

УДК 541.124: 552.574.123

С.А. Семенова, А.Н. Заостровский, И.В. Семенов

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ОКИСЛЕНИЯ КАМЕННОГО УГЛЯ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ

Обработку в низкотемпературной плазме (НТП) начали использовать с 80-х годов прошлого столетия для модификации поверхностных свойств полимеров [1]. При использовании в качестве плазмообразующего газа кислорода на поверхности полимера образуются кислородсодержащие полярные группы (карбонильные, спиртовые, перекисные, простые и сложные эфирные, лактонные и т.п.), обеспечивающие материалу гидрофильтрующие свойства. При модификации в НТП преобразованиям подвергается преимущественно внешняя поверхность материала и очень тонкий приповерхностный слой толщиной от 100 Å до нескольких микрон. Основная же масса модифицируемого образца сохраняет свои механические, физико-химические и электрофизические свойства. Плазмохимические методы – экологически чистые, обеспечены серийно выпускаемым вакуумным оборудованием и значительно выигрывают по сравнению с традиционной химической модификацией, при которой используются агрессивные реагенты: кислоты, гидроксиды, щелочно-земельные металлы и т. п.

Активными компонентами кислородной плазмы являются электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы кислорода, а также вакуумное ультрафиолетовое излучение [2]. Наличие большого количества высокореакционных частиц в реакционном объеме НТП обеспечивает протекание двух параллельных процессов: начальной стадии образования поверхностных кислородсодержащих групп («индукционный» период) и развитие глубокой окислительной деструкции углеродсодержащей поверхности, приводящей в конечном итоге к полному выгоранию органического вещества («травление» поверхности).

В области углехимии обработка в кислородной НТП привлекалась для удаления органического угольного вещества (ОВ) с целью получения нативной (не подвергшейся термическим преобразованиям) минеральной части [3]. Сравнительное исследование модификации углей в кислородной плазме и озоном [4] выявило большую глубину окислительных преобразований в случае озонолитической обработки, в то время как обработка в плазме носит поверхностный характер, что связывают с облегченной диффузией озона вглубь внутренней поверхности угольных частиц.

Учитывая, что многие технологические процессы углепереработки жестко зависят от качества сырьевой базы, ископаемые угли зачастую нуждаются в адаптации их ОВ к требованиям конкретного производства. В частности, на ход процессов, связанных с термической деструкцией

(терморастворение, пиролиз) благоприятное влияние оказывает повышенное содержание в угольном ОВ карбонильных групп. С другой стороны, преобладание в функциональном составе групп кислого характера (карбоксильных, фенольных) – необходимое условие для получения углецелочных реагентов.

В этой связи представляется актуальным исследование влияния окисления в НТП на изменение физико-химических свойств углей. Цель данной работы – выбор оптимальных условий окисления в НТП на примере угля марки Г.

В качестве объекта исследования использован уголь технологической марки Г Кузнецкого бассейна (шахта Полясаевская).

Окисление в плазме проводилось на установке, описанной в [3] в неподвижном тонком слое угольных частиц (фракция < 0,1 мм) при следующих условиях: частота 40,7 МГц, мощность 20-70 Вт, напряжение 860-900 В, температура в реакторе 50-70 °C, расход кислорода 5 мл/мин, давление в разрядной зоне реактора 3 мм. рт. ст., навеска образца 100 мг. Перед испытанием уголь подвергался сушке при 100 °C. Изменение массы образца в ходе эксперимента контролировали гравиметрическим методом.

Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе CHN-600 фирмы «Leco». ИК-спектры регистрировали на спектрометре PerkinElmer FT-IR 2000. Оптическую плотность полос нормировали по полосе 1465 см⁻¹.

Кислородсодержащие группы анализировали: карбонильные – по реакции с гидроксиламином солянокислым, карбоксильные – ацетатным методом, суммарную кислотность – ионным обменом с гидроксидом натрия. Содержание кислорода в «активных» группах ($O_{акт}$) определяли суммированием его процентного содержания в идентифицируемых группах; количество «неактивного» кислорода ($O_{неакт}$) – по разнице между общим содержанием кислорода и $O_{акт}$.

Приведенные в табл. 1 результаты демонстрируют изменения химического состава угля после его обработки в кислородной НТП в течение 30 мин при 40 °C. Потеря массы образца составила при этом менее 0,5 масс. %.

Из результатов, представленных в табл. 1, следует, что обработанный в НТП образец теряет часть связанной влаги W^a и летучих веществ V^{daf} , при этом зольность образца соответственно неизначительно возрастает. Уменьшение атомного отношения Н/С свидетельствует об удалении части угольного ОВ с летучими и газообразными продуктами. Количество функциональных групп,

имеющих кислотные свойства (COOH , OH) изменяется незначительно. Гораздо более заметно увеличивается содержание карбонильных групп и кислорода в неидентифицированной форме $\text{O}_{\text{неакт}}$, который образован эфирными и гетероциклическими группами (лактонными, фурановыми).

Сравнительный анализ нормированных оптических плотностей полос поглощения (табл. 2) показал увеличение условного содержания в окисленном образце кислородсодержащих фрагментов: OH - и C=O -групп карбоновых кислот ($3400, 1730 \text{ cm}^{-1}$), кетонных и хиноидных ($1650, 1690 \text{ cm}^{-1}$), ангидридных (1780 cm^{-1}). Эти изменения сопровождаются уменьшением количества эфирных групп (1260 cm^{-1}) и метильных заместителей ($1380, 750 \text{ cm}^{-1}$). При этом количество и конденсированность ароматических фрагментов ($3040, 1600, 870, 820 \text{ cm}^{-1}$) в ОВ угля практически не изменяется.

При повышении температуры от 40 до 180°C

за 1 ч обработки потеря массы образца увеличилась от 3 до 34 масс. % соответственно (рис. 1). Кривая зависимости потери массы от температуры процесса имеет пологую форму с незначительным замедлением скорости процесса в области высоких (180°C) температур. С повышением температуры усугубляется тенденция к уменьшению оптических плотностей полос поглощения метильных (1380 cm^{-1}), эфирных (1260 cm^{-1}) групп и увеличению для полосы поглощения оксида кремния (1000 cm^{-1}) (табл. 2). Данные результаты свидетельствуют о том, что при выборе относительно низкой температуры в реакторе ВЧ-разряда ($40-70^\circ\text{C}$ – температура холодной плазмы [3]) на начальном этапе окисления процессы образования поверхностных кислородсодержащих групп не затушевываются процессами «травления». Повышение температуры вызывает увеличение скорости окисления и стимулирует потерю угольного ОВ газообразными продуктами.

Таблица 1. Характеристика исходного^{*} и модифицированного^{**} в НТП образца

Технический анализ, %			Элементный состав, % daf				Атомное отношение H/C	Функциональный состав, мг-экв/г			Кислород в группах	
W ^a	A ^d	V ^{daf}	C	H	O	N+S		COOH	OH	C=O	O _{акт}	O _{неакт}
*2,9	1,9	40,8	81,6	5,2	10,6	2,6	0,76	0,17	0,32	0,69	1,61	8,99
**2,0	2,0	39,9	81,1	4,9	11,8	2,6	0,72	0,18	0,27	1,19	1,96	9,84

Таблица 2. Нормированные оптические плотности полос поглощения угля марки Г, обработанного в течение 1 ч при различной температуре

Режим окисления	Положение полосы, cm^{-1}											
	3400	3040	2920	1730	1690	1600	1380	1260	1000	870	820	750
без обработки	0,66	0,09	0,67	0,43	0,81	1,07	0,81	0,80	0,05	0,43	0,42	0,33
40 °C, 1 ч	0,70	0,09	0,73	0,54	0,92	1,09	0,79	0,78	0,09	0,42	0,42	0,36
70 °C, 1 ч	0,73	0,08	0,71	0,56	0,92	1,10	0,80	0,77	0,09	0,42	0,42	0,36
140 °C, 1 ч	0,72	0,09	0,72	0,57	0,92	1,09	0,78	0,75	0,10	0,42	0,42	0,34
180 °C, 1 ч	0,72	0,09	0,70	0,57	0,91	1,06	0,77	0,72	0,09	0,41	0,42	0,36

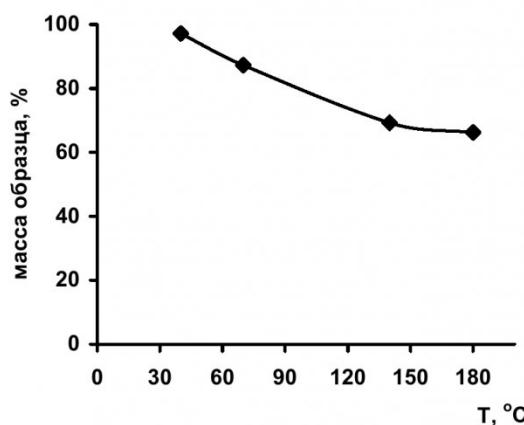


Рис. 1. Изменение массы образца угля в зависимости от температуры окисления

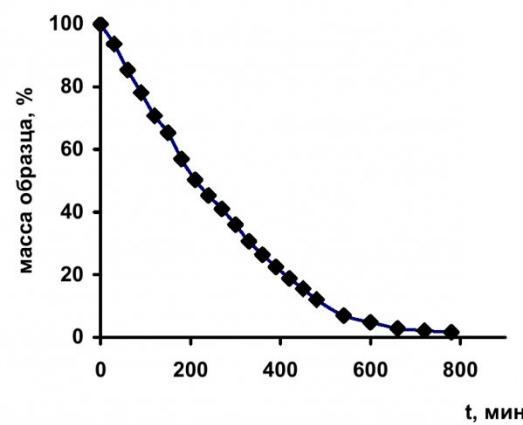


Рис. 2. Изменение массы образца угля в зависимости от продолжительности окисления (T = 70 °C)

Таблица 3. Нормированные оптические плотности полос поглощения угля марки Г, обработанного при 70 °C при различной продолжительности процесса

Режим окисления	Положение полосы, см ⁻¹											
	3400	3040	2920	1730	1690	1600	1380	1260	1000	870	820	750
без обработки	0,66	0,09	0,67	0,43	0,81	1,07	0,81	0,80	0,05	0,43	0,42	0,33
70 °C, 0,5 ч	0,73	0,07	0,74	0,50	0,92	1,07	0,77	0,75	0,08	0,42	0,42	0,34
70 °C, 1 ч	0,73	0,08	0,71	0,56	0,92	1,10	0,80	0,77	0,09	0,42	0,42	0,36
70 °C, 3 ч	0,78	0,07	0,70	0,60	0,93	1,07	0,78	0,73	0,12	0,42	0,42	0,35
70 °C, 6 ч	0,96	0,05	0,51	0,57	0,82	0,93	0,68	0,60	0,28	0,35	0,32	0,30
70 °C, 13 ч	1,97	0,30	0,03	0,13	0,31	0,52	0,33	-	3,03	1,03	0,07	0,81

Увеличение продолжительности окисления до 13 ч при 70°C сопровождается удалением до 98 масс. % (на сухое состояние) угольного вещества (рис. 2). Остаток приобретает вид серой минерализованной массы.

Увеличение доли минеральной составляющей в результате продолжительной плазмохимической обработки соответствует росту оптической плотности полосы поглощения при 1000 см⁻¹ в 60 раз (табл. 3), что, повидимому, соответствует процентному содержанию в составе золы оксида кремния SiO₂.

В продукте полного окисления практически исчезают алифатические фрагменты (2920, 1380 см⁻¹) и возрастает доля обуглероженных структур (3040, 870 см⁻¹). Высокая интенсивность полосы при 3400 см⁻¹ свидетельствует о нахождении минеральных компонентов помимо оксидов метал-

лов также в форме гидроксидов.

Таким образом, экспериментально установлено, что для достижения эффекта окислительной модификации ОВ для угля марки Г оптимальная температура в реакторе должна поддерживаться на уровне 40-70°C, т.е. температуры холодной плазмы. Продолжительность процесса при этом составит 30-60 мин.

Ужесточение условий плазмохимической обработки приводит к интенсивному выгоранию поверхности угольных частиц и потере ОВ с газообразными продуктами.

Показано, что прирост кислорода в ОВ угля обеспечивается за счет накопления карбонильных и гетероциклических форм. При этом деструкции, вероятно, могут подвергаться короткоцепные алкильные заместители ароматических колец и эфирные «мостики».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. – 376 с.
- Разумовский С.Д. Кислород – элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979. – 304 с.
- Коробецкий И.А., Шпирт М.Я. Генезис и свойства минеральных компонентов углей. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние. 1988. - 227 с.
- Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Камьянов В.Ф. // Химия твердого топлива. - 2002. № 1. - С.32-39.

□ Авторы статьи:

Семенова
Светлана Александровна
- канд. хим. наук, доц. каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ, с.н.с. лаб. химии и химической технологии угля Института угля и углехимии СО РАН
тел. 8-3842-36-55-86,
e-mail: chem@kemnet.ru

Заостровский
Анатолий Николаевич
- канд. тех. наук, доц. каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ, с.н.с. лаб. химии и химической технологии угля Института угля и углехимии СО РАН
e-mail: catalys01@rambler.ru

Семенов
Игорь Валентинович
- гл. инженер КемНЦ СО РАН
e-mail: sibist@mail.ru