

**ПРОИСХОЖДЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА,
ВОДЫ И МЕТАНА В ПЛАСТАХ УГЛЕЙ
НАЧАЛЬНОЙ И СРЕДНЕЙ СТАДИЙ
МЕТАМОРФИЗМА**

© 2013 Улановский М.Л., к.т.н.

**Ulanovskiy M.L.,
PhD in Technical Sciences**

**THE ORIGIN OF CARBON DIOXIDE, WATER AND
METHANE IN COAL BANK ON STARTING AND
MIDDLE STAGE OF METAMORPHISM**

Выполнен анализ динамики изменения элементного состава органической массы углей и рассмотрена природа диоксида углерода, воды и метана, содержащихся в пластах углей разных стадий метаморфизма. Установлено, что в углях начальной и средней стадий метаморфизма переход от предыдущей марки к последующей сопровождается образованием и выделением диоксида углерода, тогда как содержание водорода практически не изменяется, т.е. водородсодержащие летучие продукты не образуются.

The changing dynamics of elements composition of coal organic mass are analyzed and nature of carbon dioxide, water and methane in coal bank of initial and middle stage of metamorphism is researched. Established, that in coals of initial and middle stage of metamorphism conversation from stage to stage accompanied by formation and release of carbon dioxide, whereas hydrogen concentration doesn't change, so hydrogen-containing volatile products do not formed.

Ключевые слова: метаморфизм, элементный состав, деоксигенация, диоксид углерода, дегидратация, дегидрирование, влага, метан.

Keywords: metamorphism, elemental composition, deoxygenation, carbon dioxide, dehydrogenation, moisture, methane.

Превращения растительного материала на стадиях от бурых углей к каменным и далее к антрацитам сопровождаются изменением химического состава органической массы, что обуславливает особенности как молекулярной структуры, так и технологических свойств твёрдых топлив. Химический состав органической массы углей (ОМУ) характеризуется, главным образом, содержанием углерода, водорода и кислорода, а также азота и серы. Массовые доли этих элементов определяют при элементном анализе углей и выражают в весовых процентах или в грамм-атомах в 100 г ОМУ.

Данные элементного анализа часто используют в научных публикациях для расчёта «структурно-химических параметров», характеризующих степени ароматичности (f_a), ассоциированности (cA), метаморфизма (δ), восстановленности (B) и др. Показатели δ и B положены в основу новой научной классификации горючих ископаемых [1].

В [2] в результате изучения эволюции элементного состава органической массы в процессе метаморфизма донецких и львовско-волинских углей высказано мнение, что рассчитываемые по элементному составу параметры f_a , cA , δ и B имеют весьма опосредованное отношение к структуре углей, как таковой, и вместе с тем, чётко отображают изменение соотношения скоростей разных химических реакций, обуславливающих изменение элементного состава ОМУ в отдельные периоды процесса метаморфизма. По этому поводу и соответственно по поводу состава газообразных низкомолекулярных продуктов (CO_2 , H_2O и CH_4) метаморфических превращений растительных веществ представления углехимиков различны вплоть до противоположных.

Подробный обзор и анализ публикаций в этой области не входит в задачу автора, поэтому ниже приведены в хронологическом порядке отдельные наиболее характерные примеры.

1. Автор [3] считает, что в угольных пластах диоксид углерода содержится в незначительных количествах по сравнению с метаном. Вместе с тем, в той же работе приведены ссылки на работы Паттейски и Грэхема, первый из которых считал, что на низких стадиях метаморфизма происходило, в основном, выделение CO_2 , а, **начиная с газовых углей, переход на последующие стадии углефикации невозможен без выделения метана** (здесь и далее выделено автором настоящей статьи). Грэхем рассматривает газообразование при углефикации как проходящее ряд стадий в следующих интервалах содержания углерода (%): 65,0-79,0; 79,0-85,8; 85,8-88,0; 88,0-92,3, более 92,3. Соответствующие изменения претерпевает состав газа: преимущественно CO_2 ; CO_2 , H_2O и CH_4

(причём объём CO_2 примерно в 2 раза больше объёма CH_4); увеличение объёма CH_4 ; преимущественно CH_4 ; только CH_4 .

2. В работе [4] сделан вывод, что в процессах перехода торфа в бурые угли и диагенеза, т.е. в интервале содержания углерода от 50 до 70 % примерно 2/3 кислорода удаляется из органической массы в виде CO_2 и CO , а остальной кислород – в виде H_2O . В интервале $71,0 \leq C^{\text{daf}}, \% \leq 85,5$ «кислород выгазовывается почти полностью в виде соединений углерода». На последующих стадиях метаморфизма ($85,5 \leq C^{\text{daf}}, \% \leq 95,0$) кислород удаляется в составе H_2O , а часть ОМУ – в виде метана и его гомологов.

3. В учебном пособии [5] постулируется, что «...химические превращения гумитов происходят в том же направлении, что и при диагенезе... т.е. протекают реакции **дегидратации**, декарбоксилирования и **дегидрирования** (протекание последней из реакций подтверждается наличием в угольных шахтах рудничного газа – метана)».

4. Разработанная в [6] условная схема обобщённого механизма химических стадий метаморфизма основана на реакциях кислорода в составе шести типов функциональных групп атомов: $-\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $=\text{C}=\text{O}$; $-\text{OCH}_3$ и в двух формах «неучтённого» кислорода $\text{O}_{\text{нф},1}$ и $\text{O}_{\text{нф},2}$. В четырёх из рассмотренных реакций **в качестве реагента участвует водород угля (H_y)**, а продуктами являются вода и/или вода и метан. В реакциях кислорода в составе карбоксильной группы и $\text{O}_{\text{нф},1}$ продуктом является диоксид углерода.

Авторы большинства цитированных выше работ считают, что **даже на ранних стадиях углефикации водород ОМУ участвует в химических реакциях дегидратации и дегидрирования, образуя воду и метан.**

В этом случае содержание водорода в ОМУ на каждой последующей стадии метаморфизма должно быть меньше, чем на предыдущей, однако в действительности этого не наблюдается.

В [7] исследовали динамику элементного состава донецких витринитовых углей марок от Д до Т и установили, что в интервале содержания углерода $77 \leq C^{\text{daf}}, \% \leq 87(88)$ – первый период метаморфизма – содержание водорода в углях марок от Д до Ж и некоторых из марки К изменяется в пределах $5,25 \pm 0,25$ %, т.е. с учётом допустимой погрешности измерения в разных лабораториях (0,3 % по ГОСТ 2408.1 – 95 «Топливо твёрдое. Методы определения углерода и водорода») остаётся практически постоянным. При этом происходят радикальные изменения таких свойств углей, как максимальная влагоёмкость, спекаемость, теплота сгорания, выход летучих веществ и др.

В интервале содержания углерода $88 \leq C^{\text{daf}}, \% \leq 95$ – второй период метаморфизма – содержание водорода в углях марок К, ОС и Т резко сокращается до 3,0-2,5 % и далее до 2,0-1,5 % у малометаморфизованных антрацитов.

Дополнительное привлечение данных [8], характеризующих элементный состав донецких витринитовых бурых углей, позволило расширить исследованные ранее интервалы содержания углерода от 77 до 70 % и кислорода от 14 до 23 %, тогда как содержание водорода осталось на уровне 5-5,5 %, т.е. практически не изменилось (рис. 1).

Анализ графиков на рис. 1 позволяет экстраполировать в область бурых углей сформулированные в [2, 7] представления, в соответствие с которыми:

1. На начальной и средней стадиях метаморфизма (до $C^{\text{daf}} \leq 87(88)$ %) определяющее влияние на элементный состав органической массы углей оказывают реакции деоксигенации, главным образом – декарбоксилирования, в результате которых содержание кислорода снижается примерно от 23,0 до 3,0-3,5 %. Влияние реакций дегидратации и дегидрирования на этих стадиях ещё мало сказывается на содержании водорода в углях от бурых до жирных.

2. На последующих стадиях метаморфизма ($88 < C^{\text{daf}}, \% \leq 95$) содержание кислорода снижается постепенно до 1,5-2,0 %, а водорода – резко, примерно в 1,7-2,0 раза (от 5,0 до 2,5-3,0 %). Высокий темп снижения содержания водорода свидетельствует о протекании реакций дегидратации, деметилирования и дегидрирования.

3. Изменение элементного состава на всех стадиях метаморфизма сопровождается молекулярно-структурными превращениями в направлении возрастания степени конденсированности структуры, в которой непрерывно увеличивается доля кластеров с упорядоченным расположением атомов углерода вплоть до образования близкой к кристаллической структуры с минимальным содержанием кислорода, водорода, серы и других гетероатомов.

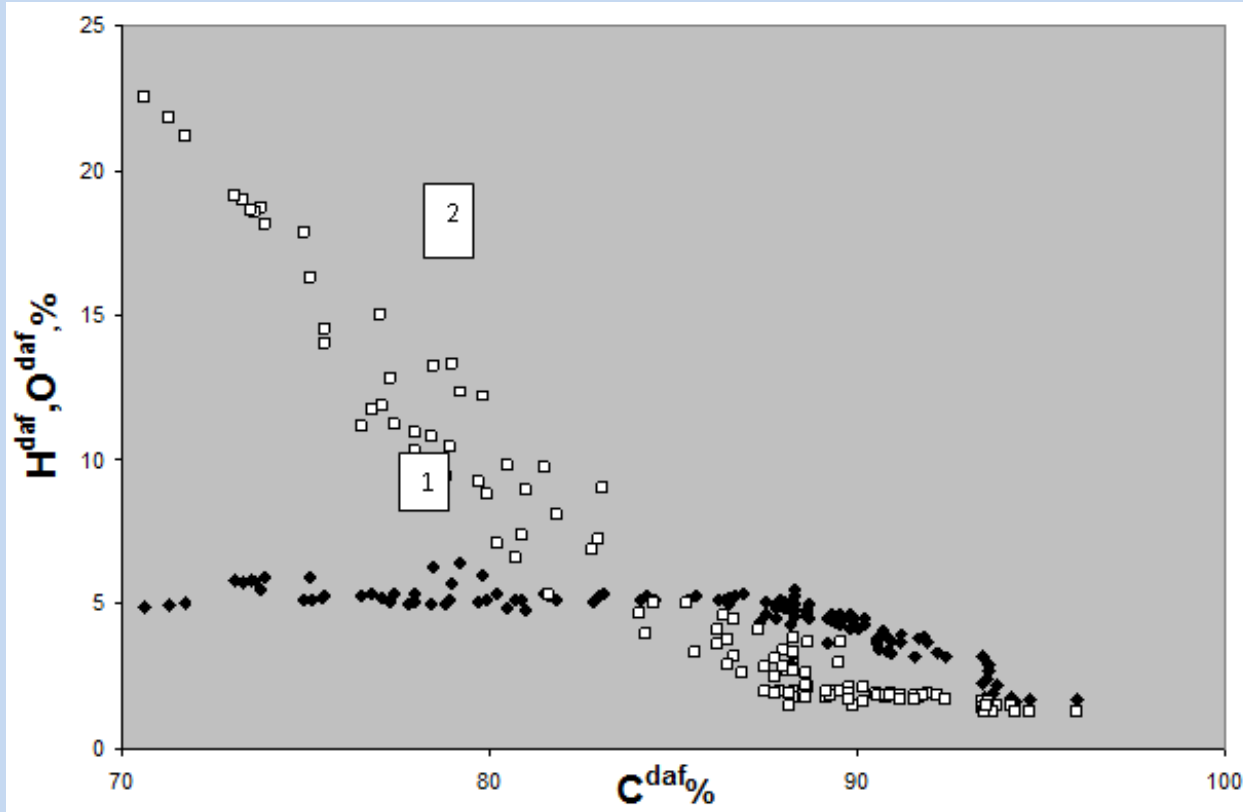


Рис. 1 Динамика содержаний водорода (1) и кислорода (2) в составе органической массы в процессе метаморфизма углей

На рис. 2 представлены графики изменения атомных отношений H/O и O/C в зависимости от содержания углерода в составе ОМУ.

На фоне непрерывного снижения величины $O/C = f(C^{daf})$ фиксируется переход величины H/O через размытый максимум в области C^{daf} примерно 87-88 %, т.е. на границе между первым и вторым периодами

метаморфизма. Такой характер эволюции элементного состава и соответственно – молекулярно-структурных превращений обуславливает особенности изменения технологических свойств углей разной степени метаморфизма, в частности трёхстадийное изменение теплоты сгорания [9, 10].

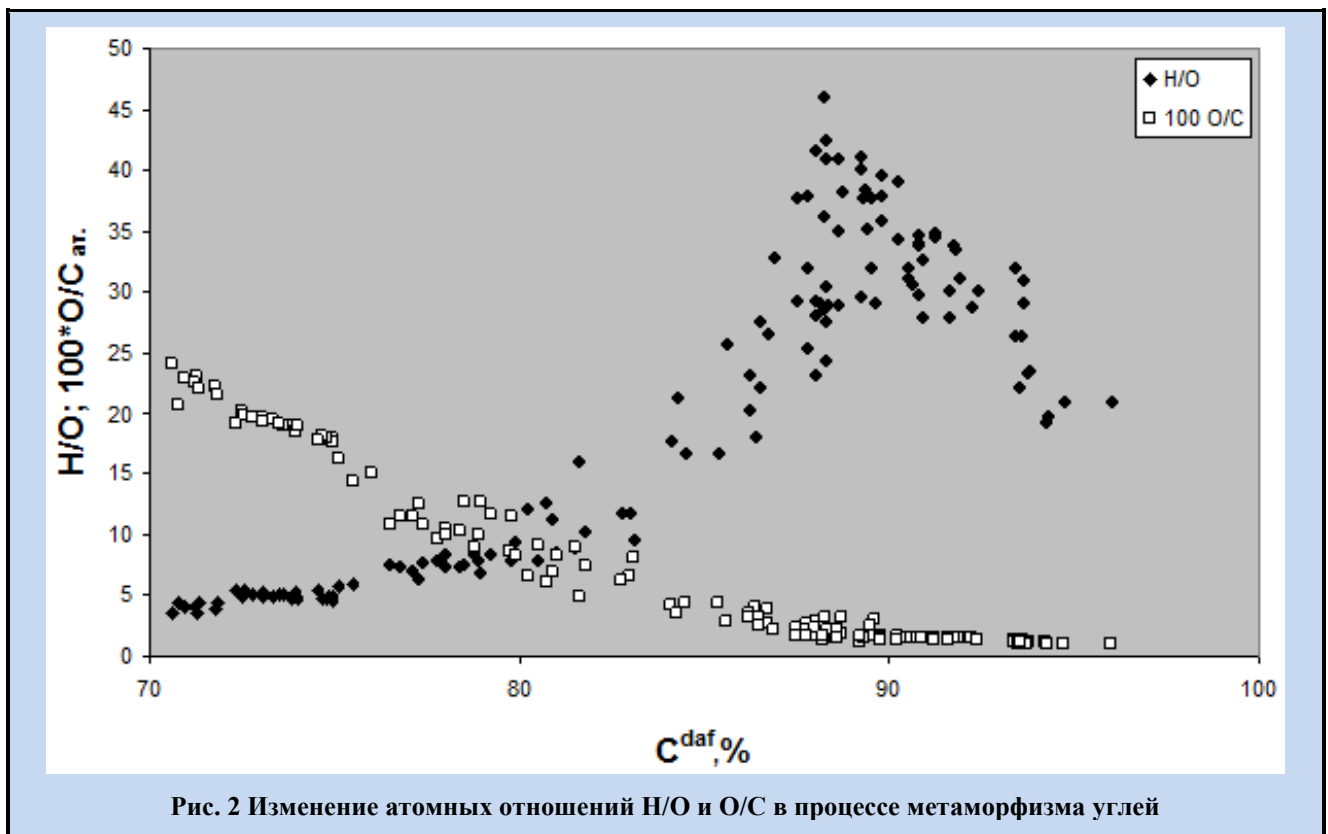


Таблица 1

Стадия метаморфизма (марка угля)	Содержание, %, daf			Количество г-атомов в 100 г ОМУ		
	С	Н	О	С	Н	О
Б	70,8	5,34	19,5	5,9	5,34	1,22
Д	77,13	5,23	14,42	6,43	5,23	0,9
Г	83,63	5,28	7,31	6,97	5,28	0,46
Ж	86,5	5,14	5,69	7,21	5,14	0,36
К	88,3	4,81	4,3	7,36	4,81	0,27

Области C^{daf} примерно 87-88 % при повышенных значениях отношения $(H/O)_{атомное}$ (до 40 и более) соответствуют экстремальные величины многих генетических и технологических свойств углей, например:

- максимумы показателей спекаемости (Y , RI , GK , FSI), текучести пластической массы (F_m), дробимости, теплоты сгорания, выхода жидких нелетучих составляющих, выхода пиридинового и других экстрактов и др.;

- минимумы плотности, упругости, диэлектрической проницаемости, объема молекулярных и микропор ($см^3/г$), общей пористости (%) и др.

Заметный разброс величин H/O при равных значениях C^{daf} (рис. 2) может быть обусловлен, например, различием элементных составов углей разных генетических типов.

В табл. 1 приведены средние содержания углерода, водорода и кислорода в углях начальной и средней стадий метаморфизма.

В первый период углефикации на стадиях от бурых до жирных углей содержание кислорода снижается от 1,22 до 0,36, т.е. на 0,86 г-атома на 100 г ОМУ. Если бы кислород удалялся в составе H_2O , то содержание водорода снизилось бы на 1,72, т.е. до 3,62 г-атома. Однако содержание водорода в первый период углефикации снижается только на 0,2 г-атома (от 5,34 до 5,14 г-атома), что меньше допустимой погрешности его измерения (0,3 % или г-атома). Полагая с учётом этого, что газообразным продуктом химических реакций первого периода углефикации является только диоксид углерода, по данным табл. 1 составлены балансы содержаний углерода (уравнение 1) и кислорода (уравнение 2) в грамм-атомах органической массы бурых и длиннопламенных углей.

$$5,9_B = 6,43_D \times \gamma + X \quad (1),$$

$$1,22_B = 0,9_D \times \gamma + 2X \quad (2).$$

В уравнениях (1) и (2) γ – «выход» угля последующей марки в долях от предыдущей; X – количество г-молекул CO₂, выделившихся при переходе угля от предыдущей стадии метаморфизма к последующей.

Решения уравнений (1) и (2) и аналогичных уравнений для углей марок Д и Г; Г и Ж; Б и Ж представлены в табл. 2. Там же приведены значения выхода летучих веществ из углей предыдущей (V_i^{daf}) и последующей (V_k^{daf}) марок.

Таблица 2

Марки углей	γ	X	V_i^{daf} / V_k^{daf}	γ_v^{daf}
Б – Д	0,885	0,209	48,61/43,66	0,912
Д – Г	0,887	0,246	43,66/37,7	0,904
Г – Ж	0,926	0,293	37,7/31,31	0,907
Б – Ж	0,711	0,772	48,61/31,31	0,763

При переходе от марки Ж к марке К уже заметно снижение содержания водорода в ОМУ (табл. 1), т.е. наряду с CO₂ в состав газообразных продуктов входят водородсодержащие газы H₂O и/или CH₄.

Данные табл. 2 подтверждают стехиометрическими расчётами тот факт, что элементный состав ОМУ в первом периоде метаморфизма определяется реакцией декарбоксилирования с образованием диоксида углерода. Следует отметить близость значений коэффициента γ , рассчитанных разными методами – по уравнениям баланса элементов (1) и (2) и по уравнению (3), связывающему коэффициент γ с выходом летучих веществ из углей предыдущей (V_i^{daf}) и последующей (V_k^{daf}) марок [11]:

$$\gamma_v^{daf} = (100 - V_i^{daf}) / (100 - V_k^{daf}) \quad (3).$$

Образование CO₂ из карбоксильной группы сопровождается переходом водорода к свободной валентности и сильным экзотермическим эффектом – около 60 ккал/моль. Можно предположить, что выделяющееся при этом тепло – один из факторов (возможно, основной), обуславливающих повышение температуры на 3-5 °С с увеличением на каждые 100 м глубины залегания угольного пласта («геотермический градиент»).

В связи с изложенным вполне закономерен вопрос об источниках водорода для образования воды и метана в первый период метаморфизма, когда, как показано на рис. 1 и в табл. 1, водород ОМУ не расходуется на их образование.

В работе [12] изучали состав газообразных продуктов, выделяющихся из донецких витринитовых углей марок Г и К при 20 °С в вакууме до и после механической обработки с целью раскрытия пористой структуры. Для исследований использовали масс-спектрометрию, дериватографию и специальную аппаратуру для подготовки проб в инертной среде и в вакууме

Установлено, что **все летучие продукты**, выделяющиеся из углей в исследованных условиях, **являются реликтовыми**, а эффективная энергия активации процесса их удаления (9-12 ккал/моль) соответствует физической десорбции.

При вакуумировании до 10⁻⁴ Торр основным компонентом летучих продуктов с массовыми числами

менее 44 была влага (m/e = 18), доля которой составляла у газового и коксового углей соответственно 98 и 92 %, а после механической обработки эквивалентной работе разрушения 157 Дж – соответственно 87 и 72 %. Следовательно, влага первого периода метаморфизма является экзогенной (пластовой), адсорбированной на внутренней поверхности и в объёме пор, а потому на её образование не расходуется водород ОМУ.

Что касается метана, то, наряду с представлениями о нём как о продукте реакций дегидрирования [5], в работе [13] высказано мнение, что в процессе метаморфизма под влиянием высоких температур и давлений «**высвобождаются СН₃-радикалы**, которые затем **отрывают атом водорода** от органических молекул и превращаются в метан». В работе [14] образование метана на ранних стадиях метаморфизма также рассматривают в связи с «отрывом» метильных функциональных групп атомов.

График на рис. 1 показывает, что содержание водорода в ОМУ на начальной и средней стадиях метаморфизма (от бурых до жирных углей) практически не снижается, т.е. на этих стадиях реакции **деметилирования и дегидрирования на этих стадиях с заметной скоростью еще не идут**.

На средней и высокой стадиях метаморфизма важную, по мнению авторов [14], роль играют биохимические процессы с участием метаногенерирующих бактерий, на развитие которых не оказывают существенного влияния ни давление вплоть до 20 МПа, ни температура среды на уровне 50-80 °С. Об этом свидетельствует обнаружение термофильных метаногенерирующих бактерий на глубине 1000 и более метров. В рассматриваемом аспекте представляет интерес высказанное в [14] предположение, что метаногенерирующие бактерии усваивают не непосредственно органическую массу угля, а водорастворимое органическое вещество (см. ниже).

На основании анализа элементного состава углей и расчётных выходов CO₂, H₂O и CH₄ (табл. 3) в [11] сделан вывод о том, что в образовании метана на начальных стадиях метаморфизма участвует водород пластовой влаги.

**Выход продуктов углефикации на разных стадиях метаморфизма в % к исходному углю
(по данным [11]).**

Стадия метаморфизма	Выход, %		
	CO ₂	H ₂ O	CH ₄
Д	22	- 11,7	9,3
Г	11	- 5,6	4,8
Ж	7,5	- 2	3,2
К	2,2	- 0,7	2,9
ОС	0,9	0,4	1,9
Т	0	0,7	2,1
ПА	0	0,7	4,3
А	0,4	0,4	5,1

Отрицательные значения выхода влаги на стадиях метаморфизма от марки Д до марки К интерпретируются как доказательство участия пластовой влаги в «реакциях углефикации», ни одна из которых в [11] не приведена.

В работе [15] описан бактериальный механизм происхождения метана в угольных пластах, не связанный с расходом водорода ОМУ. Автор считает, что в пластах углей начальной и средней стадий метаморфизма метан образуется в результате жизнедеятельности бактерий, которые перерабатывают растворённый в пластовой воде диоксид углерода («водорастворимое органическое вещество» по [14]) – продукт реакций декарбокислирования.

По данным [5] карбоксильные группы содержатся в витринитах только наименее зрелых углей, гидроксильные группы – в углях марок от Д до Ж, а карбонильные группы – в углях всех стадий метаморфизма. Следовательно, после распада карбоксильных групп пополнение ресурсов CO₂ для образования метана по предложенному механизму может происходить за счёт окисления карбонильных групп кислородом гидроксильных групп, водород которых присоединяется по месту свободной валентности и остаётся в составе ОМУ.

Важным аргументом в пользу описанного механизма происхождения метана служит широкий интервал значений максимальной влагоёмкости углей индивидуальных марок, например, газовых ($2 \leq W_{\max}, \% \leq 15$), что можно рассматривать как следствие различной глубины биохимических процессов с потреблением пластовой влаги метангенерирующими бактериями.

В связи с изложенным принципиальное значение приобретают результаты выполненного в США эксперимента [16], в ходе которого в угольные пласты заброшенной шахты подавали диоксид углерода и большое количество воды. Через относительно короткое время в угольных пластах, вследствие жизнедеятельности бактерий, был обнаружен метан, количество которого оценили как подтверждающее перспективу промышленной реализации испытанного способа.

Выводы

1. Анализ динамики изменения элементного состава и решение уравнений баланса углерода и кислорода в ОМУ показали, что в углях начальной и средней стадий метаморфизма (до $C^{\text{daf}} \approx 88\%$) переход от предыдущей марки к последующей сопровождается образованием и выделением диоксида углерода, тогда как содержание водорода практически не изменяется, т.е. водородсодержащие летучие продукты не образуются.

2. Влага углей начальной и средней стадий метаморфизма является экзогенной (пластовой), и её происхождение не связано с расходом водорода органической массы углей.

3. Метан, содержащийся в пластах углей начальной и средней стадий метаморфизма, образуется из диоксида углерода и пластовой влаги в результате жизнедеятельности метангенерирующих бактерий, т.е. его происхождение не связано с расходом водорода органической массы углей.

Библиографический список

1. Гюльмалиев А.М. Структурно – химические показатели и классификационные характеристики горючих ископаемых / А.М.Гюльмалиев, И.А.Иванов, Г.С.Головин // ХТТ. – 2004. – № 1. – С. 3-17.
2. Улановский М.Л. Анализ структурных параметров углей Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов. / Марк Леонидович Улановский // Кокс и химия. – 2012. – №2. – С. 2-7.
3. Эттингер И.Л. Газоёмкость ископаемых углей / И.Л.Эттингер. – М.: Недра, 1966. – 223 с.
4. Барышев В.И. Изменение элементного состава гумолитов в процессе углефикации / В.И.Барышев // ХТТ. – 1974. – № 5. – С. 47-52.
5. Нестеренко Л.Л. Основы химии и физики горючих ископаемых / Л.Л.Нестеренко, Ю.В.Бирюков, В.А.Лебедев. – Киев.: Вища Школа, 1987. – 359 с.
6. Гагарин С.Г. Термодинамика передачи водорода в полядерных системах / Сергей Гаврилович Гагарин // ХТТ. – 1992. – № 6. – С. 24-33.
7. Улановский М.Л. Взаимосвязь свойств углей с содержанием водорода при углефикации / Марк Леонидович Улановский // Кокс и химия. – 2011. – № 2. – С. 2-9.
8. Добронравов В.Ф. Оптические показатели витринитов / В.Ф.Добронравов, А.С.Арцер, Э.Ф.Дунаевская // ХТТ. – 1983. – №3. – С. 14-18.
9. Улановский М.Л. Теплота сгорания углей: основные закономерности изменения и новые способы расчёта / Марк Леонидович Улановский // Кокс и химия. – 2010. – №9. – С. 5-12.

10. Улановский М.Л. Теплота сгорания: от бурых углей до графита / **Марк Леонидович Улановский** // *Кокс и химия*. – 2012. – № 8. – С. 2-7.
11. Лифшиц М.М. К вопросу образования метана в угольных пластах и роли воды в процессе углефикации / **Михаил Михайлович Лифшиц** // *ХТТ*. – 1973. – № 2. – С. 24-32.
12. Аронов С.Г. Комплексное масспектрометрическое и дериватографическое исследование начальных стадий превращения углей / **С.Г.Аронов, Н.А.Кекин, М.Л.Улановский [и др.]** // *ХТТ*. – 1980. – № 1. – С. 39.
13. Бажин Н.М. Метан в атмосфере / **Н.М.Бажин** // *Соросовский образовательный журнал*. – 2000. – № 3. – С. 52-57.
14. Алексеев Ф.А. Метан / **Ф.А.Алексеев, Г.И.Войтов, В.С.Лебедев [и др.]**. – М.: Недра, 1978. – 310 с.
15. Улановский М.Л. Происхождение метана в пластах углей начальной и средней стадий углефикации / **Марк Леонидович Улановский** // *Кокс и химия*. – 2011. – № 1. – С. 6-8.
16. **McIntosh J.C.** Coupled hydrology and Paleocene – Eocene coal northern Gulf of Mexico / **Jennifer C.McIntosh, Peter D.Warwick, Anna M.Martini [et al]** // *GSA Bulletin*. – 2010 – № 7/8 – P. 1248-1264.

Рукопись поступила в редакцию 21.12.2012