

01;03;12

Масс-спектрометрическое исследование угольных газов из образцов низкой и высокой степеней углефикации

© А.Н. Завилопуло, М.И. Микита, О.Б. Шпеник

Институт электронной физики НАН Украины,
88017 Ужгород, Украина
e-mail: gzavil@gmail.com

(Поступило в Редакцию 26 июля 2011 г.)

Описаны методы и результаты экспериментального исследования состава газов методом масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом. Эксперимент выполнен на установке с пересекающимися пучками с разделением и регистрацией ионов при помощи монополюсного масс-спектрометра с модернизированным источником ионов. Основной акцент сделан на методику определения молекулярного состава газов, в том числе метана, выходящих из угольного вещества в зависимости от температуры нагрева.

Введение

Состав угольного вещества и характерные масштабы структуры угля определяются степенью метаморфизма (углефикации), глубиной залегания и геофизическими факторами [1]. Особая роль в физических процессах, происходящих в угле, принадлежит метану, поэтому исследование состава угольных газов различными методами представляет актуальную задачу. Заметим, что по оценкам [2] в угольных шахтах Донецкого бассейна Украины содержится $\sim 10^{22}$ м³ метана, поэтому имеется большая вероятность выбросов метана с неопределенными последствиями. При добыче угля, который залегают в глубинных угольных пластах, растет непредсказуемость газодинамических и динамических явлений (выбросы угля и газа, взрывы метана), физическая природа которых не до конца понятна. Кинетика выхода метана из угля и породы непосредственным образом связана с его фазовым состоянием (свободный, адсорбированный в порах и в твердом растворе). Изучение состава газа и кинетики выхода газа из угольных пластов, так же как и задача прогноза загазованности шахт, становится все более актуальной по мере ухудшения горно-геологических условий добычи угля, особенно на больших глубинах [2]. Увеличение глубины залегания угля связано с ростом внешнего давления, что приводит к перераспределению количества метана в самом угле, а также к изменениям в процессах десорбции метана из угля [3,4].

В работе [3] показано, что метан входит внутрь угольного вещества и выделяется на его поверхности в молекулярном виде, т. е. в процессе десорбции не происходит диссоциация молекул метана при их вхождении в твердый раствор в угле. Связь молекул метана с угольным веществом обусловлена силами Ван-дер-Ваальса, а энергия удержания молекулы метана в твердом растворе не является строго определенной величиной. Она зависит от конкретной локализации молекулы: находится ли она в алифатике или в теле кристаллита. Сорбированный углем метан распределяется между твердым раствором (адсорбция) и поверхностью трещин и пор (адсорбция).

Уголь обладает весьма развитой внутренней поверхностью, поэтому количество адсорбированного метана может быть сопоставимо с количеством абсорбированного. На сегодняшний день отсутствуют надежные экспериментальные данные об энергии связи молекулы метана с поверхностью угля, поэтому развитие теории десорбции метана из угля остается актуальной задачей [1,3]. Это подтверждает необходимость развития как теоретических, так и экспериментальных методов исследования кинетики выхода метана из угля и породы. Решения этих вопросов позволяет создать модели фазовых состояний метана и механизма его выхода из угольных пластов.

В данной работе впервые представлены результаты экспериментальных исследований содержания метана и других компонент вещества в составе угольных газов методом масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом. Заметим, что нами в работе [5] описаны результаты масс-спектрометрических исследований угля марки „КЖ“, здесь эти результаты дополнены исследованиями угля другой марки — „А“,¹ которые по составу и свойствам существенно отличаются между собой.

Насколько нам известно, до настоящего времени масс-спектрометрические исследования состава газовых составляющих углей с шахт Украины не проводились, несмотря на очевидную важность таких экспериментов, проводимых в других странах. Так, в работах [6,7] с помощью масс-спектрометрического метода удалось выявить, что при термическом разложении угля разных мерок образуются как низкомолекулярные соединения: бензол, фенол и нафталин, так и высокомолекулярные химические соединения: эфиры бензолтетракарбоновой кислоты, терефталевой, толуоловой и бензойной кислот. Сочетание масс-спектрометрических исследований с термическими методами анализа, обеспечивает получение количественных данных о функциональной зависимости потери массы образца угля от температуры и позволяет качественно контролировать выход метана и других газовых продуктов разложения.

¹ Образцы угля представлены Институтом физики горных процессов НАН Украины, Донецк.

1. Эксперимент

Эксперимент выполнялся на установке, подробно описанной в работе [8]. Молекулярный пучок угольных газов из эффузионного источника направляется под прямым углом в источник ионов. В качестве аналитического прибора использовался монополюсный масс-спектрометр (ММС) типа MX-7304A с модернизированным источником ионов [9], который работает в режиме стабилизации электронного тока и позволяет получать пучки электронов регулируемой энергии в диапазоне 5–10 eV при токах порядка 0.03–0.3 mA и неоднородности по энергиям не хуже $\Delta E = 180$ meV на половине высоты функции распределения.

Остановимся более подробно на схеме источника ионов, которая показана на рис. 1. Электроны, эмитируемые катодом прямого накала 2, осциллируют в пространстве анод–отражатель электронов 3–1, которое является областью ионообразования. Экстракция ионов из источника на входной электрод анализатора обеспечивается тандемом из цилиндрического отражателя ионов 7 и вытягивающего электрода 4. Это обеспечивает эффективную форму электрического поля для извлечения ионов из области ионообразования. Кроме того, отражатель ионов 7 препятствует попаданию электронов в область повышенного градиента вытягивающего потенциала, поэтому ионы, извлекаемые из источника, имеют небольшой разброс по энергиям, а уменьшение разброса образующихся ионов по энергиям в источнике увеличивает эффективность последующей фокусировки в зону анализатора ионов. Для предотвращения проникновения ионов сквозь стенки сетчатого анода служит сетка 8. Форма отражателя ионов приводит к изменению конфигурации поля, чем увеличивается число ионов, попадающих в область анализатора. Это повышает

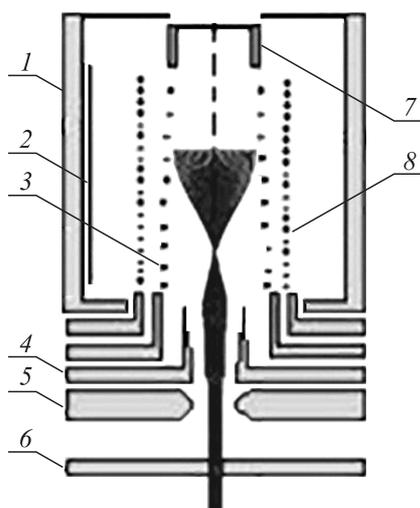


Рис. 1. Схема источника ионов: 1 — отражатель электронов, 2 — катод, 3 — анод, 4 — вытягивающий электрод, 5 — фокусирующий электрод, 6 — входная диафрагма блока анализатора ионов, 7 — отражатель ионов, 8 — сетка.

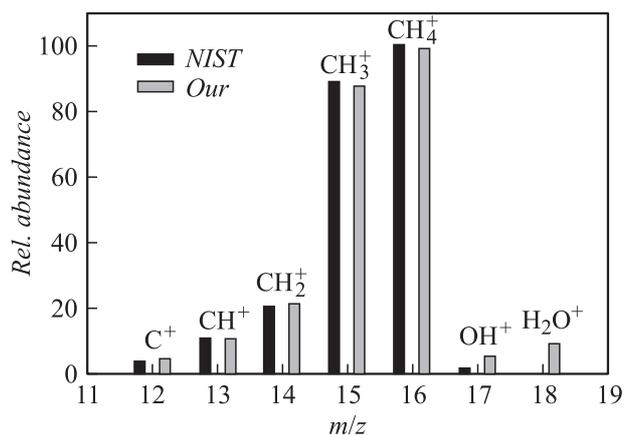


Рис. 2. Масс-спектр метана.

чувствительность прибора и значительно уменьшает влияние побочных факторов на процесс формирования ионного пучка.

Ионы регистрируются измерительной системой, позволяющей осуществлять цифровую и аналоговую индикацию их массового числа и измерять интенсивность полезного сигнала в режимах ручной, циклической и программной развертки спектра масс. Надежный контроль основных параметров масс-спектрометра осуществляется ЭВМ, что позволяет измерять как масс-спектры, так и энергетические зависимости эффективных сечений ионизации атомов и молекул в диапазоне энергий от порога процесса до 100 eV. Модернизация программного обеспечения и управления работой масс-спектрометра позволила работать в многофункциональном режиме: измерять отдельные участки масс-спектра или, настроившись на несколько масс, измерять одновременно в одинаковых условиях функции ионизации, т. е. зависимость выхода ионов от энергии бомбардирующих электронов материнской молекулы и дочерних фрагментов, образованных в результате диссоциативной ионизации. Кроме того, модернизированная нами установка позволяет производить одновременно в одинаковых экспериментальных условиях измерения масс-спектров эталонных газов, используемых для калибровки, и состава угольных газов.

В качестве контрольного эксперимента и с целью проверки работоспособности установки нами исследовался масс-спектр газообразного метана (чистота 99.963%). На рис. 2 представлен масс-спектр молекулы метана в сравнении с масс-спектром метана, взятым из базы данных NIST [10]. Заметим, что в приведенном на рис. 2 масс-спектре, полученном при энергии ионизации 70 eV, отсутствует пик, соответствующий молекуле воды ($m/z = 18$). В связи с этим не понятно происхождение пика с $m/z = 17$, который может возникать только как результат диссоциативной ионизации молекулы H_2O [11], что подтверждается нашими измерениями. Другие масс-пики в нашем масс-спектре хорошо коррелируют с данными NIST, а

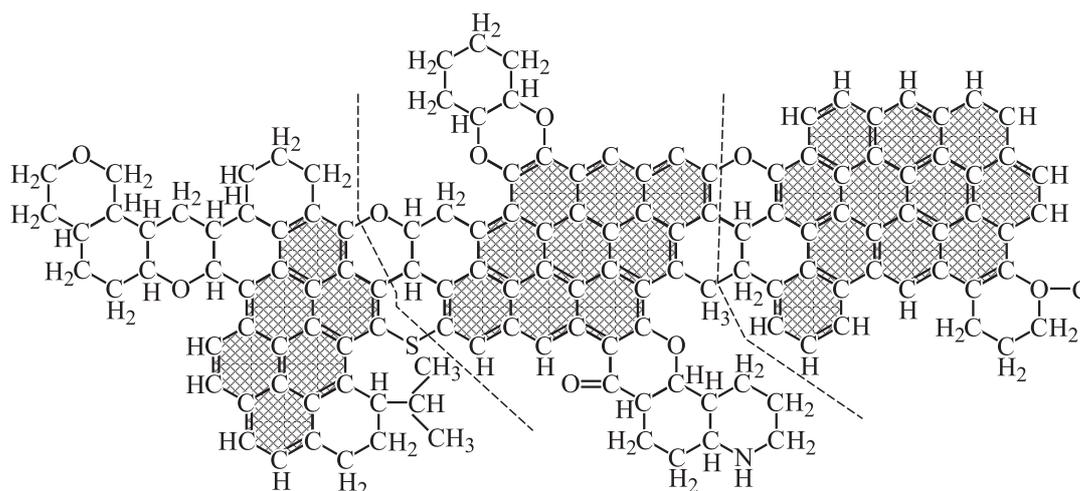


Рис. 3. Структурная модель макромолекулы угля.

именно: интенсивность материнского масс-пика основного метана ($m/z = 16$) относится к дочерним фрагментным масс-пикам ($m/z = 15$, $m/z = 13$) по данным NIST: $\text{CH}_4/\text{CH}_3 = 1.126$; $\text{CH}_4/\text{CH} = 9.353$ и наши: $\text{CH}_4/\text{CH}_3 = 1.130$; $\text{CH}_4/\text{CH} = 9.379$ практически совпадают.

На дериватографе МОМ также методом дифференциально-термического анализа (ДТА) исследованы образцы угля марки „КЖ“, „А“ в интервале температур от комнатной до 1300 К при скорости нагрева $5^\circ/\text{min}$.

2. Результаты и их обсуждение

Имеется несколько различных подходов к составлению и описанию структурной модели макромолекулы угля. Наиболее популярной является представленная на рис. 3 модель, предложенная Фуksom и Ван-Кревеленом [1]. В этой модели центральная ароматическая часть макромолекулы содержит от 6 до 11 конденсированных ядер, соединенных друг с другом и с расположенными вокруг гидроароматическими образованиями, которые состоят из гетероатомов и боковых заместителей. Ароматические ядра заштрихованы (см. рис. 3), а штриховые линии показывают возможные места распада макромолекулы (по эфирным связям). Участки разрыва связи могут быть также в местах соединения ароматических ядер с периферийными гидроароматическими группами. Анализируя структурную модель макромолекулы угля, можно заключить, что основными компонентами углей являются атомы углерода, водорода и кислорода. Важнейшей особенностью соединений углерода является способность к образованию прочных связей атомов друг с другом. Существуют более поздние гипотезы, основанные на экспериментальных результатах, полученных методом ЯМР. Суть одной из них [12] сводится к предположению, что структура органической массы угля состоит из

жесткой молекулярной сетки (макромолекулярная фаза), внутри которой находится молекулярная компонента (молекулярная фаза). Молекулярная фаза состоит из сравнительно небольших молекул с различным химическим составом и физическим состоянием. В подтверждение этого было идентифицировано в образцах битуминозного угля методом масс-спектрометрии высокого разрешения [13] более 300 молекулярных компонент, т.е. только с помощью этого метода можно определить летучую часть молекул молекулярной фазы. С увеличением степени углефикации (фазы углеобразования) протекают реакции, приводящие к удалению кислорода и водорода из угля с образованием молекул типа CO , CO_2 , CH_4 , H_2O , которые входят в состав угольных газов [1]. Кроме того, там содержатся углеводороды, а также водород, сернистый газ, инертные газы. Основной и самый опасный газ в угольных пластах — это метан, который является первым членом гомологического ряда насыщенных углеводородов.

Таким образом, исходя из описания структурной модели макромолекулы угля, можно сделать вывод, что метод масс-спектрометрии имеет несравненные преимущества перед другими методами, поскольку позволяет определять элементный состав и изменение его для углей с разной степенью метаморфизма. В настоящей работе исследовались образцы углей: жирнококсуемого (класс мягких пород — низкой степени метаморфизма) и антрацитов (класс твердых пород — высокой степени метаморфизма).

Уголь марки „КЖ“

Образцы жирнококсуемого угля (низкой степени углефикации) марки „КЖ“ (1–2 г.) измельчались и засыпались в контейнер эффузионного источника, который можно было нагревать в диапазоне температур 300–1100 К. В этом диапазоне температур с интервалом 20–30 К измерялся масс-спектр от 1 до 150 а.у. при

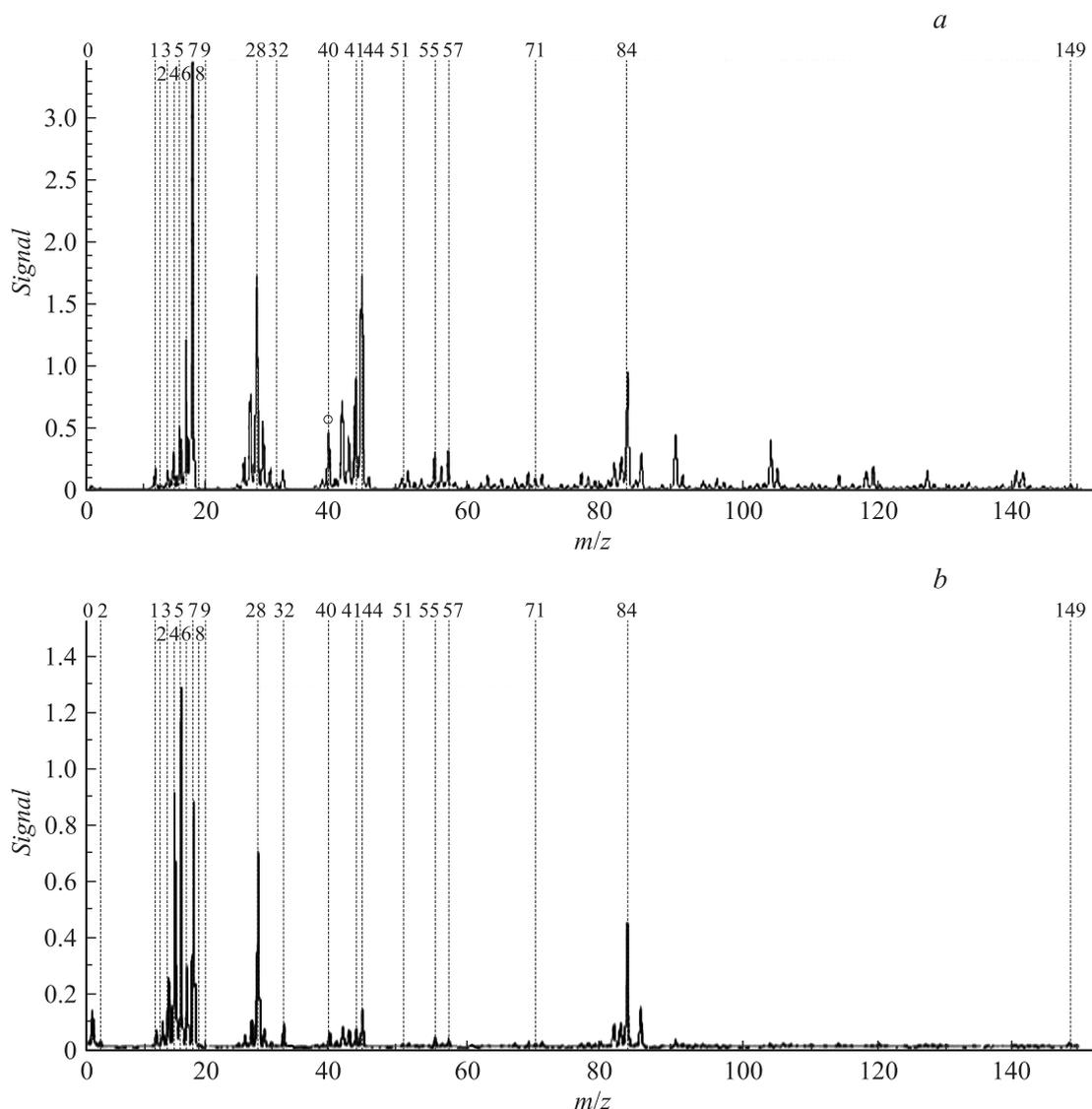


Рис. 4. Масс-спектры угольных газов образцов: *a* — марки „КЖ“ при температуре 800 К. *b* — марки „А“ при температуре 970 К.

энергии электронного пучка, равной 70 eV. Как было показано в [14], средний выход летучих веществ угля марки „КЖ“ составляет 18–35%, и они имеют высокую химическую активность. На рис. 4, *a* представлен масс-спектр исследованных угольных газов для температуры 800 К угля марки „КЖ“. В начальной стадии нагрева при температуре 300 К интенсивными являются пики с массовыми числами 14, 16, 28 и 32, что является следствием десорбции газов (N_2 , O_2 , CO) преимущественно с поверхностных слоев угольного вещества. По мере повышения температуры (см. таблицу) картина масс-спектра изменяется: при 400 К максимальным по интенсивности является пик с $m/z = 18$ (H_2O^+) и $m/z = 17$ (OH^+), свидетельствующий об интенсивном обезвоживании образца, а при температуре 800 К появляются пики, соответствующие выходу ароматических соединений: бензол (C_6H_6 — $m/z = 78$), толуол (C_7H_8 — $m/z = 91$), нафталин ($C_{10}H_8$ — $m/z = 128$),

инден (C_9H_8 — $m/z = 116$), алкилзамещенных производных бензола ($m/z = 105$, $m/z = 119$) и алифатических соединений: ацетилен (C_2H_2 — $m/z = 26$), C_2H или HCN ($m/z = 27$), C_2H_5 ($m/z = 29$), этан (C_2H_6 — $m/z = 30$), C_3H_3 ($m/z = 39$). Как следует из таблицы, основным продуктом разложения угля при температуре 800 К является метан, о чем свидетельствуют высокая интенсивность ионного пика CH_4^+ ($m/z = 16$) и продуктов диссоциативной ионизации (см. рис. 4) молекулы метана: CH_3^+ ($m/z = 15$), CH_2^+ ($m/z = 14$) и CH^+ ($m/z = 13$).

По измеренным масс-спектрам строились температурные зависимости выхода молекулярных ионов угольных газов исследуемого образца. На рис. 5, *a* приведены графики температурных зависимостей наиболее интересных ионных пиков, соответствующие ионам молекулы метана, воды и углекислого газа для угля марки „КЖ“, при этом учтены вклады ионов остаточного газа с инден-

Относительные интенсивности ионных пиков

| Ион | m/z | Температура | | | | | |
|--------------------------------------|-------|-------------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | | 300 К | | 500 К | | 800 К | |
| | | „КЖ“ | „А“ | „КЖ“ | „А“ | „КЖ“ | „А“ |
| $^{84}\text{Kr}^+$ | 84 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| CH^+ | 13 | — | — | 3.1 | — | 24.1 | 15.9 |
| CH_3^+ | 15 | — | — | 8.7 | — | 252.9 | 157.3 |
| CH_4^+ | 16 | 16.4 | 34.1 | 41.8 | 47 | 273.7 | 204.1 |
| OH^+ | 17 | 91.1 | 8.1 | 318.1 | 12.4 | 123.8 | 57.1 |
| $\text{H}_2\text{O}^+/\text{NH}_4^+$ | 18 | 328.5 | 20.4 | 1188.5 | 44.9 | 466.6 | 153.6 |
| C_2H_2^+ | 26 | — | — | 5.5 | — | 68.6 | 7.3 |
| C_2H_3^+ | 27 | 9.7 | — | 14.4 | — | 200.1 | 15.7 |
| CO^+/N_2^+ | 28 | 125.3 | 547.6 | 79.1 | 547.6 | 335.8 | 110.7 |
| C_2H_5^+ | 29 | 16.2 | 11.3 | 22.7 | 11.3 | 166.9 | 10.3 |
| C_2H_6^+ | 30 | — | — | 4.7 | — | 35.4 | 4.3 |
| C_3H_3^+ | 39 | 7.2 | 5.1 | 7.7 | 5.1 | 120.3 | 8.7 |
| CO_2^+ | 44 | — | 4.9 | 31.4 | 4.9 | 164.6 | 12.9 |
| C_6H_6^+ | 78 | — | — | 5 | — | 17.4 | 5.7 |
| C_7H_8^+ | 91 | — | — | 7.6 | — | 59.8 | 7.3 |
| C_8H_6^+ | 105 | — | — | 6.6 | — | 39.2 | 4.1 |
| C_9H_8^+ | 116 | — | — | 5 | — | 7.8 | 5.6 |
| $\text{C}_9\text{H}_{11}^+$ | 119 | — | — | 3.5 | — | 14.7 | 3.6 |
| $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ | 128 | — | — | 4.6 | — | 8.2 | 4.5 |

тичными массовыми числами. Так, интенсивность пика, соответствующего молекулярному иону молекулы метана ($m/z = 16$), была скорректирована на пик, возникающий вследствие диссоциативной ионизации молекулы кислорода. Температурная зависимость выхода молекул воды ($m/z = 18$) имеет довольно сложный характер: два максимума в диапазоне температур 300–450 К и один в области 700 К. Первый пик, по-видимому, связан с дегидратацией (реакция с отщеплением молекул воды) поверхностных слоев угольного вещества, а второй — за счет обезвоживания молекулярной матрицы. По поводу возникновения третьего максимума можно высказать предположение о том, что он соответствует выходу молекулы амина (NH_4) также с $m/z = 18$. Выход молекул углекислого газа ($m/z = 44$) происходит в два этапа: сначала десорбируются молекулы с поверхностных слоев угля в интервале температур 320–400 К, затем происходит разложение молекулярной структуры угольной матрицы, которому соответствует максимум в интервале температур 550–600 К на кривой (рис. 5, *a*).

Естественно, что наибольший интерес представляет температурная зависимость выхода молекул метана (кривая 2 на рис. 5, *a*). Как видим, в интервале температур 300–600 К наблюдается низкий уровень выделения молекул метана, который, очевидно, связан с поверхностным испарением. Интенсивный выход метана начинается с температуры 650 К и выходит на максимум при 720 К, с дальнейшим ростом температуры количество метана уменьшается. Следует отметить, что относительно высокая интенсивность пика CH_4^+ среди других ионных пиков продуктов разложения является подтвер-

ждением высокотемпературной стабильности этого соединения, широкий температурный диапазон указывает на то, что возникновение этой молекулы происходит в результате не одного, а нескольких процессов [15].

На рис. 5, *a* (кривая 1) приведена ДТА-зависимость от температуры для угля марки „КЖ“. Как известно [16], термография является одним из наиболее чувствительных и совершенных методов физико-химического анализа вещества, позволяющего исследовать разного рода фазовые превращения простых и сложных систем. Наиболее эффективно этот метод применяется для исследования веществ, в которых при нагревании или охлаждении происходит изменение удельной теплоемкости, которая, в свою очередь, сопровождается выделением (экзотермический эффект) или поглощением (эндотермический эффект) тепла. Поэтому нами проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) исследуемых образцов угля. Как следует из этой зависимости, в начале нагрева проявляется эндотермический эффект в области 400–450 К, который связан с обезвоживанием. Отметим, что в этом же диапазоне температур наблюдается максимум на кривой 4 (рис. 5, *a*) для молекулы воды. Максимум на ДТА-кривой в области температур 450–650 К свидетельствует об относительно большом экзотермическом эффекте, который связан с выделением окиси углерода (СО). Далее, в интервале темпера-

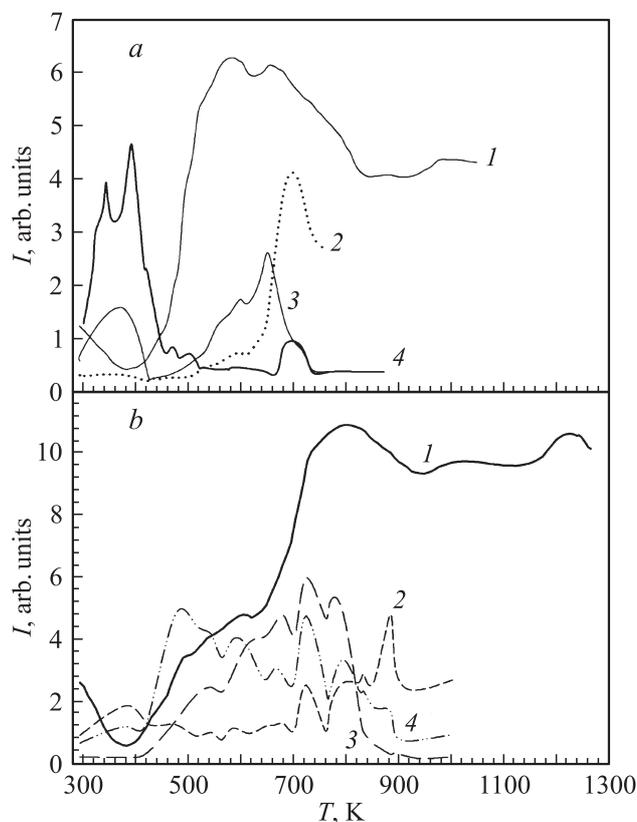


Рис. 5. Температурные зависимости выхода молекул воды (4), метана (2), углекислого газа (3) и кривая ДТА (1) для угля марки „КЖ“ (*a*) и „А“ (*b*).

тур 650–700 К на термограмме четко выделяются две особенности, которые соответствуют эндотермическому процессу.

Важно было определить процентное содержание летучих компонент, такие измерения проведены двумя независимыми методами: на аналитических весах с точностью 10^{-7} kg определялся вес вещества до загрузки в эффузионный источник и после окончания эксперимента, аналогично измерялась потеря веса угольного вещества после ДТА-измерений. Оказалось, что выход летучих компонент в обоих случаях находится в пределах 17–20% и удовлетворительно согласуется с данными работы [1] для этой марки угля.

Уголь марки „А“

Подготовка образцов угля для исследований проводилась аналогично, как и для марки „КЖ“. Уголь марки „А“ относится к классу твердых пород антрацитов и существенно отличается по многим параметрам от марок „К“ и „Ж“. На рис. 4, *b* изображены масс-спектры угля марки „А“. Как видим, поведение масс-спектров несколько отличается от угля марки „КЖ“. В частности, отметим гораздо меньшее количество ионных пиков в масс-спектрах и относительно низкую их интенсивность. Это является следствием того, что уголь марки „А“ имеет не очень большой процент летучих веществ (~ 8%) по сравнению с углем марки „КЖ“.

Приведенные в таблице данные показывают, что содержание влаги в отличие от гуля марки „КЖ“ в антрацитах также невысоко, о чем свидетельствует интенсивность пиков с $m/z = 18$ и $m/z = 17$ при температуре 300 К. Достаточно высокую интенсивность имеют ионные пики с $m/z = 28$ и $m/z = 32$, которые могут соответствовать ионам CO^+ , N_2^+ и O_2^+ , интенсивность которых с ростом температуры уменьшается. Интенсивность пиков, массы которых соответствуют молекулярному иону метана и его фрагментов ($m/z = 16$, $m/z = 15$, $m/z = 14$), достигают своего максимального значения при значительно более высокой температуре, чем для угля марки „КЖ“, что, возможно, связано с другим механизмом существования молекулы метана в угольном веществе антрацита. Отсутствие некоторых ионных пиков ароматических и алифатических компонентов для угля марки „А“ по сравнению с „КЖ“ даже при температуре 1000 К, возможно, является следствием того, что эти комплексы испаряются при значительно более высокой температуре, чем те, при которых производились наши измерения, либо такие компоненты вообще отсутствуют в данной марке угля.

На рис. 5, *b* показаны температурные зависимости выхода молекулярного иона метана ($m/z = 16$), молекулы воды ($m/z = 18$) и углекислого газа ($m/z = 44$), образовавшихся в результате ионизации электронным ударом угля марки „А“. Так же как для угля марки „КЖ“, были учтены вклады ионов с идентичными массовыми числами. Интенсивность пика, соответствующего

$m/z = 16$ (кривая 2, рис. 2, *b*), была скорректирована с интенсивностью пика, возникающего вследствие диссоциативной ионизации молекулы кислорода, т.е. атомарного иона O^+ . Аналогично интенсивность пика, соответствующего $m/z = 14$, была скорректирована с интенсивностью пика, возникающего вследствие диссоциативной ионизации молекулы азота, т.е. атомарным ионом N^+ . Температурная зависимость выхода метана из угля марки „А“ имеет характерную особенность, которая заключается в наличии нескольких максимумов в исследуемом диапазоне температур. Первый из которых находится при температуре примерно 500 К и, очевидно, является следствием выделения адсорбированного метана, который находится в поверхностных слоях угольного вещества. В диапазоне температур 600–900 К наблюдаются несколько максимумов интенсивности выхода молекулы метана, которые, очевидно, связаны с поверхностным испарением. Интенсивный выход метана начинается в интервале температур 700–900 К и выходит на максимум при $T = 900$ К.

Следует отметить, что относительно высокая интенсивность образованного метана среди других продуктов разложения угля марки „А“ является подтверждением его высокотемпературной стабильности. Такой широкий температурный диапазон (500–900 К) указывает, возможно, на то, что источником образования метана, как и в случае марки „КЖ“, является более чем один процесс [15].

Интересными, по нашему мнению, для угля марки „А“ являются температурные зависимости выхода некоторых типичных фрагментов, таких как углерод ($m/z = 12$), а также фрагменты с массовыми числами $m/z = 27$ и $m/z = 41$, представлены на рис. 6. Для фрагментов с $m/z = 27$ и $m/z = 41$ наблюдаются два максимума. Первый — около 500 К и второй — около 800 К. Фрагмент с массовым числом 27, вероятнее всего, соответствует молекулам C_2H_3 или HCN , а фрагмент из $m/z = 41$ соответствует C_3H_5 или CH_3CN . Поскольку второй механизм $m/z = 27$ является более интенсивным

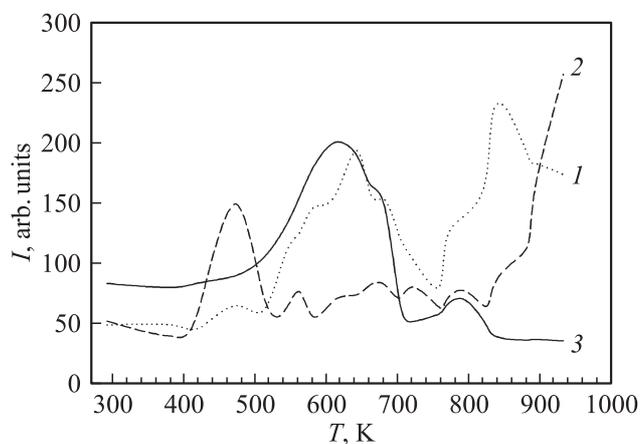


Рис. 6. Температурные зависимости выхода углерода (1) и соединений с $m/z = 27$ (2) и $m/z = 41$ (3) для угля марки „А“.

по сравнению со вторым максимумом $m/z = 41$, то можно предположить, что первый максимум соответствует максимальному выходу алифатических фрагментов из так называемых „мостов“, которые соединяют ароматические адра макромолекулы угля (см. рис. 3). Тогда как максимум в высокотемпературном диапазоне соответствует развалу гетероатомных структур с образованием HCN. Максимумы выхода некоторых ароматических фрагментов для угля марки „А“, таких как бензол ($m/z = 78$) и ион тропилия ($m/z = 91$), соответствуют температуре 900 К, что значительно выше чем для марки „КЖ“ (см. таблицу).

Результаты дифференциально-термического анализа для угля марки „А“ приведены на рис. 5, *b* (кривая 1). Как видно из этой кривой, термодеграция угля этой марки происходит в несколько этапов: сначала, как и в случае угля марки „КЖ“, на термограмме наблюдается эндотермический эффект в области 400–600 К, который, очевидно, связан с выделением воды. В области температур 400–600 К наблюдаются относительно большие экзотермические эффекты, которые, возможно, связаны с частичным окислением угля и выделением оксида углерода (СО). На кривой в интервале температур 600–700 К наблюдается небольшой эндотермический эффект, а в области 650–800 К заметный экзотермический эффект и эндотермический эффект при 950 К. В области температур 1200–1300 К наблюдается экзотермический эффект, который, очевидно, связан с горением или коксованием угля. Методом взвешивания до исследования и после нагрева до 1300 К определена потеря массы, которая составляет 68.6%, что свидетельствует о испарении летучих компонент и изменении химического состава. При масс-спектрометрических исследованиях потеря массы при нагревании до 920 К составляла лишь 9.6%, что соответствует данным таблицы для угля марки „А“ по выходу летучих соединений.

Интересно было сравнить динамику выхода различных молекулярных компонент газов для углей марок „КЖ“ и „А“. Такое сравнение относительных интенсивностей ионных пиков в масс-спектрах угольных газов, полученных при разных температурах, приведены в таблице. Значения интенсивностей всех пиков, приведенных в таблице, приводились к интенсивности ионного пика изотопа $^{84}\text{Kr}^+$, поскольку пик этой массы, так же как и пик, соответствующий иону Kr^{++} , отсутствуют в масс-спектрах исследуемых газов.² Как видно из таблицы, интенсивности газовых компонент для угля марок „А“ и „КЖ“ при разных температурах отличаются. А именно: ионные пики, соответствующие составным компонентам угольного вещества для марки „А“, почти вдвое меньше при одной и той же температуре, чем для марки „КЖ“, а также появление ряда пиков для марки „А“ соответствует значительно более высокой температуре,

² Газообразный криптон напускался в камеру столкновений через специальный натекатель.

чем для марки „КЖ“, что, возможно, объясняется разной степенью углефикации данных образцов.

Интересен тот факт, что соотношение $\text{OH}^+/\text{H}_2\text{O}^+$ по данным работ [10,11] составляет примерно 21%, тогда как в нашем случае (см. таблицу) для угля марки „КЖ“ такое соотношение равно примерно 26–27%, а для угля марки „А“ колеблется от 27 (при 500 К) до 40% (при 800 К). На основании этого можно сделать вывод, что пик с $m/z = 18$ соответствует не только выходу молекулы воды, но и с большой вероятностью катиону аммония (NH_4^+).

Заключение

Нами впервые были проведены масс-спектрометрические и ДТА-исследования для образцов углей, взятых из Донецкого угольного бассейна, с различным процентным содержанием летучих веществ. В частности, для марки „КЖ“ масс-спектрометрическим методом при термическом разложении были обнаружены ароматические (бензол, нафталин, инден) и алифатические (ацетилен, этан) соединения. Относительно угля марки „А“, который имеет меньший процент летучих веществ, появление отдельных компонент наблюдалась при значительно более высокой температуре, а их интенсивность была гораздо ниже.

Основным соединением, которое выделялось при термическом нагреве угля, как и ожидалось, оказался метан. Температура его появления была выше чем температуры появления ароматических и алифатических соединений и колебалась в диапазоне 500–600 К — для марки „КЖ“ и 700–800 К — для марки „А“. Процентное содержание метана судя по интенсивностям его пиков в масс-спектре оказалось гораздо большим в угле марки „КЖ“, чем для „А“. Наличие двух (для угля марки „КЖ“) и более (для угля марки „А“) максимумов на температурной зависимости выхода ионов метана свидетельствует, по нашему мнению, о различном механизме существования этого соединения в угольном веществе.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины по проекту „Исследование фазового состояния и содержания метана с целью повышения уровня безопасности работ при угледобыче“.

Список литературы

- [1] Алексеев А.Д. Физика угля и горных процессов. Киев: Наукова думка, 2010. 423 с.
- [2] Алексеев А.Д., Фельдман Э.П. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. С. 48–53.
- [3] Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Гуменник К.В. и др. // ЖТФ. 2007. Т. 77. С. 65–74.
- [4] Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Фельдман Э.П. и др. // Горный журн. 2001. № 5. С. 32–36.
- [5] Завилопуло А.Н., Микита М.И., Шпеник О.Б. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. С. 44–51.

- [6] Szabo P., Varhegyi G., Till F., Szekely T. // *Thermochimica Acta*. 1990. Vol. 170. P. 167–177.
- [7] Matuschek G., Kettrup A.A. // *J. Analytical and Appl. Pyrolysis*. 1999. Vol. 51. P. 223–237.
- [8] Завилопуло А.Н., Агафонова А.С., Снегурский А.В. // *ЖТФ*. 2010. Т. 80. С. 27–32.
- [9] Агафонова А.С., Сурков В.А., Завилопуло А.Н., Миронец В.А. Источник ионов (Джерело іонід-укр.) // Патент Украины № 58673, 09.08.2010.
- [10] Mallard G., Linstrom P.J. // *NIST Standard Reference Database*. 2000. Vol. 69. <http://www.webbook.nist.gov>.
- [11] Завилопуло А.Н., Чупев Ф.Ф., Шпенник О.Б. // *ЖТФ*. 2005. Т. 75. С. 19–24.
- [12] Marzec A., Jurkiewich A., Pislewski N. // *Fuel*. 1983. Vol. 62. P. 996–998.
- [13] Bodzek D., Marzec A. // *Fuel*. 1981. Vol. 60. P. 47–51.
- [14] Кизильштейн Л.Я. Геохимия и термохимия углей. Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 2006. 288 с.
- [15] Herod A.A., Stokes B.J., Radeck D. // *Fuel*. 1991. Vol. 70. P. 329–340.
- [16] Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука. 1969. 396 с.