

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫХОДА СОСТАВЛЯЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ УГОЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА (АНТРАЦИТ) ПРИ РАСПЫЛЕНИИ ИОНАМИ АРГОНА МЕТОДОМ ВИМС

*Т.А. Василенко, В.А. Ступак, Е.А. Пронский, Институт физики горных процессов НАН
Украины, Украина*

Описаны методы и результаты экспериментального исследования состава элементного состава методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Эксперимент проводился на вторичном ионном масс-спектрометре с модернизированной программной частью. Основной акцент сделан на методику проведения послойного анализа ископаемых углей, а изменение содержания элементов в зависимости от глубины. Получены и проанализированы результаты сканирования антрацита».

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.

При добыче угля, который залегает 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 и к изменениям в процессах десорбции метана [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 входящих 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 (абсорбция) 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 позволит создать модели фазовых состояний метана и механизма его выхода из угольных пластов.

В данной работе впервые представлены результаты экспериментальных исследований послойного анализа и распределения по глубине основных элементов в составе образцов методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Насколько нам известно, до настоящего времени масс-спектрометрические исследования состава углей с шахт Украины не проводились, несмотря на очевидную важность таких экспериментов, проводимых в других странах.

Преимущество вторичной ионной масс-спектрометрии состоит в том, что мы точно разрушаем образец, что позволяет нам делать послойный анализ и распределение по глубине элементного состава образцов и газов.

1. Эксперимент

Исследования распределения в образцах производились на установке, принципиальная схема которой изображена на рисунке 1.

Выбор параметров ионного пучка (энергия, плотность тока, тип ионов) определялся тем, чтобы обеспечить необходимую чувствительность анализа без внесения заметных искажений в изучаемый процесс.

Чтобы произвести послойный анализ исследуемого элемента, образец устанавливали в камере масс-спектрометра и подвергали непрерывному распылению ионами, затем оставили на сутки в вакууме и продолжили изучение изменение состава образца.

Для обеспечения чистоты эксперимента давление в камере образца доводили до 10^{-3} Па.

Определение изотопного состава пучка вторичных ионов производили с помощью масс-спектрометра типа MS-7201M.

Принцип действия МС основан на явлении вторичной ионной эмиссии. Первичный пучок ионов, инжектируемый ионным источником, бомбардирует анализируемый образец, при этом из приповерхностных слоев образца выбиваются вторичные ионы. Эти ионы собираются эмиссионным объективом, кроссовер которого находится в плоскости входной апертуры монополя, выполняющего функцию фильтра масс. Выделенная в процессе анализа из интегрального ионного пучка парциальная ионная компонента сепарируется по энергиям и трансформируется в ионно-электронном преобразователе в электронный пучок, который направляется на первый диод ВЭУ. Усиленный электронный ток поступает в УПТ, в котором он преобразуется в напряжение.

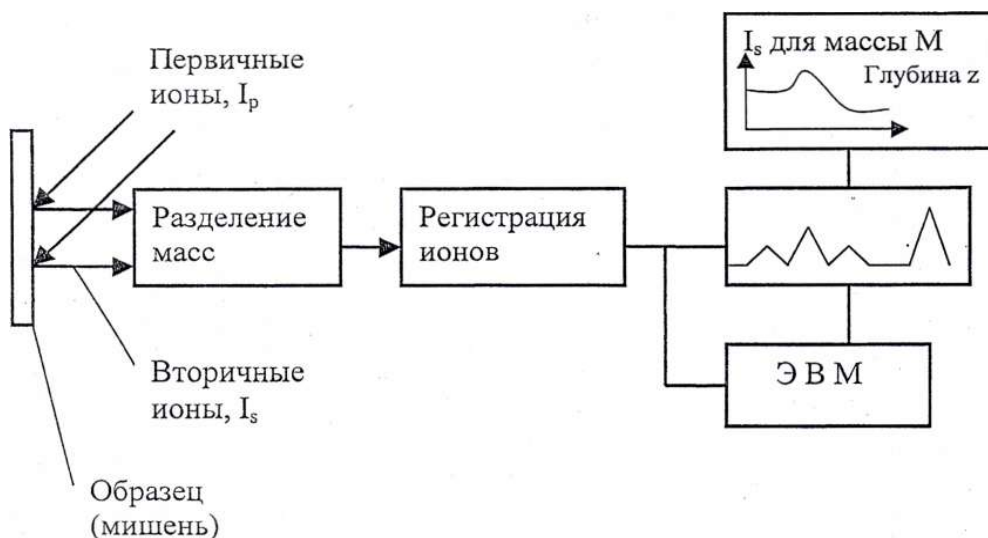


Рис. 1. Принципиальная схема метода ВИМС

Анализатор является основной частью МС, в котором производится, химический и изотопный анализ исследуемого образца и предварительное усиление полученной информации.

1.1 Программное обеспечение

Актуальность – многозадачной современной программы для управления MS- 7201M и обработки масс-спектра, скорость работы и малая погрешность в результатах.

Было написано программное обеспечение, позволяющее управлять MS-7201M. Программа подает заданное количество импульсов на генератор цифровой развертки и считывает показания с цифрового вольтметра.

С помощью системы программным образом реализованы следующие функции:

- Цифровое управление развертки масс-спектра в соответствии с заданным алгоритмом, в том числе с одновременной регистрацией интенсивности ионного пика;
- Установка шкалы масс по трем известным пикам масс-спектра;
- Установка задержек для передачи-приема сигнала;
- Установка заданных масс регистрируемых пиков;
- Определение массовых чисел регистрируемых пиков;
- Обработка масс-спектра непосредственно в процессе анализа;
- Сохранение полученных данных для последующей обработки.

2. Результаты и их обсуждение

Имеется несколько различных подходов к составлению и описанию структурной модели макромолекулы угля. Наиболее популярной является модель, предложенная Фуксом 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. 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 антрацита.

В начальной стадии интенсивными являются пики с массовыми числами 22, 28, 32, что является следствием десорбции газов (C^+ , C_2^+ , CO^+ и N_2^+) преимущественно с поверхностных слоев угольного вещества.

По мере травления образца картина масс-спектра изменяется. С ростом глубины максимальным по интенсивности является пик с $m/z = 39$ (K^+) или протонированный кластер (C_3H_3^+), и $m/z = 40$ (Ca^+) отображает изменение состава маточного раствора в котором проходило углеобразование. Представляет интерес изменение интенсивностей масс в районе 50-90, предположительно это пики, соответствующие выходу ароматических соединений, типа бензол (C_6H_6 $m/z = 78$) 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^+ $m/z = 30$).

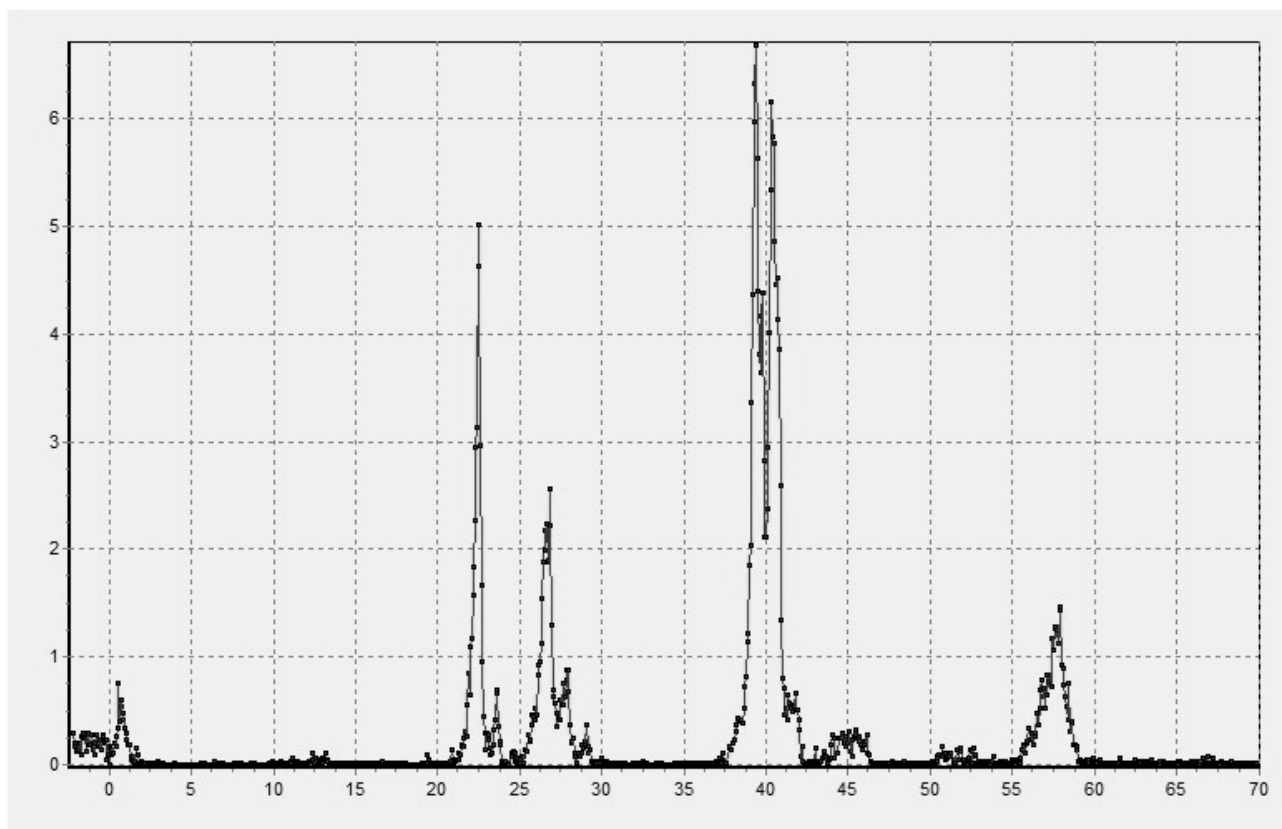


Рис. 2 Масс-спектры образца

Таблица 1

Элементный состав образца

| Обзорный масс-спектр | | | Последнее сканирование | | | Через сутки в вакууме | | |
|----------------------|-----------|------------|------------------------|-----------|------------|-----------------------|-----------|------------|
| m/z | Intensity | Resolution | m/z | Intensity | Resolution | m/z | Intensity | Resolution |
| 13 | 0,04334 | 258,19 | 13,18 | 0,51 | 92,41 | 13 | 0,96 | 34,93 |
| n/a | n/a | n/a | n/a | n/a | n/a | 14 | 0,30 | 28,39 |
| n/a | n/a | n/a | 15 | 0,16 | 188,78 | 15 | 0,43 | 50,22 |
| n/a | n/a | n/a | 17 | 1,38 | 75,06 | 17 | 3,75 | 43,21 |
| 22 | 4,844867 | 67,34 | 22 | 6,47 | 90,87 | 22 | 6,66 | 76,92 |
| 26 | 2,496499 | 42,05 | 26 | 4,08 | 66,73 | 26 | 10,66 | 80,86 |
| 27 | 0,870604 | 44,19 | 27 | 6,06 | 54,50 | 27 | 22,63 | 82,33 |
| 29 | 0,358395 | 132,06 | 29 | 0,59 | 22,80 | 29 | 2,42 | 62,44 |
| 30 | 0,056836 | 356,05 | 30 | 0,69 | 32,08 | 30 | 2,56 | 64,86 |
| 39 | 6,481613 | 53,35 | 39 | 9,54 | 65,64 | 39 | 22,16 | 92,01 |
| 40 | 5,828323 | 54,77 | 40 | 8,43 | 65,92 | 40 | 18,64 | 98,11 |

Высокая интенсивность ионного пика (OH^+ $m/z = 17$) и (H^2O^+ $m/z = 18$) свидетельствуют об интенсивном обезвоживании образца. Предположительно основным продуктом разложения угля в глубине образца является метан, о чем свидетельствуют продукты диссоциации молекулы метана: (CH_3^+ $m/z = 15$), (CH_2^+ $m/z = 14$) и (CH^+ $m/z = 13$).

Вывод

Написанное программное обеспечение корректно управляет масс-спектрометром и позволяет получать масс-спектры с минимальной погрешностью $\pm 0,3$ массы. Добавленные усовершенствования программного обеспечения дают возможность записать масс-спектр с заданными параметрами, а также пересчитать их в нужную зависимость (по интервалам, времени, массам, импульсам), реализован выбор задержки при получении-отправке данных.

В результате измерений установлено, что широкие переходные зоны (поверхность – объем) роста образуются благодаря вскрытию микро- и макропор. Также этому способствует наличие развитой механической дефектной структуры и диффузия.

Обнаружены отличия в интенсивности элементов характерных групп (СН, метан) по мере травления, предположительно обнаружены пики, соответствующие выходу ароматических соединений. Уточнение количественных различий и распределение элементов по глубине будут продолжены в дальнейших исследованиях.

Литература

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. Источникионов (Джерело іонів–укр.) // Патент України № 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., Чипев Ф.Ф., Шпеник 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.