

Zur Kenntnis der Druckinkohlung von Braunkohlen in Gegenwart von Wasser. I

VON H.-G. KÖNNECKE und E. LEIBNITZ

Mit 10 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Im folgenden wird über die Inkohlungsreaktion von 3 verschiedenen Braunkohlen in Gegenwart von Wasser unter besonderer Berücksichtigung der Entquellung des Gels Braunkohle/Wasser berichtet. Der Verlauf dieser Reaktion in Abhängigkeit von der jeweiligen Versuchstemperatur wurde durch 3 analytische Methoden festgelegt.

Das VIAG-Verfahren unterscheidet sich vom FLEISSNER-Verfahren dadurch, daß im ersten Fall die Braunkohle als wäßrige Aufschlämmung, im zweiten Fall grubenfeucht mit überhitztem Wasserdampf mit dem Ziel, die Kohle unter Erhaltung ihrer Stückigkeit von einem großen Teil ihres Kolloidwassers zu befreien, erhitzt wird. Die Verfolgung des Vorganges im Schoße von flüssigem Wasser bei den einzelnen Zwischenstufen wurde von TERRES¹⁾ so untersucht, daß er als Maßstab der Entquellung das nach der Reaktion direkt filtrierbare Wasser bestimmte und WIRTH²⁾ saugte die jeweilige Inkohlungsprobe unter konstanten Bedingungen ab, um dann in der verbleibenden Trockenkohle eine direkte Wasserbestimmung auszuführen. Er inkohlte ferner die grubenfeuchte Kohlenprobe unter Quecksilber und hatte dann in dem nach der Reaktion über dem Quecksilber stehenden Wasser einen Anhaltspunkt, wie weit die Entquellung des Gels Braunkohle/Wasser fortgeschritten war.

Im Rahmen einer größeren Arbeit setzten wir uns das Ziel, im ersten Abschnitt nach möglichst verschiedenen Methoden den Verlauf der Entquellung messend zu verfolgen, denn die Anwendung nur einer analytischen Methode kann zur Folge haben, daß die gewonnenen Erkenntnisse keinen allgemein gültigen Charakter haben.

Für die Bestimmung des Gels Braunkohle/Wasser stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die z. T. jedoch nur den Charakter

¹⁾ E. TERRES, Brennstoffchemie **33**, 353 (1952).

²⁾ G. WIRTH, Freiburger Forschungshefte **1953**, Reihe A, Heft 17, 5.

eines qualitativen Nachweises besitzen. So kann z. B. der Nachweis eines Gels im ge- oder entquollenen Zustand durch die verschiedenen Absetzgeschwindigkeiten im Standzylinder nach OSTWALD erbracht werden. Ferner besteht eine Möglichkeit der Bestimmung mit Hilfe von Dampfdruckmessungen im Tensieudiometer. SIMEK und KASSLER³⁾ veröffentlichten eine Arbeit mit dem Thema „Ein Beitrag zur Kenntnis der Art der Wasserbindung in den Kohlen“. Sie lehnten sich in dieser Arbeit an die von HÜTTIG⁴⁾ angegebene Methode insofern an, als sie zur analytischen Charakterisierung das von ihm vorgeschlagene Tensieudiometer verwendeten und die Abhängigkeit des Wassergehaltes der im Kolben verbleibenden Kohle von der Temperatur auftrugen. Sie erhielten Isobaren, die jedoch schon zwischen den einzelnen Brennstoffarten, wie Torf, Braunkohle oder Steinkohle sich wenig charakteristisch voneinander unterscheiden. An eigenen Versuchen stellten wir fest, daß sich diese Methode für die Bestimmung des Entquellungszustandes einer homologen Inkohlungsreihe nicht eignet, da sie, wie schon vorstehend erwähnt, zu unspezifisch ist. Außerdem ist diese Methode mit einem relativ großen Fehler behaftet; denn man muß beachten, daß zumindest der Wasserdampfgehalt der gesamten Apparatur als Fehler in die Bestimmungsmethode eingeht. Hat, wie bei unseren Versuchen, die Apparatur z. B. einen Gesamtinhalt von 740 cm³, so sind bei einer Dampfdruckdifferenz von 10 mm Hg (1–11 mm Hg) 7,8 mg Wasserdampf in der Apparatur. Mit anderen Worten müßten wir unsere Einwaage derart wählen, daß wir insgesamt etwa 400 mg Wasser in der Probe haben. Wir würden also für eine einzige Bestimmung rund 100 Stunden in Anspruch nehmen, um den Fehler nicht größer als 2% werden zu lassen, denn für eine einzige Dampfdruckeinstellung werden mindest 2 Stunden benötigt. Schon OSTWALD und WOLSKI⁵⁾ bemerken, daß die statischen Messungen (Bestimmung des Dampfdruckes), wie sie unter anderen von ODÉN ausgeführt wurden, im Charakteristikum nicht so eindeutig wie die kinetische Analyse sind. Denn im Gegensatz zum Verhältnis Dampfdruck des Gels:Dampfdruck des Dispersionsmittels, das winzig klein ist, unterscheiden sich die Verdunstungsgeschwindigkeiten aus kolloiden Lösungen von denen des reinen Lösungsmittels sehr deutlich. Man ist also in der Lage, auf kinetischem Wege Unterschiede im Wasserbindevermögen nachzuweisen, die der Gleichgewichtsanalyse entgehen.

3) G. SIMEK u. R. KASSLER, Brennstoffchemie **13**, 121 (1932).

4) G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **114**, 162 (1920).

5) W. OSTWALD u. P. WOLSKI, Kolloid-Z. **33**, 124 (1922).

Versuchsbeschreibung

Wir benutzten zur Charakterisierung des Gelzustandes der einzelnen Proben die isotherme Entwässerung, die von OSTWALD (l. c.) beschrieben wurde. Im Exsiccator wird die eingewogene Probe über P_2O_5 bei konstanter Temperatur aufbewahrt und in regelmäßigen Zeitabständen zurückgewogen. Wie die Vorversuche ergaben, ist die Einhaltung konstanter Temperatur für die Auswertung der Meßergebnisse entscheidend, und bei einer Schwankung um $\pm 2^\circ C$ sind die Ergebnisse nicht reproduzierbar. Es ist allgemein bekannt, daß die Wasserabgabe eines Stoffes, der das Wasser weder chemisch noch durch intermolekulare Kräfte gebunden enthält, bei konstanter Temperatur linear verläuft, d. h. in gleichen Zeiten wird stets die gleiche Menge Wasser abgegeben. Erst wenn ein Stoff vorliegt, der zum Unterschied von benetzendem Wasser das Wasser chemisch oder physikalisch gebunden enthält, ist die Gewichtsabnahme (über P_2O_5) der Zeit nicht mehr proportional. Man erhält also bei der graphischen Darstellung eine Parabel. In einem System, welches sowohl normal benetzendes als auch in irgendeiner Form gebundenes Wasser enthält, ergibt sich bei der isothermen Entwässerung also folgendes Bild:

Trägt man in einem Koordinatensystem die Abhängigkeit der Wasserabgabe von der Zeit auf, so erhält man eine Gerade, die an einem bestimmten Zeitpunkt in eine stetig

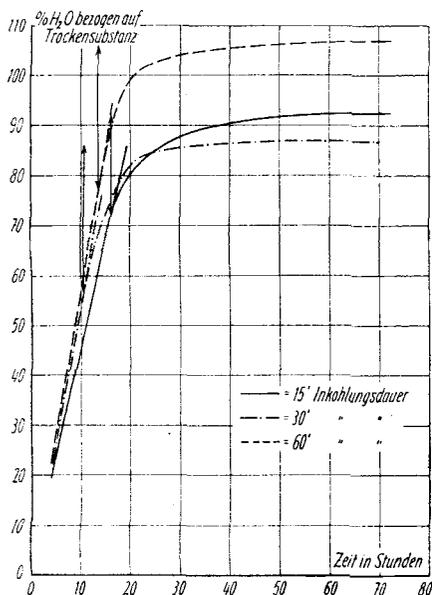


Abb. 1. Isotherme Entwässerung über P_2O_5 (Inkohlungstemperatur $165^\circ C$) — Xylitische Kohle —

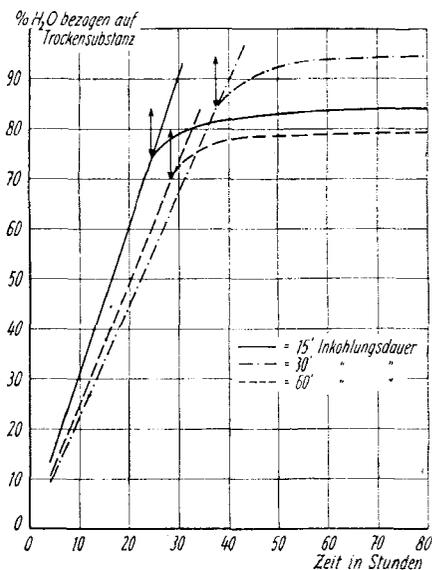


Abb. 2. Isotherme Entwässerung über P_2O_5 (Inkohlungstemperatur $285^\circ C$) — Xylitische Kohle —

gekrümmte Kurve übergeht, um dann, wenn das gesamte unter den Versuchsbedingungen abgegebene Wasser vom P_2O_5 gebunden ist, wieder in eine Gerade überzugehen, die parallel zur Abzisse verläuft. Wir bezeichnen die Menge Wasser, die sich aus der Projektion des

Kurvenabschnittes vom Wendepunkt bis zum Endpunkt auf die Ordinate ergibt, als Kolloidwasser und beziehen alle Meßergebnisse auf die in der eingewogene Probe enthaltene Trockensubstanz.

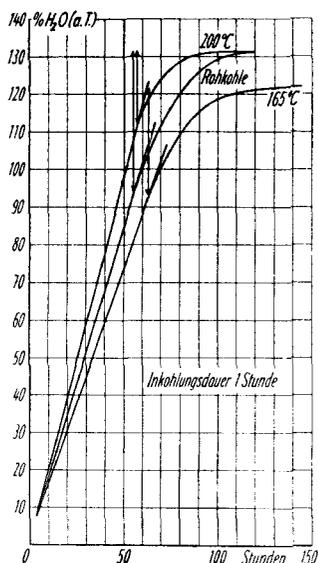


Abb. 3. Isotherme Entwässerung über P_2O_5 (Inkohlungsdauer 1 Stunde) — Bruckdorfer Kohle —

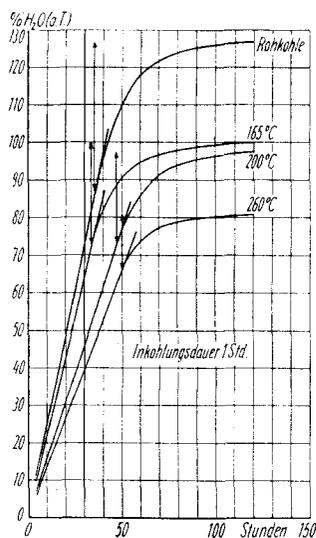


Abb. 4. Isotherme Entwässerung über P_2O_5 (Inkohlungsdauer 1 Std. — Mühelner Kohle —

Für die Versuche stand uns ein kleiner V2A-Autoklav (70 cm³) zur Verfügung, in den jeweils die Braunkohle und das Wasser im Verhältnis 1 : 1 eingewogen

Tabelle 1

Abhängigkeit des nach der isothermen Entwässerung bestimmten Kolloidwassergehaltes von der Reaktionszeit und Reaktionstemperatur. (Xylitische Kohle von Hirschfelde)

Versuchstemperatur (° C)	Versuchszeit		
	15 Min.	30 Min.	60 Min.
Rohbraunkohle 42%	—	—	—
100	—	43%	43%
165	22%	30%	30%
200	21%	20%	23%
240	26%	24%	24%
265	14%	14%	13%
285	10%	10%	10%
310	—	—	7%

wurden. Erst wenn das Ölbad auf die jeweilige Versuchstemperatur aufgeheizt war, stellten wir den Autoklaven hinein. Dadurch war die Aufheizzeit praktisch Null, denn nach ganz kurzer Temperaturabnahme stieg sie schnell wieder auf die Versuchstemperatur an.

In den Abb. 1—4 sind einige der isothermen Entwässerungskurven veranschaulicht und zusammenfassend in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Abhängigkeit des Kolloidwassergehaltes von der Reaktionstemperatur bei einstündiger Versuchsdauer (A = Kohle von Bruckdorf, B = Kohle von Mücheln)

Versuchstemperatur	Rohkohle	165°	200°	260°	280°	300°
A	38%	28%	21%	12%	—	8%
B	41%	28%	25%	15%	14%	11%

Man kann an Hand der Meßergebnisse folgendes feststellen:

Die Entquellung des Gels Braunkohle/Wasser ist unter den angegebenen Bedingungen der Druckinkohlung in Gegenwart von Wasser bei der xylitischen Kohle keine Zeitreaktion, sondern nur von der jeweiligen Versuchstemperatur abhängig. Das kommt in Tabelle 1 klar zum Ausdruck, denn die

Kolloidwassergehalte der einzelnen Proben gleicher Inkohlungstemperaturen sind innerhalb der Fehlergrenze bei 15, 30 und 60 Minuten Versuchsdauer konstant. Es ergibt sich, wie im Abb. 5 veranschaulicht, eine lineare Abhängigkeit, wenn man die Kolloidwassergehalte in Abhängigkeit von der Inkohl-

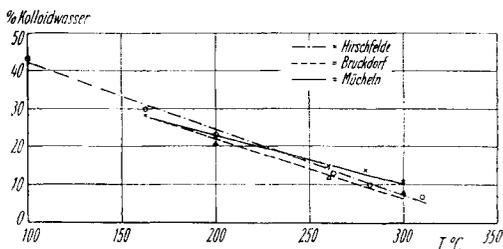


Abb. 5. Abhängigkeit des Kolloidwassergehaltes von der Inkohlungstemperatur bei einstündiger Versuchszeit

temperatur aufträgt, von der man durch Extrapolation auf eine 100proz. Entquellung bei einer Temperatur von 340°C schließen kann. Für die Bruckdorfer Kohle ergibt sich durch einen analogen Schluß eine Temperatur von 340°C und für die Mücheln Kohle 380°C.

Man kann die in Abb. 5 wiedergegebenen Geraden mathematisch erfassen und erhält nachstehende Gleichungen:

$$\text{Hirschfelde } E = 0,416 (T-100) \quad (1)$$

$$\text{Bruckdorf } E = 0,38 (T-100) \quad (2)$$

$$\text{Mücheln } E = 0,36 (T-100) \quad (3)$$

Wertet man die in der Literatur veröffentlichten Zahlen und die von uns bestimmten Kolloidwassergehalte dahingehend aus, daß man die prozentuale Entquellung bezogen auf den Kolloidwassergehalt der jeweiligen Rohkohlen berechnet, so ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 3

Prozentuale Entquellung in Abhängigkeit von der Inkohlungstemperatur

Temperatur (° C)	140—160	180	200	220	240	265	285	300
OSTAWLD (älteres Sphagnum)	23	—	—	—	—	—	—	—
TERRES								
junger Fasertorf	40	60	80	95	—	—	—	—
älterer Modertorf	30—40	—	60	—	75	—	—	90
eigene Messungen								
Hirschfelde	30 (27)	—	50 (42)	—	45 (58)	70 (69)	75 (77)	80 (83)
Bruckdorf	27 (25)	—	45 (38)	—	—	70 (63)	—	80 (76)
Mücheln	31 (24)	—	39 (36)	—	—	64 (60)	66 (67)	73 (72)

Die bei den eigenen Messungen angegebenen eingeklammerten Zahlen sind die von uns nach den Gl. (1—3) berechneten Werte.

Wir können also feststellen: Je jünger ein Brennstoff, d. h. je weniger sein Inkohlungsgrad fortgeschritten ist, desto leichter ist dieses Gel zu entquellen. Beim Fasertorf ist die Entquellung bei 220° C abgeschlossen, während man die Temperatur auf 300° C beim alten Modertorf und bei den 3 von uns untersuchten Braunkohlen auf 340—380° C erhöhen muß, um diese Gele total zu entquellen.

Im Anschluß an diese Studien untersuchten wir den Einfluß der Inkohlungsreaktion unter besonderer Berücksichtigung der Änderung der Dampfdruckisothermen. Um die Ansichten über die kolloide Natur der Braunkohle weiter zu festigen, hat man Dampfdruckisothermen, die ein Charakteristikum für Stoffe mit Gelstruktur sind, auch von Kohlen aufgenommen und so ihren Gelcharakter nachgewiesen. Die Dampfdruckisotherme gibt die Änderung des Wassergehaltes eines Gels mit dem relativen Dampfdruck der sie umgebenden Atmosphäre wieder. Sie zeigt nicht nur den Zusammenhang zwischen der Kohle und der sie umgebenden Atmosphäre, sondern ermöglicht auch Rückschlüsse auf die Feinstruktur des Gels zu ziehen, wenn dabei auch berücksichtigt werden muß, daß die Anwendung der THOMSONSchen Formel höchstens angenäherte Werte liefert. Denn die Kapillaren der Kohle kann man nicht als Röhren mit gleichen Radien betrachten, unter deren Voraussetzung die THOMSONSche Formel gilt. Aus diesem Grunde kann man in einer homologen Inkohlungsreihe nur die relative Änderung der Feinstruktur des Gels während der Inkohlung beschreiben. P. ROSIN,

RAMMLER und KAYSER⁶⁾ geben für die Dampfdruckisotherme folgende Gleichung an:

$$\varphi = 100 (1 - e^{-bx^n}) \quad (4)$$

- φ = relativer Dampfdruck
- x = Wassergehalt der Kohle (berechnet a. T.)
- b, n = Konstante.

Mit anderen Worten bedeutet diese Gleichung, daß die logarithmische Abhängigkeit des relativen Dampfdruckes vom Logarithmus des Wassergehaltes der Kohle (ber. a. T.) eine Gerade darstellt, deren

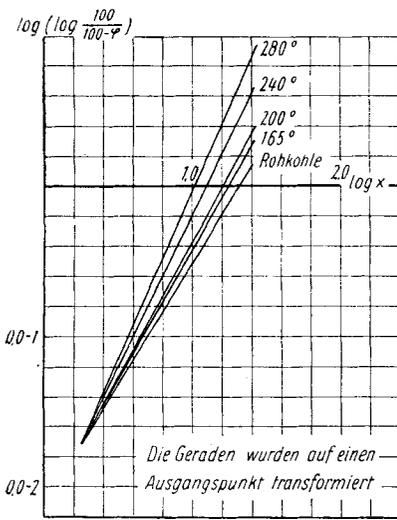


Abb. 6. Graphische Darstellung zur Ermittlung der Konstanten n (Xylitische Kohle)

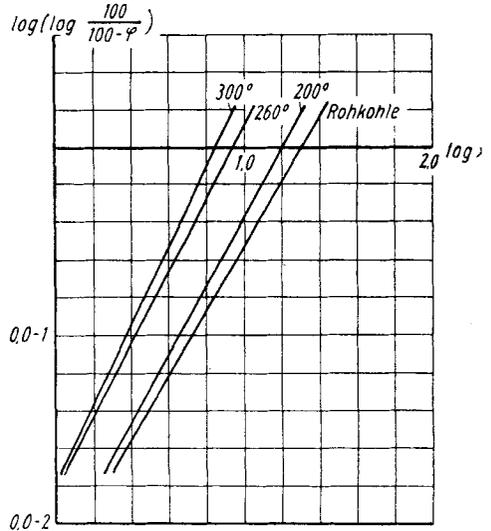


Abb. 7. Graphische Darstellung zur Ermittlung der Konstanten n (Bruckdorfer Kohle)

Steigung durch die Konstante n festgelegt ist. Die Konstante b ist, nachdem n graphisch ermittelt wurde, aus der Gleichung zu berechnen. Für die vergleichende Beurteilung von Gelen, wie es bei unseren Studien über die Änderung des Gelzustandes der Braunkohle während der Druckinkohlung notwendig ist, ist es wichtig zu wissen, wie die Parameter b und n die Gestalt der Dampfdruckisotherme beeinflussen. n ist von größerer Bedeutung als b , denn Kurven mit gleichem n sind nahe verwandt und gehen durch proportionale Veränderung der Abzissenwerte (Werte von x) ineinander über.

Die Dampfdruckisothermen wurden nach der bekannten Methode aufgenommen, daß in jeweils bestimmten Exsiccatoren genau definierte

⁶⁾ P. ROSIN, E. RAMMLER u. H.-G. KAYSER, Braunkohle **33**, 289 (1934).

Wasserdampfdrucke eingestellt wurden. Nach RAMMLER und GALL⁷⁾ verwendeten wir gesättigte Salzlösungen mit Bodenkörper. In unserem Thermostatenraum war die Temperatur auf 20° C eingestellt.

Aus der Tabelle 5 sowie aus den Abb. 6—8 ergibt sich, daß die Konstante n , die sich aus den Dampfdruckisothermen ableitet, als Maß für die Entquellung des Gels anzusehen ist. Sie steigt mit steigender

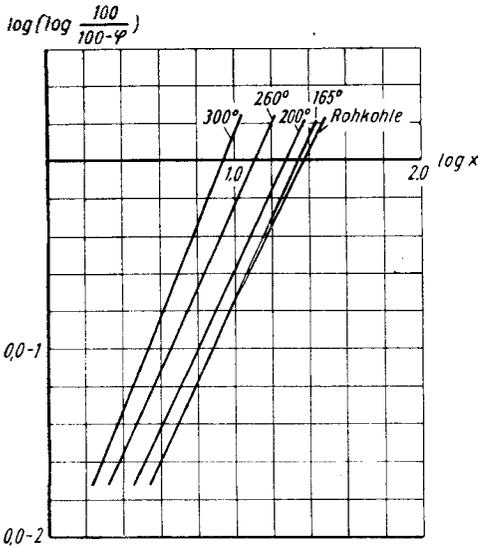


Abb. 8. Graphische Darstellung zur Ermittlung der Konstanten n (Mücheln Kohle)

Versuchstemperatur an und hat bei 300° C, der höchsten von uns angewendeten Temperatur, noch keinen konstanten Wert erreicht. Daraus schließen wir, daß, wie nach der isothermen Entwässerung schon festgestellt wurde, auch die bei 300° C inkohlten Proben noch einen Gelcharakter aufweisen.

Vergleicht man unsere an 3 homologen Inkohlungsreihen gefundenen Ergebnisse mit denen, die ROSIN, RAMMLER und KAYSER von anderen Braunkohlen und Steinkohlen auf Grund in der Literatur vorhandener Daten umgerechnet haben, so kann man feststellen, daß sie sich mit

guter Übereinstimmung in eine physikalisch-chemische Charakterisierung der Brennstoffe unter besonderer Berücksichtigung der Eigenschaften eines Gels durch die Konstante n einfügen. Die Form der Dampfdruckisothermen läßt uns zu dem Schluß kommen, daß die Braunkohle einen anderen Gelcharakter als der Torf besitzt, von dem unter anderen ODÉN ein umfangreiches Material über seine Dampfdruckisothermen zur Verfügung gestellt hat. Wenn wir die exakte Beantwortung dieser Frage auch späteren Untersuchungen überlassen wollen, so sind wir doch geneigt anzunehmen, daß die Gründe

1. in dem von TAYLOR geforderten Bildungsmilieu der Braunkohle aus Torf und

2. in dem in einer späteren Arbeit zu diskutierenden Kondensationsgrad und seiner Änderung während der Inkohlung zu suchen sind.

⁷⁾ E. RAMMLER u. J. GALL, Braunkohle **40**, 49 (1941).

Tabelle 4

Dampfdruckisothermen der Rohkohlen und inkohlten Proben

φ (%)	anal. be- stimmtes H ₂ O(%)	nach der Gl. ber. H ₂ O(%)	relative Ab- weichung des ber. vom best. H ₂ O(%)	φ (%)	anal. be- stimmtes H ₂ O(%)	nach der Gl. ber. H ₂ O(%)	relative Ab- weichung des ber. vom best. H ₂ O(%)
Rohkohle (Hirschfelde)				Rohkohle (Bruckdorf)			
98	28,2	28,7	+0,5	98	27,4	27,4	±0
84	16,9	16,7	-0,2	84	17,4	17,6	-0,2
76	14,0	13,33	-0,67	76	15,5	15,2	-0,3
66	12,6	12,8	+0,2	66	12,7	12,9	+0,2
32,3	7,5	6,83	-0,67	58	11,4	11,3	-0,1
4,2	1,8	1,72	-0,08	32,3	7,3	7,4	+0,1
1 Stunde bei 165° C inkohl				4,2 2,3 1,96 -0,34			
98	26,8	27,7	+0,9	1 Stunde bei 200° C inkohl			
84	16,5	17,4	+0,9	98	21,5	21,9	+0,4
76	13,6	13,2	-0,4	84	13,9	13,4	-0,5
66	11,6	12,7	+1,1	76	12,7	11,8	-0,9
58	11,4	11,3	-0,1	66	10,3	10,2	-0,1
32,3	6,9	7,2	+0,3	58	9,7	9,1	-0,6
4,2	1,8	1,7	-0,1	32,3	5,8	6,1	+0,3
1 Stunde bei 200° C inkohl				4,2 1,8 1,8 ±0			
98	22,4	24,0	+1,6	1 Stunde bei 260° C inkohl			
84	14,8	15,8	+1,0	98	11,2	11,5	+0,3
76	13,0	13,5	+0,5	84	7,6	7,7	+0,1
66	11,2	11,8	+0,6	76	6,9	6,7	-0,2
58	10,03	10,5	+0,47	66	6,2	5,8	-0,4
32,3	6,73	7,08	+0,35	58	5,7	5,2	-0,5
4,2	1,8	1,78	-0,02	32,3	3,75	3,58	-0,17
1 Stunde bei 240° C inkohl				4,2 1,08 1,07 -0,01			
98	17,6	17,8	+0,2	1 Stunde bei 300° C inkohl			
84	11,8	12,8	+1,0	98	9,0	8,9	-0,1
76	10,7	11,2	+0,5	84	5,7	6,1	+0,4
66	9,6	9,3	-0,3	76	5,6	5,5	-0,1
58	8,6	8,3	-0,3	66	4,7	4,8	+0,1
32,3	5,3	5,7	+0,4	58	4,4	4,3	-0,1
4,2	1,7	1,8	+0,1	32,3	3,1	3,1	±0
1 Stunde bei 285° C inkohl				4,2 1,04 1,03 -0,01			
98	12,05	12,6	+0,55	Rohkohle (Mücheln)			
84	8,7	8,9	+0,2	98	28,8	30,0	+1,2
76	8,1	8,0	-0,1	84	20,9	20,9	±0
88	7,1	7,1	±0	76	18,6	18,5	-0,1
58	6,7	6,4	-0,3	66	16,3	16,2	-0,1
32,3	4,57	4,56	-0,01	58	14,8	14,6	-0,2
4,2	1,5	1,59	+0,09	32,3	10,2	10,2	±0
				4,2	3,5	3,5	±0

Tabelle 4 (Fortsetzung)

φ (%)	anal. be- stimmtes H ₂ O (%)	nach der Gl. ber. H ₂ O (%)	relative Ab- weichung des ber. vom best. H ₂ O (%)	φ (%)	anal. be- stimmtes H ₂ O (%)	nach der Gl. ber. H ₂ O (%)	relative Ab- weichung des ber. vom best. H ₂ O (%)
1 Stunde bei 165° C inkohlt				1 Stunde bei 260° C inkohlt			
98	27,2	28,8	+1,6	98	15,9	16,7	+0,8
84	20,3	20,2	-0,1	84	11,7	11,8	+0,1
76	18,2	18,0	-0,2	76	10,7	10,6	-0,1
66	15,5	15,6	+0,1	66	9,4	9,3	-0,1
58	14,2	14,1	-0,1	58	8,7	8,5	-0,2
32,3	9,5	10,1	+0,6	32,3	6,1	6,2	+0,1
4,2	3,4	3,4	±0	4,2	2,1	2,1	±0
1 Stunde bei 200° C inkohlt				1 Stunde bei 300° C inkohlt			
98	24,0	24,9	+0,9	98	10,6	10,7	+0,1
84	16,9	17,4	+0,5	84	8,2	8,0	-0,2
76	15,1	15,4	+0,3	76	7,0	7,2	+0,2
66	13,4	13,5	+0,1	66	6,4	6,4	±0
58	12,2	12,2	±0	58	6,1	5,8	-0,3
32,3	8,4	8,6	+0,2	32,3	4,3	4,3	±0
4,2	3,07	2,96	-0,11	4,2	1,7	1,7	±0

Ferner scheint es uns berechtigt, unter Anwendung der Dampfdruckisothermen Aussagen dahingehend zu machen, aus den Ergebnissen die Trocknungsgeschwindigkeiten für jede einzelne Isotherme zu bestimmen.

Tabelle 5

Die Konstante n in Abhängigkeit von den jeweiligen Inkohlungstemperaturen

Versuchs- temp. (° C)	Hirschfelde	Bruckdorf	Mücheln
Rohkohle	1,601	1,70	2,087
165	1,72	—	2,09
200	1,79	1,80	2,11
240	1,92	—	—
260	—	1,90	2,21
285	2,13	—	—
300	—	2,1	2,42

Der Ansatz für die Trocknungsgeschwindigkeit enthält die Differenz zwischen dem Dampfdruck in der Kohle und dem Dampfdruck in der umgebenden Atmosphäre als maßgebliche Größe. Diese Geschwindigkeit wird um so kleiner, je kleiner dieser Druckunterschied wird. Aus diesem Grunde nimmt die Trocknungsgeschwindigkeit mit fortschreitender Wasserabgabe ab, ist also bei einer Isotherme für jeden rel. Dampfdruck verschieden. Bei unseren Studien, wo es uns auf die Festlegung der relativen Änderung dieser Geschwindigkeit ankam,

wählten wir als rel. Dampfdruck $\varphi = 25\%$ bei 20°C . Wenn man auch für die Bestimmung der Trocknungsgeschwindigkeit nicht wie wir die Isothermen der Wasseraufnahme, sondern die der Wasserabgabe aufnimmt, glauben wir doch keinen allzu großen Fehler begangen zu haben, da es uns auf die Einblicknahme in die relative Änderung bei einem bestimmten Dampfdruck ankam, zumal die Hysteresiserscheinung erst bei hohen rel. Dampfdrücken sehr bemerkenswert ist. Die Hirschfelder Rohkohle nimmt bei $\varphi = 25\%$ $6,8\%$ Wasser und die 1 Stunde bei 285°C inkohlte Probe $4,0\%$ Wasser auf. Mit anderen Worten, die Rohkohle trocknet unter Vernachlässigung der Hysterese unter den oben angegebenen Bedingungen auf 6% und die inkohlte Probe auf $4,0\%$ Wassergehalt. Umgerechnet und auf den Endwassergehalt der Rohbraunkohle hat diese Inkohlungskohle dann also 41% weniger Wassergehalt. Unter gleichen äußeren Bedingungen ist also die

Trocknungsgeschwindigkeit der Reaktionskohle um 41% größer als die der Rohkohle. Die analog berechneten Werte sind in Abb. 9 aufgetragen. Die Abb. 9 läßt erkennen, daß die relative Zunahme der Trocknungsgeschwindigkeit ebenso wie die gemessene isotherme Entwässerung mit dem Ziel der Erkennung des Entquellungs Vorganges im Temperaturbereich bis 300°C nahezu linear verläuft.

Bei dem Studium der einzelnen Inkohlungsproben auf das Verhalten während der Brikettierung gingen wir von dem Gedanken aus — da das Gel Braunkohle/Wasser mit steigender Inkohlungstemperatur stärker entquollen wird —, daß uns der Wassergehalt in dem erhaltenen Brikett einen Anhaltspunkt über den Verlauf der Entquellung geben müßte. Die einzelnen Inkohlungskohlen wurden unter konstanten Bedingungen abgesaugt und jeweils 3 Gramm der so erhaltenen Probe für die Brikettierung eingewogen. Es wurde stets bei einem Druck von 940 kg/cm^2 15 Minuten lang gepreßt. Von 11 auf diese Weise erhaltenen Briketts der Rohkohle (Hirschfelde) bestimmten wir den Wassergehalt durch Trocknung bei 105°C im Trockenschrank und konnten feststellen, daß die Werte nur um $\pm 1,5\%$ schwankten. Wir hielten diese Genauig-

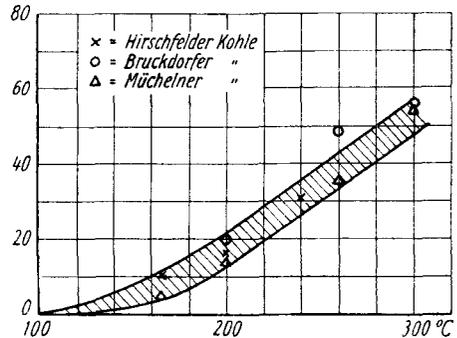


Abb. 9. Relative Trocknungsgeschwindigkeit der inkohlten Proben, dargestellt durch die relative Änderung der Wasseraufnahme bei $\varphi = 25\%$ in Abhängigkeit von der Inkohlungstemperatur

keit für ausreichend, was sich, diese Tatsache vorwegnehmend, im Verlauf der Untersuchungen auch bestätigte.

Um die analytischen Ergebnisse der 3 Versuchskohlen in direkten Vergleich setzen zu können, berechneten wir den Grad der Abpreßbarkeit α , d. h. die Menge Wasser in %, die in bezug auf den Wassergehalt der Rohkohlenbriketts während des Preßvorganges flüssig abtropfbar entfernt wurde. Dieser Rechnung kann man nachstehende Form geben:

$$\alpha = 100 \left(1 - \frac{H_2O_e}{H_2O_a} \right) (\%)$$

H_2O_a = Wassergehalt des Briketts der Ausgangskohle,

H_2O_e = Wassergehalt des Briketts der Inkohlungskohle.

Wir haben die Ergebnisse in Abb. 10 dargestellt und können auch daraus erkennen, daß alle 3 untersuchten Kohlen bei 300° C noch nicht

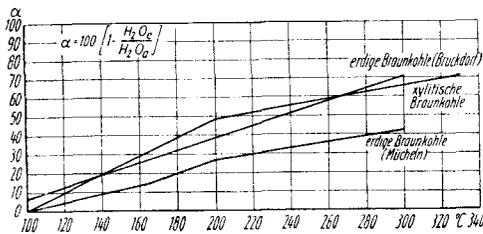


Abb. 10. Abhängigkeit des Grades der Abpreßbarkeit α von der Inkohlungstemperatur

entquollen sind, denn der Grad der Abpreßbarkeit wächst mit zunehmender Temperatur nahezu linear an. Die im Brikett verbleibende Wassermenge ist also der Inkohlungstemperatur umgekehrt proportional. Bei der Hirschfelder Kohle, die wir 15, 30 und 60 Minuten inkohlten, konnten wir nach der isothermen Ent-

wässerung auch durch die Wasserbestimmungen in den erhaltenen Briketts nachweisen, daß die Verlängerung der Reaktionszeit die Entquellung nicht steigert.

Zusammenfassung

Die Entquellung des Gels Braunkohle/Wasser während der Druckinkohlung in Gegenwart von Wasser wurde an 3 Kohlen der DDR studiert. Zur Untersuchung wurde eine junge ostelbische Kohle (Hirschfelde) und zwei mitteldeutsche Braunkohlen (Bruckdorf und Mücheln) herangezogen. Den Verlauf der Entquellung verfolgten wir

1. nach der isothermen Entwässerung über P_2O_5 ,
2. durch die Bestimmung der Dampfdruckisothermen,
3. durch Wasserbestimmungen der unter stets gleichen Bedingungen erhaltenen Probekoketts.

Die Ergebnisse aller 3 Methoden lassen uns zu dem Schluß kommen, daß die von uns untersuchte Reaktion nur von der Versuchstemperatur und nicht von der Zeit abhängig ist. Man kann für das Ende der Entquellung der 3 Kohlen den Temperaturbereich von 340–380° C angeben. Neben der Entquellung läuft bei höheren Temperaturen die Decarboxylierung und Dehydratisierung ab, über deren Verlauf in einer späteren Arbeit näher berichtet wird.

Durch die Bestimmung der Dampfdruckisothermen fanden wir, daß man den physikalisch-chemischen Charakter einer homologen Inkohlungsreihe unter besonderer Berücksichtigung der Änderung ihres Gelcharakters durch die von ROSIN und Mitarbeiter angegebene Konstante festlegen kann. Aus den Isothermen berechneten wir die relative Änderung der Trocknungsgeschwindigkeit und konnten feststellen, daß bei allen 3 untersuchten Kohlen die Trocknungsgeschwindigkeit unter vergleichbaren Bedingungen mit steigender Inkohlungstemperatur nahezu linear ansteigt.

Abschließend möchten wir feststellen, daß unser Ergebnis der Temperaturabhängigkeit der Entquellung gut mit den Ergebnissen oben genannter Forscher^{1) 2)}, die andere Methoden anwandten, übereinstimmt.

Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juni 1954.