

РОЛЬ ПРИРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА УГОЛЬНЫМ ВЕЩЕСТВОМ

Розглянуті проблеми генерації вугільною речовиною метану у результаті зміни її каталітичних властивостей під впливом геотектонічних та техногенних процесів в гірничому масиві

ROLE OF NATURAL CATALYSTS IN THE PROCESS OF FORMATION OF METHANE BY COAL MATTER

There are the considered problems of generation by the coal matter of methane as a result of change of its catalytic properties under act of geotectonic and technogenical processes in a mountain range.

Проблема генерации и накопления метана в угольном веществе является достаточно сложной и имеет большое значение для добычи угля и предотвращения аварий техногенного и природного характера, возникающих на угольных шахтах. Большинство современных теорий образования метана в углепородном массиве основано на том, что он выделяется в выработки путем перехода из сорбированного, связанного или другого вида конденсированного состояния в газообразное [1]. При этом в угольном веществе происходят процессы катагенетических преобразований тех молекулярных соединений, из которых состоит изучаемая геологическая система, одновременно с процессами образования газа. Именно синтез и накопление таких соединений и определяет образование метана на стадии как природного, так и техногенного воздействия на горный массив. Это, по сути дела, вторая стадия генерации метана угольным веществом.

В ИГТМ НАН Украины с 1970 г. проводятся исследования по определению природы образования угольного метана, которые показали возможность его генерации под влиянием техногенных и природных тектонических процессов в горном массиве [2].

Процессы катагенетического преобразования вещества, происходящие в угле и во вмещающих породах, приводят к возникновению ряда химически сложных соединений углерода с водородом, кислородом, азотом и другими элементами. На ранних стадиях катагенеза эти соединения имеют линейное строение и относятся к алифатическому типу [3]. Дальнейшие химические процессы приводят к своеобразному «сворачиванию» этих молекул в циклические соединения и количество ароматических соединений возрастает. Этот факт подтверждается теоретическими расчетами относительно неустойчивости цепочечного строения при возмущении такой системы [4]. Начиная с самых ранних стадий накопления органической массы, в ней присутствуют различные минеральные включения, содержащие в том числе и атомы различных металлов: железа, никеля и других элементов. Дальнейшие химические процессы, происходящие в

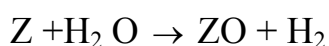
угле, приводят к изменению фазового состава этих минеральных включений, что подтверждается рядом исследований, проведенных методами рентгеноструктурного анализа.

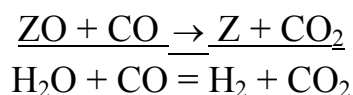
В качестве примера можно привести данные исследований методами рентгеноструктурного анализа образцов угля марки «Ж», отобранных на шахте им. А. Ф. Засядько. Данные этих исследований показывают, что в угле нет больших скоплений металлической фазы, переходящих в локальные залежи. Скорее всего, можно предположить, что в угле имеются лишь рассеянные включения различных металлов в сравнительно небольших концентрациях, а химический анализ показывает, что достаточно часто в углях встречаются включения атомов железа, находящиеся в различных химических соединениях – FeO , Fe_2O_3 , FeS_2 и т.д. Не нарушая общности подхода к проблеме образования метана, нужно отметить, что железо и никель являются катализаторами процесса генерации CH_4 во многих химических процессах [5], а процесс катагенетических преобразований угольного вещества приводит к физико-химическим преобразованиям вещества и возникновению в нем определенного типа химических соединений.

В угле и вмещающих породах горного массива обнаружено присутствие угольной кислоты (H_2CO_3), а рассеянные в горной породе атомы железа образуют с ароматическими соединениями сложные химические комплексы. Это свидетельствует о том, что при тектоническом или техногенном воздействии на угольное вещество в нем происходит деформация этих комплексов, или, точнее, их конформационная изомерия [6]. При этом происходит изменение геометрии этих молекулярных соединений – молекулы как бы «ломаются», что приводит к изменению валентных углов, длины химических связей $C - C$, $C - H$ и т. д. Это в конечном счете изменяет энергетический спектр электронов, принадлежащих атомам, которые входят в состав этих молекул. Такие изменения в строении этих молекулярных образований приводят к росту их каталитических свойств на несколько порядков [7].

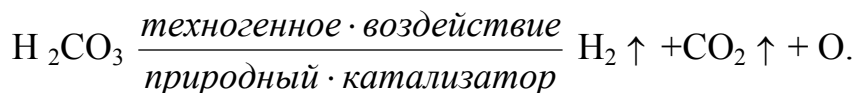
Если подойти формально к образованию CH_4 , то для возникновения одной молекулы метана необходим один атом углерода и четыре атома водорода. Атомов углерода хватает в угле с «избытком». А как же быть с атомами водорода? Можно предположить, что, в результате техногенного воздействия на горный массив, возникают дополнительные поверхности в микротрещиноватой области, что приводит к росту количества адсорбционных центров, которые фиксируются методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в виде парамагнитных центров, что увеличивает генерационные свойства угольного вещества. При этом адсорбционные центры являются природными катализаторами и на них возможно протекание сложных химических процессов.

Целью проведенных исследований было изучение роли природных катализаторов в процессах образования метана угольным веществом. В этом плане один из возможных механизмов появления в системе водорода – это гетерогенно – каталитическая реакция конверсии окиси углерода CO водяным паром, где в качестве катализатора выступает вещество Z , имеющее в основе соединение $Fe_2 O_3$:





При этом угольная кислота H_2CO_3 , которая находится в угольном веществе и во вмещающих породах (например в аргиллитах), под действием природных тектонических и техногенных факторов разлагается на CO_2 и H_2 в присутствии катализаторов природного происхождения:



Таким образом, в угле появляется водород, углекислый газ и атомарный кислород. Атомарный кислород соединяется с водородом, образуя перекись водорода – сильный окислитель (это соединение обнаружено в углях, в количестве 0,08% по массе), а при больших выделениях из углепородного массива метана обнаружен и значительный дебит CO_2 [1]. В микротрещиноватой структуре угля возникают также и локальные электромагнитные поля, которые способствуют образованию метана.

Твердые катализаторы представляют собой сложную смесь, которая называется контактной массой. В ней находятся вещества, одни из которых являются собственно катализаторами, другие носителями, а третьи служат активаторами. Носители – это термостойкие, инертные, пористые вещества, на которых расположен катализатор. В угольном веществе могут находиться алюмосиликаты, содержащие соединения железа, окислы щелочных металлов, которые содержатся в нем в виде сложных комплексных соединений. Механизм действия этих веществ-активаторов, повышающих активность основного катализатора, может быть самым различным. Их твердые растворы могут изменять электрофизические свойства поверхности, его химическую активность и т. п. При этом активаторы могут увеличивать активность катализатора путем увеличения его поверхности – это так называемые структурные активаторы. В зависимости от вида симметрии в расположении лигандов вокруг центрального иона (в угольном веществе это соединения атомов Fe) картина расщепления энергетических уровней электронов этих соединений будет иметь сложный и неоднозначный вид. Действие катализаторов приводит к понижению симметрии комплексного соединения и происходит уменьшение кратности вырождения уровней энергии и соответственно уменьшается энергетический барьер образования метана [5].

Природные тектонические процессы или техногенные воздействия на уголь (бурение скважин, проведение выработок и т. п.), приводит к его механическому разрушению, что сопровождается изменением микротрещиноватой структуры угольного вещества. Такие процессы приводят к значительному увеличению поверхности возникающих трещин и вызывают активизацию каталитических свойств угля в рамках теории гетерогенного катализа.

Процессы гетерогенного катализа создают адсорбционные центры на поверхности угля, которые и являются своеобразными «ускорителями» генерации

метана. Каждый такой адсорбционный центр имеет сложное строение – это алюмосиликатная или кварцевая матрица с внедренными в нее атомами металла. Изучение угольного вещества методами рентгеноструктурного анализа показало, что в образцах, отобранных из мест выбросов угля и газа и невыбросоопасных зон в угольных пластах, имеется различие в фазовом составе. По мере разрушения угля возрастает его поверхность и значит, увеличивается количество адсорбционных центров, что можно в какой-то степени связать с ростом сигнала при исследовании угля методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [3, 6-8]. При этом следует отметить, что парамагнитные центры, как физические объекты, возникают в результате взаимодействия таких катализаторов с внешним электромагнитным полем, которое создает сама установка ЭПР, являясь индикатором указанных выше адсорбционных центров.

Увеличение каталитических свойств в угле приводит к образованию водорода, что способствует росту объема генерируемого метана. Данные исследования химического состава угля позволяют сделать вывод о том, что каждый адсорбционный центр – это прежде всего алюмосиликатная основа (химический носитель) для атомов *Fe* или *Ni*, которые зачастую содержатся в угле. Комплексное соединение алюмосиликатов с этими атомами приводят к возникновению, с химической точки зрения, цельного катализатора, который интенсифицирует процесс генерации метана в процессе природного или техногенного воздействия на угольный пласт и в конечном счете ведет к росту объема генерируемого метана. Наличие в угле и вмещающих породах таких соединений не является основным условием для процесса интенсивного образования метана, но совместно с геотектоническим и техногенным воздействием на горный массив [2], составляет значимое условие для генерационных процессов в горном массиве.

Таким образом, механическое разрушение угольного вещества приводит к росту вероятности химического соединения атомов *Fe* или *Ni* с макромолекулами – носителями (алюмосиликатами), что, в конечном счете, приводит к изменению вещественного состава адсорбционных центров в сторону образования гетерогенных катализаторов на основе атомов *Fe* или *Ni*, с алюмосиликатной матрицей. Эти катализаторы и ускоряют процесс генерации водорода, что способствует росту объема генерируемого метана углем, в результате природного или техногенного воздействия на него.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ходот В.В. Внезапные выбросы угля и газа. М.: Госгортехиздат, 1961. – 363 с.
2. Лукинов В.В., Гончаренко В.А., Суворов Д.А. Физико-химическая модель генерации метана углем под влиянием техногенных и природных тектонических процессов в горном массиве. Міжвід. Збірник Геотехнічна механіка, Вип.63., Дніпропетровськ, 2006. – С.49-57.
3. Касаточкин В.И. Некоторые вопросы исследования тонкой структуры ископаемых углей. – Изв. АН СССР, ОТН, 1951, №9. – С. 27-31.
4. Федорченко А.М., Коцаренко Н.Я., Абсолютная и конвективная неустойчивость в плазме и твердых телах. – М., 1981. – 267 с.
5. Фальбе Ю.А. Химические вещества из угля, пер с нем., М.: Мир, 1980. – 452 с.
6. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1971. – 212 с.
7. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода, пер. с англ., Мир. – 1954. – 325 с.
8. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1971. – 310 с.