

УДК 662.62:54

**ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМОЙ НА СВОЙСТВА КАМЕННЫХ УГЛЕЙ МОНГОЛИИ****Н.И. Федорова, С.А. Семенова, А.Н. Заостровский, З.Р. Исмагилов**Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,  
Россия, 650000, г. Кемерово, ул. Советская 18, e-mail: [catalys01@rambler.ru](mailto:catalys01@rambler.ru)**Аннотация**

Изучено влияние предварительной низкотемпературной кислородной плазмы на изменение физико-химических свойств углей некоторых месторождений Монголии. Методами элементного, химического функционального анализов и ИК-спектроскопии установлены особенности преобразования и перераспределения кислорода в органической массе углей. Показано, что основным типом образующихся в НТКП кислородных групп являются эфирные и алкил-эфирные «сшивки». Модифицированные образцы проявляют повышенную реакционную активность в процессе пиролиза за счет разложения термически неустойчивых алкильных и алкил-эфирных сшивок между макромолекулами угля.

**Ключевые слова:** кислород, плазма, уголь, спектроскопия, эфир, реакция, пиролиз

**Введение**

И настоящее время перспективы создания новых и интенсификации существующих процессов переработки твердых горючих ископаемых связывают с разработкой эффективных методов активации исходного сырья перед его дальнейшей термической переработкой, что позволит снижать энергозатраты производства или получать новую, более ценную продукцию. Наряду с развитием традиционных методов химической модификации с применением катализаторов, специфических реагентов и растворителей все большее распространение получают методы, основанные на принципах химии экстремальных воздействий (радиолиз, плазмохимия, механоактивация, суперкритическая экстракция и др.).

Одним из современных методов нетрадиционного модифицирования органического угольного вещества является предварительная обработка его в низкотемпературной кислородной плазме [1].

Известно, что в низкотемпературной плазме возможно протекание ряда физико-химических процессов, природа которых в значительной степени зависит как от состава газовой фазы разряда, так и от структуры и состава обрабатываемого материала. Это, во-первых, травление поверхности, приводящее к уменьшению массы образца и образованию летучих продуктов деструкции. Во-вторых, в случае НТКП, окисление поверхностного слоя

обрабатываемого материала, приводящее к гидрофилизации поверхности образца за счет образования полярных кислородсодержащих групп. Возникновение полярных групп под действием активированных компонентов плазмы возможно и за счет разрыва химических связей в структуре вещества, а также путем включения в его состав атомов кислорода из газовой фазы. Разряд в окислительной атмосфере может приводить к сшиванию фрагментов поверхностного слоя материалов, изменяя его диффузионные характеристики [2, 3].

Перечисленные физико-химические процессы наблюдаются при плазмохимической модификации, как правило, одновременно и в различных сочетаниях. Следует также отметить, что закономерно изменяющееся в ряду метаморфизма содержание и соотношение основных структурных фрагментов (алифатических, ароматических, гидроароматических, гетероциклических и т.д.) в органической массе углей (ОМУ) [4] предполагают протекание окислительных превращений различного характера.

Цель данной работы – изучить влияние предварительной низкотемпературной кислородной плазмы на изменение физико-химических свойств углей.

**Эксперимент**

В качестве объектов исследования использовали каменные угли месторождений Хартарвагатай, Нуурстхотгор и Хушуут, расположенных в западной части Монголии.

Данные угли относятся к технологическим маркам (ГОСТ 25543-88) Г (газовый) – месторождение Хартарвагатай, СС (слабоспекающийся) – Нуурстхотгор и Т (тощий) – Хушуут [5]. Окисление в низко-температурной кислородсодержащей плазме (НТКП) осуществляли на установке [1] с вращающимся реактором, обеспечивающим равномерное перемешивание навески угля (фракция <0.2 мм), при следующих условиях: частота – 40,68 МГц, мощность – 20-70 Вт, напряжение – 860-900 В, температура в реакторе – 50-70 °С, расход кислорода – 5 мл/мин, давление в разрядной зоне реактора – 3 мм. рт. ст., навеска образца – 100 мг. Время обработки (не более 30 мин) соответствовало начальному периоду окисления (потеря массы не более 1-2 %). Технический анализ углей проводили стандартными методами. Состав органической массы углей (содержание углерода, водорода, кислорода, азота и серы) определяли на CHNOS-анализаторе «ThermoFlash2000»; результаты определений пересчитывали на сухое беззольное состояние угля (*daf*). ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре «Инфралюм-ФТ-801» в области 400-4000 см<sup>-1</sup>. Оптическую плотность полос нормировали по полосе 1460 см<sup>-1</sup>.

Содержание кислорода в «активной» форме вычисляли суммированием его количества в виде фенольных, карбонильных и карбоксильных групп, в «неактивной» форме – по разности между общим содержанием кислорода и процентным содержанием идентифицируемых О-групп.

Кислородсодержащие группы определяли по следующим методикам: карбонильные – по реакции с гидроксиламином солянокислым, карбоксильные – ацетатным методом, сумму карбоксильных и гидроксильных групп – ионным обменом с гидроксидом натрия.

Выход битумоидов  $B^d$  определяли низкотемпературной экстракцией угля спиртобензольной смесью (1:1) по методу Грефе в течение 6 ч (погрешность 0.2 %). Величину удельной поверхности углей ( $S_{ВЕТ}$ , м<sup>2</sup>/г) определяли по низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности "Сорботметр М" (производство ИК СО РАН г. Новосибирск). Термический анализ проводили на термоанализаторе фирмы *Netzsch STA 409* в следующих условиях: масса образца 40 мг; тигель платиново-иридиевый; нагрев до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин в среде гелия. В ходе анализа регистрировали потерю массы (ТГ) и скорость потери массы (ДТГ). Для ха-

рактеристики термического разложения использовали показатели:  $T_{max}$  – температура максимальной скорости разложения,  $V_{max}$  – скорость разложения в точке перегиба. Потерю массы ( $\Delta m$ ) рассчитывали в интервалах температур.

### Результаты и обсуждение

Обработка в НТКП оказала влияние на элементный и химический состав исследуемых углей. Из приведенных данных (табл. 1, 2) видно, что у всех модифицированных образцов происходит увеличение атомного отношения Н/С при незначительном изменении отношения О/С. При малозаметных изменениях общего содержания кислорода, наблюдается перераспределение в составе его функциональных групп и форм (табл. 1).

Например, у образца угля Хартарвагатай, характеризующегося наибольшим отношением О/С, увеличивается количество кислорода в «активной» форме в составе карбоксильных и фенольных групп. Для углей месторождений Нуурстхотгор и Хушуут отмечается увеличение доли «неактивного» кислорода, который может быть представлен мостиковыми эфирными связями, гетероциклами (лактонами, фуранами), ангидридами и др.

Отмеченное химическими методами анализа перераспределение в составе кислородных групп качественно подтверждается данными ИК-спектроскопии. Так, в ИК-спектре образца угля месторождения Хушуут появляется дополнительный максимум при 1740 см<sup>-1</sup>, который может отвечать ангидридам карбоновых кислот, лактонным циклам, сконденсированным с ароматическими ядрами или пероксидным соединениям типа надкислот.

Одновременно наблюдается снижение оптической плотности полосы поглощения при 3400 см<sup>-1</sup>, которая соответствует ОН-группам, участвующим в образовании водородных связей, что согласуется с данными химического анализа (табл. 2) и уменьшением гигроскопической влажности углей (табл. 1).

Снижение интенсивности поглощения СН- и С=C-ароматических групп при 3040 и 1610 см<sup>-1</sup> указывает на возможность плазмохимической деструкции ароматических циклов [3]. Увеличение интенсивности пика при 2920 см<sup>-1</sup> согласуется с приростом атомного отношения Н/С (табл. 1), а в совокупности с изменением в области 1100-1300 см<sup>-1</sup> свидетельствует об увеличении доли алифатических и эфирных (или алкил-эфирных) «сшивок».

Таблица 1 – Характеристика образцов углей месторождений Монголии

Образец	Технический анализ, %				$B^d$ , % на $daf$	$S_{BET}$ , $M^2/g$
	$W^a$	$A^d$	$V^{daf}$	$S_t^d$ общ		
Марка угля Г, месторождение Хартарвагатай						
исходный	6.2	23.8	31.6	0.6	4.1	5.0
в НТКП	1.5	21.0	31.4	0.4	3.1	2.2
Марка угля СС, месторождение Нуурстхотгор						
исходный	2.1	20.8	23.6	0.2	2.3	3.0
в НТКП	0.9	17.4	23.7	0.3	1.4	1.0
Марка угля Т, месторождение Хушуут						
исходный	2.3	6.2	14.4	0.5	1.4	1.0
в НТКП	1.1	6.2	14.6	0.5	0.9	0.5

Таблица 2 – Химический состав углей месторождений Монголии

Образец угля	Элементный состав, % на $daf$				Атомное отношение		Функциональный состав, мг-экв/г на $daf$			Кислород в группах, % на $daf$		
	С	Н	N	O	H/C	O/C	>C=O	-COOH	-OH	«ак- тив- ных»	«неак- тив- ных»	
Марка угля Г, месторождение Хартарвагатай												
исходный	75,4	4,0	1,6	19,0	0,64	0,19	1,54	0,45	1,13	4,5	14,5	
в НТКП	75,1	4,3	1,6	19,0	0,69	0,19	1,55	0,53	1,26	4,9	14,1	
Марка угля СС, месторождение Нуурстхотгор												
исходный	84,6	4,2	1,7	9,5	0,60	0,08	0,38	нет	0,29	0,8	8,7	
в НТКП	83,4	4,8	1,8	10,0	0,69	0,09	0,35	нет	0,20	0,6	9,4	
Марка угля Т, месторождение Хушуут												
исходный	86,8	4,0	1,7	7,5	0,55	0,06	0,39	0,03	0,34	1,0	6,5	
в НТКП	86,2	4,1	1,8	7,9	0,57	0,07	0,46	0,07	0,16	0,9	7,0	

Особенностью обработанных в НТКП углей является снижение выходов экстрагируемых веществ (табл. 1). Так, низкотемпературная экстракция модифицированных образцов спиртобензольной смесью показала снижение выхода растворимых продуктов примерно на 30 % у угля Хартарвагатай и на 60 % у других образцов углей. Уменьшение выхода битумоидов может быть связано с увеличением «сшитости» и уплотнения структуры угля. Вместе с тем, этому может способствовать частичная дегазация иммобилизованных в угольных порах углеводородов под влиянием травления внешней поверхности угольных частиц в НТКП с раскрытием доступных пор, что согласуется с уменьшением удельной поверхности  $S_{BET}$  углей (табл. 1). Термическую стабильность модифицированных углей оценивали методом термогравиметрии, результаты которой приведены в табл. 3. Анализ полученных данных показывает, что у всех модифицированных углей происходит смещение температуры максимального разложения ( $T_{max}$ ) в область низких температур с увеличением при этом скорости разложения ( $V_{max}$ ), отмечается увеличение потери массы образцами

в интервале температур 150-300 °С, что, вероятно, обусловлено разложением кислородсодержащих комплексов. Увеличение потери массы в интервале основного разложения ОМУ (300-600 °С) может быть связано с деструкцией образованных в условиях НТКП менее термостойких связей, к которым можно отнести эфирные и/или алкил-эфирные «сшивки».

### Заключение

Таким образом, результаты модифицирования каменных углей месторождений Монголии в низкотемпературной кислородной плазме свидетельствуют, что процессы «травления» в условиях обработки преобладают над инициированием окислительных преобразований и локализованы в поверхностном слое угольных частиц.

Методами элементного, химического функционального анализов и ИК-спектрокопии установлены особенности преобразования и перераспределения кислорода в органической массе углей. Показано, что основным типом образующихся в НТКП кислородных групп являются эфирные и алкил-эфирные «сшивки».

Таблица 3 – Результаты термогравиметрического анализа углей месторождений Монголии

Образец угля	$T_{max}$ , °C	$V_{max}$ , %/мин	$\Delta m$ , % масс., в интервалах температур, °C				
			150-300	300 - $T_{max}$	$T_{max}$ - 600	600-800	150-900
Марка угля Г, месторождение Хартарвагатай							
исходный	464	0.72	2.3	7.1	7.4	8.5	27.8
В НТКП	463	0.75	2.4	7.3	7.3	5.5	23.8
Марка угля СС, месторождение Нуурстхотгор							
исходный	467	0.70	1.2	4.3	5.8	5.3	18.4
В НТКП	461	0.74	1.5	4.1	7.1	5.6	19.7
Марка угля Т, месторождение Хушуут							
исходный	593	0.34	0.9	5.4	0.3	5.3	13.3
В НТКП	570	0.37	1.1	5.3	1.1	5.4	14.2

Процессы дегидратации, сопутствующие плазмохимическому окислению, приводят к уменьшению содержания фенольных гидроксидов и, как следствие, повышению гидрофобности угольных частиц. Повышение «сшитости» и ассоциированности макромолекул ОМУ способствует уплотнению структуры угля и снижению выходов низкотемпературных экстрактов. Модифицированные образцы проявляют повышенную реакционную активность в процессе пиролиза за счет разложения термически неустойчивых алкильных и алкилэфирных сшивок между макромолекулами угля.

### Литература

1. Семенова С.А., Заостровский А.Н., Патраков Ю.Ф., Семенов И.В. // Химия твердого топлива. 2010. № 6. С. 38.
2. Мак-Тагарт Ф. Плазмохимические реакции в электрических разрядах. М.: Атомиздат, 1972. 256 с.
3. Разумовский С.Д. Кислород – элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979. 304 с.
4. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гагарин С.Г. Классификация горючих ископаемых по структурно-химическим показателям и основные пути использования ископаемых углей. М.: НТК «Трек», 2007. 152 с.
5. Семенова С.А. Федорова Н.И., Исмагилов З.Р., Б. Авид // Химия твердого топлива. 2012. № 3. С. 3.

## LOW-TEMPERATURE OXIGEN PLASMA PROCESSING INFLUENCE ON THE MONGOLIA HUMIC COALS PROPERTIES

Fedorova N.I., Semenova S.A., Zaostrovsky A.N., Ismagilov Z.R.

Institute of Coal Chemistry and Material Science SB RAS

Soviet Ave. 18, Kemerovo, 650000, Russia, e-mail: [catalys01@rambler.ru](mailto:catalys01@rambler.ru)

### Abstract

The previous low-temperature plasma influence on physic-chemical coal properties changing of some Mongolia deposits is studied. The peculiarities of the transformation and oxide distribution in organic coal mass are defined by elements and chemical function analyses and IR-spectroscopy it is shown that the main type of oxide groups formed in LTOP are ether and alkyl-ether bonds.

The modified samples exhibit the increased reaction activity in pyrolysis process at the expense thermal non-stable alkyl and alkyl-ether bonds decomposition between coal macro-molecules.

## ТӨМӨНГІ ТЕМПЕРАТУРА ӨТТЕГІ ПЛАЗМА ӨСЕРІНЕН КӨМІР МОНГОЛИЯ

Н.И. Федоров, С.А. Семенов, А.Н. Zaostrovsky, З.Р. Исмагилов

Химия және химиялық материалдар ғылым институты,

Ресей, 650000, Кемерово қ. Советская 18

### Аннотация

Төмен температуралы оттегі плазма әсері Монғолия белгілі бір көмір кен физика-химиялық қасиеттерін өзгерту алдын ала. Элементтік, химия функционалдық талдау және ИК спектроскопия көмірдің органикалық массасының әсіресе трансформациялық және оттегі бөлу арқылы қайта. Ол негізгі түрі НТКР оттегі топтардың маңызды болып табылады, және алкил эфир қалыптасады деп көрсетілген «тігіледі» Өзгертілген үлгілері термикалық тұрақсыз алкил және алкил-эфир-байланыстыратын макромолекулы көмір ыдырау пиролиз кезінде күшейтілген реакция активтілік.