

ЖЕЛЕЗО И ЕГО СВЯЗЬ С НАКОПЛЕНИЕМ МЕТАНА В УГЛЯХ

Ульянова Е.В. (ИФГП НАН Украины),
Разумов О.Н., Скоблик А.П. (ИМФ НАН Украины)

Запропонована модель розвитку підвищеної метаносності та викидонебезпеки вугільних пластів. У відповідності з цією моделлю генерація метану та інших вуглеводнів виникла і виникає у родовищах вугілля постійно до нашого часу за рахунок нестационарних процесів синтезу Фішера-Тропша на каталізаторі з сполук заліза.

IRON AND ITS RELATION WITH METHANE ACCUMULATION IN COALS

Ulyanova E.V., Razymov O.N., Skoblik A.P.

The model of the development of the increased methane content and explosion hazard of the coal-bed is proposed. According to this model, the generation of methane and heavy hydrocarbons have been constantly occurring in the coal fields due to the nonstationary Fisher-Tropsch synthesis on iron compound catalysts.

Введение.

Донецкий бассейн – один из наиболее экологически опасных регионов Украины. Здесь сконцентрированы угольная, металлургическая и химическая отрасли промышленности. Экологически вредная нагрузка на Донбасс наибольшая в Европе. Здесь выбрасывается в атмосферу около 2 млн. т. вредных веществ в год, что составляет одну треть всех выбросов в Украине. Основным генератором выбросов метана в атмосферу является угольная промышленность.

В то же время шахтный метан является нетрадиционным источником топлива. Ресурсы метана в коллекторах карбоновой толщи Донбасса оцениваются различными источниками от 12 до 25 трлн. м³. По результатам опробования на метан при геологоразведочных работах общие ресурсы в породах и угольных пластах составляют 22,2 трлн. м³, а промышленные 11,6 трлн. м³, в том числе пригодные для извлечения 3-3,7 трлн. м³. Извлекаемый при дегазации газ содержит высокую концентрацию метана и по физико-химическим

свойствам идентичен лучшему природному газу, добываемому из Уренгойского месторождения в России. Утилизация метана из угольных месторождений может значительно снизить нагрузку на атмосферу Донбасса. Для этого необходимо перед разработкой угольного пласта предварительно его дегазировать. Однако предварительная дегазация будет рентабельной только в том случае, когда извлекаемый газ будет использован для промышленных нужд. Для этого должны быть даны рекомендации по количеству метана в пластах в зависимости от марки углей и глубины их залегания.

Состояние вопроса.

Природа происхождения газов, содержащихся в угленосных отложениях, окончательно не установлена. Основная масса исследователей считает что метан, основной газ среди газов угольных месторождений (от 60 до 98%), образовался при биохимических процессах разложения растительного вещества, а так же из газов, оставшихся частично от торфяной стадии образования. Эти процессы происходили при попеременно сменяющихся аэробных и анаэробных условиях. Метаморфические преобразования углей создали пористую структуру, в которой проявились силы, связывающие уголь с газом, что и способствовало сохранению природной равновесной системы уголь-газ. Газ угольных месторождений не претерпел изменений в течение многих миллионов лет [1].

Другой, не менее распространенной моделью происхождения газов угольных пластов, является сорбционная модель. В соответствии с этой моделью, в процессе дегазации мантии, интенсивные потоки мантийных газов - водород, метан и другие газы сорбировались порами и трещинами угленосных пластов, рост сорбционной способности углей возрастал с повышением степени метаморфизма в процессе преобразования угольного вещества. Насыщение угленосной толщи путем сорбции экзогенных газов так же происходило в далеком историческом периоде [2].

Однако существующие геологические модели в свете новых научных достижений можно оспорить. Во-первых, в работах [3-5] показано, что кроме открытой пористости и трещин в углях имеется еще один резервуар для накопления газов. Основной объем газов, накопленный в угольных пластах, сосредотачивается в «твердом растворе» и закрытой пористости. Доказательством этого является

Физика угля и горных пород

тот факт, что природные угли марок «К» и «Ж», обладая минимальным объемом открытых пор (по сравнению с остальными марками) могут содержать метана до $35 \text{ м}^3/\text{т}$.

Во-вторых, эксперименты, проведенные по искусственному метаморфизму керогенов, показали, что состав полученных продуктов при термоллизе, как в сухих, так и во влажных условиях не похож на состав природного газа. Присутствие же при искусственном метаморфизме глин обнаружило их каталитическое действие [6-9]. Исходя из результатов этих работ, сделан вывод о каталитическом действии минералов в образовании газообразных углеводородов. В работе [10] J.C Medina и его сотрудники исследовали роль гидрирования CO_2 в формировании природного газа угольных пластов в присутствии железного катализатора. Железо, в качестве модельного катализатора, было выбрано потому, что это наиболее распространенный металл, содержащийся в угольном веществе. Исходным веществом для создания активного катализатора служила соль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Катализатор приготавливался путем многократной пропитки кварцевой подложки водным раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Пропитанный и высушенный образец катализатора весом 0,8 г активизировался затем восстановлением в течение 41 часа при 200°C в токе водорода. Хотя это соединение само по себе в углях и не встречается, оно дает при разложении оксид Fe_2O_3 , который был идентифицирован в работе [11] как один из присутствующих в углях железистых минералов. Приготовление катализатора можно описать следующими реакциями (несбалансированные уравнения):



Реакции по гидрированию CO_2 проводились при температурах 167, 180 и 192°C . При тех же условиях проводились контрольные опыты с не активизированным катализатором, либо вообще без катализатора. В реакции при 192°C метан, как и монооксид углерода, этан, пропан и вода, обнаруживается уже после 1 часа выдержки. Реакция гидрирования CO_2 в этих условиях порождает метан и легкие углеводороды с составом, близким к природному газу, и содержанием метана свыше 90%. В контрольных экспериментах никакого метана обнаружено не было, что подтверждает – ключевым моментом в образовании природного газа является присутствие восстанов-

ленного катализатора. Скорость образования метана довольно высока и вполне может объяснить возникновение природного газа на протяжении геологических эпох (10^6 – 10^7 лет). Эти работы явились основой для проведения нашей работы.

Эксперименты и обсуждение результатов.

Нами были исследованы образцы углей метаноносных выбросоопасных и невыбросоопасных пластов марок «Т», «К», «ОС», «А». Образцы для исследований готовились двух типов – в виде порошка с размером частиц менее 0,1 мм и пластин толщиной 3–5 мм. Это было сделано для устранения влияния на спектры возможных неоднородностей в распределении железа по образцу и для анализа текстурных особенностей этого распределения.

Мессбауэровские спектры углей снимались на спектрометре фирмы WISSEL. В качестве радиоактивного источника использовался $Co-57$ в матрице хрома активностью 50 милликюри. Спектры измерялись в режиме постоянных ускорений. Математическая обработка спектров (фитинг) выполнена методом наименьших квадратов с помощью программы UNIVEM.

Практически все мессбауэровские спектры угля состоят из двух компонент – двух дублетов с различными квадрупольными расщеплениями и химическими сдвигами. Дублет с малым квадрупольным расщеплением и сдвигом относится к пириту (FeS_2), а дублет с большим значением квадрупольного расщепления и сдвига – к двухвалентному железу. Различие в спектрах состоит в относительной интенсивности этих компонент. В образцах, вырезанных в виде кубика, были измерены спектры для двух ориентаций – когда плоскости преимущественной слоистой структуры располагалась перпендикулярно направлению пучка гамма квантов и, когда пучок квантов был направлен вдоль направления плоскостей слоев. В первом случае компонента от пирита была существенно больше (почти на 50%). Это позволяет сделать вывод, что в отличие от двухвалентного железа, пирит располагается на плоскостях слоистой структуры.

Между комбинациями двух и трех валентного железа и метаноспособностью, а также выбросоопасностью угля обнаружилась сильная корреляция. Результаты исследований представлены на рис. 1–3.

Так для спектров углей марки ОС (шахта «Ясиновка глубокая», пл. L₄), углей марки «К» (шахта «13-бис», пласт L₁) и углей марки

Физика угля и горных пород

“Т” (шахта “Глубокая”, лава 3) характерным является очень малая интенсивность компоненты связанной, с двухвалентным железом, основное количество железа – пирит (рис. 1). Две компоненты в спектре пирита связаны с двумя различными кристаллографическими позициями, которые занимают атомы железа. Эти угольные пласты невыбросоопасны. При этом пласты содержат достаточно большое количество метана $12 - 30 \text{ м}^3/\text{т}$.

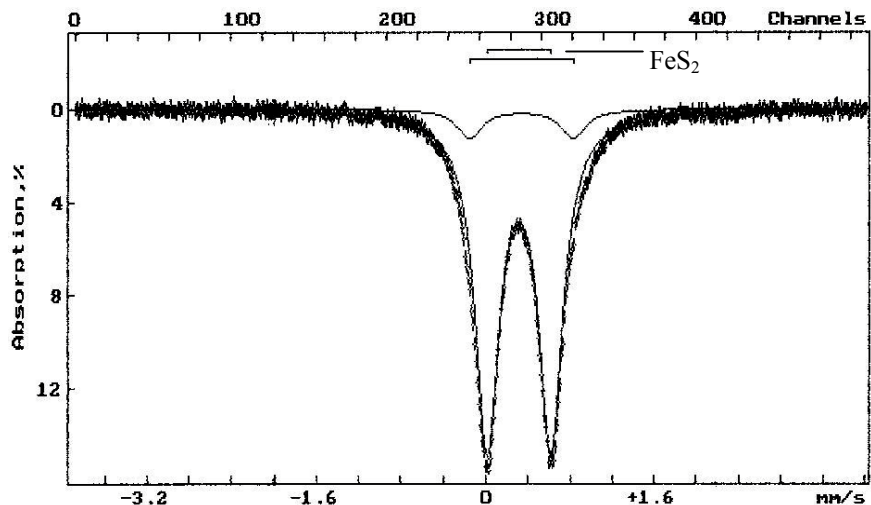


Рис. 1. Мессбауэровский спектр угля марки «Т» шахты «Глубокая», (пласт Н₆, 3 восточная лава, невыбросоопасный).

Спектр от угля марки "ОС" шахты "Южная" пласт h₁₀ показан на рис. 2.

Из спектра следует, что железа в угле много, что согласуется с метаноносностью этого пласта. Появилась хорошо видимые компоненты от двухвалентного железа в двух формах - (меньшая часть - 8,55% от площади всего спектра железа) и компонента по параметрам близкая к $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – около 34,55% от общей площади спектра, остальное железо в виде пирита FeS_2 . Такая комбинация соединений железа и общее количество железа позволяет на основе мессбауэровских спектров сделать вывод о большом количестве метана и о том, что повышение выбросоопасности пласта h₁₀ коррелирует с появлением достаточно интенсивной компоненты в мессбауэровском спектре от двухвалентного железа.

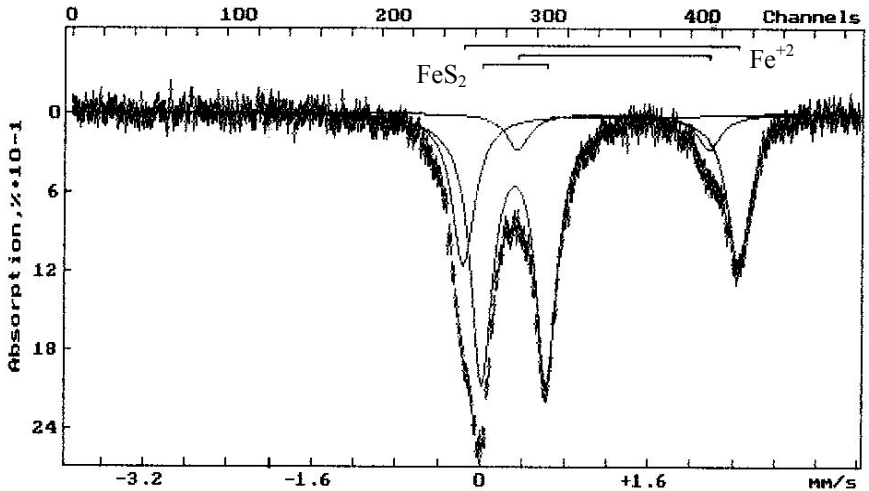


Рис. 2. Мессбауэровский спектр угля марки "ОС" шахты "Южная" пласт h₁₀, метанонасыщенный выбросоопасный.

Спектры углей марки «Т» шахты «Глубокая» из 14 лавы (в отличие от образцов угля из других лав этой же шахты), марки «А» шахты «2-2 бис» и «А» «Коммунист» содержат только компоненту двухвалентного железа (рис. 3). Эти угли являются выбросоопасными и метанонасыщенными.

В таблице приведены параметры сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров представленных на рис 1–3.

Таблица 1.

Параметры сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров

Марка угля	Компонента спектра	Хим. сдвиг мм/сек	Квадрупольное расщепление, мм/сек	Относительная интенсивность, %
«Т», невыбросоопасный	Fe ⁺³ S ₂ (1)	0.3094	0.6046	91.73
	Fe ⁺³ S ₂ (2)	0.3333	0.9814	8.27
"ОС", выбросоопасный	Fe ⁺² (1)	1.1394	2.6194	34.55
	Fe ⁺² (2)	1.2545	1.8249	8.55
	Fe ⁺³ S ₂	0.3133	0.6139	56.90
«А», метан + выбросоопасный	Fe ⁺²	1.2350	1.7858	100.00

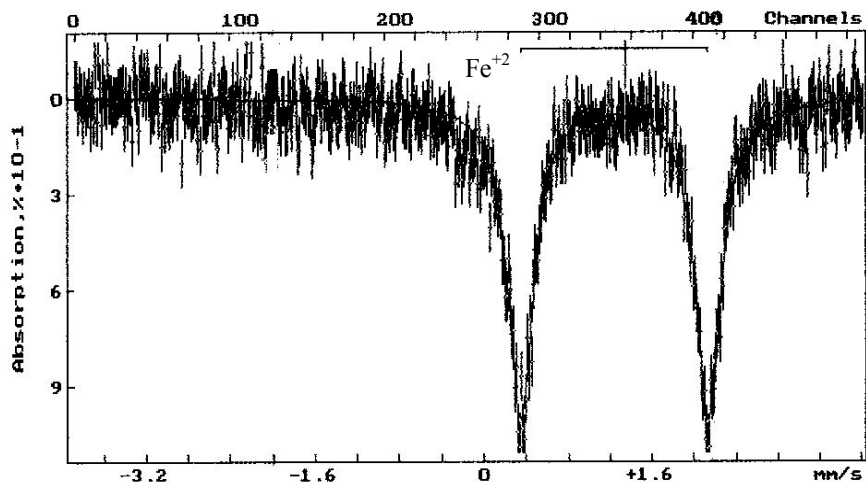


Рис. 3. Мессбауэровский спектр угля марки «А» шахты «2-2-бис».

Результаты анализа мессбауэровских спектров углей позволяют предположить, что метаноносность углей коррелирует с общим количеством железа. А выбросоопасность угля коррелирует только с присутствием двухвалентного железа. Совместный анализ рентгеновских и мессбауэровских данных подтвердил, что железо в углях присутствует, по крайней мере, в виде двух соединений – трехвалентное (пирит) и двухвалентное. Трехвалентное железо, по-видимому, сосредотачивается только в плоских выделениях в межслойном пространстве угля, а двухвалентное железо - в сферических кластерах, которые более или менее равномерно распределены в объеме угля.

Наличие двухвалентного железа дает основание высказать предположение, что генерация метана происходила не только в отдаленные исторические времена, но и возможна в настоящее (достаточно близкое) геологическое время путем синтеза Фишера – Тропша (ФТ-синтез) на железном катализаторе [12,13].

Стехиометрия реакции.

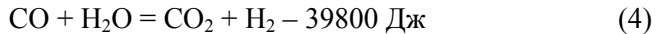
В 1926 году Фишером и Тропшем был открыт прямой синтез углеводородов из оксида углерода и водорода в присутствии металлического катализатора. При нагреве до 200-300°C смеси CO и H₂ в присутствии катализатора при атмосферном давлении происходит

синтез насыщенных и ненасыщенных углеводородов алифатического ряда, а также спиртов, альдегидов и кетонов. В 40-х и 50-х годах были предприняты попытки разобраться и объяснить механизм этого сложного комплекса превращений. Согласно наиболее распространенной точке зрения гидрирование оксида углерода в процессе ФТ-синтеза представляет собой комплекс сложных параллельных и последовательных реакций. Первая стадия - одновременная хемосорбция оксида углерода и водорода на катализаторе. Оксид углерод в этом случае соединяется углеродным атомом с металлом, вследствие чего ослабляется связь С-О и облегчается взаимодействие СО и водорода с образованием первичного комплекса (одно из объяснений действия катализатора).

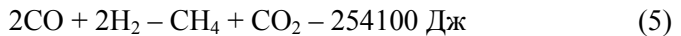
По реакции ФТ-синтеза образование метана происходит в соответствии со следующими реакциями:



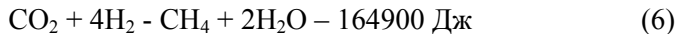
Вода, образующаяся при этом конвертируется на железном катализаторе в присутствии СО в смесь $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ по уравнению:



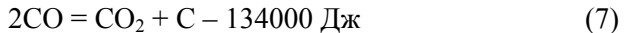
поэтому суммарная реакция образования метана выглядит так:



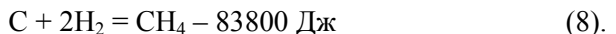
Стехиометрический выход метана 178,6 г на 1 м³ смеси СО + Н₂. Также метан образуется при гидрировании СО₂ при температуре 192°С [10] по суммарному уравнению:



Стехиометрический выход метана в этой реакции 142,9 г на 1 м³ смеси СО₂ + Н₂. Процесс синтеза осложняется образованием углерода по реакции Будуара



Образующийся углерод отлагается в тонкодисперсном состоянии на катализаторе, блокируя дальнейшие процессы хемосорбции на нем, т.е. блокируя процесс ФТ-синтеза. Рабочее состояние покрытого углеродом катализатора может восстанавливаться с помощью реакцию гидрогазификации,:



Сформулируем обобщенные принципы воздействия на кинетику ФТ-синтеза. Скорость синтеза (и, одновременно, выход продукта с единицы объёма катализатора за единицу времени) повышается с увеличением давления и температуры газовой смеси. Так как отдельные реакции процесса синтеза различаются энергией активации, то, изменяя температуру, можно также влиять на селективность ФТ-синтеза. Ограничение по верхнему пределу температуры связано с тем, что с ростом температуры возрастает скорость образования метана и одновременно возрастает выделение углерода на катализаторе в соответствии с реакцией Будауара (7). Изменение парциального давления CO и H_2 в рабочей смеси также сильно влияет на состав выходных продуктов. Повышение содержания CO способствует отложению углерода, а повышение H_2 увеличивает синтез метана. С уменьшением времени контакта газа с катализатором в продуктах ФТ-синтеза повышается количество спиртов, олефинов и соединений с короткой цепью (газообразные углеводороды и углеводороды бензина).

Все усилия разработчиков технологии практически до последнего времени были направлены на создание процесса, оптимизированного на синтез бензина и масел. Синтез метана при этом считался побочной и нежелательной реакцией. Для нас же, с точки зрения рассмотрения возможности синтеза «молодого» метана непосредственно в пластах месторождений угля, важна сама по себе принципиальная возможность генерации метана в процессе ФТ-синтеза.

Для реализации процессов синтеза Фишера-Тропша в угольном массиве необходимо присутствие железа и смесь газов CO , CO_2 и H_2 в качестве исходных продуктов синтеза. Известно, что важным компонентом природного газа, помимо метана, является CO_2 , т.е. углекислый газ необходимый для исследуемых здесь реакции, всегда имеется в наличии. CO_2 может возникать в угольных пластах из самых разнообразных источников: 1) термокатализированного разложения кальцита в карбонатных резервуарах во время сильных геотермальных градиентов в раннем и среднем третичном периоде; 2) бактериального разложения органики. Кроме того, CO_2 постоянно возникает как продукт гидротермолиза, что экспериментально наблюдалось при температуре всего 125°C .

Происхождение водорода связано с биохимическими процессами в период превращения растительного вещества в угольную массу. Возможно, водород образовался в результате глубокого метаморфизма угольного вещества при соответствующих термодинамиче-

ских условиях. В работе [13] предложен свободно-радикальный механизм генерации газообразного водорода при метаморфозе керогена, из которого следует, что в районе 200°C кинетика выделения водорода из керогена становится значительной. Не исключена возможность присутствия реликтового водорода.

Высокодисперсные железистые минералы обнаруживаются в угольных формациях в концентрациях около 1 % Fe. Зарегистрированы случаи, когда концентрация Fe достигала до 2,67 % [14]. Наиболее распространенным железистым минералом является пирит FeS_2 , но железо обнаруживается и в форме оксидов и карбонатов типа сидерита FeCO_3 [15]. Другими железистыми минералами в углях могут быть розенит $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, мелантерит $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [16] и слюдоподобные глинистые минералы, содержащие железо (иллит). Так называемое органически связанное железо обнаруживается в угле в форме порфиринов, белкоподобных структур [17], ацетата железа $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ [16] и железа, связанного с карбоксильными группами [18]. Таким образом, в углях имеется достаточно минералов, способных к восстановлению до металлического железа при 200°C.

Выводы

Результаты анализа мессбауэровских спектров углей позволяют сделать вывод, что метаноносность углей коррелирует с общим количеством железа. А выбросоопасность угля коррелирует только с присутствием двухвалентного железа.

Проведенные нами исследования позволили выдвинуть модель образования угольных газов.

В соответствии с этой моделью кроме «старого» метана закрепившемся в угле при взаимодействии угольных пластов и флюидного метана магматического происхождения, в угольных пластах постоянно происходила и до настоящего времени происходит генерация «молодого» метана и других углеводородов за счет нестационарных процессов синтеза Фишера - Тропша на катализаторах из соединений железа. Поскольку атомы железа встроены в структуру углей, то образование молекул «молодого» метана вблизи атома катализатора объясняет происхождение большого количества метана в «твердом растворе». Наличие дисульфида железа свидетельствует, что часть атомов железа, соединяясь с серой в процессе генерации метана, постепенно выводилась из процесса создания «молодого»

метана. Таким образом, за нарушение прочностных характеристик угля и повышение выбросоопасности пласта (на структурном уровне) отвечает накопление «молодого» метана в «твердом» растворе угля.

В рамках предложенной модели, мессбауэровская спектроскопия образцов угля позволяет оценить как количество метана накопленного в пласте, намеченном для разработки, так и послужить основой для разработки оптимальной технологии предварительной дегазации угольного пласта.

Благодарность: Авторы выражают искреннюю благодарность чл.корр. НАНУ А.Д. Алексееву за постановку задачи и полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенович В.В. и др. Основы геологии горючих ископаемых. – М.: Недра, 1987. –400с.
2. Бакалдина А.П. Влияние вещественного состава углей на их метаноемкость и природную газоносность. Газоносность угольных бассейнов и месторождений СССР. - М.: Недра, 1980.- С. 102-123.
3. Алексеев А.Д., Зайденварг Е.В., Синолицкий В.В., Ульянова Е.В. Радиофизика в угольной промышленности., - М.: Недра, 1992. -190 с.
4. Alexeev A.D., Vasilenko T.A., Ul'yanova E.V. Phase methane in fossil coals., //Solid State Communications. –2005. –Vol. 130, -P. 669-673.
5. Алексеев А.Д., Ульянова Е.В., Василенко Т.А. Возможности ЯМР в исследовании физических процессов в ископаемых углях». //Успехи физических наук. – 2005. -Т. 175, № 11. -С. 1217-1232.
6. Tannenbaum E, Kaplan I.R. Low M (sub r) hydrocarbons generated during hydrous and dry pyrolysis of kerogen: //Nature. –1985. Vol. 317. –P. 708-709.
7. Shock E.L. Catalysing methane production //Nature 1994. Vol.–368. – P. 499-501.
8. Mango F.D., Hightower J.W, James A.T. Role of Transition-Metal Catalysis in the Formation of Natural Gas //Nature. –1994.– Vol. 368.– P. 536-538.

9. Price L.C., Schoell M. Constraints on the origins of hydrocarbon gas from compositions of gases at their site of origin //Nature. -1995. - 378. –P. 368-371.
10. Medina J.C., Butala S.J., Bartholomew C.H. Lee M.L. Iron-catalyzed CO₂ hydrogenation as a mechanism for coalbed gas formation //Fuel. –Vol. 79. -2000.-P. 89-93.
11. Stevens J.G, Shenoy G.K. Mo⁵⁵ssbauer spectroscopy and its chemical applications, Advances in Chemistry Series, 194. Washington, DC: American Chemical Society, -1981. -P. 135-137.
12. Fischer F., Tropsch H. Preparation of Synthetic Oil Mixtures (Synthol) From Carbon Monoxide and Hydrogen. //I. Brennstoff-Chem. - 1923. –Vol. 4, -P. 276-285.
13. Butala S.J.M, Medina JC, Bowerbank C.R, Lee M.L, Felt S.A, Taylor T.Q, Andrus D.B, Bartholomew C.H, Yin P, Surdam R.C. Catalytic effects of mineral matter on natural gas formation during coal maturation. Gas Research Institute, Report GRI-97/0213, -1997. -P. 21-23.
14. Curtis A., Palmer C. Determination of twenty-nine elements in eight Argonne Premium Coal samples by instrumental neutron activation analysis //Energy and Fuels. -1990; -Vol. 4. –P. 436-439.
15. Huffman G.P, Huggins F.E. Mossbauer studies of coal and coke: quantitative phase identification and direct determination of pyritic and iron sulphide sulphur content //Fuel. -1978; -Vol. 57. P. 437-442.
16. Taneja S.P, Jones C.H.W. Mossbauer studies of iron-bearing minerals in coal and coal ash. //Fuel -1984. –Vol. 63. –P. 695-702.
17. Herod A.J, Gibb T.C, Herod A.A, Xu B, Zhang S, Kandiyoti R. Iron complexes by Mössbauer spectroscopy in extracts from Point of Ayr coal //Fuel. -1996. –Vol. 75.-P. 437_442.
18. Lefelhocz J.F, Friedel R.A, Kohman T.P. Mössbauer spectroscopy of iron in coal. //Geochim Cosmochim Acta. -1967. –Vol. 31. –P. 2261-2273.