

03;12

Масс-спектрометрическое исследование угольных газов

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

Институт электронной физики НАН Украины, Ужгород, Украина

E-mail: gzavil@gmail.com

Поступило в Редакцию 16 марта 2011 г.

Описаны методика и результаты экспериментального исследования состава угольных газов методом масс-спектрометрии электронным ударом. Эксперимент выполнен на установке с пересекающимися пучками с разделением и регистрацией ионов при помощи монополярного 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.

Состав угольного вещества и характерные масштабы структуры угля определяются степенью метаморфизма, 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. В угольных пластах Донецкого бассейна Украины содержится $\sim 10^{22} \text{ м}^3$ метана. При добыче угля, который залегает на 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 кинетика выхода газа из угольных пластов, так же как и задача прогноза загазованности шахт, становится все более актуальным по мере ухудшения горногеологических условий добычи угля на больших глубинах [2]. Увеличение глубины залегания угля связано с ростом давления, что приводит к перераспределению количества метана, а также к изменениям в процессах десорбции метана из угля [3,4].

В данной работе впервые представлены результаты экспериментальных исследований содержания метана и других компонентов в

составе угольных газов методом масс-спектрометрии электронного удара. Насколько нам известно, масс-спектрометрические исследования состава газовых составляющих углей с шахт Украины не проводились, несмотря на очевидную важность таких экспериментов. Однако в работах [5,6] с помощью масс-спектрометрического метода удалось выявить, что при термическом разложении угля 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 функции зависимости потери массы образца от температуры и позволяет качественно контролировать выход продуктов разложения.

Эксперимент выполнялся на установке (подробно описана в [7]) с пересекающимися под прямым углом электронным и молекулярным пучками. В качестве аналитического прибора использовался монополярный масс-спектрометр типа МХ-7304А, основной рабочий диапазон масс которого составляет от 1 до 200 а.е.м. с разрешением на уровне 10% высоты пиков $1M$, где M — массовое число иона, а в обзорном режиме от 1 до 400 а.е.м. с разрешением на 50% высоты пиков. Модернизированный источник ионов работает в режиме стабилизации электронного тока и позволяет получать пучки электронов регулируемой энергии в диапазоне 5–90 eV при токах порядка 0.03–0.3 mA и неоднородности электронов по энергиям не хуже $\Delta E = 180$ meV на половине высоты функции распределения. 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. Давление остаточных газов в вакуумной камере было не хуже $3 \cdot 10^{-5}$ Pa. В этих условиях измерялся фоновый масс-спектр, основными компонентами которого были масс-пики молекул H_2O , N_2 и O_2 . В приведенных на рис. 1–3 масс-спектрах фон от остаточного газа учитывался путем автоматического вычитания фонового масс-спектра из измеренного сигнала при работе источника молекулярного пучка. С целью проверки работоспособности установки перед постановкой

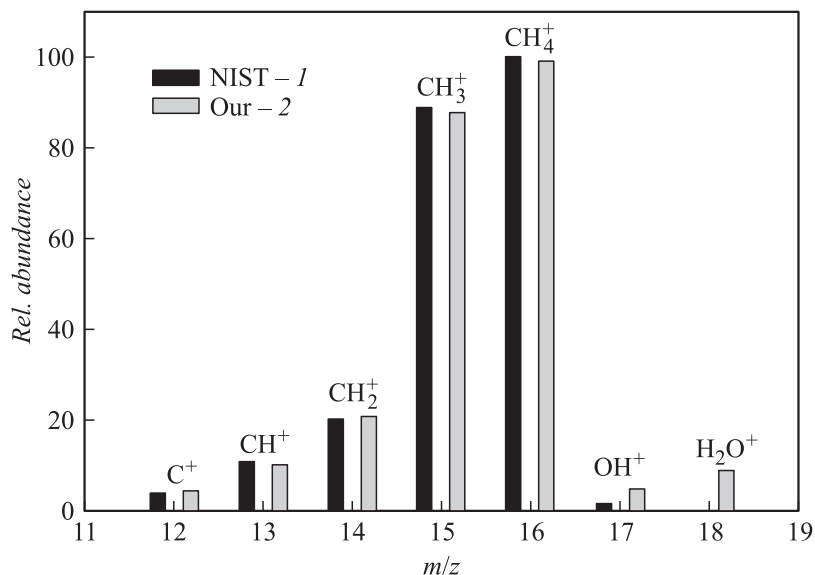


Рис. 1. Масс-спектр молекулы метана: 1 — наши данные, 2 — данные NIST [8].

экспериментов с угольными газами нами проведены исследования масс-спектра газообразного метана, результаты которых представлены на рис. 1. Там же приведен масс-спектр газообразного метана, взятый из базы данных NIST [8]. Как видим, наши результаты хорошо согласуются с данными NIST; и, что показательно, отношения основного (материнского) масс-пика метана $m/z = 16$ к дочерним фрагментным масс-пикам с $m/z = 15, 13$ (NIST: CH_4/CH_3 , $\text{CH} = 1.126; 9.353$, наши: CH_4/CH_3 , $\text{CH} = 1.130; 9.379$) практически совпадают. Заметим, что модернизированная нами установка позволяет производить одновременно измерения масс-спектров эталонных газов и исследуемых образцов угля.

Сложность структурной модели макромолекулы угля иллюстрируется рис. 2, *b*. Центральная ароматическая часть макромолекулы содержит от 6 до 11 конденсированных ядер, соединенных друг с другом, с расположенными вокруг гидроароматическими образованиями, которые состоят из гетероатомов и боковых заместителей. Ароматические ядра заштрихованы (рис. 2, *b*), а пунктирные линии показывают возможные места распада макромолекулы (по эфирным связям). Участки разрыва

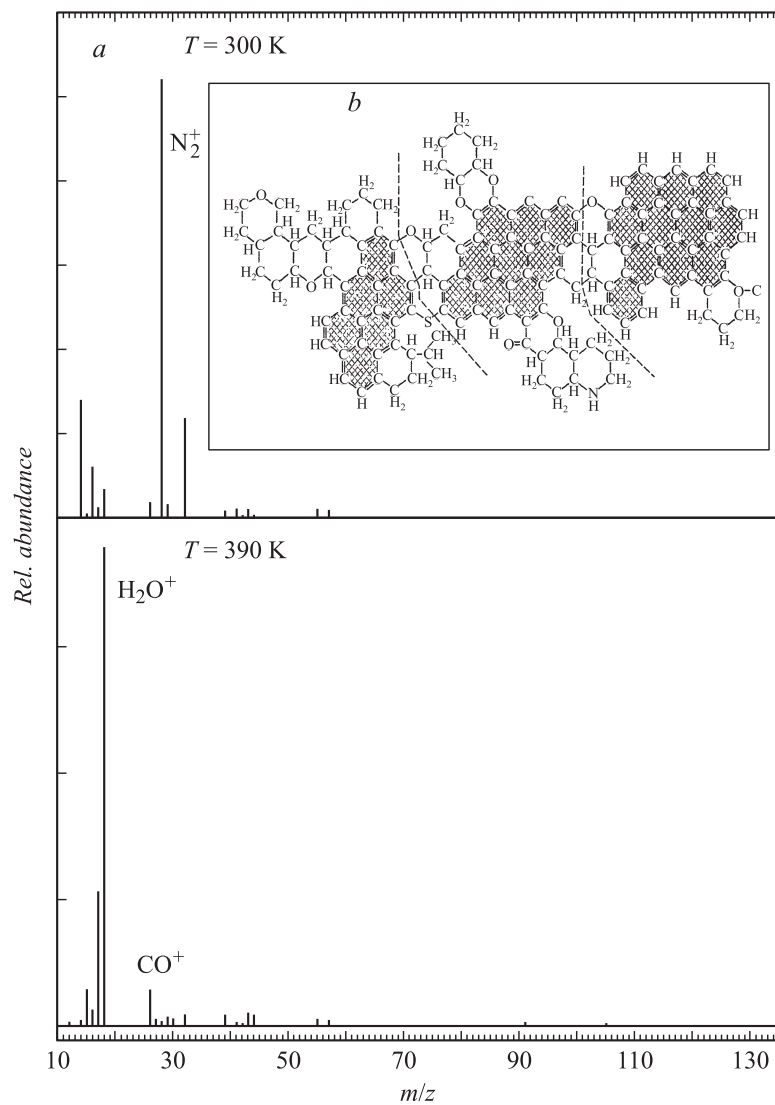


Рис. 2. *a* — масс-спектры угольных газов при разных температурах, *b* — структурная модель макромолекулы угля Фукса–Ван-Кревелена [1], *c* — участок масс-спектра в интервале масс 70–13 а.е.м.

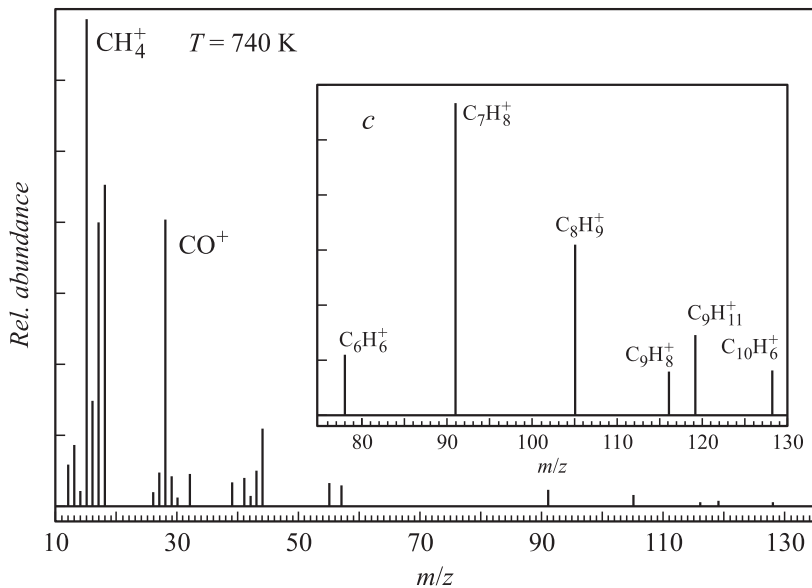


Рис. 2 (продолжение).

связи могут быть также в местах соединения ароматических ядер с периферийными гидроароматическими группами. Исходя из структурной модели макромолекулы угля, метод масс-спектрометрии имеет несравненные преимущества перед другими методами и позволяет определять элементный состав и свойства угля с разной степенью метаморфизма.

Как следует из описанной выше структурной модели, основными компонентами углей являются атомы углерода, водорода и кислорода. Важнейшей особенностью соединений углерода является способность к образованию прочных связей атомов друг с другом. С увеличением степени углефикации (фазы углеобразования) протекают реакции, приводящие к удалению кислорода и водорода из угля в виде CO, CO₂, CH₄, H₂O, которые входят в состав угольных газов [1]. Кроме того, там содержатся тяжелые углеводороды, а также окись углерода, водород, сернистый газ, инертные газы. Основной и самый опасный газ в угольных пластах — это метан, который является первым членом гомологического ряда насыщенных углеводородов.

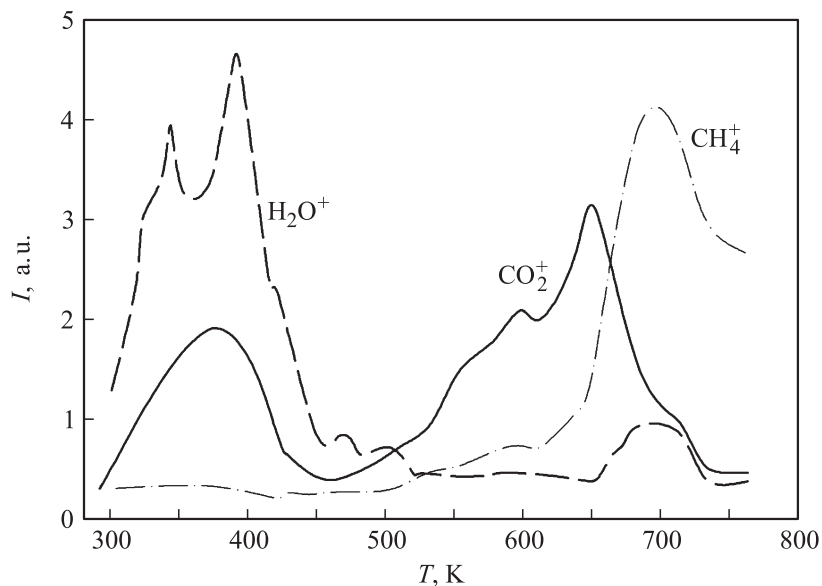


Рис. 3. Температурные зависимости выхода молекул воды, метана и углекислого газа.

Образцы жирнококсующего угля (низкой степени углефикации) марки КЖ (1–2 g) измельчались и засыпались в контейнер эффузионного источника, который можно было нагревать в диапазоне температур 300–900 К. В этом диапазоне с интервалом 20–30° измерялся масс-спектр от 1 до 150 amu при энергии электронного пучка 70 eV. Как было показано в [1], средний выход летучих веществ угля марки КЖ составляет 18–35% и они имеют высокую химическую активность. В качестве примера на рис. 2, а представлены масс-спектры исследованных угольных газов для температур 300, 390 и 740 К. Как видим, в начале 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) из поверхностных слоев угольного вещества. По мере повышения температуры картина масс-спектра изменяется: при 390 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 740 К появляются пики (рис. 2, *c*), 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_3 или HCN (m/z 27), C_2H_5 (m/z 29), этан ($C_2H_6 - m/z$ 30), C_3H_3 (m/z 39). Однако, как видно из рис. 2, *a*, основным продуктом температурного разложения угля является метан, о чем свидетельствует интенсивность ионных пиков с массовыми числами m/z 16 и m/z 15.

На рис. 3 приведены кривые выхода некоторых молекулярных ионов в широком диапазоне температур образца, при этом учтены вклады ионов остаточного газа с идентичными массовыми числами. Так, интенсивность пика, соответствующего атомарному иону O^+ ($m/z = 16$), 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 дегидрацией (реакция с отщеплением молекул воды) поверхностных слоев угольного вещества, а второй — за счет обезвоживания молекулярной матрицы. По поводу возникновения третьего максимума можно высказать предположение, что он соответствует выходу молекулы амина (NH_4) также с $m/z = 18$. Как следует из рис. 3, выход молекул углекислого газа (m/z 44) происходит в два этапа: сначала с поверхностных слоев угля в интервале температур 320–400 К, затем происходит разложение молекулярной структуры угольной матрицы, которому соответствует максимум в интервале 550–600 К. Наибольший интерес представляет температурная зависимость выхода молекул CH_4 . В диапазоне 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 (рис. 3). Следует отметить, что относительно высокая интенсивность пика метана среди других ионных пиков продуктов разложения является подтверждением высокотемпературной стабильности этого соединения, широкий температурный диапазон указывает на то, что возникновение этой молекулы происходит в результате не одного, а нескольких процессов [9].

Нами также измерялись термограммы, которые показывают, что в начале нагрева наблюдается эндотермический эффект в области 400–450 К, который связан с обезвоживанием. В области температур 450–650 К наблюдается относительно большой экзотермический эффект, который можно связать с выделением окиси углерода (СО). Далее, в интервале температур 650–700 К на термограмме четко выделяются две особенности, которые соответствуют эндотермическому процессу. Для определения процентного содержания летучих компонентов измерялась потеря веса путем точного взвешивания образца до загрузки и после нагревания. Оказалось, что она составляет 17% и удовлетворительно согласуется с данными работы [1].

В заключение отметим, что измеренные независимым методом термограммы удовлетворительно коррелируют с температурными зависимостями, полученными методом масс-спектрометрии.

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: Наук. 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., Гуменик 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] *Szabo P., Varhegyi G., Till F., Szekely T.* // *Thermochimica Acta*. 1990. V. 170. P. 167–177.
- [6] *Matuschek G., Kettrup A.A.* // *J. Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999. V. 51. P. 223–237.
- [7] *Завилопуло А.Н., Агафонова А.С., Снегурский А.В.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. С. 27–32.
- [8] *Mallard G., Linstrom P.J.* // *NIST Standart Reference Database*. 2000. V. 69. <http://www.webbook.nist.gov>.
- [9] *Herod A.A., Stokes B.J., Radeck D.* // *Fuel*. 1991. V. 70. P. 329–340.