

# ÜBER DIE TROCKNUNG UND THERMISCHE ZERSETZUNG VON LIGNIT

Von

É. BUZÁGH-GERE und J. SIMON

Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 25. Mai 1973)

Vorgelegt von Prof. Dr. E. PUNGOR

Die Verwendbarkeit von Braunkohlen hängt in hohem Maß von ihrem Wassergehalt ab. Vor der Feuerung wird der größte Teil des Wassergehaltes (etwa 75%) entfernt [1, 2].

Beim Trocknen spielt außer der Menge des gebundenen Wassers die Art, wie es gebunden ist, weiterhin das Temperaturintervall, in welchem es sich vertreiben läßt, ohne daß sich andere Vorgänge abspielen, eine Rolle. Dieses Temperaturintervall ist von der Geschwindigkeit abhängig, mit welcher die Substanz die Temperatur der statischen Trocknung erreicht. Die Einwirkung der Aufheizung mit verschiedenen Geschwindigkeiten läßt sich thermogravimetrisch gut studieren.

Die Thermogravimetrie und die Differentialthermoanalyse wurden schon öfters zur Kohlenuntersuchung, darunter auch zur Feuchtigkeitsgehaltbestimmung herangezogen. Nach WELTNER [3] soll der Gewichtsverlust in Stickstoffathmosphäre bis zu 900° nach Subtrahieren der Feuchtigkeit dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, der Rückstand dem Koks gleich sein.

BARBIROLI [4] betrachtet den in Luft bis 260° gemessenen Gewichtsverlust als Feuchtigkeit, den zwischen 260 und 620° auftretenden Gewichtsverlust als die flüchtigen Bestandteile, den in Sauerstoff gewichtsbeständigen Rückstand als Asche. Er fand, daß diese Werte gut mit der nach der ASTM Vorschrift bestimmten Menge des Wassers, der flüchtigen Bestandteile und der bei 550° gewogenen Asche übereinstimmen. Er behauptet weiterhin, daß das bis 160° entweichende Wasser reversibel, das darüber verflüchtigende jedoch irreversibel gebunden ist. Nach TONCHEV [6] sollen hingegen die flüchtigen Bestandteile schon bei 150—160° zu entweichen beginnen.

Durch differential-thermoanalytische Untersuchungen [5] konnte ein beinahe linearer Zusammenhang zwischen dem Gebiet unter der exothermischen Spitze und den kalorischen Werten der Kohle ermittelt werden. Unter Anwendung einer Vakuumtechnik wurde Synbasia zwischen dem Gebiet unter der exothermischen Hauptspitze und der gewogenen Fixkarbonmenge festgestellt.

Die in Luft unternommenen Untersuchungen von WELTNER an ungarischen Ligniten und Kohlen [7] zeigten, daß der exothermische Effekt als

Resultat des Überlappens zweier DTA Spitzen zustandekommt; das Verhältnis der beiden Spitzen ist vom Verkohlungsgrad abhängig. Je größer die Spitze von höherer Temperatur, d. h. der in diesem Vorgang stattfindende Gewichtsverlust ist, um so höher der Verkohlungsgrad.

Unsere Aufgabe war, den Verlauf des Trocknungsvorganges von Ligniten verschiedener Herkunft durch thermische Methoden zu untersuchen, in erster Linie zu bestimmen, in welchem Temperaturgebiet der Vorgang bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten verläuft, weiterhin zu beobachten, bei welcher Temperatur die Wasserabgabe mit maximaler Geschwindigkeit erfolgt. Das Verhältnis zwischen der Höchsttemperatur der Trockenbarkeit und der niedrigsten Temperatur des Entweichens der flüchtigen Bestandteile wurde ebenfalls untersucht. Es wurde auf diese Weise unter gegebenen Versuchsverhältnissen das Temperaturintervall der Trockenbarkeit bzw. die Breite des zwischen Trocknung und Zersetzung liegenden Temperaturintervalls ermittelt. Die thermische Zersetzung des Lignits wurde in Luft und in inerter Gasatmosphäre studiert. Aufgrund des oben Ausgeführten wurden endlich die charakteristischen Merkmale der Lignite von Ecséd und Visonta miteinander verglichen.

## Experimenteller Teil

### *Versuchsverhältnisse*

*Versuchsmethode.* Die thermogravimetrische (TG) Kurve, die derivative thermogravimetrische (DTG) Kurve und die differentialthermoanalytische (DTA) Kurve wurden gleichzeitig bei mit konstanter Geschwindigkeit steigender Temperatur an einem MOM Derivatographen aufgenommen. Die Einwaage in einen Platintiegel betrug etwa 100 mg. Die Messungen erfolgten in mit 20 l/h Geschwindigkeit strömender Luft oder Argongas. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 1, 5 bzw. 10°/min bei der Prüfung der Trocknungsvorgänge und 5°/min bei der Prüfung der Verbrennungs- bzw. Zersetzungsvorgänge.

*Versuchssubstanz.* 16 Proben wurden untersucht, von denen 8 aus Ecséd, 8 aus Visonta (je 2—2 aus gleichen Schichten der Gewinnung) stammten. Diese wurden separat untersucht und der Durchschnittswert der Ergebnisse angegeben. Die Substanz wurde in einem Porzellanmörser schnell zerkleinert, die Stücke über 2 mm Größe durch Sieben entfernt. Das Mahlgut enthielt ungefähr in 1 : 1 Verhältnis Teilchen von 1—2 mm und von unter 1 mm Größe.

### Versuchsergebnisse

*Trocknung.* Tab. 1 enthält die Ergebnisse der mit verschiedener Aufheizgeschwindigkeit erfolgten Trocknung. Die zu jeder Aufheizgeschwindigkeit gehörende Höchstgeschwindigkeit der Wasserentweichung (DTG-Spitzentem-

peratur) und der prozentuale Gewichtsverlust sind ebenfalls angegeben. Die TG, DTG und DTA Kurven sind an je 2 Beispielen ( $1^\circ$  und  $10^\circ/\text{min}$ ) Aufheizgeschwindigkeit (der von zwei Orten stammenden) Probesorten gezeigt (Abb. 1—4).

Tabelle 1

Wasserentweichen bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten

	$1^\circ/\text{min}$		$5^\circ/\text{min}$		$10^\circ/\text{min}$	
	DTG Spitzentemp. $^\circ\text{C}$	Gewichtsverlust %	DTG Spitzentemp. $^\circ\text{C}$	Gewichtsverlust %	DTG Spitzentemp. $^\circ\text{C}$	Gewichtsverlust %
Ecséd, Xylit	75	44,7	90	42,2	115	44,2
Ecséd, gemischt	75	43,7	100	42,1	115	42,2
Ecséd, Ton	70	39,5	90	39,2	120	39,5
Ecséd, Kohle	70	40,0	95	39,8	115	39,8
Visonta, Xylit	75	11,7	80	12,3	115	12,5
Visonta, gemischt	80	42,5	80	42,7	120	42,9
Visonta, Ton	70	8,5	80	8,0	110	8,4
Visonta, Kohle	75	35,5	90	34,0	120	35,4

Die Hauptmenge der Feuchtigkeit entweicht bei einem Teil der Proben (z. B. beim Lignit von Visonta) in einem Schritt, bei dem anderen Teil wird jedoch der Hauptvorgang bei höherer Temperatur von einer ebenfalls endothermischen kleineren Spitze begleitet.

Aufgrund der mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten erhaltenen TG Kurven ergab sich innerhalb der Versuchsfehler gleicher Feuchtigkeitsgehalt. Die Wasserabgabe verschiebt sich mit zunehmenden Aufheizgeschwindigkeiten in Richtung der höheren Temperaturen. Das Temperaturintervall, in welchem sich der Vorgang abspielt, wächst mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit (Tab. 2).

Tabelle 2

Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die Temperatur des Wasserentweichens

Aufheizgeschwindigkeit $^\circ\text{C}/\text{min}$	DTG Spitzentemperatur $^\circ\text{C}$	Temperaturintervall des Wasserentweichens $^\circ\text{C}$
1	$75 \pm 5$	105
5	$90 \pm 10$	150
10	$115 \pm 10$	175

Die DTG Spitzentemperatur des den Hauptvorgang begleitenden, mit einigen Prozenten Gewichtsverlust verlaufenden Prozesses liegt zwischen  $115$ — $125^\circ$ . Diese Temperatur ist konstant und ändert nicht mit der Auf-

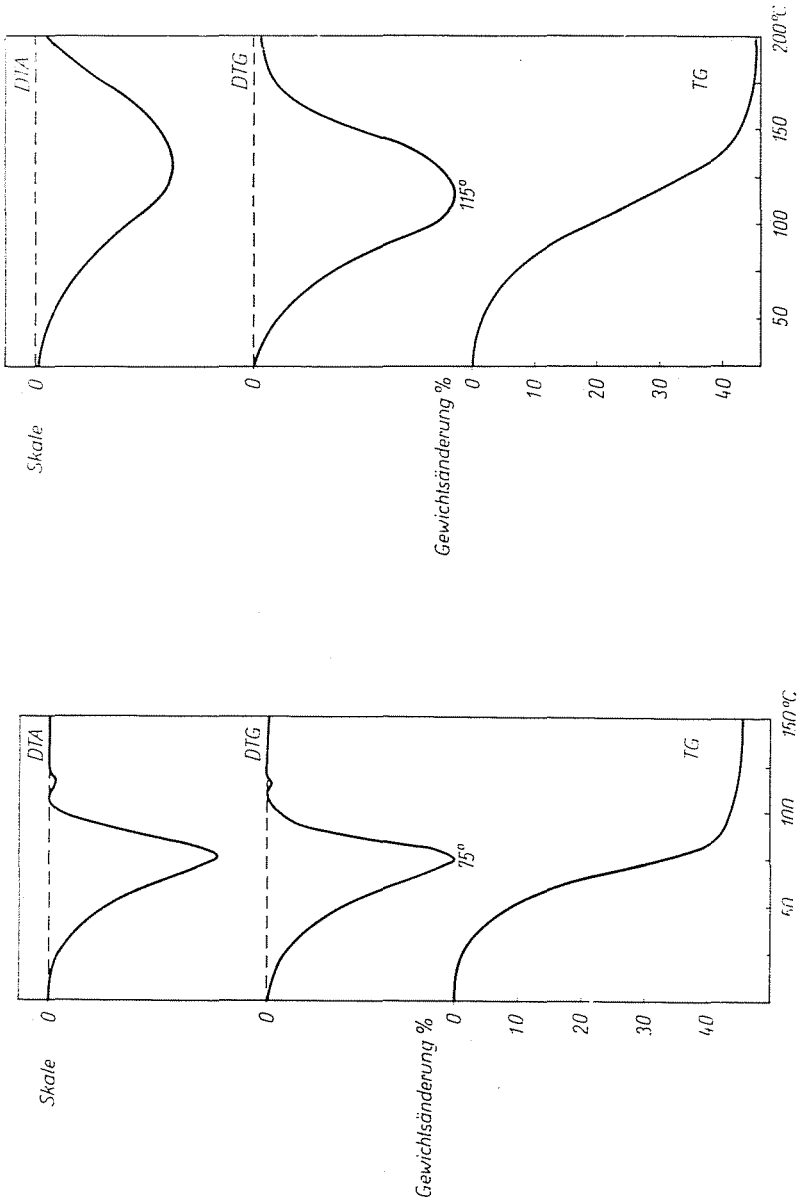


Abb. 1. TG, DTG und DTA Kurven des Xylitis von Eeséd (Aufheizgeschwindigkeit: a) 1 °/min; b) 10 °/min)

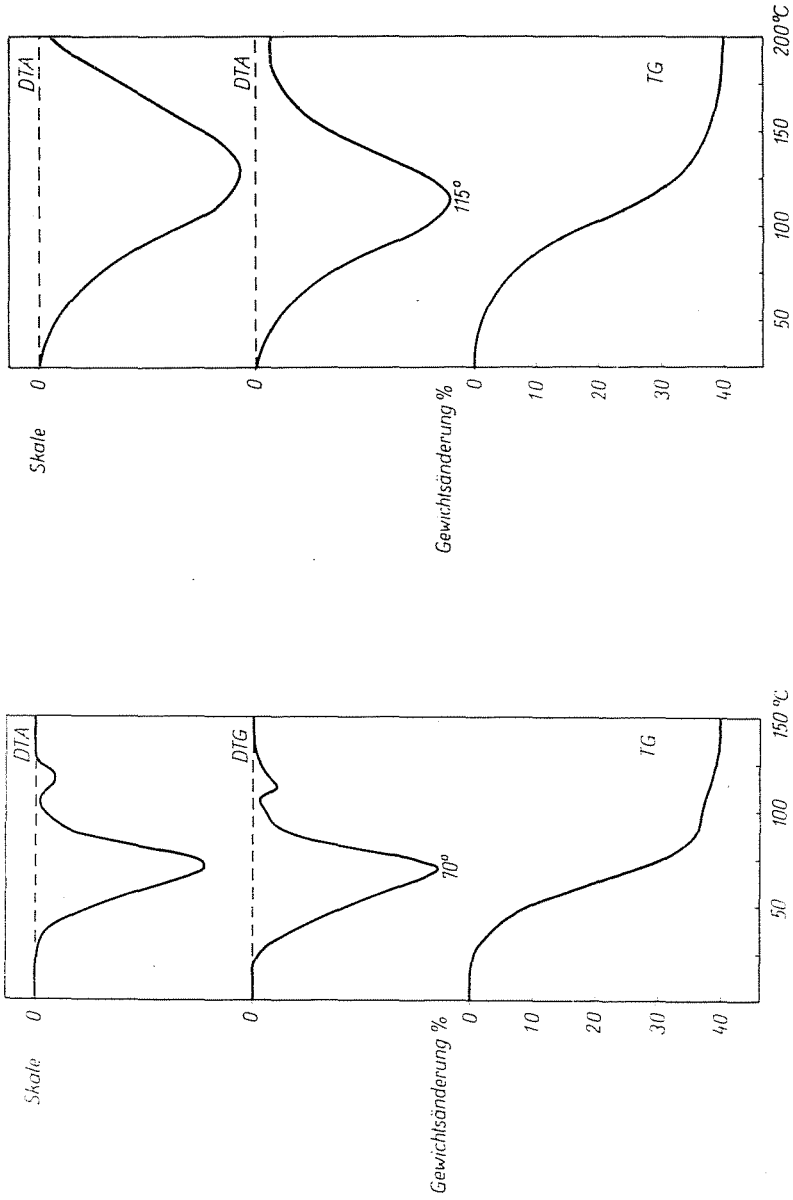


Abb. 2. TG, DTG und DTA Kurven der Kohle von Ecséd (Aufheizgeschwindigkeit: a) 1 °/min; b) 10 °/min)

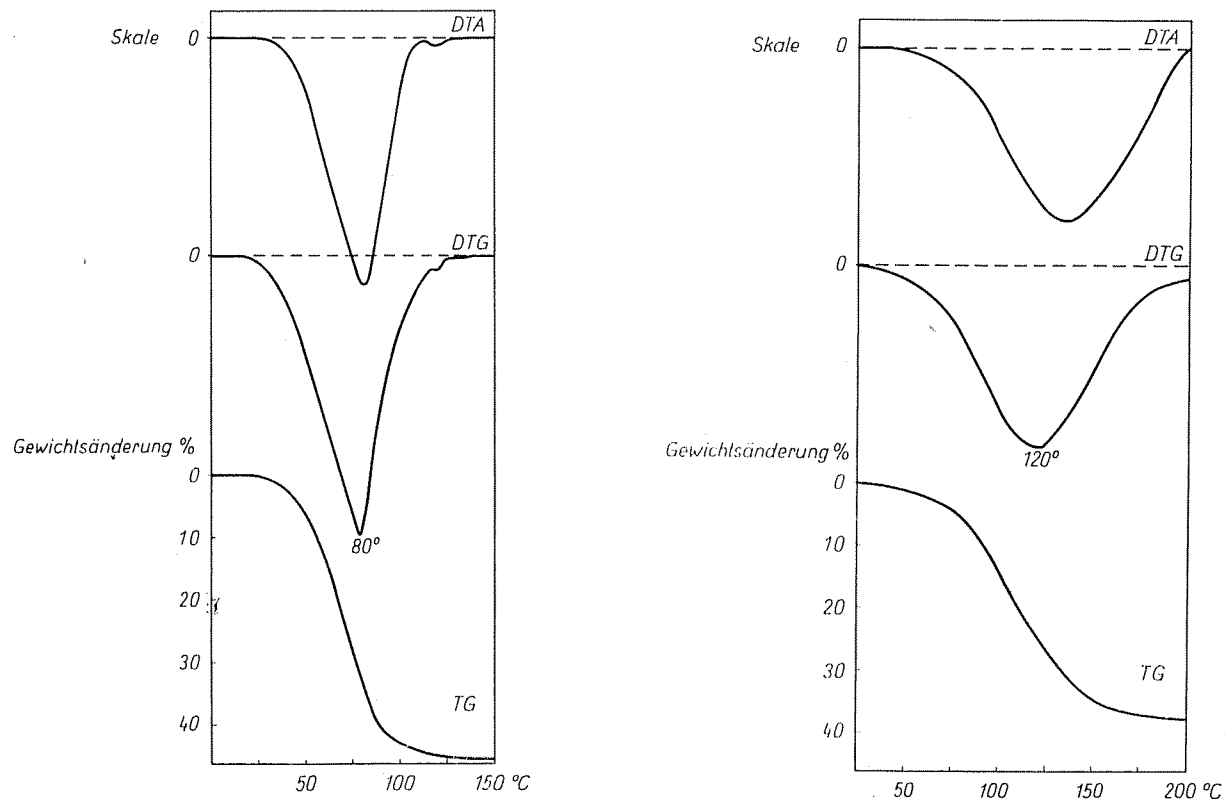


Abb. 3. TG, DTG und DTA Kurven der gemischten Proben von Visonta (Aufheizgeschwindigkeit: a) 1°/min; b) 10°/min)

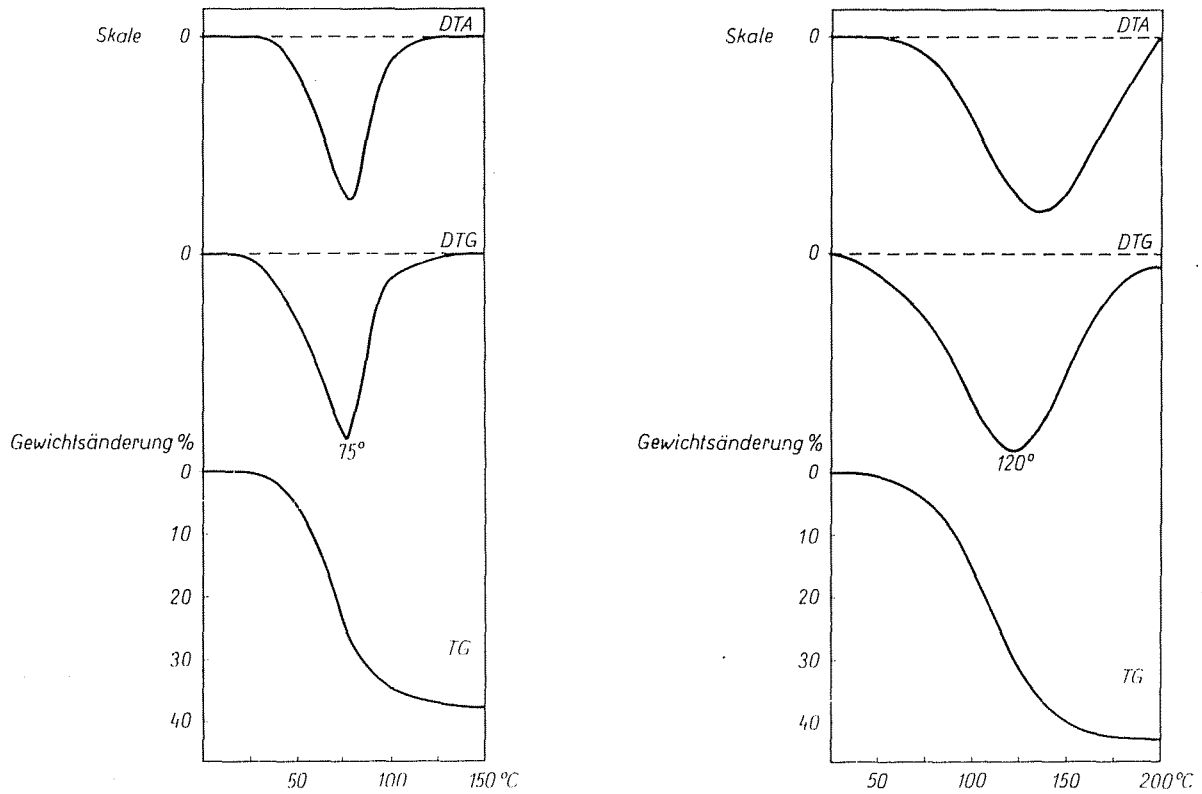


Abb. 4. TG, DTG und DTA Kurven der Kohle von Visonta (Aufheizgeschwindigkeit: a) 1°/min; b) 10°/min)

heizgeschwindigkeit. (Wurde mit  $10^\circ/\text{min}$  Geschwindigkeit erhitzt, so blieb jedoch diese Spitze vom vorangehenden Vorgang verdeckt, der sich bei dieser Geschwindigkeit dermaßen stark in Richtung der höheren Temperaturen verschoben hatte.) Wurde die Probe auf größerer Fläche ausgebreitet, so verschob sich der Hauptvorgang um etwa  $40^\circ$  nach unten, hingegen die erwähnte Spitze auch in diesem Fall unverändert blieb. Diese Spitze erschien hingegen nicht, wenn die Untersuchung mit bei  $105^\circ$  getrockneten Proben unternommen wurde, war jedoch wieder da, sofern man die Probe in einem Raum von geringem

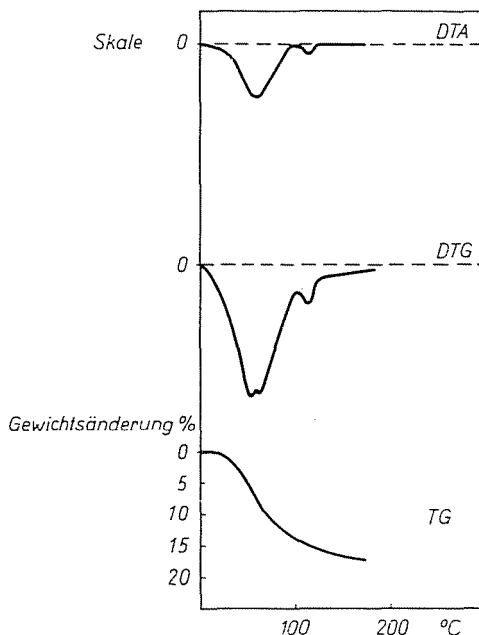


Abb. 5. TG, DTG und DTA Kurven von rehydratierter Kohle von Ecséd (Aufheizgeschwindigkeit: a)  $1^\circ/\text{min}$ ; b)  $10^\circ/\text{min}$ )

partialem Wasserdampfdruck (über aktivem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bis Gewichtskonstanz entwässert hatte. Dies deutet auf eine stärkere Bindungsstärke des während des Vorganges kontinuierlich entweichenden und den Gewichtsverlust verursachenden Bestandteils. Eine in gesättigter Wasserdampf Atmosphäre unternommene Rehydratation und darauffolgende wiederholte Prüfung bewies (Abb. 5), daß auch im Vorgang 2 Wasser entweicht und eben diese Wassermenge von der getrockneten Substanz zuerst aufgenommen wird.

All dies deutet darauf, daß die Proben zweierlei, verschieden stark gebundene Wassersorten enthalten. Die Hauptmenge der Feuchtigkeit ist als adhärentes Wasser in Kapillaren adsorptiv gebunden. Das Entweichen dieses Teiles der Feuchtigkeit wird durch die Umstände (Aufheizgeschwindigkeit, Lüftung)



erheblich beeinflusst. Ein geringerer Teil des Wassers ist hingegen wesentlich stärker an die Substanz gebunden, zu seinem Vertreiben muß man eine bestimmte Energieschwelle überschreiten. Dieser Wert läßt sich nicht beeinträchtigen weder durch geringere Veränderungen in der Aufheizgeschwindigkeit, noch durch dünneres Ausbreiten des Stoffes.

### Thermische Zersetzung in Luft

Zwei Beispiele der in Luft ausgeführten Messungen sind in Abb. 6 und 7 dargestellt. Die übrigen Messungen gaben im Charakter denen ähnliche Kurven. Das Verbrennen fand von  $150-200^{\circ}$  bis zu  $440-560^{\circ}$  in einem stark exothermischen Vorgang statt. Diesem Vorgang folgt eine weitere, flache, einige Prozente Gewichtsverlust bedeutende Kurvenstrecke. Bei  $800^{\circ}$  waren die Proben praktisch gewichtsbeständig.

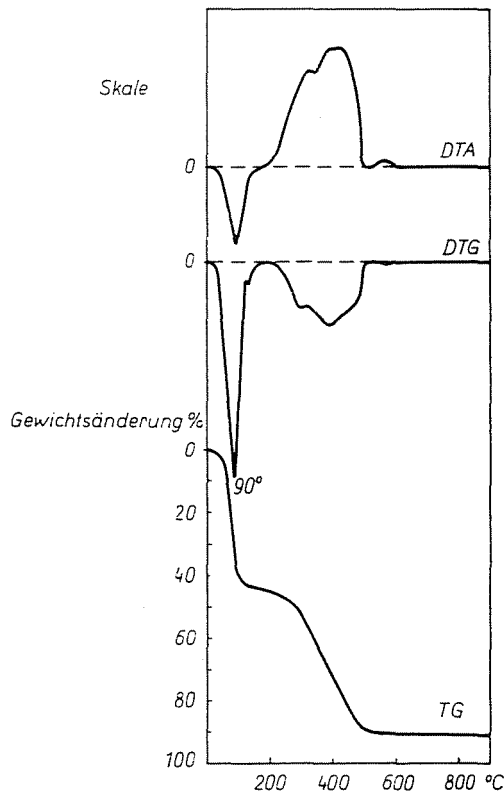


Abb. 6. TG, DTG und DTA Kurven des Xylits von Ecséd in Luft (Aufheizgeschwindigkeit  $5^{\circ}/\text{min}$ )

Der exothermische Vorgang ist — wie dies schon von WELTNER [7] auch erwähnt wurde, — in gewissen Fällen nicht einheitlich, er besteht aus zwei, sich mehr oder minder gut trennenden Spitzen. Wo die Trennung der beiden Vorgänge gut vor sich ging, wurden die zwei Teile der exothermischen Strecke mit Hilfe der DTG Kurve separat gewertet.

Das Gewichtsverhältnis der in Teilvorgängen 1 und 2 entwichenen Substanz betrug bei Xylitproben 1 : 3—4, bei tonförmigen Proben 1 : 0,3—0,4.

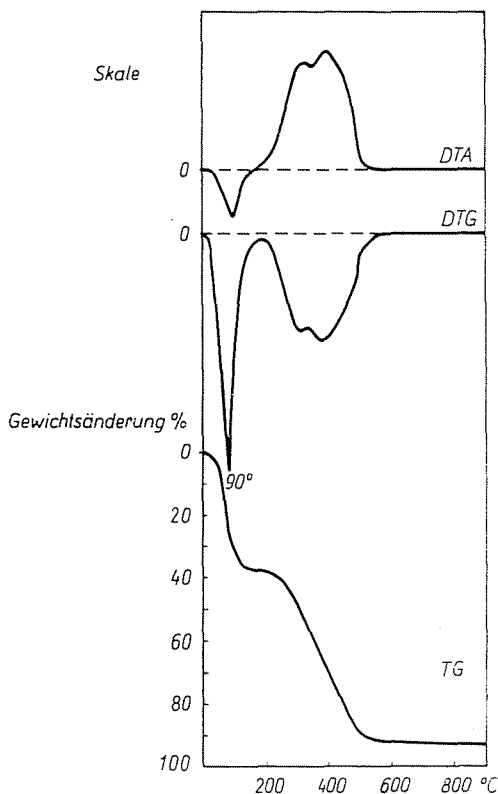


Abb. 7. TG, DTG und DTA Kurven der Kohle von Visonta in Luft (Aufheizgeschwindigkeit  $5^{\circ}/\text{min}$ )

### Thermische Zersetzung in sauerstofffreier Atmosphäre

Zwei Beispiele der Ergebnisse von Untersuchungen in sauerstofffreier Atmosphäre sind in Abb. 8 und 9 zu sehen. Dem Wasserverlust folgt in den TG Kurven eine, einen größeren Gewichtsverlust darstellende Stufe, bis  $500\text{--}550^{\circ}$ , dann kommt eine verflachende Strecke mit geringem Gewichtsverlust. Bei Xylit- und gemischten Proben läßt sich in der Umgebung von  $360\text{--}380^{\circ}$  eine DTG Spitze beobachten, die auf die Zersetzung von Humin-

säuren weist. In sauerstofffreier Atmosphäre ergibt sich der Gewichtsverlust aus dem Entweichen von leichtflüchtigen Bestandteilen und von bei thermischer Zersetzung leicht abreißenen Komponenten (z. B.  $\text{CO}_2$ , Huminsäuren).

### Vergleich der durch TG Kurven und die Normmethode erhaltenen Ergebnisse

Die vergleichbaren Daten sind in Tab. 3 enthalten. Als Grundlage des Vergleiches diente die mit  $5^\circ/\text{min}$  Aufheizgeschwindigkeit in strömender Luft bzw. Argonatmosphäre erhaltene TG Kurve. Beim Errechnen der Gewichtsverluste wurde diejenige Temperatur als Ende des Vorgangs betrachtet, wo die

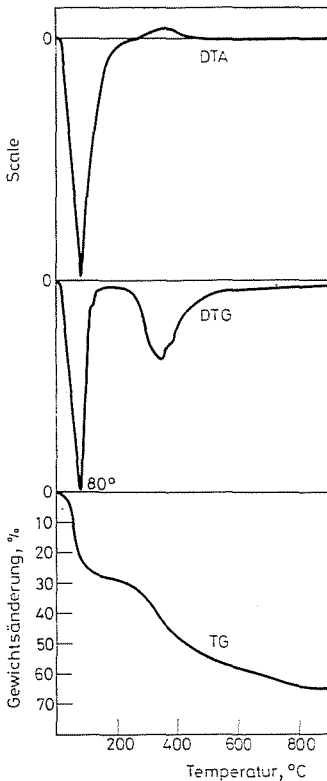


Abb. 8. TG, DTG und DTA Kurven des Xylits von Ecséd in sauerstofffreier Atmosphäre (Aufheizgeschwindigkeit  $5^\circ/\text{min}$ .)

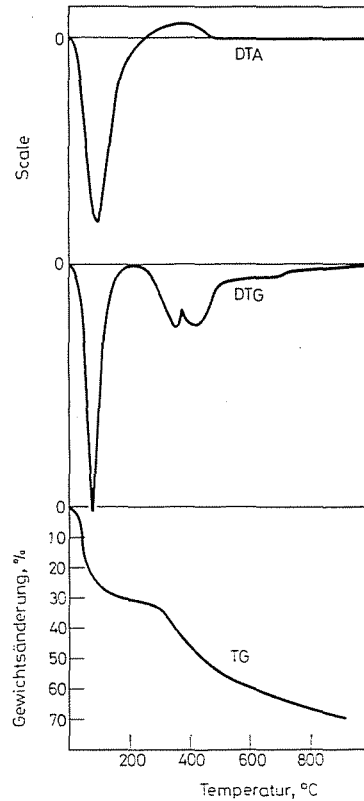


Abb. 9. TG, DTG und DTA Kurven der Kohle von Visonta in sauerstofffreier Atmosphäre (Aufheizgeschwindigkeit  $5^\circ/\text{min}$ .)

DTA Kurve zur Grundlinie zurückkehrte bzw. minimale Abweichung zeigte. Der Gewichtsverlust im ersten endothermischen Vorgang wurde mit dem Gesamtfeuchtigkeitsgehalt, der zur exothermischen Strecke der in Luft erhal-

Tabelle 3

Vergleich der Analyseergebnisse durch die Normmethode und der TG Kurve

	*Gesamt Feuchtig- keit %	Feuchtig- keit TG %	*Brenn- bares %	Gewichtsverlust bis 800° (in Luft)	*Asche %	Rück- stand (in Luft %)	*Fix Karbon %	Gewichtsverlust Differenz (TG Luft—TG Argon)	Flüch- tig* %	Gewichtsverlust bis 900° (TG Argon)
Ecséd, Xylit	45,4	45,2	87,5	83,9	12,5	16,1	27,6	32,4	59,9	51,5
Ecséd, gemischt	37,9	42,1	63,1	59,7	36,9	40,3	18,7	20,3	44,4	36,5
Ecséd, Ton	33,4	39,2	45,5	39,9	54,5	60,1	9,6	6,5	35,9	33,4
Ecséd, Kohle	36,1	39,8	48,3	49,2	51,7	50,8	11,6	12,9	36,7	36,3
Visonta, Xylit	11,6	12,3	96,2	94,3	3,8	5,7	31,0	35,6	65,2	58,7
Visonta, gemischt	34,5	55,4	80,8	70,8	19,2	29,2	25,4	22,3	55,4	39,4
Visonta, Ton	6,8	8,0	34,5	32,5	65,5	67,5	11,8	6,0	28,9	28,5
Visonta, Kohle	34,9	34,0	88,5	88,7	11,5	11,3	29,4	32,2	59,1	56,5

In%-en der Trockensubstanz

\* Die Analyseergebnisse durch die Normvorschrift vom Inst. für Elektrische Energie zur Verfügung gestellt.

tenen TG Kurve gehörende Gewichtsverlust mit dem Gehalt an brennbarem Stoff, der Rückstand mit der Asche, die Differenz des Gewichtsverlustes in Luft und in Argon mit dem Gehalt an fix Karbon, endlich der in inerter Atmosphäre bis 900° gemessene Gewichtsverlust mit dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen verglichen.

Prinzipiell berechtigt ist der Vergleich des Brennbares und der Asche mit den entsprechenden Werten der in Luft unternommenen TG-Prüfung, obzwar dies in Gegensatz zur Übung BARBIROLIS [4] steht, der den in Luft zwischen 260—620° registrierten Gewichtsverlust mit der Menge der flüchtigen Bestandteile nebeneinanderstellte. Nach WELTNER [3] hingegen entspricht der bis 900° in Inertgas gemessene TG-Gewichtsverlust minus Feuchtigkeit der Menge der flüchtigen Bestandteile.

Tab. 3 beweist, daß der Gehalt an Gesamtfeuchtigkeit, an Brennbarem (daraus folgt, daß auch an Asche) und an fix Karbon mit den aus der TG Kurve gewonnenen Werten gut übereinstimmt. Ausnahme bildeten die gemischte Probe aus Visonta und die tonförmige Probe aus Ecséd, die erhebliche Abweichung zeigten.

Weniger gut stimmen die sich auf flüchtige Bestandteile beziehenden Werte, wahrscheinlich deshalb, weil der mit Gewichtsverlust verbundene Vorgang laut TG Kurve in Argon auch noch bei 900° nicht eindeutig beendet war. (Ausnahme gab es auch hier, nämlich bei der Kohlenprobe aus Ecséd und der tonförmigen Probe aus Visonta, wo gute Übereinstimmung verzeichnet werden konnte.)

## Vergleich der Proben aus Ecséd und Visonta

Im Feuchtigkeitsgehalt der Proben aus den zwei Fundorten zeigten sich erhebliche Unterschiede. (Beim Xylit z. B. 30%.) Große Differenzen wies auch der Wassergehalt der tonförmigen Proben auf (Ecséd 40%, Visonta 8%). In Hinsicht auf brennbare Substanz übertreffen die Proben aus Visonta um 10–30% die aus Ecséd. Ausnahme waren die tonförmigen Proben, wo die aus Ecséd für ein wenig besser gefunden wurden.

Das Xylit und die Kohle aus Visonta sind folglich geeigneter zur Feuerung als die entsprechenden Sorten aus Ecséd.

Die Ergebnisse bilden einen Teil der im Auftrag des Forschungsinstitutes für Elektrische Energie (VEIKI, Budapest) ausgeführten Untersuchungen, die im Bericht über Lignit des erwähnten Institutes zur Verwendung kamen. Für Problemstellung und Konsultationen gebührt Dank Herrn L. Boros (VEIKI) und Prof. G. Bassa (Lehrstuhl für Kalorische Maschinen, Technische Universität, Budapest).

## Zusammenfassung

16 verschiedene Lignitproben wurden gleichzeitiger thermogravimetrischer und differentialthermoanalytischer Prüfung unterworfen und die Temperaturintervalle der Trockenbarkeit und die Temperatur der maximalen Trocknungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten bestimmt. Durch Messungen in Luft und inertem Gas wurden die verschiedenen Phasen des Verbrennens und der thermischen Zersetzung geprüft. Die thermogravimetrischen Ergebnisse wurden mit den durch die Normvorschrift erhaltenen Analyseergebnissen verglichen. Die Lignitsorten von verschiedener Herkunft wurden aufgrund der Ergebnisse gewertet.

## Literatur

1. EVANS, D. G., SOIEMON, S. R.: J. Inst. Fuel, **43** (1970) 413.
2. ALLARDICE, D. J., EVANS, D. G.: Fuel, **50** (1971) 236.
3. WELTNER, M.: Acta Chimica Hung., **21** (1959) 1.
4. BARBIROLI, C.: Microchim. Acta, 1968, 26.
5. LAWSON, G. J.: in Differential Thermal Analysis Vol. I., Academic Press, London, 1970, p. 705.
6. TONCHEV, I.: Vuglishta **25** (1970) 22; C. A. **74** (1971) 14813.
7. WELTNER, M.: Magyar Kémiai Folyóirat, **71** (1965) 316.

dr. Éva BUZÁGH-GERE }  
dr. Judit SIMON } H-1521 Budapest