



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **268 843 A3**

4(51) G 01 N 31/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP G 01 N / 246 818 0	(22)	30.12.82	(45)	14.06.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
(72)	Adolphi, Peter, Dipl.-Geol.; Möller, Walter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schmitz, Martin, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys.; Störr, Manfred, Prof. Dr. sc. Dipl.-Geol., DD

(54)	Vorrichtung zur plasmachemischen Niedertemperaturveraschung oxidierbarer kohlenstoffhaltiger Materialien
------	--

(57) Die Vorrichtung kann bei der Untersuchung mineralischer Bestandteile in Kohlen mittels plasmachemischer Veraschung angewendet werden. Aufgabe und Ziel ist es, eine Vorrichtung anzugeben, die eine schonende Veraschung oxidierbarer kohlenstoffhaltiger Materialien im Sauerstoffplasma bei guter Beobachtungsmöglichkeit des Veraschungsvorganges und kurzer Reaktionsdauer gestattet. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Probenmaterial auf einem ebenen Probenhalter im Plasma der positiven Säule einer Niederdruck-Gleichstrom-Glimmentladung im Sauerstoff angeordnet ist.

Erfindungsanspruch:

1. Vorrichtung zur plasmachemischen Niedertemperaturveraschung oxidierbarer kohlenstoffhaltiger Materialien mittels Gleichstromentladung, **gekennzeichnet dadurch**, daß aufgesiebtes, feinvermahlenes Probenmaterial auf einem ebenen Probenhalter im Plasma der positiven Säule einer Niederdruck-Gleichstrom-Glimmentladung in Sauerstoff zwischen zwei Elektroden in einem Entladungsrohr angeordnet ist.
2. Vorrichtung nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß längs des Entladungsrohres mehrere Elektroden angeordnet sind und sich jeweils zwischen zwei benachbarten Elektroden, zwischen denen das Plasma gezündet wird, ein Probenhalter mit Probenmaterial befindet.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur plasmachemischen Veraschung oxidierbarer fester kohlenstoffhaltiger Materialien bei niedrigen Temperaturen und kleinen Reaktionszeiten.

Die Vorrichtung kann bei der Untersuchung mineralischer Bestandteile in Kohlen angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Grundlage der Niedertemperaturveraschung im Gastentladungsplasma ist die Bildung von Sauerstoffatomen und angeregten Sauerstoffmolekülen, die auch bei niedrigen Temperaturen mit Kohlenstoff oder organischen Substanzen reagieren, so daß vorwiegend CO₂ und H₂O gebildet werden. Die Plasmaerzeugung erfolgt üblicherweise durch eine Hochfrequenzentladung, wobei die Energie induktiv oder kapazitiv eingekoppelt wird. Statt der Hochfrequenzentladung kann auch eine Gleichstrom-, eine Penningische oder Siemenssche Entladung oder Elektronenstoßanregung verwendet werden (z. B. beschrieben in DE-AS 12 62 047).

Beim Veraschungsprozeß im Gastentladungsplasma, das mittels Hochfrequenzentladung erzeugt wird, wird einerseits Sauerstoff verbraucht, und andererseits müssen die Reaktionsprodukte abgeführt werden. Deshalb wird die Veraschung in einem Durchströmungssystem durchgeführt. Die Probe befindet sich dabei innerhalb des durch die Spule oder die Elektroden erzeugten Plasmas oder aber auch außerhalb dieser Zone und wird von dem aktivierten Gas überströmt (J. R. Hollahan, A. T. Bell; Techniques and Applications of Plasma Chemistry; John Wiley & Sons, New York, 1974). Hollahan berichtet zusammenfassend über Veraschungszeiten für 1 g kohliges Probenmaterial von 70 bis 90 Stunden.

Um die Veraschungszeit zu verkürzen, strömt das Gas aus mehreren parallelen Entladungsstrecken über die Probe, oder aber das Probenmaterial ist porös auf Quarzwolle gelagert, womit eine vergrößerte Kontaktfläche mit dem aktivierten Gasstrom erreicht wird (US-PS 3.671.195). Die Benutzung mehrerer, parallel zueinander angeordneter Entladungsrohre innerhalb einer Erregerspule zur Erhöhung der Veraschungsgeschwindigkeit wird in DE-OS 21 63 946 beschrieben.

Die genannten Verfahren haben sich bewährt, besitzen jedoch den Nachteil, daß die verwendeten Formen des Probeneintrags entweder unzumutbar lange Veraschungszeiten oder aber Probleme bei der Rückgewinnung des festen Reaktionsrückstandes zur Folge haben.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, eine schonende Veraschung von Kohle oder anderen organischen Substanzen im Plasma mit verringertem Zeitaufwand bei guter Beobachtungsmöglichkeit des Veraschungsvorganges und guter Rückgewinnbarkeit fester Reaktionsrückstände durchführen zu können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Vorrichtung anzugeben, die eine schonende Veraschung oxidierbarer kohlenstoffhaltiger Materialien im Sauerstoffplasma bei guter Beobachtungsmöglichkeit des Veraschungsvorganges und kurzer Reaktionsdauer gestattet sowie sichere Rückgewinnbarkeit der festen Reaktionsrückstände gewährleistet.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß aufgesiebtes, feinvermahlenes Probenmaterial auf einem ebenen Probenhalter im Plasma der positiven Säule einer Niederdruck-Gleichstrom-Glimmentladung im Sauerstoff zwischen zwei Elektroden im Entladungsrohr angeordnet ist. Die Niederdruck-Gleichstrom-Glimmentladung brennt in einem gläsernen, durchsichtigen Entladungsrohr, durch das das Gas strömt.

Diese Probenanordnung gibt — insbesondere im Vergleich zur Probenanordnung der im allgemein üblichen Veraschung mit Hilfe der durchströmten Hochfrequenzentladung außerhalb der erregenden Elektroden bzw. Spulen — die Möglichkeit, die Probe in das Gebiet der positiven Säule mit maximaler Konzentration aktivierter Teilchen ohne Rekombinationsverluste und hoher Veraschungsgeschwindigkeit zu bringen, und außerdem gestattet diese Anordnung eine gute Beobachtung des Veraschungsvorganges.

Zur weiteren Verringerung des Zeitaufwandes bei der Veraschung sind in einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung längs des Entladungsrohres mehrere Elektroden angeordnet. Dadurch ist es möglich, mit einer einmaligen Beschickung des Raumes

zwischen jeweils zwei Elektroden mit auf den Probenhaltern angeordnetem Probenmaterial und einer einmaligen Evakuierung die Veraschung im Bereich der beiden Entladungsstrecken nacheinander durch geeignete Umschaltung der Betriebsspannung von einer Entladungsstrecke auf eine andere auszuführen. Mit dieser Beschickungsart ist eine deutliche Zeiteinsparung gewährleistet. Die Benutzung einer langen Entladungsstrecke zur Verringerung des Zeitaufwandes bei der Veraschung würde eine entsprechend hohe Zünd- bzw. Bremsspannung erfordern, die entweder in den meisten Fällen nicht zur Verfügung steht oder aber aufwendige Isolationen notwendig macht.

Ausführungsbeispiel

Die wesentlichen Teile der erfindungsgemäßen Versuchsapparatur sind in Figur 1 dargestellt.

Das langgestreckte Entladungsrohr, das einen Durchmesser von 4,5 cm und eine Länge von 60 cm besitzt, weist drei seitliche Elektrodenansätze mit becherförmigen Ni-Elektroden auf. Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt 25 cm. Das Entladungsrohr endet zwecks Beschickung mit Probenmaterial PM einseitig in einem Planflansch PF, der mit einer Floatglasscheibe FG abgedeckt ist. Weiterhin sind am Entladungsrohr Öffnungen zum Durchströmen des Rohres mit Sauerstoff und zum Evakuieren vorgesehen. Das aufgesiebte, fein zermahlene Probenmaterial (500 mg) ist auf 20 cm langen Glasplatten GP im Entladungsrohr jeweils zwischen zwei Elektroden angeordnet.

Ein Sauerstoffstrom aus der O₂-Stahlflasche, geregelt durch ein Reduzierventil RV und ein Nadelventil NV, strömt durch das Entladungsrohr und wird durch eine Drehschiebervorvakuumpumpe VV (4 m³/h) abgepumpt. Die Evakuierungszeit nach Beschickung des Entladungsrohres beträgt etwa 30 Minuten. Der Druck im Entladungsrohr wird mit einem schwenkbaren U-Rohr-Manometer UV mit Silikonfüllung bestimmt. Als Stromversorgung für die Entladung dient ein 3-kV-Hochspannungsgleichrichter HSG, der mit 300 mA belastet werden kann. Der Vorwiderstand R beträgt 20 kΩ.

Mit einem Entladungsstrom von 70 mA, einer Betriebsspannung von 2,2 kV, einer Sauerstoff-Durchflußrate von 1,5 l/h und einem Druck im Entladungsrohr von 133 Pa nimmt die Veraschung einer Braunkohlenprobe (500 mg) 90 Minuten in Anspruch. In Figur 2 ist der zeitliche Verlauf dieser Veraschung mit Hilfe einer Niederdruck-Gleichstrom-Glimmentladung als Masseverlust der zu veraschenden Probe dargestellt. Der Abschluß des Veraschungsvorganges ist deutlich sichtbar am Farbumschlag des Leuchtens der positiven Säule von einer weißlich-bläulichen Färbung in die violette Färbung der Sauerstoffentladung.

Durch röntgenographische Untersuchung der mineralischen Rückstände konnte auf eine Behandlungstemperatur zwischen 120°C und 150°C geschlossen werden.

Nach Umschaltung von der ersten Entladungsstrecke ES 1 auf die zweite Entladungsstrecke ES 2 mit Hilfe des Schalters S kann die Veraschung auch hier erfolgen.

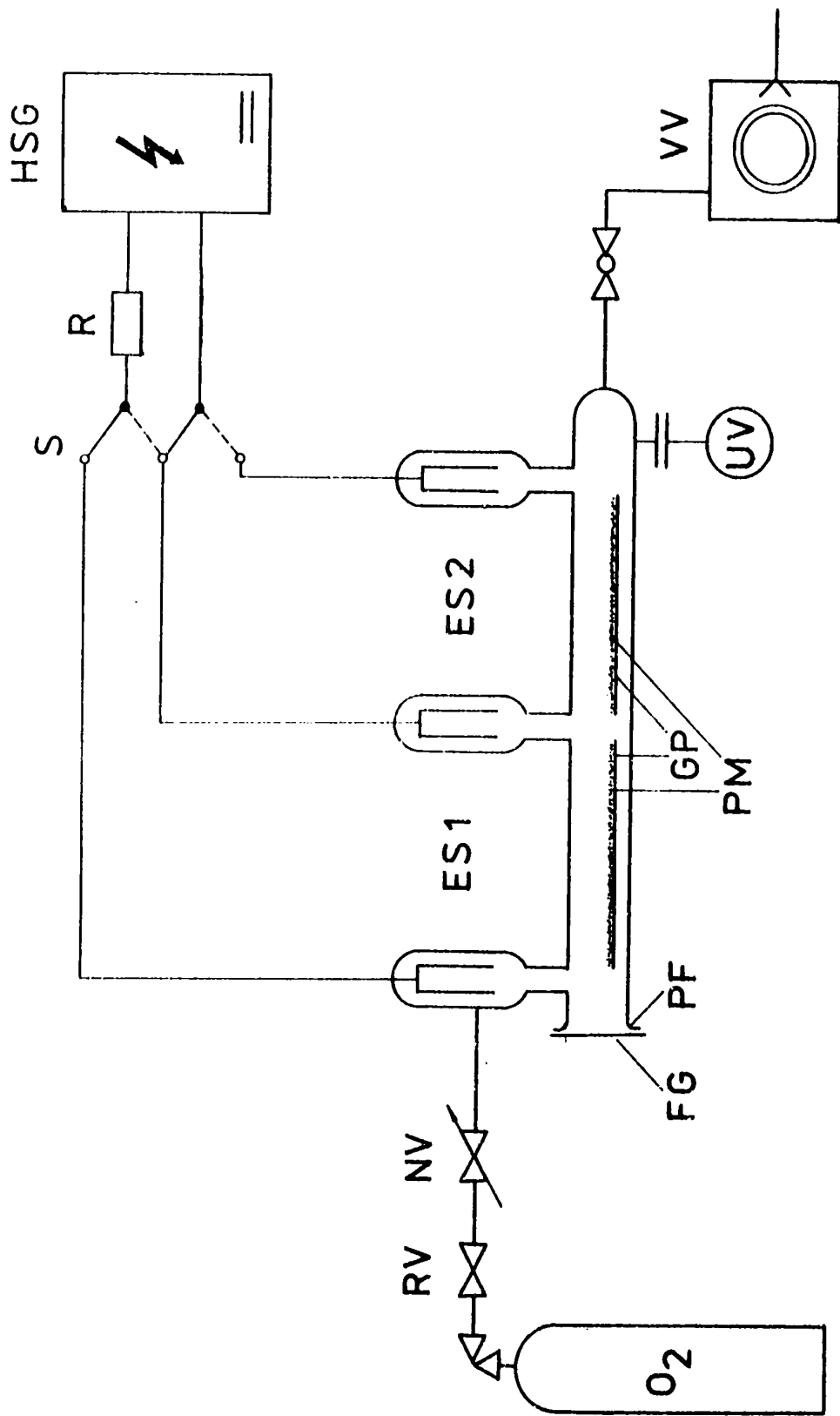


Fig. 1

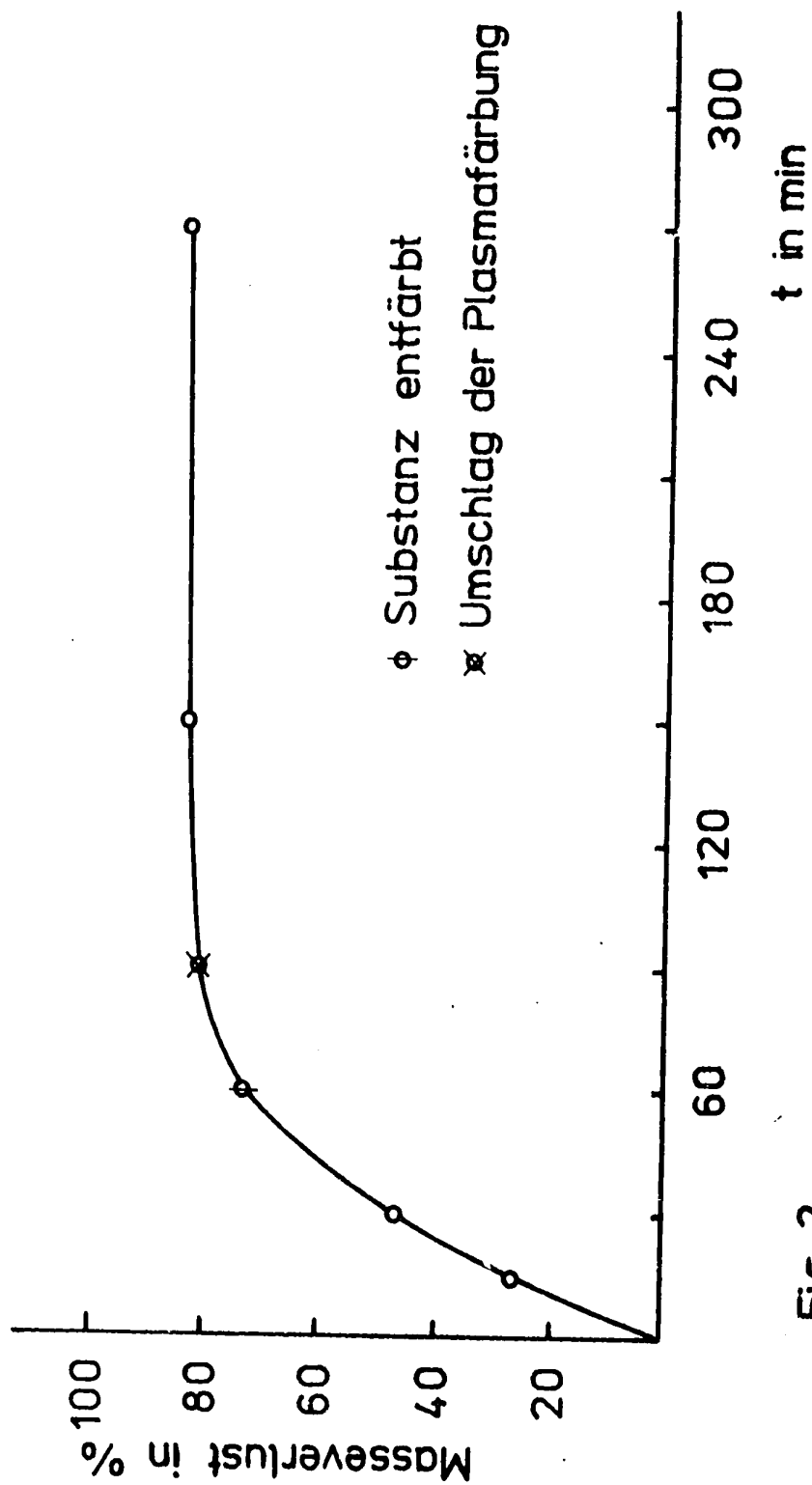


Fig. 2