egyenlete alapján.

szorbeált mennyiségnek a nyomástól való függésére közel négyzetgyökös kifejezést kaptam. Az egyenes iránytangensa ill. tengelymetszete a következő izoterma-egyenletet szolgáltatotta:

$$a = 2,63 P^{0,56}$$

ahol  $a$  - az adszorbeált mennyiség,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,  
 $P$  - az egyensúlyi gáznyomás,  $\text{kp}/\text{cm}^2$ .

Az egyenlet alapján számított értékek a tapasztalati adatokkal jól egyeznek.

A Langmuir féle adszorpciós izoterma-egyenlet [44]

$/ a = \frac{a_0 \cdot bP}{1 + bP}$  / ábrázolása már nem adott az előzőhöz hasonló pontossággal egyenest, bár a közepes nyomások területén a tapasztalati adatokat jól írta le. A grafikus ábrázolásnál kapott tengelymetszet ill. iránytangens felhasználásával a következő adszorpciós izoterma-egyenletet kaptam:

$$a = \frac{1,41 P}{1 + 0,21 P}$$

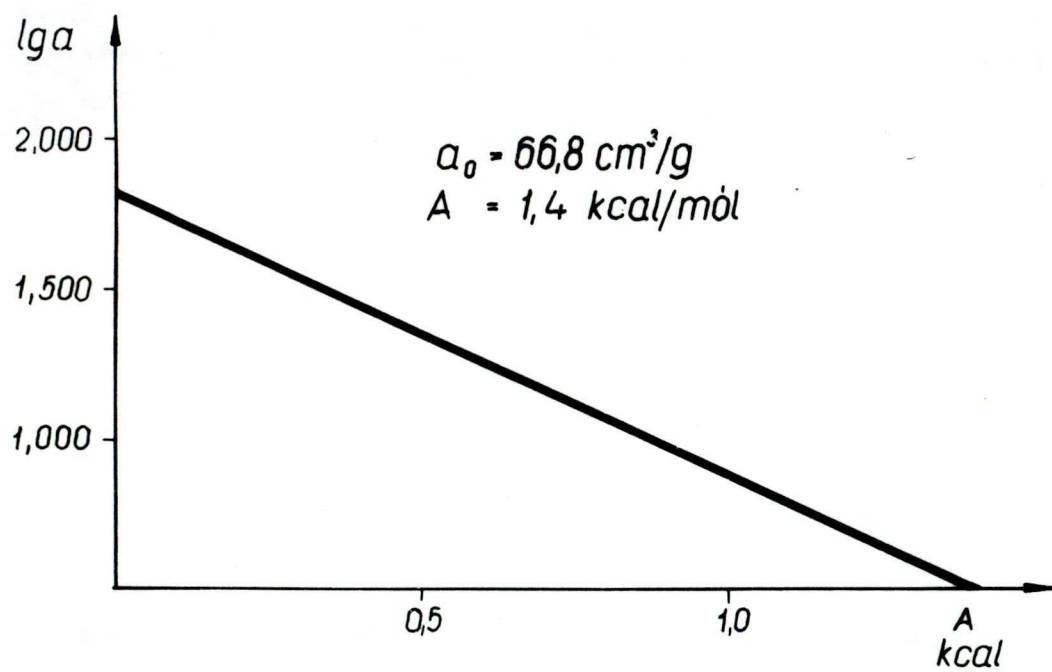
ahol  $a$  - az adszorbeált mennyiség,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,  
 $P$  - az egyensúlyi gáznyomás,  $\text{kp}/\text{cm}^2$ .

Az adszorpciós telítési értékek megfelelő  $a_0$  nagysága  $65,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ -nek adódott, melynek alapján közelítő fajlagos felület számítását is végeztem az előbbi képlet alapján:

$$F = \frac{a_0 \cdot \sigma \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{2,24 \cdot 10^4}$$

ahol  $F$  - a fajlagos felület,  $\text{m}^2/\text{g}$ ,  
 $a_0$  - az adszorpciós határérték,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,  
 $\sigma$  - egy metán-molekula által elfoglalt effektív felület  $/18,5 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{db} /$ ,





4.9. ábra. Számítások a Dubinyin-féle adszorpciós egyenlet alapján.

$6,02 \cdot 10^{23}$  - az Avogadro féle szám, db/mol,  
 $2,24 \cdot 10^4$  - moltérfogot, cm<sup>3</sup>/mol.

Az adszorpciós izoterma-egyenlet alapján számolt adszorpciós határérték 320 m<sup>2</sup>/g fajlagos felületnek felel meg. Ebből a viszonylag magas értékből is látható, hogy a vizsgált szénminta mikroporozitása rendkívül nagy.

Dubinvin és Polánvi [ 38 ] az adszorpciós potenciált is számításba vevő, a mikropórusok térkitöltésére alapozott izoterma-egyenletét, amely a következő formulával írható le:

$$a = a_0 \exp \left[ - \frac{A}{E} \right],$$

ahol  $a$  - az adszorbeált mennyiség, cm<sup>3</sup>/g,

$a_0$  - az adszorpciós határérték, cm<sup>3</sup>/g,

$A = RT \ln P_0/P$  moláris munka, kcal

$P_0$  - a metán telített gőznyomása T hőmérsékleten /305 kp/cm<sup>2</sup>,

$P$  - az egyensúlyi gőznyomás, kp/cm<sup>2</sup>,

$E$  - az adszorpció karakterisztikus energiája, kcal.

lineáris alakban ábrázolva jó közelítéssel egyenest kaptam. A tengelymetszetként adódó adszorpciós határérték 66,8 cm<sup>3</sup>/g, a fajlagos felület 332,0 m<sup>2</sup>/g, ami a Langmuir féle számítás eredményével közel egyező.

#### 4.1.2. A kőszén metán-szorpcióját befolyásoló tényezők

Az ásványi szén metánfelvő képessége fizikai és kémiai tényezők együttes hatásától függ. Nem tekintettem feladatommak mindezek pontos és exakt felderítését - lényegesen meghaladná ezen dolgozat terjedelmét -, ezért a kölcsönhatásoktól lehetőség szerint elvonatkostatva kiemelten néhány olyan jellemző paramétert, amely a gyakorlatban könnyen megfogható, és eddigi vizsgálataim alapján viszonylag jól általánosítható.



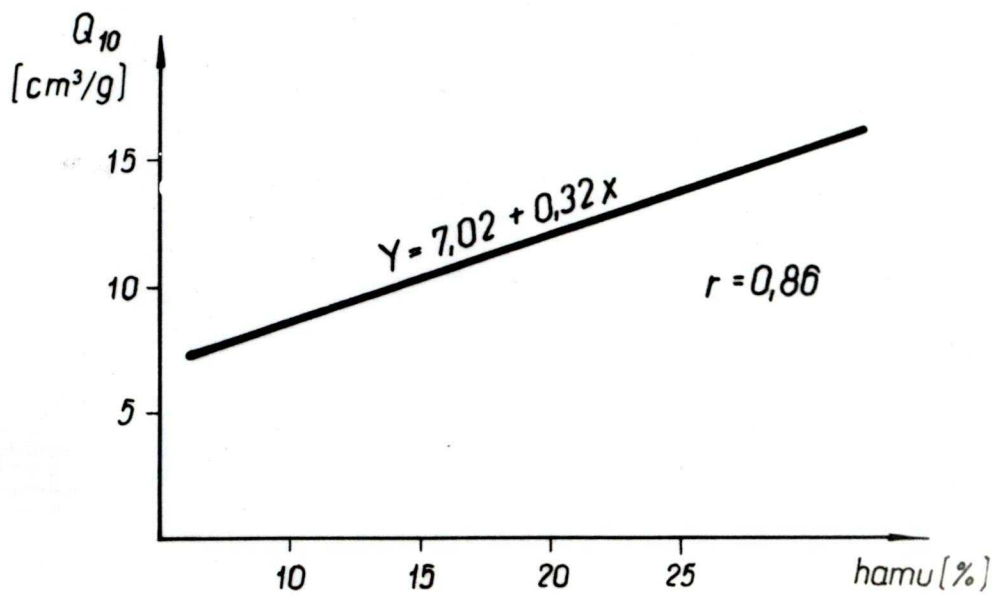
#### 4.1.2.1. A hamutartalom befolyása az adszorpció nagyságára

Kőszénnek adszorpciója tekintetében korábban olyan nézetek voltak ismeretesek, hogy a szervetlen ásványianyag-tartalom - a hamu - hátrányosan befolyásolja a szorpciót: mennyiségének növekedésével a szorpció gázkapacitás eszik. Ugy vélték, hogy a metánt csak a szerves szénanyag adszorbeálja, így a szennyezettség a fajlagos gáztartalmat lerontja. Ebből a megfontolásból kiindulva a szakirodalom a szorpció gázkapacitást rendszerint cm<sup>3</sup> gáz/g tiszta éghető anyag dimenzióban adja meg.

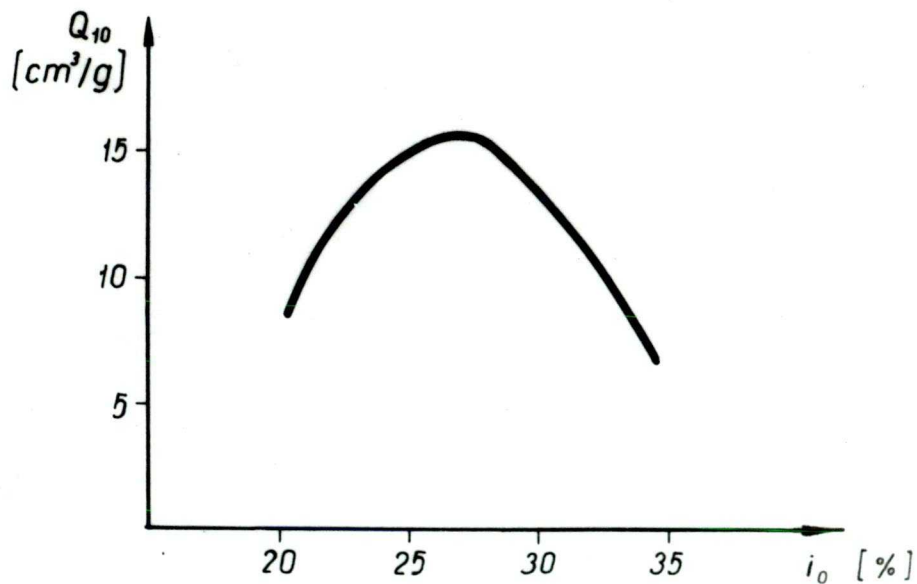
A mi vizsgálataink azonban annak éppen az ellenkezőjét bizonyították. Tapasztalataim szerint a hamutartalom általában növeli a szorpció gázfelvevő képességet. Nem mindegy azonban, hogy a hamu milyen jellegű ásványok alkotják: a homokos-szilikátos kőzetek, pl. a homokot a metánt nem adszorbeálja, következésképp jelenléte a szénhamuban szorpciócsökkentő hatású. Ezzel ellentétben viszont az agyagásványok, pl. az agyagpala, kaolinit, illit nagy fajlagos felületük /100-200 m<sup>2</sup>/g/ révén maguk is jó adszorbensek, gázfelvevő képességük a szénéhoz hozzáadódva jelentősen megnövelheti azt. Ezért tartjuk fontosnak a hamutartalom ásványi összetételének vizsgálatát, mivel tehát az lényeges befolyással lehet az összgáztartalomra. Nagyszámú minta vizsgálati átlaga alapján a 4.10. ábrán látható lineáris összefüggést kaptam, amelyet a következő regressziós egyenlettel és korrelációs együtthatóval jellemezhetünk:

$$Y = 7,02 + 0,32 \text{ hamutart.} \quad r = 0,86$$

Szorpció gázkapacitásként a 10 atm -án mért értékeket tüntettem fel.



4. 10. ábra A 10 att-n mért szorpciós, kapacitás függése a hamutartalomtól



4. 11. ábra. Összefüggés a 10 att-n mért szorpciós kapacitás és az  $i_0$  között



#### 4.1.2.2. Szénültség, illóanyagtartalom hatása

A hamu- és nedvességmentes illóanyagtartalommal, így közvetve a szénültséggel a gázfelvevő képesség maximum görbe szerint változik az általunk vizsgált illótartományban /20 -tól 35 %  $i_0$  -ig/. A 4.11. ábrán látható görbe inflexiós pontja  $i_0 \sim 28$  % -nál található, ami egybeesik az ún. "szénültségi törésponttal", amikor ugrásszerűen megnövekszik az átalakuló szerves szénanyagból fejlődő gázok - főként a metán - mennyisége. Ez a hirtelen emelkedés nyilván a mikrostruktúra megváltozásával is együtt jár: a nagy tömegű gáz gyors felszabadulása különböző méretű és formájú üregek keletkezését váltja ki a szénanyagban. Ezt látszik igazolni az az ugyancsak általunk megállapított összefüggés is, melyszerint a porozitásnak is kb.  $i_0 = 28$  % esetén maximuma van [ 45 ] .

A szakirodalomban nincs egységes vélemény a szénülési fok és a gázkapacitás közötti összefüggést illetően. Eredményeink pontosítása, ill. esetleges kiegészítő módosítása érdekében tehát ki kell terjesztenünk a jövőben vizsgálateinket azonos ill. más szénülési stádiumban lévő szénmennyiségekre is. De ezt csak kellő óvatossággal szabad megtenni, mert tapasztalataink szerint egyes azonos szénültségi fokon lévő, de különböző korú szenek egymástól igen eltérő fizikai-kémiai sajátosságokkal bírhatnak. A földtani kor tehát, ezidáig kellően nem tisztázott módon, hatással lehet a szenek szerkezetére.

#### 4.1.2.3. A nedvességtartalom befolyása a szorpcióra

A kőszerek fizikai és kémiai tulajdonságait tárgyaló



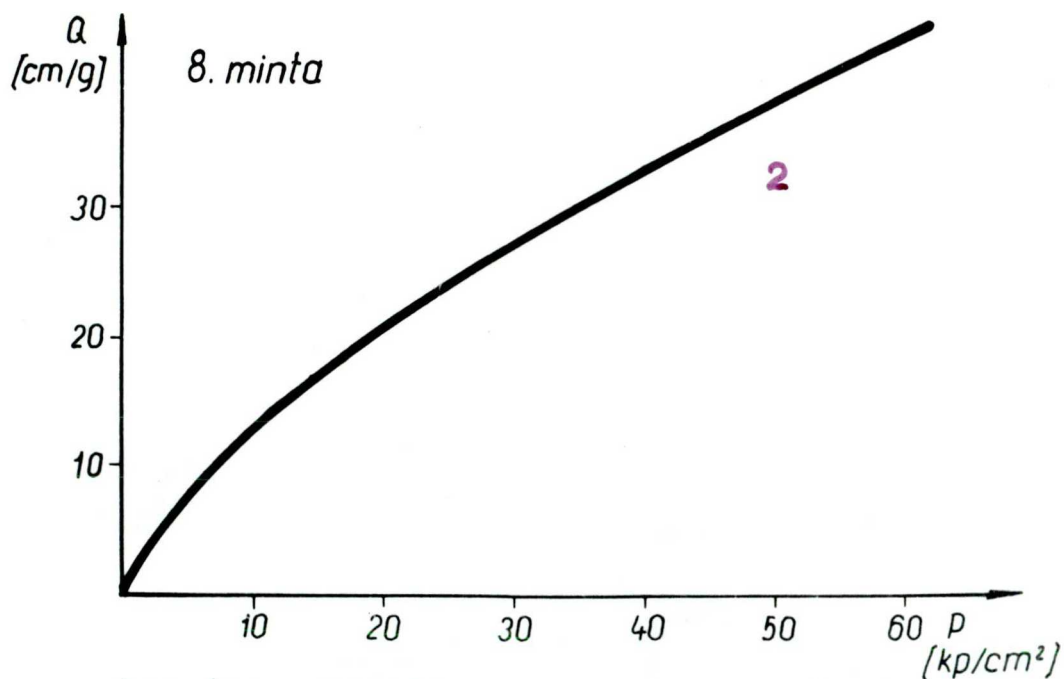
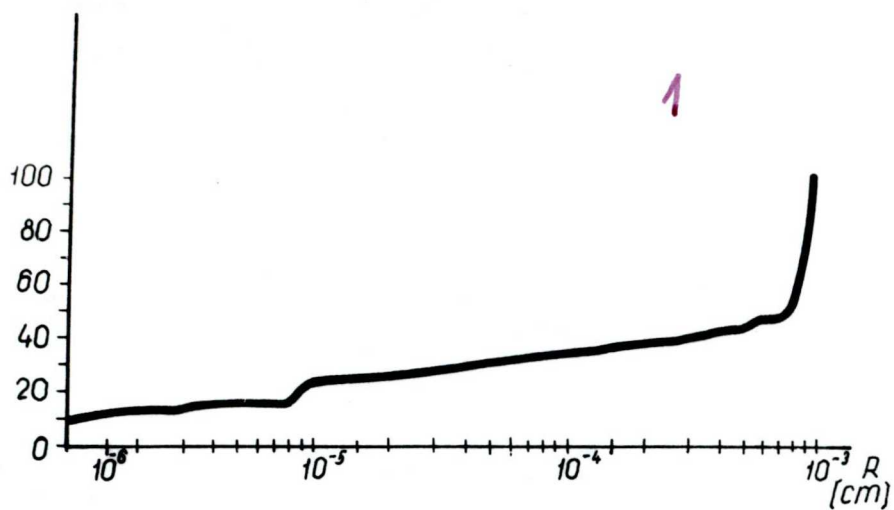
fejezetben láttuk, hogy az ásványi szének rendszerint higroszkópos sajátosságuk, vagyis felületükön intenzíven vizet adszorbeálnak. A szorpciós vizsgálatokhoz használt mintákat tehát lehetőség szerint a mintavétel után a legrövidebb időn belül el kell zárni a levegő nedvessége elől /itt említem meg, hogy a szének levegőn rendkívül gyorsan oxidálódnak is, a felvett oxigént pedig - részben kemisorpciós kötődése miatt - szinte lehetetlen többé a felületről eltávolítani/, és mielőbb el kell végezni az adszorpciós vizsgálatokat. A minta természetes nedvességét in situ adottságként kell figyelembe venni - kiszáritani a szént nem szabad, mert ezzel eltérünk az eredeti viszonyoktól /ami a tulajdonképpeni cél: az in situ széntelep sajátosságainak megismerését nehezíti meg/, valamint a hőközlés hatására a mikrostrukturában is változás következhet be, ami ismét az eredmények meghamisításához vezet.

Végeredményben azt mondhatjuk, hogy a nedvességtartalom a szorpciós kapacitást csökkenti azért, hogy a gáz számára rendelkezésre álló felületi aktív helyeket és mikropillárisokat víz tölti fel.

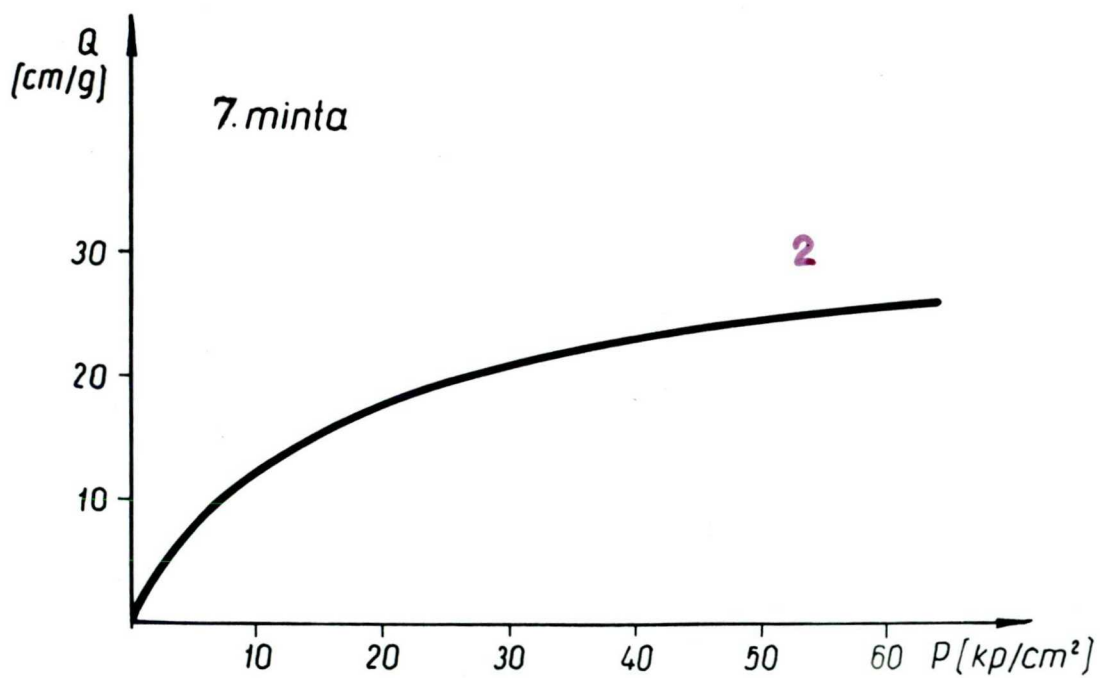
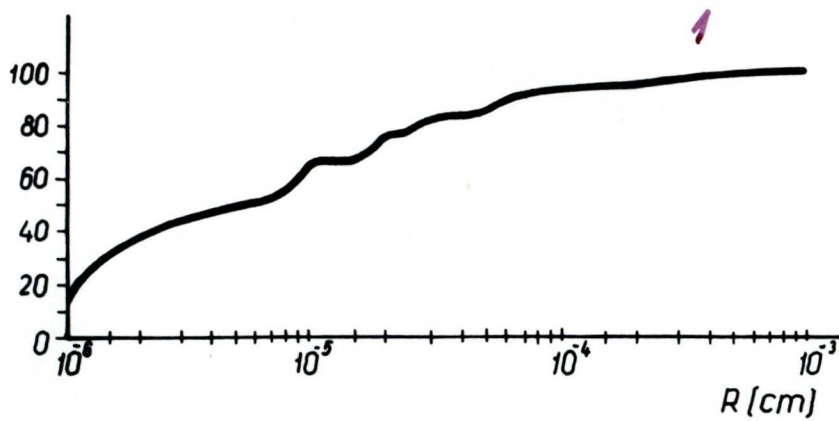
#### 4.1.2.4. Porozitás, pórusméret-eloszlás hatása

A porozitás abszolút értékét tekintve nem találtunk egyértelmű összefüggést a szorpciós gázkapacitással. Természetesen a tendencia érvényesül: a rendkívül kis porozitású szének kevés, a laza szerkezetű, nagy porozitású minták pedig több metánt adszorbeálnak. Nem feltétlenül arányos viszont ez a növekedés: gyakran előfordul, hogy kisebb porozitáshoz nagyobb kötött gáztartalom tartozik. Az anomália oka a pórusrendszeret alkotó üregek méreteiben rejlik.





4.12 ábra. Döntően makropórusos szénminta  
póruseloszlási görbéje /1/ és adszorpciós  
izotermája 121



4.13. ábra. Döntően mikropórusos szénminta  
póruseloszlási görbéje /1/ és adszorpciós  
izotermája /2/



A mikropórusos anyagoknak rendkívül nagy a fajlagos felületük /több száz  $m^2/g$ /, ennek következtében nagy a szorpció aktivitásuk is. A  $100 \text{ \AA}$  -nál kisebb méretű üregekben azonban csak felületi és Volmer diffúzió lehetséges, a gázmolekulák mozgása rendkívül lassú. Nem tud számottevő szorpciót készíteni az a szorbens, amelyben csak ilyen molekuláris pórusok vannak. Ezzel ellentétben a szvart szoroszorosz szén jelentős mennyiségű átmeneti és makropórust is tartalmaznak, amelyek megkönnyítik a gáz bejutását a pórusrendszer belsejébe, jelentősen növelve ezzel a szorpció kapacitást. Ugyanezen szempontok szabályozzák a szorpció kinetikáját is.

A 4.12. ábrán a 7.sz. minta pórusméret eloszlási görbét és adszorpció izotermáját mutatunk be. Ez a szén nagy mennyiségű makropórust is tartalmaz a mikroporozitáson kívül, izotermája pedig meredeken emelkedő. A 4.13. ábrán pedig egy döntően mikropórusos szénminta görbéi láthatók /8. sz. minta/. A kétfajta struktúra, és ezzel összefüggésben a szorpció izotermák lefutása közötti különbség nyilvánvaló: alátámasztja Dubinyin korábban említett megfigyelését az adszorpció izotermák alakjáról.

#### 4.1.2.5. Hőmérséklet hatása az adszorpcióra

Az adszorpció exoterm folyamat lévén egyensúlya állandó nyomáson a Le Chatelier-Braun elv értelmében a hőmérséklet növelésekor az endoterm irányba, vagyis az adszorpció irányába tolódik el, ami azt jelenti, hogy adott nyomáson az adszorpció kapacitása a hőmérséklet emelkedésével csökken.

Ez a megállapítás azonban nem mindig teljesül maradéktalanul, és lényegében csak a tiszta fizikai adszorpcióra érvényes. Kemisorpció esetén a folyamat gyakran aktiválás-



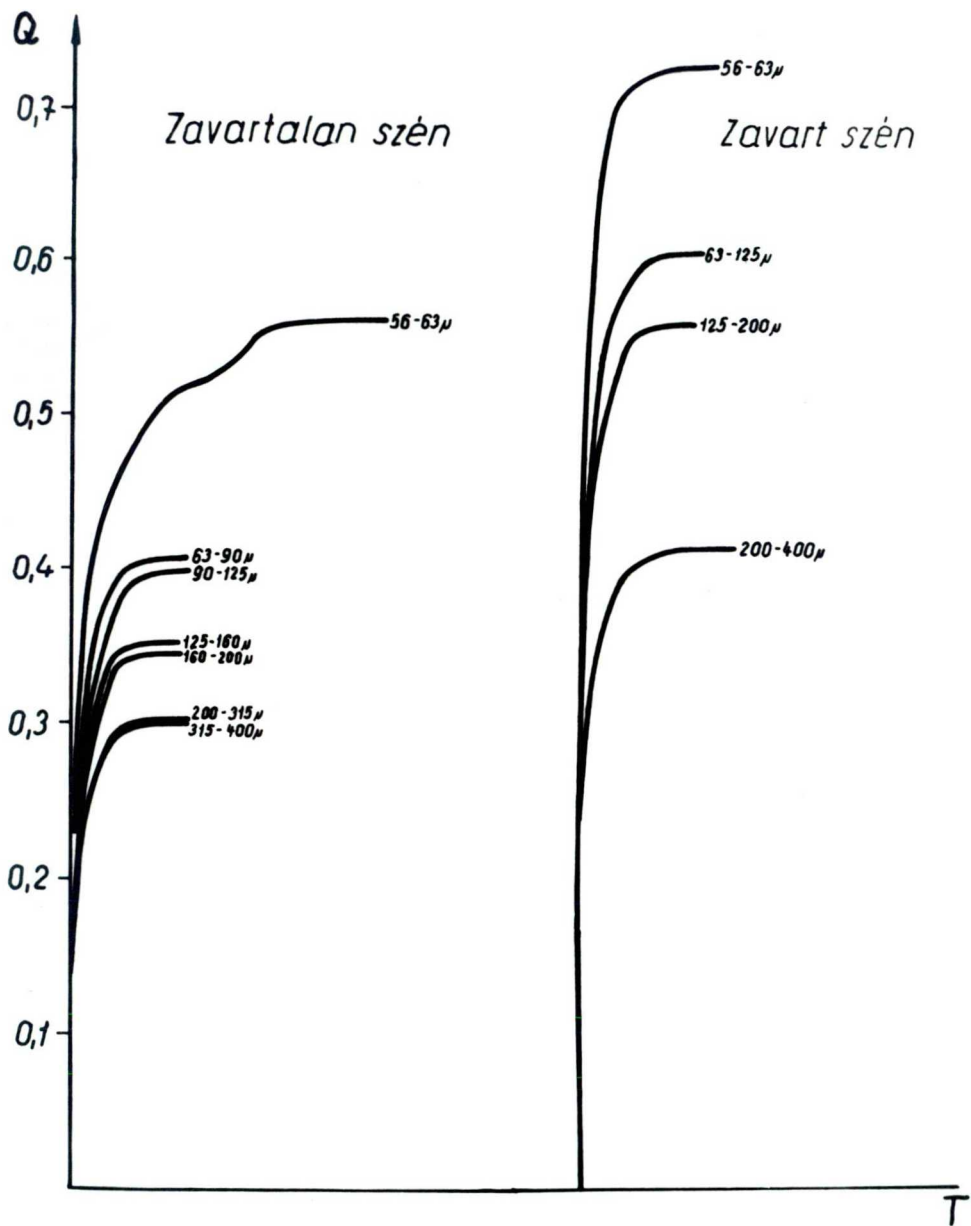
ra szorul, amit a hőközlés fedezhet. Igen szűk méretű, molekuláris porozitású szorbenseknél pedig ugyancsak ezt tapasztalták, hogy a hőmérséklet csökkenésekor a gázok szorpciója kisebb lett, jelleget a fizikai adszorpció törvényei szerint növekedni kellene. A jelenség ezzel magyarázható, hogy alacsony hőmérsékleten a szilárd test összehúzódása növeli a diffúzióval szembeni ellenállást, a molekuláris pórusokban nagyobbak lesznek a taszítóerők, csökken a gázmolekulák kinetikai energiája [ 24 ] .

Adszorpciós vizsgálataink során a kis és közepes nyomások /1 - 40 kp/cm<sup>2</sup>/ területén nem tapasztaltunk lényeges eltérést az adszorpciós kapacitásban különböző hőmérsékleteken /20-35°C/. A magasabb hőmérséklet hatása inkább csak a szorpciós idő meghosszabbodásában nyilvánult meg.

#### 4.1.2.6. Szennegység hatása az adszorpció menetére

Adszorpciós vizsgálatainkhoz az esetek többségében a természetes aprózottságú, 2-4 mm -es szitafrakciót használjuk. Több kísérletet végeztünk az optimális szennegység kiválasztása céljából. Mint a 4.14. ábrán látható, a próbatestek méretének csökkentése úgy a zavart, mint az össze nem tört szerkezetű telepeknél egyaránt általában növeli a szorpciós kapacitást. Nem célszerű azonban a szemcseméretet nagyon lecsökkenteni, mert ezáltal ismét eltávolodunk a tényleges viszonyoktól, és az aprítással természetesen további új felületeket hozunk létre, amelyek a széntelep in situ állapotában nincsenek meg. A túl nagy szemű minták alkalmazása sem kívánatos, mivel ezesetben a nagy diffúziós távolságok miatt rendkívüli módon megnő a szorpciós idő. A 2-4 mm -es frakciót az előző szempontok figyelembe vételével optimálisnak találtuk, mert ebben a méret-tartományban a





4.14. ábra. Különböző szemnagyságu szénszorbensek szorpciósebessége és metánfelvevő képessége atmoszférikus nyomáson

szorpciós kapacitás már alig függ a szennyezettségtől, az adszorpció egyensúly pedig viszonylag hamar, 2 - 8 óra alatt beáll.

#### 4.2. Kőszéntelepeink gáztároló képessége

Mint ismeretes, a széntelepekben a gáz szorbeált és szabad állapotban lehet jelen. A szabad gáz mennyisége csak a porozitástól és a gáznyomástól függ, így értéke számításból viszonylag könnyen meghatározható. Az összegáztartalom ezen része azonban igen gyorsan el is távozik, mint arra lehetőség adódik. Amint az érintetlen masszívumba bármilyen bányatérsséggel behatolunk, a szabad gáz lecsapolódása megindul. Ennek megfelelően a széntelepekben található metán mennyiségét döntően meghatározza a porozitás, helyesebben a pórusméret-eloszlás által definiált gázáteresztő képesség, az a tulajdonság, amely a gázok eltávozását szabályozza. Amennyiben a szén olyan pórusrendszerral bír, amelyben nincs lehetőség a folyamatos gázáramlásra, a gáztalamosodási folyamat igen hamar leáll. Gázzáró hatást gyakorolhatnak - az egyébként jó áteresztő széntelepre - a fölőtelepült vastagpadok, tömör mellékközetek, valamint a fedőnyomás, amely a vezető pórusok összepréselése révén fejti ki hatását. Ugyanakkor a permeábilis, alaktartó, repedezett fedőkőzet elősegíti a szabad fázis migrációját, ezáltal a szorbeált gáztartalom okozta feszültség csökken.

A széntelepek gáztartalmának túlnyomó többségét viszont a szorbeáltan kötött metán mennyisége jelenti. Az in situ szén-szorbens struktúrájában a molekuláris pórusok vannak túlsúlyban, bennük a gáz az igen erős kötődés miatt kvázi "abszorbeáltan" található. A telepben a mindenirányú nyo-





más állapotában a szorpció során nincs térfogatnövekedési lehetőség, így az egész szén-gáz rendszer nagy potenciális energiatartalmú feszültségi állapotban van. A sajátos /"elfajult"/ fizikai-kémiai tulajdonságú adszorbeált metán nincs egyensúlyban a szabad gázzal, ennél fogva az in situ széntelepben általában több gáz van, mint amennyi az adszorpció izotermán a telep nyomásához és hőmérsékletéhez tartozó pontnak megfelel [24].

A széntelep gáznyomásával kapcsolatban szükségesnek tartom megemlíteni, hogy véleményem szerint a fűrólyukakban gáznyomásmérő szondával meghatározott nyomás-érték az esetek döntő többségében nem tükrözi valójában a telepben uralkodó viszonyokat. Egyrészt azért, mert a lezárt mérőkamrában a szén gázbekötő ill. gázáteresztő képességétől függően alakul csak ki valamilyen nyomás, ami természetesen nem szükségszerűen egyezik meg a pórusokban lévő nyomással. Másrészt - és a gyakorlat szempontjából az utóbbi a döntő nehézség - a gáznyomásmérésre szolgáló lyuk lefúrása során a lyuk környezete megrepedezik, tönkrétegy, ami úgy a méréshez szükséges tömítettség megvalósíthatatlansága, mint a szondát megkerülve eltávozó gáz mennyiség miatt igen kétségesvé teszi a mérési eredményeket.

Végeredményben tehát a széntelepek gáztartalmát csak a felszabadult gáz mennyisége alapján tudjuk érzékelni. Valamennyi direkt mérési módszer ezen alapul. Ennek azonban számos objektív hibája van, mint arról majd még szó lesz. Viszonylag legjobban a szorpció gáztartalom-meghatározás közelíti meg a valós helyzetet, de az így kapott értékeket is inkább minimumnak tanácsos tekinteni, mert - mint az előbb láttuk - ennél jóval több metán is tárolódhat a széntelepekben.



#### 4.3. Kőszonok deszorpciók sajátosságai

Az ásványi szonok deszorpcióra való hajlama meghatározó szerepet tölt be a széntelepek gástelenedési folyamatában éppúgy, mint a váratlan szén- és gáskitörések kialakulásában, a folyamat hevességében. A kivetett kőzetanyag pneumatikus szállítását nem végezheti el a szabad gáz, lényeges tehát, milyen sebességgel képes az eltávozó gázmennyiség pótlódni a szorbeált fázisból.

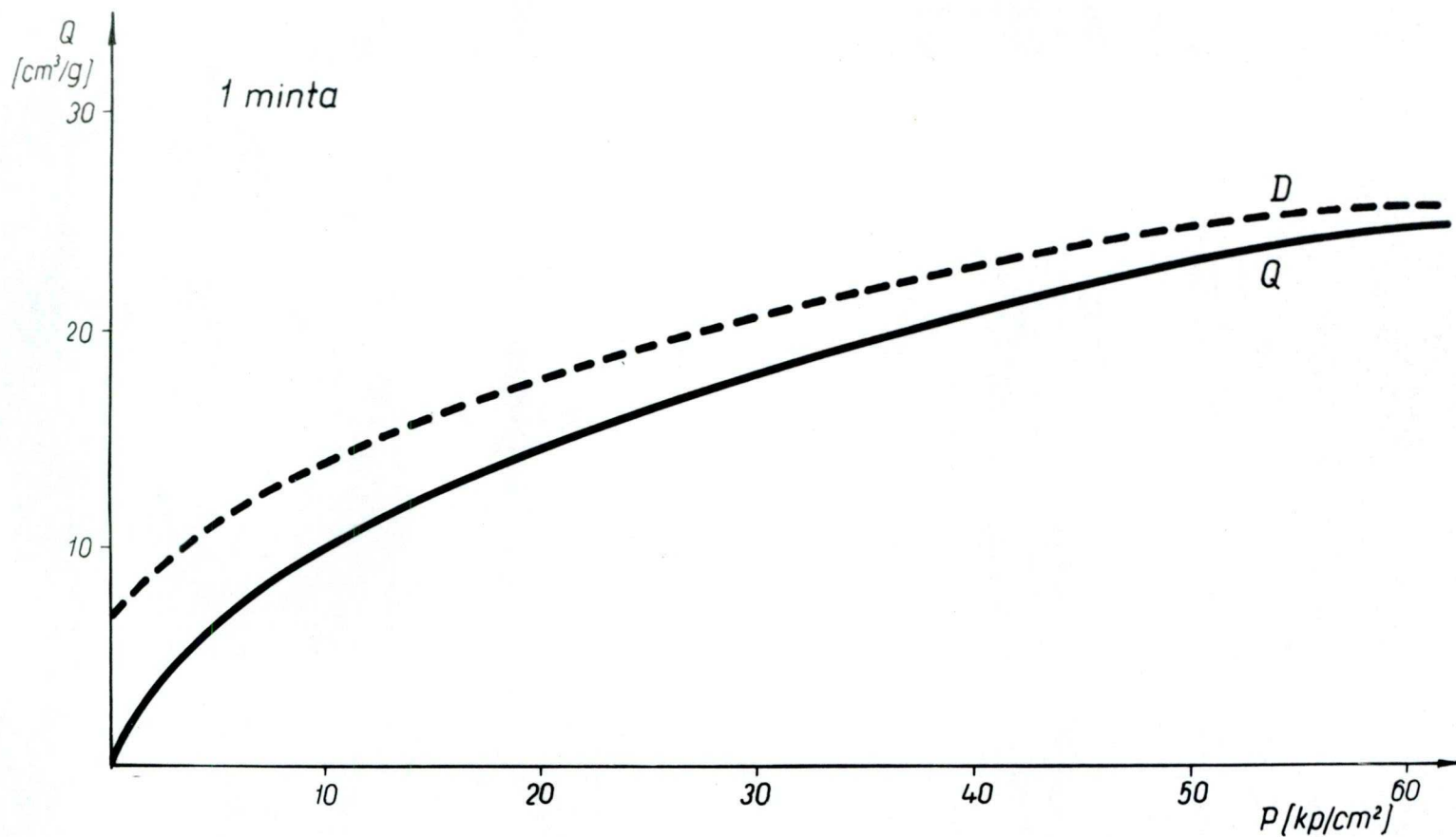
A különböző szerkesztű szonok deszorpciók készségének felderítésére irányuló kutatásainkat az adszorpciók vizsgálatokkal párhuzamosan végeztük gravimetriás módszerrel, Sartorius 4112 tip. elektronikus mikromérleg segítségével.

4.3.1. Adsorpciók izoterma felvétele 5 att -ás lépcsőkben 60 att -ig, majd nyomáscsökkentés ugyanezek 5 att -ánként és a leadott gázmennyiségek meghatározása az egyes nyomásfokokozatokon.

A 4.15. ábrán egy gáskitörésveszélyes telepből származó /1.sz./ szénminta adszorpciók izotermája /a/ és a deszorpció lefutása /b/ látható. A deszorpciók ág mindvégig az adszorpciók görbe fölött halad, tehát az adott nyomásfokokozaton felvett gázmennyiségeket a minta nem adja le teljes egészében, hanem több-kevesebb után a pórusokban kötve marad.

A jelenséget az adszorpciók histerézis magyarázza. Ismeretes, hogy egyes esetekben a gáznyomást csökkentve bizonyos nyomástartományban a deszorpciók ág az adszorpciók görbe fölött halad, majd egy bizonyos nyomásértéknél bekapcsolódva ismét együtt haladnak, ettől a ponttól az adszorpció reverzibilis. A mi vizsgálati eredményeink a jelenség





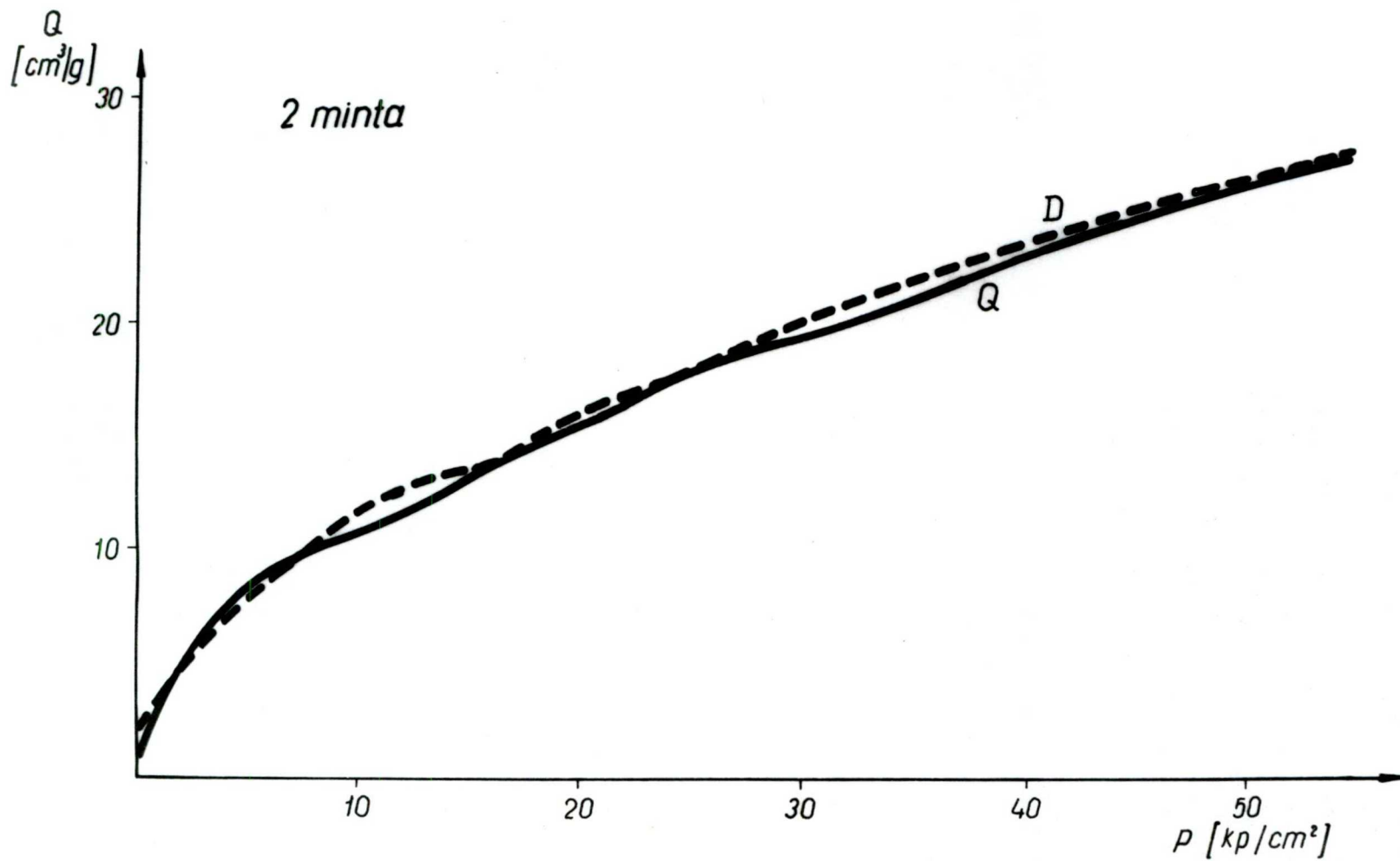
4.15. ábra Gázkitörésveszélyes telepből származó szénminta adszorpciós izotermája /Q/ és a deszorpció lefutása /D/.

egy speciális esetét mutatják, amikor is a deszorpciós görbe mindvégig az adszorpciós izoterma fölötti lefutású, még a kiindulási, atmoszférikus nyomásnál sem éri el azt. Gyakorlatilag ez annyait jelent, hogy metánszorpciónak kitéve a szénminta az egyensúlyi gáznyomás megszüntetése után nem adja le a felvett gáz teljes mennyiségét, eredeti súlyát nem nyeri vissza, a szorbensen ún. "maradék gáz" marad kötve.

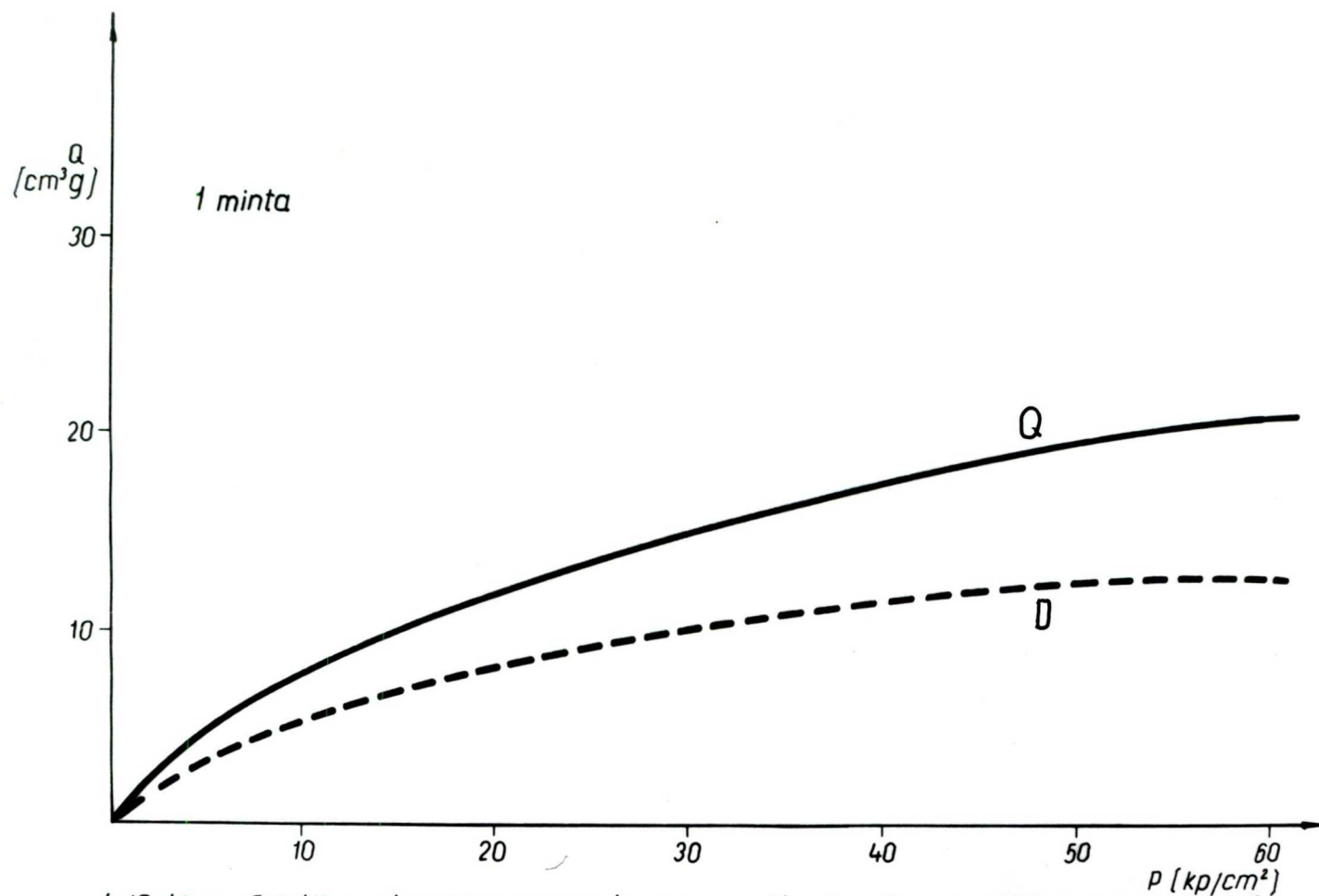
Ettinger laboratóriumban karbonizált szénszorbensek adszorpciós-deszorpciós viselkedését tanulmányozva hasonló jelenséget tapasztalt [46]. Véleménye szerint - és ezen a nézetten vagyunk mi is - a deszorpciós ág ilyen lefutásának magyarázatát a szorbens mikroporózus szerkezetében kell keresni. Nyilvánvalóan ezek a minták igen nagy számú mikropórust, ezen belül is főképpen molekuláris méretű üregeket tartalmaznak, amelyekbe az adszorbátum molekulái csak viszonylag lassan tudnak behatolni, az egyensúly kialakulásához szükséges idő ezért megnő. A nyomásfokozás hatására megnövik az intermolekuláris tér is, a nagy adszorpciós potenciál következtében igen erős kötések jönnek létre, amelyek a nyomás csökkenésekor az adszorpciós-deszorpciós hőmérsékletén nem tudnak egyéb energiakülcs nélkül felszakadni, a mikropórusokban tárolt metánmennyiség tehát a mintán kötve marad. Az ilyen módon nem deszorbeálódó gáztérfogat jelentős nagyságot - 5-15 cm<sup>3</sup>/g -ot, vagy ennél is többet - érhet el, sőt gyakran a felvett CH<sub>4</sub> 50 % -a is lehet.

Még jobban érzékelhető a maradék gáz nagysága, ha megnézzük a 4.17. ábrát. Ezen is az 1.sz. minta adszorpciós izotermája látható, melyet azonban úgy vettünk fel, hogy az egyes nyomásfokokozatok közé - a geológiai múlt során többször megismétlődő tektonikai nyomás és nyomáskiegyenlítődés modellezése érdekében - minden alkalommal deszorpciós lépést iktattunk be oly módon, hogy a szorpciós egyensúly be-





4.16 Nem veszélyes telepi szénminta adszorpciós izotermája  $|Q|$  és a deszorpció lefutása  $|D|$



4.17 ábra. Felváltva végzett adszorpciós-deszorpciós lépések adataiból nyert adszorpciós izoterma /Q/ és a deszorbeált mennyiségek növekedése /D/ gázkitörésveszélyes telepi minta esetén.



állta után a mérleg belső terét  $\nabla$  így a mintát is - atmoszférikus nyomásig expandáltattuk, majd megfigyeltük a deszorpciós sebességét és nagyságát. A deszorpciós egyensúly eléréséig leadott gázmennyiségekből rajzoltuk meg aztán a "deszorpciós izotermát". Ily módon ábrázolva az adszorbeált és deszorbeált mennyiségek közti különbséget, a maradék gáz mennyisége még szembeűnőbb.

Eltérés mutatkozik viszont a maradék gáz mennyiségének a nyomással történő változása tekintetében. Az első esetben, a felfutás utáni lépcsőzetes deszorpciókor az adszorpciós - deszorpciós  $\Delta$  közti különbség a kis nyomások területén volt nagyobb. A második esetben, amikor az adszorpciós felfutás közben végeztük a deszorpció-méréseket, a maradék gáz mennyisége a nyomással monoton növekedett, értéke a legnagyobb nyomásnál érte el maximumát. Ez a tény ugyancsak a fentiekben ismertetett, készített mikropórus-feltöltődéssel magyarázható. Kisebb nyomáson még ugyanis csakélyebb mértékű az intermolekuláris tér telítődése, nincs nagy különbség az adszorbeált és a deszorbeált mennyiségek között. A gáznyomás fokozódásának hatására a telítettségi fok is nő, megnövekedik viszont a deszorpció. A nagy nyomások területén - azaz az in situ viszonyok között - tehát döntően a molekuláris pórusok játszanak szerepet az adszorpciós-deszorpciós folyamatban; arányuk a szubmakro és makropórusokhoz pedig meghatározza a gázkitörések kialakulásánál fontos szerepet játszó maradék gáz mennyiségét.

Nézzük meg ismét a felfutás utáni lépcsőzetes deszorpciós izotermáját. Azt látjuk, hogy ebben az esetben viszont a kisebb nyomások - éppen a vájvég környezetében mérhető 5-10-15 atm - tartományában jelentkezik a maradék gáz maximuma! Ez a tapasztalat arra figyelmeztet, hogy az in situ gáznyomás lassú csökkenésekor jelentős metán-mennyiség maradhat vissza, amely a gázfelszabaduláshoz elegendő ener-



gáskölés hatására hirtelen deszorbeálódva gáskitörések megindítója lehet.

A teljesség kedvéért megemlítem még, hogy elvégeztük az 1.sz. minta adszorpciós-deszorpciós vizsgálatát előzőleg vákumozott mintán is. A deszorpciós kapacitásában ez számottevő növekedést nem okozott, a csekély többlet a maradék gáz nagyságában jelentkezett.

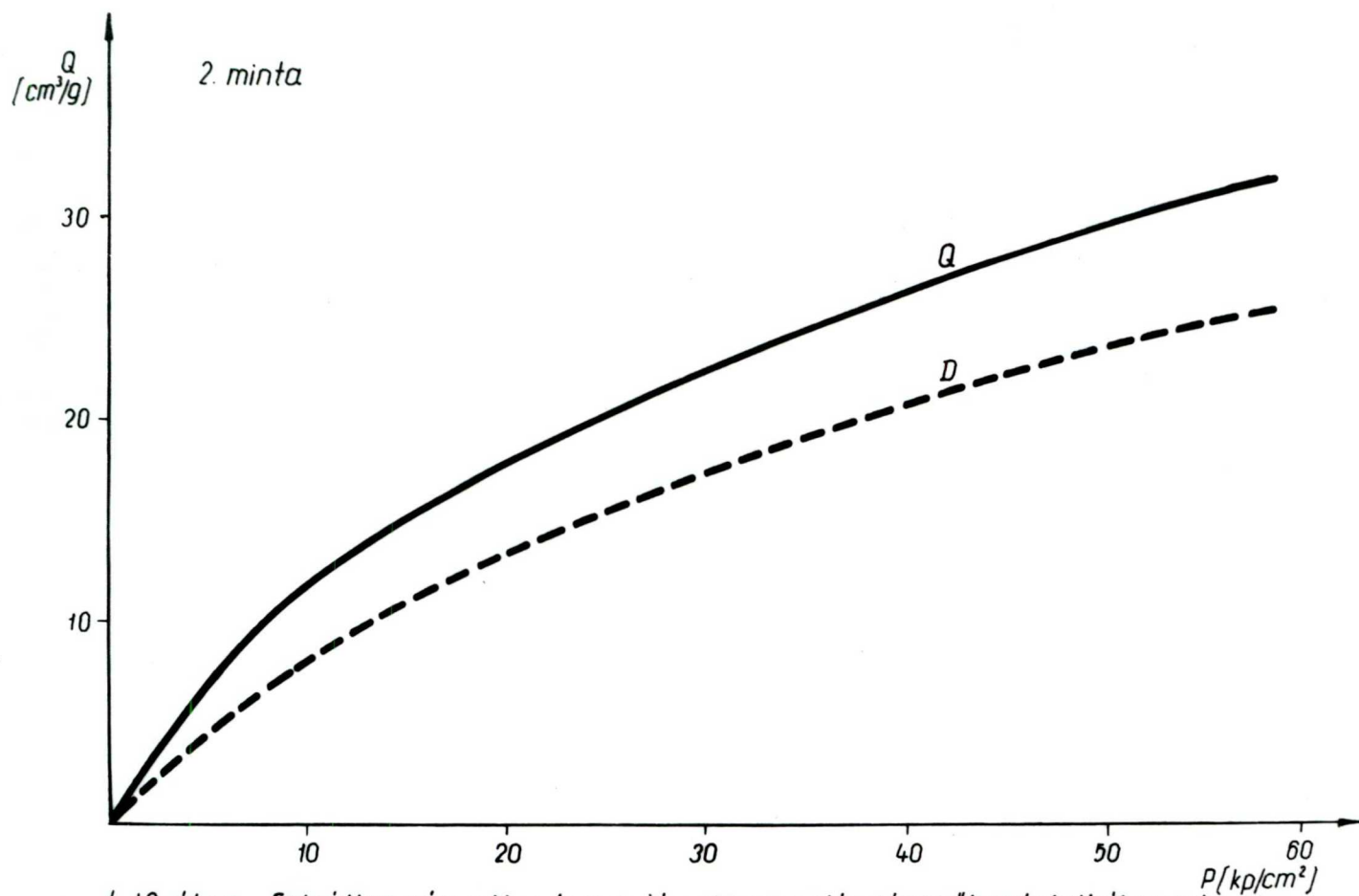
A 4.16. ábrán a 2.sz., nem veszélyes telepéből származó szénminta adszorpciós izotermáját /Q/ és a deszorpció lefutását /D/ mutatom be.

Az adszorpciós izotermát az előzőekhez hasonlóan 5 attás lépcsők alapján vettük fel 60 att -ig, majd ugyanígy csökkentettük le atmoszférikusig. Az ábráról világosan látható, hogy ebben az esetben az adszorpció gyakorlatilag reverzibilisnek tekinthető, az adszorpciós és deszorpciós ág csaknem teljesen egybeesik, maradék gáz jóformán nincs is. Nyilvánvaló, hogy ennek a szénmintának a pórusszerkezete, a pórusok méretének eloszlása lényegesen más, mint az 1.sz. mintáé. Nincsenek, vagy csak igen kis számban vannak benne mikroméretű, molekuláris pórusok. A pórusrendszere főleg átmeneti és makropórusokból áll, ezért viszonylag könnyen, lökészerű gázfelszabadulás nélkül leadja a tárolt metánt. Véleményünk szerint ennek közönséges nem veszélyes voltát.

A váltakozva végzett adszorpciós-deszorpciós vizsgálatok alapján felrajzolt izotermák ugyancsak eltérnek az előző, veszélyes telepéből származó minta hasonló módon felvett izotermájától /4.18.ábra/. Itt a két görbe párhuzamosan halad - és bár nem esik egybe -, nincs lényeges különbség a kis ill. nagy nyomásokon mért értékek között.

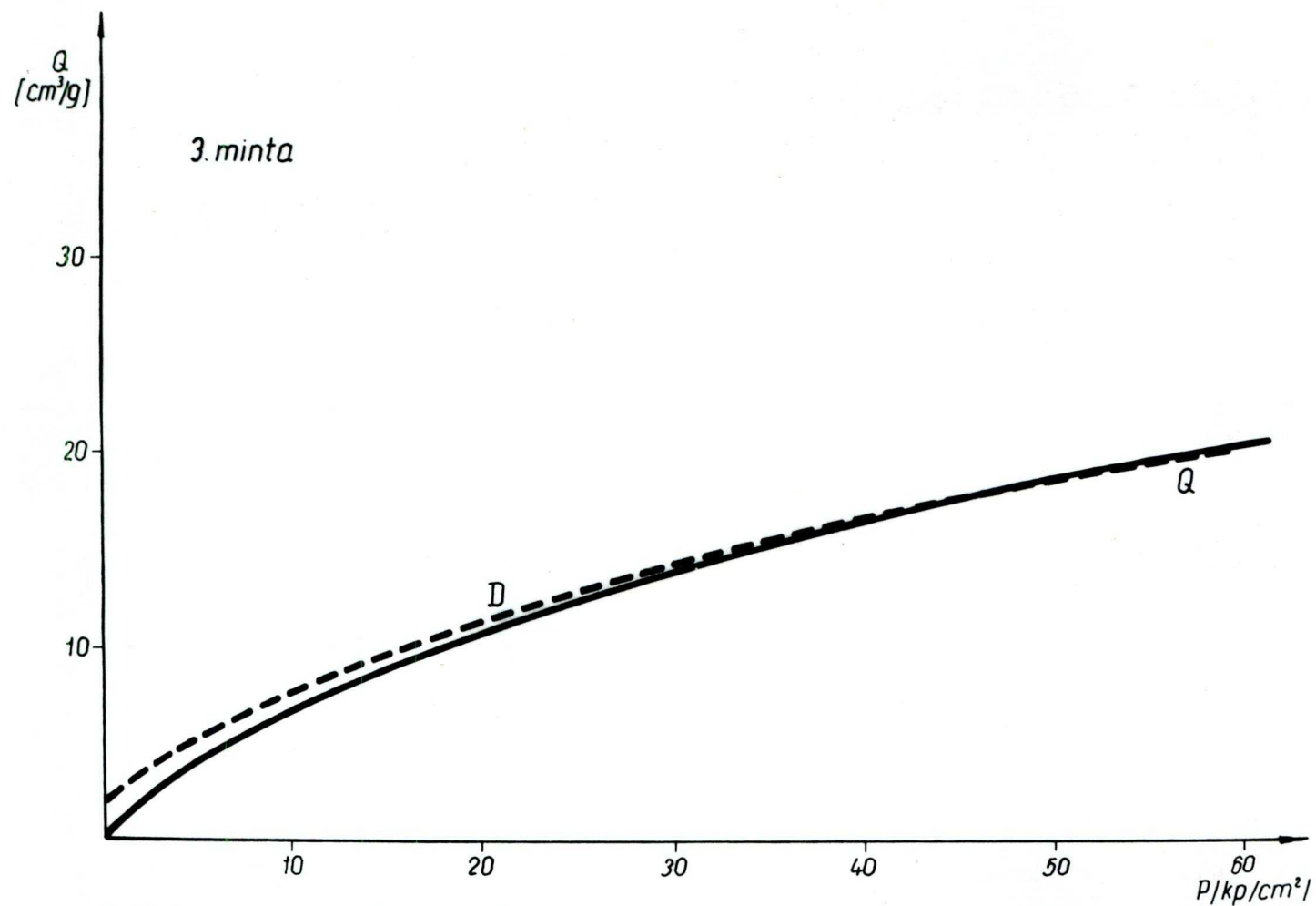
Az eocén program keretén belül a Mecsoki Szénbányák Kutatási Osztálya megbízást kapott a Tatabányai Szénbányáktól a feltárára váró széntelepek várható gáztartalmának, esetleges gáskitörésveszélyességének felderítésére. Ezen munka keretében megvizsgáltuk gáskapacitás ill. gázleadó





4.18 ábra Felváltva végzett adszorpciós-deszorpciós lépcsők adataiból nyert adszorpciós izoterma  $/Q/$  és a deszorbeált mennyiségek növekedése  $/D/$  nem veszélyes telepi minta esetén.





4. 19. ábra. A tatabányai szénmedence felső telepétől származó szénminta adszorpciós izotermája /Q/ és a deszorpció lefutása /D/



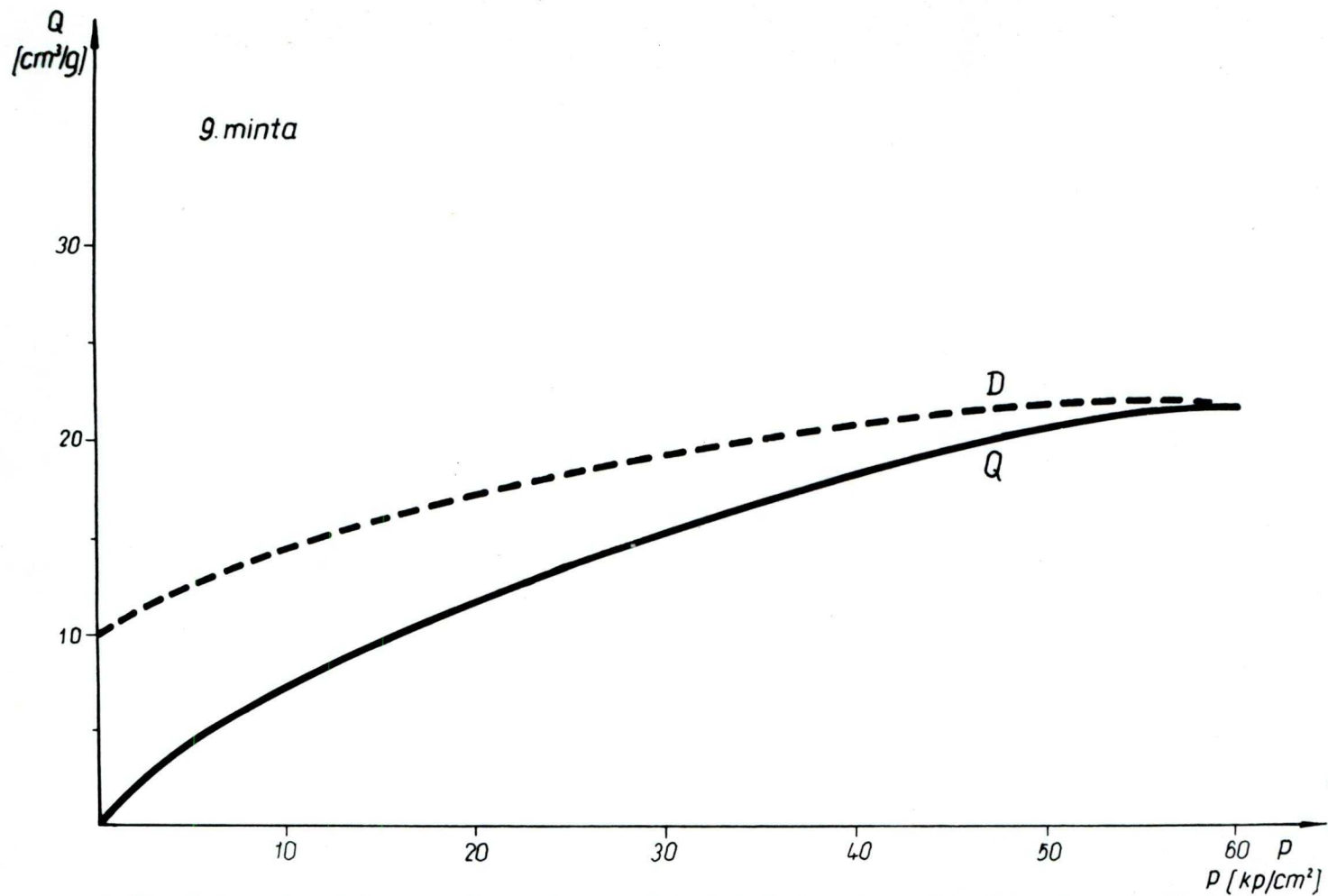
képesség szempontjából a mányi, magyegyházi és márkushegyi kutatófúrásokból származó szénmintákat. Várakozásunk ellenére ezen, egyéb tekintetben tipusos barnakőszének meglehetősen magas adszorpciós gázfelvívó képességet tanúsítottak, ami ellentétes az eddigi tapasztalatokkal. A prognózissal jelenleg megbízott szovjet szakemberek ugyancsak értetlenül álltak a jelenséggel szemben, hiszen az ilyen, viszonylag fiatal szének gázkapacitása jelentéktelen szokott lenni.

A 4.19. ábrán a tatabányai szénmedence felső telepéből vett minta adszorpciós-deszorpciós adatai alapján felvett adszorpciós izotermája /a/ és a deszorpció lefutása /b/ látható. A kép a várakozásnak megfelelő: a felvett metánmennyiséget a minta leadja, az adszorpció gyakorlatilag reverzibilis.

Merőben más képet mutat viszont a 4.20. ábra, amelyen a mányi /Tatabánya/ terület alsó telepéből származó fúrási nagmintán végzett adszorpciós-deszorpciós vizsgálatok eredményét mutatom be. Látható, hogy az izoterma alakja a gázkitörésveszélyes szénkéhez hasonlít, a lépcsőzetesen végrehajtott deszorpció során pedig a kis nyomások tartományában jelentős mennyiségű maradék gázt észleltünk. Ennek alapján fel kell tételeznünk, hogy a széntelep a vártnál előrébb tart a szénülésben. Illóanyagtartalma alapján / $I_0 = 42-46\%$ / szinte átmenetet képez a barnakőszének és a fekete-kőszének között, és olyan mikrostrukturával rendelkezik, amely a gázkitörésveszélyes szének felépítésével rokon.

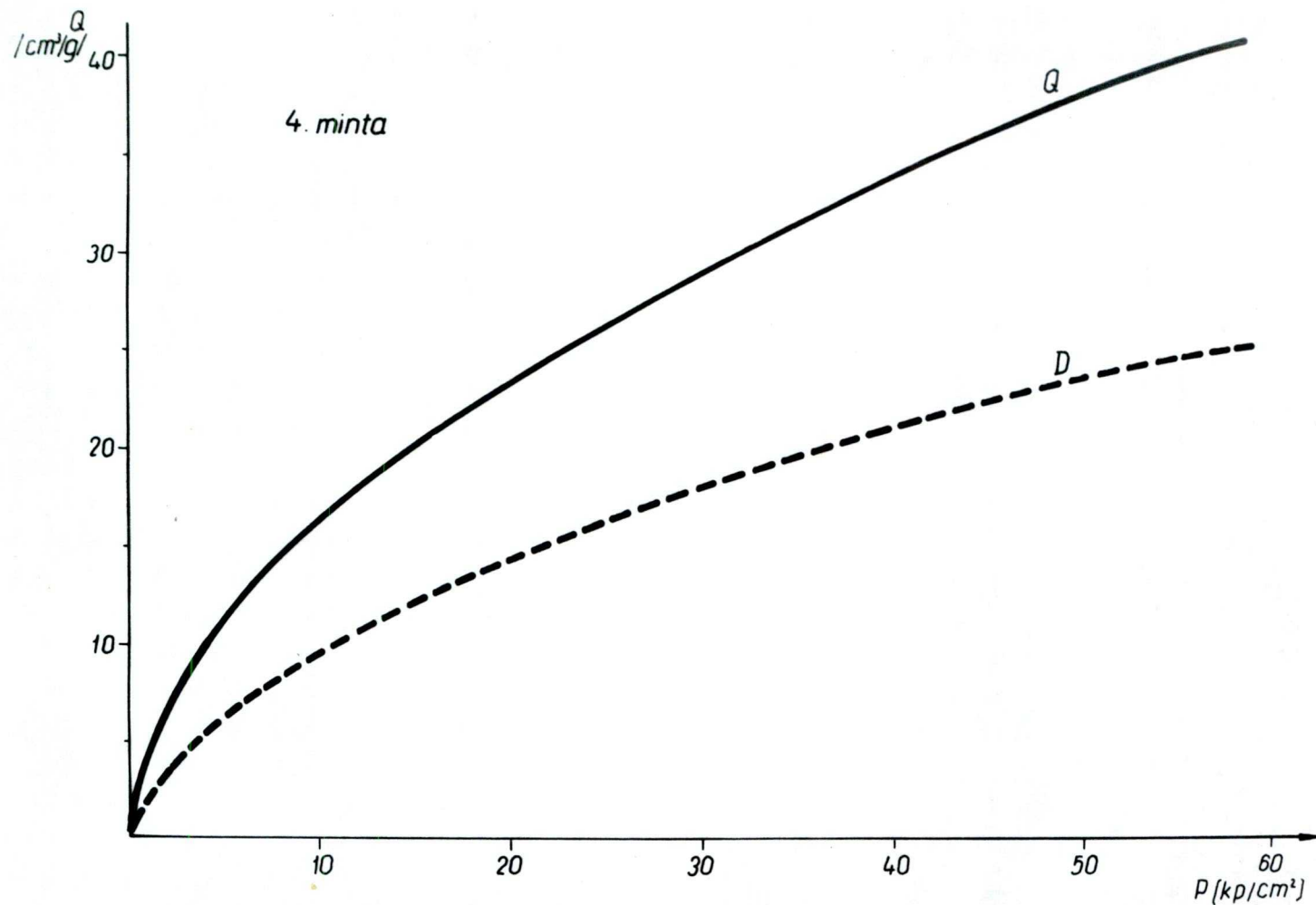
Végezetül érdekességképpen három mecseki szénminta vizsgálati eredményeit reprezentáló adszorpciós és deszorpciós izotermákat mutatok be.

A 4.21. ábrán sobáki "pseudoantracit" /4.sz. minta/, a 4.22. ábrán a szászvári 5.sz. szénminta görbéi láthatók. Az egyes nyomásfokokon adszorbeált ill. leadott gázmenyiségek közötti nagy különbség szemléletesen bizonyítja, hogy nagy hiba lenne az adszorpciós kapacitást a deszorpció alapján és megfordítva értékelni.

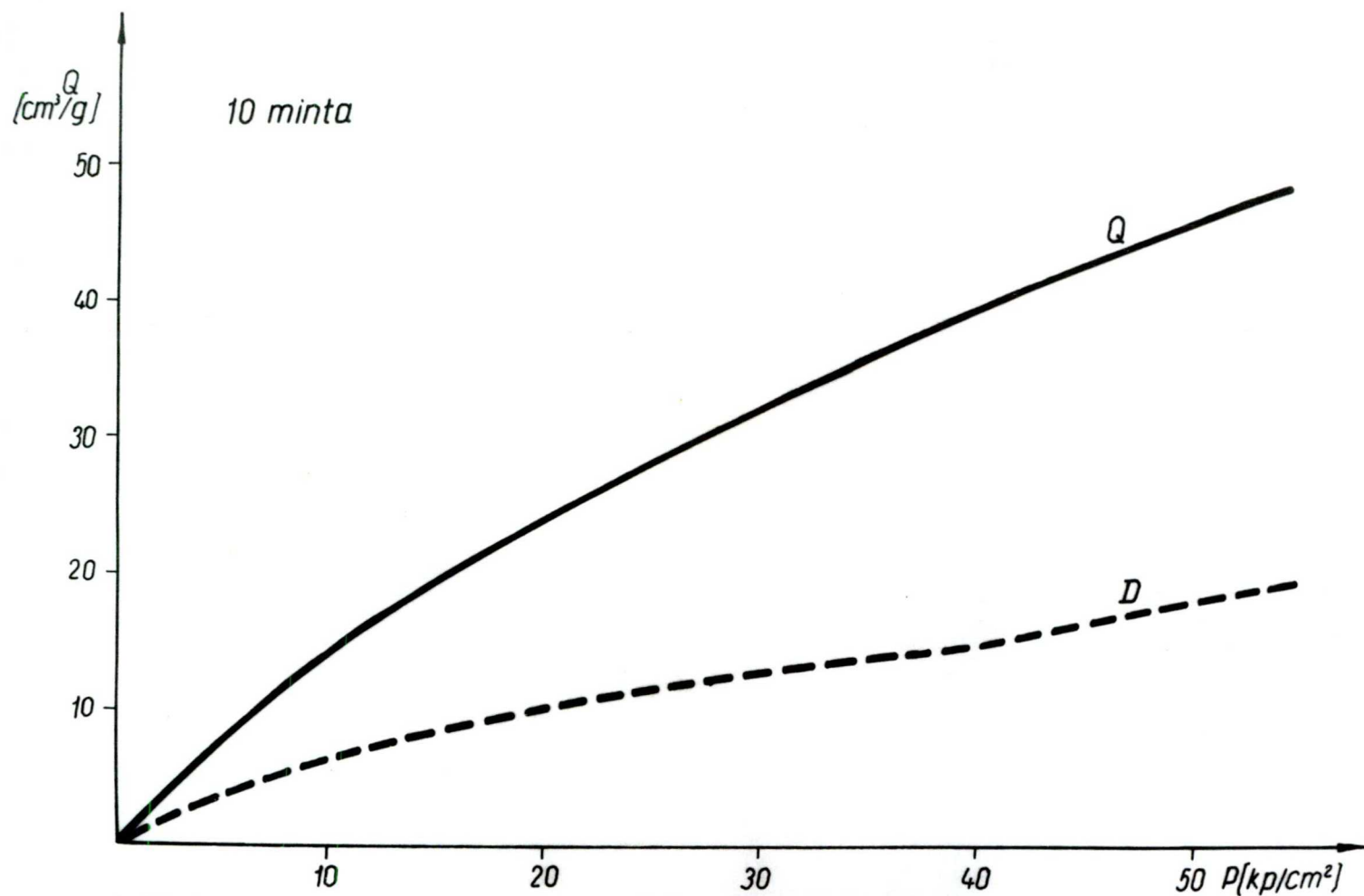


4.20. ábra A tatabányai szénmedence alsó telepéből származó szénminta adszorpciós izotermája /Q/ és a deszorpció lefutása



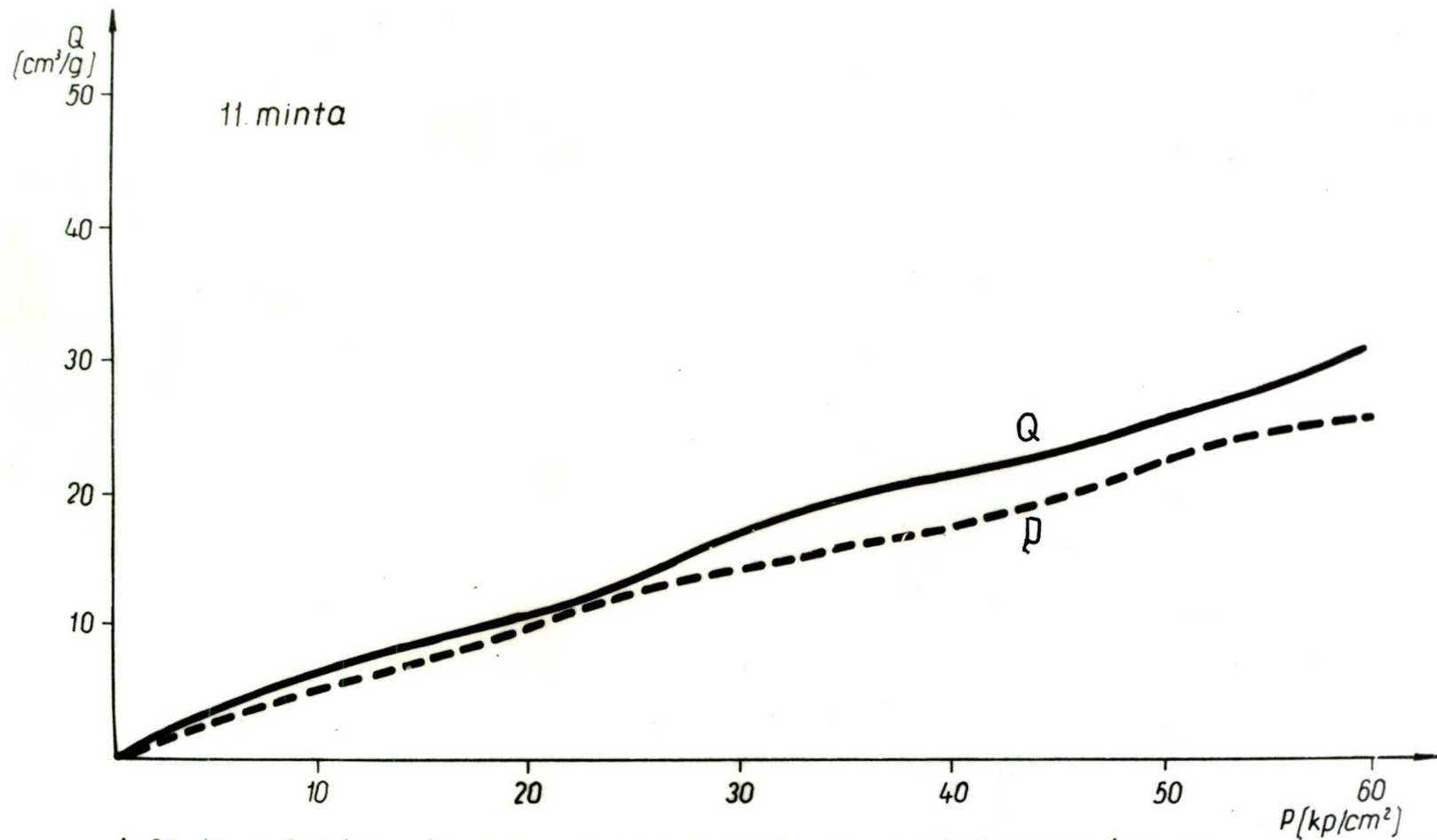


4.21. ábra. Zobáki „pseudoantracit” adszorpciós izotermája /Q/ és az egyes nyomásfokokról történt deszorbeáltatás során mért mennyiségek növekedése /D/



4.22. ábra. Szászvári szénminta adszorpciós izotermája  $Q$  és a leadott gázmennyiségek változása  $D$  az egyes nyomásfokokon.





4. 23. ábra. Zobáki szénminta gázfelvevő  $/Q/$  és gázleadó  $/D/$  képessége az egyes nyomásfokokon

A 4.23. ábra egy zobáki szénmintáról készült /11.sz./. Ugy az adszorpciós izoterma, mint a deszorpció görbéje teljesen alfa-jult, a felfutás csaknem lineáris. A jelenségnek semmiféle magyarázatát adni nem tudjuk.

#### 4.3.2. A deszorpciót befolyásoló tényezők

A deszorpció kinetikáját, a leadott gázmennyiség nagyságát az adszorpcióhoz hasonlóan elsősorban és döntően a pórusméret-eloszlás határozza meg. A szűk pórusokban ható nagy kohéziós erők nyilvánvalóan hátráltatják a leválást különösen akkor, ha a deszorbeálódott molekulák gyors elvezetésére nincs mód. A molekuláris méretű pórusokban a diffúzió rendkívüli mértékben lelassul; ennek tulajdonítható az a megfigyelés, hogy esetenként a bányából kihozott széndarab évek, sőt évtizedek múlva is még ad le gázt.

Érdekes jelenségre figyeltünk fel viszont a deszorpciós vizsgálatok során. Egyes mintáknál az adszorpciós úton felvett értéknél nagyobb mérvű gázleadást tapasztaltunk, amikor az egyensúlyi gáznyomást atmoszférikusra csökkentettük. A folyamat a mikromérlegen pontosan nyomon követhető volt. Előfordult, hogy nyomáscsökkentés után a szénminta 2-3 perc alatt több gázt adott le, mint amennyit 24 óra alatt felvett, vagyis súlya az eredeti, kiindulási érték alá csökkent. A jelenséget többlet-gáz leadásnak neveztük el, és zárt pórusok felnyílásával, ill. - ami ezzel szinte egyenértékű - az intermolekuláris térből történő gázleadással magyarázzuk. Ilyen tulajdonságot szinte kizárólag a gázkítörésveszélyes szeneknél tapasztaltunk, de egyelőre sem valamiféle fizikai - kémiai sajátysághoz, sem pedig kritikus nyomás- vagy hőmérséklet-értékhez nem tudjuk kapcsolni.

A hőmérséklet emelkedése a deszorbeált gázmennyiségre





általában növeli, de - mint az adszorpciónál már említettünk, - egzakt összefüggést nem találtunk.

Vizsgálataink szerint az adszorbeált gázmennyiség se a deszorpció érték nagyságát, se a deszorpció sebességét nem befolyásolja.

Említést érdemel még a gázzal telített szén /helyesebben a gyakorlatban a széntelep/ nedvesítésének hatása a kigázoltság folyamatára. A szakirodalomban egyes szerzők egymástól eltérően nyilatkoznak a kérdésről: vannak nézetek, melyek szerint a nedvesítés - a víz jobb adszorbeálódó képessége folytán - kiszorítja a gázt a pórusokból. Mások szerint éppen ellenkezőleg: nagy felületi feszültsége révén a pórusok bemeneténél vízhártya keletkezik, ami konzerválja a gázt a széntelepben.

Véleményünk szerint az esetek többségében inkább ez az utóbbi folyamat játszódik le, a mikropórusokba a víz nem tud behatolni, hogy a gázt onnan kiszorítsa egyrészt a méretek, másrészt az ott tárolt metán nyomása miatt. Gyakran éppen az tapasztalható a gyakorlatban, hogy a gáz mintegy kipréseli a széntelepből a fűrélylukakon át bonyomott vizet, az átnedvesítés eredménytelen marad. Bennünket igazol továbbá az is, hogy vibesejtolás hatására gázhozam-növekedés csak ritkán figyelhető meg, nyilvánvalóan csak akkor, ha olyan mérvű repedéshálózat keletkezett a telepben, amelyben a víz mozoghat. Fel kell tételeznünk, hogy ez esetben a vezető csatornahálózat révén vízbenyomás nélkül, spontán módon is bekövetkezne a kigázoltság.

#### 4.4. Széntelepeink gázleadó képessége

A széntelepből történő gázfeszabszorbálás mértékét és sebességét a mikrostruktúra által determinált gázáteresztő ké-



esség határozza meg. Mint már említettem, gázosság tekintetében nincs lényeges különbség a gázkitörésveszélyes és nem veszélyes telepek között. Jelentős eltérés tapasztalható viszont a tárolt metán eltávolíthatóságában. Jónéhány telepünkben hatékony gázlecsapolás valósítható meg: gyakran egész kismértékű elszívással a gáz többsége eltávozik. Ez főként a gázdús, de nem gázkitörésveszélyes széntelepekben lehetséges.

Más a helyzet a gázkitörések által veszélyeztetett telepeknél. Általános az az eset, hogy megfűráskor bizonyos - csekély - mennyiségű gáz eltávozik, majd a lyuk környezete tönkremegy, a kigézelgés leáll. Gázkitörés-elhárító preventív eljárásként többek között nagytérőjű /100-200 mm/ lyukakat szoktak fúrni, amelyeknek a feszültségcsökkentő hatáson kívül gázlecsapoló szerepük is lenne. Ez a hatás azonban igen gyakran nem érhető el a rendkívül kicsi /jól vezető telepekéhez képest több nagyságrenddel kisebb/ gázátvezető képesség miatt. Szemléletesen bizonyítják ezt azok a vizsgálatok, amelyekkel a nagytérőjű lyuk hatáshatárát kívánták kimérni. A feszültségcsökkentő lyuktól kis távolságra /20-50 cm/ olyan gáznyomások maradhatnak fenn, amelyek a két fúrólyuk között teljes gázszórást tételeznek fel.

Jelentős mértékben befolyásolják a széntelepek gázleadó képességét a művelés hatására változó közetnyomás-viszonyok. A vájvég előtti 4.-7. m -ben megnövekedett ún. át-hárított nyomás-esés halad előre a műveléssel párhuzamosan. Hatására az egyébként esetleg jelen lévő vezető pórusok is lezáródhatnak, a gáz nem tud lecsapolódni. Amennyiben a nyomás valamilyen oknál fogva /pl. tektonikai zavargás/ megreked, a nagyfeszültségű zóna a vájvéghoz egész közel kerülhet és bekövetkezik a gázkitörés.

Fontos szerepe van még a széntelepek gázatlanodásában a szellőztető légáramnak. A nyitott szénhomlok felületén metánban feldúsult réteg képződik, ezáltal csökken a szén-



ből kifelé irányuló deszorpciós sebessége. Amennyiben a szel-  
lőztető légáram folyamatosan el tudja távolítani ezt a réte-  
get, a kigázoltság hatékonyabb lesz.

A metán-fejlődés legmagasabb fejtségekben, ahol a szén-  
telep nagy felületen van megnyitva. A fejtségi homlok teljes  
hosszában megmozgatott szén a munkálatok hatására összetöre-  
dezik, szerkezete tönkremegy, ezáltal nagy mennyiségű gáz  
gyors elvezetésére, leválására van lehetőség. Az adott te-  
lepből történő gázfelszabadulást primer gáznak nevezik szem-  
ben az ún. szekunder gázzal, amelyet a bányaműveletek hatá-  
sára fellazult környező széntelepekből eredőnek tekintünk.  
Éppen ezért, mert sohasem lehet pontosan megállapítani, meny-  
nyi a primer, és mennyi a szekunder gáz-hozam, a kihuzóban  
mért  $\text{CH}_4$ -koncentráció alapján még akkor sem lehet egy szén-  
telep gáztartalmát meghatározni, ha egyéb művelés nincs a  
körzetben. A bányatérség kihajtásával párhuzamosan jelent-  
kező közetfellazulás lehetőséget nyújt arra, hogy a művelt  
telep szomszédságában lévő akár műre érdemes, akár nem ér-  
demes telep/ek/ gáztartalmának jelentős része lecsapolód-  
jék. Ebből következik, hogy egyes esetekben - főleg órin-  
tetlen bányamezőkben - a mező művelésének megkezdésekor a  
művelt széntelep gáztartalmát lényegesen meghaladó gázfej-  
lődéssel kell számolni.

Természetesen a másodlagos eredetű gáz mennyisége igen  
különböző lehet. Függ attól, hogy a fronttól milyen távolság-  
ra mennyi és milyen vastagságú széntelep található; milyen  
áteresztő képességű ill. szilárdságú mellőékközetek vannak a  
telepek között; és természetesen jelentős befolyást gyakorol  
a környezet geológiai felépítése, zavartsága. A széntelepek  
számától, vastagságától való függés teljesen nyilvánvaló,  
míg a mellőékközetek szilárdsága ill. a geológiai zavartság  
abban nyilvánul meg, hogy a fellazulás milyen mélységben



haladhat előre a széntartalmú tömbben, ahonnan a további gázfejlődés várható.

A fejtési front nagy gázleadó felületének, valamint az összetüredozettségnek tudható be, hogy fejtésekben gázkitörések /a mi viszonyaink között/ nem fordulnak elő, mivel az azok kialakulásához szükséges gáztartalom és feszültségi állapot már nincs meg. Ugyancsak a fejtési munkálatok fellazító hatása teszi lehetővé az ún. védőtelepes művelést, amely jelenlegi ismereteink szerint a leghatékonyabb védekezési eljárás a váratlan szén- és gázkitörések ellen.



## V. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÖSSZEFoglaló Értékelése

Munkámban áttekintő összefoglalást készítettem - a teljesség igénye nélkül - a kőszének fizikai-kémiai sajátosságairól különös tekintettel a mecseki szénmedence szenciire. Megvizsgáltam, melyek azok a paraméterek, amelyek hatással lehetnek a váratlan szén- és gázkítörések kialakulására. Részletesen tanulmányoztam a szén és a gáz kapcsolatát, adszorpció és deszorpció viselkedését.

Kutatásaim eredményeit értékelve az alábbiakat állapíthattam meg.

Geokémiai és szénkémiai tulajdonságok tekintetében:

- 1/ A mecseki kőszének hamu- és illóanyagtartalma semmiféle befolyással nincs a gázkítörésveszély kialakulására. Előfordultak már gázkítörések a szénmedence telepeire jellemző hamu- és illórésztartalom teljes tartományában. Jelentőséget kell viszont tulajdonítani az eruptív intrúzióval érintett helyeknek: tapasztalat szerint ezen szének tulajdonságai és strukturája olymértékben megváltoztak, hogy váratlan szén- és gázkítörések gócpontjai lehetnek.
- 2/ A Debye-Scherrer permódszerrel végzett röntgen-vizsgálatok igazolták, hogy a szénülési fok növekedésével a grafit fővonala fokozatosan erősödve jelenik meg az elhajlási felvételen, a nagyobb távolságoktól  $/3,60-3,65 \text{ \AA}/$  kezdve mindinkább megközelítve a grafitra jellemző  $3,36$ -os értéket. A csökkenő rácsállandó annak bizonyítója, hogy a metamorfózis előrehaladásával a szerkezeti távolságok mind kisebbek lesznek, a szénstruktúra rendeződik.



- 3/ A mecseki szénmedencében előforduló eruptív intrúziók hatása a természetes szénülés folyamatát olymértékben meggyorsíthatta, hogy entrecit-struktúra jött létre.
- 4/ A karbon-tartalom növekedésével az infravörös abszorpció nő. Magas C -tartalmú szénnek transzmissziós módszerrel nem tanulmányozhatók a nagy elnyelés miatt. Alkalmas vizsgálati eljárás a reflexió mérése lehet.
- 5/ Az alifás szénlánc jelenlétét mutató jellegzetes kettős csúcs /2930 és 2860  $\text{cm}^{-1}$ -nél/ a szénülés előrehaladásával egy ideig nő, majd a továbbiakban ismét csökken. Tetitett szénhidrogének jelenlétére utalnak az 1460  $\text{cm}^{-1}$ -nél és az 1370  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelentkező deformációs rezgési sávok.
- 6/ Az aromás vegyületekre jellemző /3030  $\text{cm}^{-1}$ -es/ elnyelési sáv a feketeszenek irányába haladva fokozatosan erősödve jelentkezik, és a szénülési sorban lineáris emelkedést mutat.  
Ugyanakkor az oxigéntartalmú vegyületeknek tulajdonítható 1620  $\text{cm}^{-1}$ -es sáv intenzitása ezzel ellentétes irányban változik: a szénültségi fok növekedésével lineárisan csökken.
- 7/ A kőszének ásványos hamualkotóinak - különös tekintettel az agyagásványokra - minőségi és mennyiségi meghatározására az IR-technika igen jól alkalmazható.

A kőszének szerkezetét illetően:

- 1/ Elektronmikroszkópos vizsgálataink során ezt tapasztaltuk, hogy magmás intrúziók hatására a szén szerkezetben olyan változások - vástönkremenetel, gázvezető csatornák lezáródása - következnek be, amelyek feltehetően potenciálisan gázkítörésveszélyes göcek kialakulását idézhetik elő.
- 2/ Az összehasonlításként bemutatott scanning-felvételek



igazolják, hogy az ultravékony-metszet technika segítségével felismert különbségek ténylegesen a szén szerkezetben található eltéréseket tükrözik.

- 3/ A porozitás összértéke tekintetében nincs lényeges különbség a gázkitörésveszélyes és nem veszélyes szén között.
- 4/ A szénülés során a pórusszerkezet inhomogenitása nő. A fiatalabb szének rendszerint egyneműen mikropórusosak, a szénültebbek pórusméret-eloszlása változékony, jelentékeny eltolódás figyelhető meg az átmeneti és makropórusok irányába.
- 5/ A gázkitörésveszélyes szének ún. zavart strukturával rendelkeznek, amit a póruseloszlási görbén a mikropórusok és az átmeneti pórusok tartományában jelentkező két maximum jellemez.
- 6/ Az egyagypala mellékkőzetek pórusméret-eloszlása a zavart szerkezetű szénkéhez hasonlít.

A szén és gáz kapcsolata vonatkozásában:

- 1/ A gázkitörésveszélyes szén a metánt általában lényegesen gyorsabban szorbeálják, mint a nem veszélyes telepekből származó minták. Ennek alapján a kezdeti szorpciós sebesség - egyéb tényezőket is figyelembe véve - a gázkitörésveszélyesség egyik fokmérője lehet.
- 2/ Az adszorpciós izotermák felfutása, a görbe meredeksége tekintetében eltérést tapasztaltam a gázkitörésveszélyes és nem veszélyes szén között. Előbbiek hirtelen emelkedését, majd gyorsan telítési ágba hajlását a mikropórus rendszer jó hozzáférhetősége okozza.
- 3/ Szorpciós gáskapacitás szempontjából nincs említésre méltó különbség a gázkitörésveszélyes és nem veszélyes széntelepek között.



- 4/ A mecseki szénmedencében eruptív intrúzió hatására létrejött "pseudontracit" szorpciós tulajdonságait tekintve is az ontracitok közé sorolható.
- 5/ Gáskitörések bekövetkezése a szénok pórusszerkezetében változást hoz létre: a kivetett szénanyag szorpciós kapacitása megő annak jeléül, hogy adszorpció számára hozzáférhető új felületek szabadultak fel.
- 6/ A hamutartalom - különösen az agyagásványok - a szorpciós gázfelvevő képességet általában növeli. Ez a tendencia egyrészt a szervesetlen szennyezők polarizáló hatásával, másrészt nagy fajlagos felületük és kifejlett mikroporozitásuk következménye.
- 7/ Az  $1_0 \sim 28$  % -nál található "szénülési töréspont" állapotában lévő kőszénnek maximális adszorpciós kapacitást mutatnak az általunk vizsgált szénülési sorban.
- 8/ A porozitás abszolút nagysága és a metánfelvevő képesség között nincs érdemi összefüggés.
- 9/ Szorpciós vizsgálatok céljára legalkalmasabbnak a 2-4 mm-es szemmagyságú szitafrakciót találtam, mivel ebben a tartományban a szénok még viszonylag jól megőrzik eredeti strukturájukat, és az adszorpciós egyensúly is kielégítő gyorsasággal beáll.
- 10/ Tapasztalatom szerint a szénminta előzetes vákuumozása a nagynyomású szorpciós kapacitást nem befolyásolja.
- 11/ Az ásványi szénok metán-adszorpciója gyakran nem reverzibilis. Ezt a jelenséget csaknem kizárólag a gáskitörésveszélyes szénoknál tapasztaltam. A szénmintán kötve maradt "maradék gáz" minden bizonnyal a sajátos mikrostruktúra következménye.  
A maradék gáz nagysága jelentős lehet, gyakran a felvett  $\text{CH}_4$  50 % -a.



- 12/ Az adszorpciós-deszorpciós vizsgálatok végrehajtásától függően változik a maradék gáz mennyisége a nyomással. Lassú, lépcsőzetes deszorbeáltatás esetén a kis nyomások, hirtelen nyomásesés hatására a nagyobb nyomások területén észleltem a kötve maradó gáz mennyiségének megnövekedését.
- 13/ Az adszorpció útján felvett gázmennyiség nagysága sem a deszorpció sebességét, sem abszolút nagyságát nem befolyásolja.
- 14/ Egyes gázkitörésveszélyes szénmintáknál az adszorpciós úton felvett gázmennyiségnél nagyobb mérvű gázleadást tapasztaltam, ami feltehetően zárt pórusok felnyílásával, ill. molekuláris méretű üregek kiürülésével kapcsolatos.
- 15/ Széntelepek gázleadó képességét döntően a pórusrendszer által determinált gázáteresztő képesség határozza meg. Zavart szerkezetű széntelepek permeabilitása nagyságrendekkel kisebb lehet a nem veszélyes telepekéinél.



VI. IRODALOMJEGYZÉK

- /1/ Vadász Elemér: Kőszénföldtan.  
Akadémiai Kiadó, Budapest 1952.
- /2/ Szabadnyikov G.: Die Entstehung von Kohle und Erdöl.  
Stuttgart, 1930.
- /3/ dr. Fejér Leontin: Szemelvények a bányagáz földtanából.  
Kézirat, Pécs 1977.
- /4/ Szádeczky-Kardoss Elemér: Szénközettan.  
Akadémiai Kiadó, Budapest 1955.
- /5/ Patteisky, K.-Teichmüller, M.: Inkohlung-Masstab und  
Klassifikation der Kohlen auf Grund von  
Vitrin-Analysen.  
Brennstoff-Chemie, 41. 3,4,5. /1960/
- /6/ dr. Fejér Leontin: Szénültség, gázkítörésveszély, kokasz-  
széntermelés.  
A Mecseki Szénbányák 1971-72. évi küzdelme  
a váratlan szén- és gázkítörések ellen.  
Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1975.
- /7/ Premiszler Ju.Sz.: A Donyec-medence kítörésveszélyes te-  
lepeinek differenciális porozitása és re-  
pedezettsége.  
Kandidátusi értekezés, Moszkva 1963.
- /8/ Padlányi Solt M.: A Mecsek-hegység szénközet-tani felépítése  
A Magyar Állami Földtani Intézet évkönyve,  
II. kötet, 2. füzet. p: 411-472.  
Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1963.
- /9/ dr. Weltner Margit: Szén-, koksz- és gázvizsgálatok.  
Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1959.
- /10/ dr. Fejér Leontin: Előzetes jelentés a mecseki alsó-liász  
kőszénösszetételben végzett nyomelen-vizsgálato-  
król.  
Kézirat, Pécs 1966.



- /11/ Szalay Sándor: Hazai kőszének radiológiai vizsgálata.  
MTA Földtani Főbizottsága  
előadás anyag /1952/
- /12/ Chakrabartty, C. K.-Berkowitz, N.: Chemie and Structure  
of Coal.  
Fuel, 53, 4 /1974/
- /13/ Kissné dr. Erőss K.: Az infravörös spektroszkópia ana-  
litikai alkalmazása.  
Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1974.
- /14/ Brown, I.K.: Infrared Spectroscopy of Coal.  
J. Chem. Soc. 244 /1955/
- /15/ Fujii, S.-Osawa, Y.-Sugimura, H.: Infrared study of che-  
mical structure of coal.  
Fuel, 42, 13 /1963/
- /16/ dr. Kocsárdy Éva: A kaolinit kristályos állapotának és  
mennyiségének meghatározása barnakőszén-  
ben infravörös spektroszkópiás módszerrel.  
Doktori értekezés, Budapest 1976.
- /17/ Holly S.-Schár P.: Infravörös spektroszkópia.  
Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1968.
- /18/ van Krevelen, D.W.: Geochemistry of coal.  
Bregor I.A.ed.: Organic Geochemistry  
Pergamon Press, London 1963.
- /19/ Blayden, H.E.-Gibson, J.-Riley, H.L.: An X-ray study of  
the structure of coals, cokes and chars.  
Proc. Conf. Ultra-fine Structure of Coal  
and Coke. Brit. Coal Utilisation Res.  
Assoc. /1944/. p: 176-231.
- /20/ Blom, L.-Edelhausen, L.-van Krevelen, D.W.: Chemical Struc-  
ture and Properties of Coal.  
Fuel, 36, 135-153 /1957/



- /21/ Hirsch, P.B.: Conclusions from X-ray scattering data on vitreous coals.  
Proc. Conf. Sci. in the Use of Coal, Sheffield Inst. of Fuel, London 1958.
- /22/ dr. Gyurkó István: Liász szének szerkezetének elektronmikroszkópos vizsgálata, különös tekintettel a gázkítörésveszélyes telepek felismerésére.  
Mecseki Szénbányák Kutatási Osztálya, Pécs 1
- /23/ dr. Gyurkó István: Gázkítörésveszélyes széntelepek felismerése elektronmikroszkópos szerkezetvizsgálattal.  
A IV. Nemzetközi Gázkítöréses Szimpozionon elhangzott előadás  
Harkány, 1968.
- /24/ Ettinger I.L.: Váratlan szén- és gázkítörések és a szén strukturája.  
Nedra, Moszkva 1969.
- /25/ Ceglarska-Stefanska, G.-Czaplinsky, A.: Kőszén polimer modellje a nagynyomású szorpciós és dilatometrikus vizsgálatok tükrében.  
Archiwum Gornictwa, 20/3, 299 /1975/
- /26/ dr. Nagy Dezsőné: Izotópos telepazonosítási technika kifejlesztése.  
Mecseki Szénbányák Kutatási Osztálya  
Pécs 1975.
- /27/ Piskorska-Kalisz Z.: A szén repedezettségének vizsgálata.  
Przeglad Gorniczy, 4, 165-168 /1977/
- /28/ Arnold H.: Tanulmányok a belga szénmedence szénbányáinak szagtólógkítöréseiről.  
Annales des travaux publics de Belgique /
- /29/ Ruff O.: Die Ursachen von Gasausbrüchen in Steinkohlen-gruben.  
Zeitschrift für Angewandte Chemie /1930/.



- /30/ Bikov I.N.: Theorie und Praxis der Bekämpfung plötzlicher Ausbrüche von Kohlen und Gas.  
Ugol, 4, 14-19. /1958/
- /31/ Weber A.: Der Gebirgsdruck als Ursache für Auftreten von Schlagwettern, Bläzern, Gasausbrüche und Gebirgsschlägen.  
Glückauf, 1916.
- /32/ Schultz K.: Hirtelen gázkitörések a belga szénbányákban.  
Glückauf, 1912.
- /33/ Hodot V.V.: Ergebnisse wissenschaftlicher Untersuchungen der Ursachen und des Mechanismus plötzlicher Kohlen und Gasausbrüche.  
Freiberger Forschungshefte, A 133.  
Akad. Verlag, Berlin 1961.
- /34/ dr. Szirtes Lajos: Szén- és gázkitörések leküzdése.  
Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1971.
- /35/ Gunther J.: Elements pour une theorie nouvelle des degagements instantanes.  
IV. Gázkitöréses Szimpozionon elhangzott előadás  
Harkány, 1969.
- /36/ Marggraf, P.-Ginn, W.: A gázkitörések általános törvényszerűségei a szén- és sóbányászásban.  
MSZ EGB Gázkitöréses Kollektivumán elhangzott előadás  
Harkány, 1969.
- /37/ Radnainé Gyöngyös Zs.: Harántolásra kerülő széntelések gáztartalmának meghatározása.  
Mecseki Szénbányák Kutatási Osztálya, Pécs 1971.
- /38/ Medek J.: A Dubinyin-Polányi főle módszer felhasználása szilárd tüzelőanyagok mikroporozitásának meghatározására.  
Uhli, 23/12, 497 /1975/
- /39/ Erdőy-Gruz Tibor: Elméleti fizikai kóma II.  
Tankönyvkiadó, Budapest 1964.



- /40/ Bencze Imre: A szén gázmegkötő ill. gázleadó képességének laboratóriumi vizsgálatai.  
A Mecseki Szénbányák 1973-74. évi küzdelme a váratlan szén- és gáskitörések ellen.  
Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1977.
- /41/ Dubinyin, M.M.-Tyimofejev, D.P.: Dokl. Akad. Nauk. SzSSzSR. 55, 327 /1947/
- /42/ dr. Fejér Leontin-Radnainé Gyöngyös Zs.: A mecseki első-  
líás szén gázfelvívó és gázleadó képessége.  
Az OMBKE-MFT-MKE rendezésében tartott előadás  
anyag, Budapest 1977.
- /43/ Halász J.: Gáz /gőz/ adszorpciós elméletek.  
Felsőoktatási Jegyzetellátó Vállalat, Budapest
- /44/ Langmuir I.: J. Am. Chem. Soc. 40, 1361 /1918/
- /45/ Radnainé Gyöngyös Zs.: Gáskitörésveszélyes széntelepek ké-  
miai és fizikai jellemzőinek laboratóriumi  
vizsgálata.  
Bányabiztonsági Kutatások a Mecseki Szénbányákn.  
Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1977.
- /46/ Ettinger, I.L. és tsai: Változások az ásványi szén poró-  
sus szerkezetében laboratóriumi és természet-  
es karbonizációjuk során.  
Himija Tverdogo Topliva, 2, 37 /1974/



Esuton szeretném megköszönni dr. Bánhegyi Mihálynak, a Meeseki Szénbányák Kutatási Osztálya vezetőjének, hogy lehetővé tette és támogatta dolgozatom elkészítését. Köszönetet mondok továbbá dr. Szirtes Lajosnak és dr. Fejér Leontinnak a téma kidolgozása során tőlük kapott segítségért és hasznos tanácsaikért, valamint dr. Gyurkó Istvánnak az elektronmikroszkópos, Czihai Ferencnek pedig a röntgen- ill. IR-felvételek elkészítéséhez és értékoléséhez nyújtott segítőkész közreműködésükért.

