

DIFFERENTIALTHERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN VERSCHIEDENER BRENNSTOFFE IN SPÜLGASEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN DRÜCKEN

T. Wuntschoff¹, O. Atanassov², E. Klose¹ und D. Rustschev²

¹BERGAKADEMIE FREIBERG, 9200 FREIBERG, REICHE ZECH, DDR;

²CHEMISCH-TECHNOLOGISCHES INSTITUT, SOFIA 1156, BULGARIEN

(Eingegangen am 20. Mai, 1987)

Differential thermal studies of peat and brown coal are described at high gas pressures (0.3–2.1 MPa). The experiments were performed with samples of different particle size in nitrogen, hydrogen and carbon dioxide atmospheres. The total reaction heats were plotted vs. the carbon content and a decrease was observed above 68% carbon.

Die Differential-Thermoanalyse (DTA) ist als Untersuchungsmethode hinreichend aus den verschiedenen Zweigen der Wissenschaft bekannt.

Für das Studium der Vorgänge bei der Kohlenpyrolyse wird die DTA seit langem mit wechselhaftem Erfolg eingesetzt. Die bisherigen Erfahrungen zeigen, daß die erzielten Ergebnisse unterschiedlich sind. Aus der Auswertung der Literatur geht hervor, daß mit der DTA folgende Probleme befriedigend gelöst wurden:

Bestimmung des Inkohlungsgrades [1–3], Bestimmung der Verkokungseigenschaften [4–6], Charakterisierung von Torf und Weichbraunkohlen und Xylit [7–11], DTA von Kohlen in oxidierender Atmosphäre [12–13], Kennzeichnung von Fusit [14, 15], Bestimmung der Mineralbestandteile der Kohle [2, 16].

Bei der bisherigen Anwendung der DTA wurden die Brennstoffuntersuchungen überwiegend unter normalem Druck vorgenommen, gelegentlich auch unter Vakuum.

Nachfolgend wird über Messungen berichtet, die bei Drücken bis 2,1 MPA und bei Temperaturen bis 1000° erfolgten.

Die Ergebnisse der DTA werden von mehreren Faktoren beeinflusst: apparative, verfahrenstechnische und stoffliche. Sie mußten im vorliegenden Fall, bedingt durch die hohen Drücke und Temperaturen, bereits bei der Entwicklung der Apparatur beachtet werden. Das traf insbesondere auf die Meßsonde und auf den Meßkopf zu.

Experimenteller Teil

Im Bild 1 ist die Gesamtansicht des Ofens mit der Meßsonde dargestellt. Die lange Meßsonde gewährleistet eine gleichmäßige Wärmeübertragung. Dadurch tritt keine unterschiedliche Erwärmung von Proben- und Inertsubstanz auf und scheinbare Temperaturdifferenzen sind weitestgehend ausgeschlossen. Bei den Versuchen wurde eine konstante Aufheizgeschwindigkeit von 13,1 Grad/min festgelegt, die im optimalen Bereich liegt.

Unter Variierung der Kornzusammensetzung der Probe (ca. 1 g), des Arbeitsdruckes (0,3 und 2,1 MPa) und des Ofenspülgases (N_2 , CO_2 und H_2) wurden die festen Brennstoffe Torf und Braunkohlen verschiedener Herkunft untersucht.

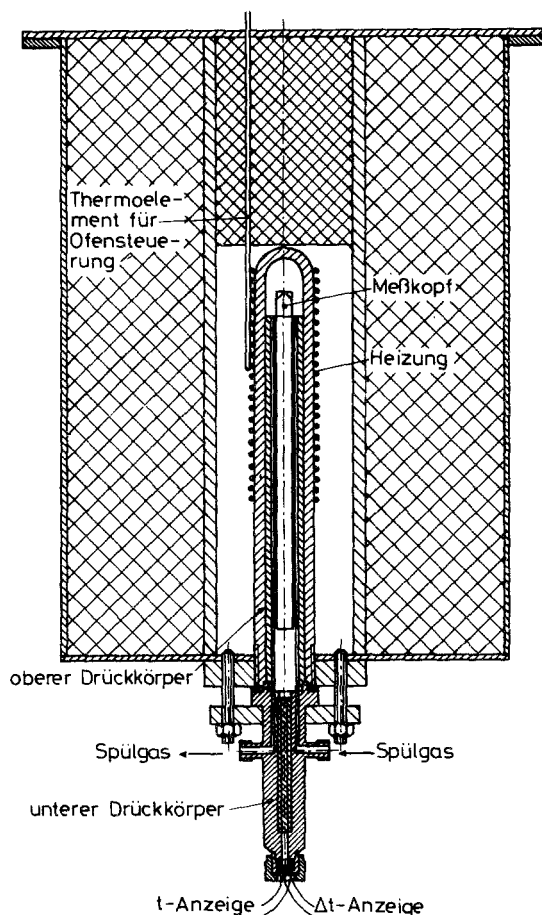


Abb. 1 Gesamtansicht des Ofens und der Meßsonde

Ergebnisse und Diskussion

Als Beispiel werden einige DTA kurven von den erwähnten Brennstoffen in den Bildern 2 und 3 gezeigt. Sie sind mit verschiedenen Spülgasen (N_2 , CO_2 , H_2) bei 2,1 MPA Arbeitsdruck und den Körnungen 0,063–0; 0,50–0,25; 1,0–0,5 mm aufgenommen. Allgemeingültig lassen sich die Erkenntnisse folgendermaßen zusammenfassen:

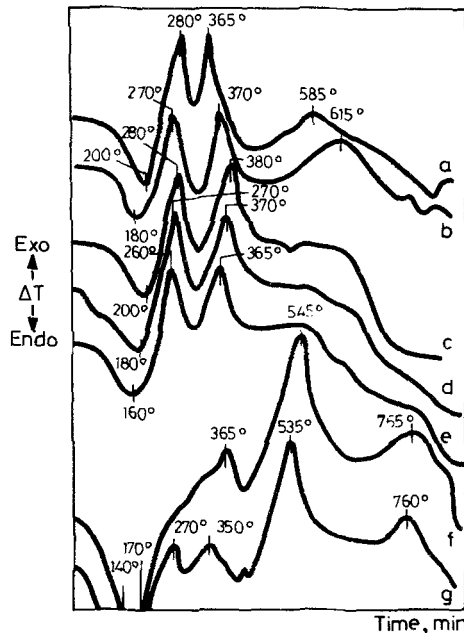


Abb. 2 DTA-Kurven von esnischem Torf unter verschiedenen Spülgasen bei 21 kp/cm^2 Spülgasdruck: a – N_2 , Körnung 0–0,063 mm; b – N_2 , Körnung 0,25–0,5 mm; c – CO_2 , Körnung 0–0,063 mm; d – CO_2 , Körnung 0,5–1,0 mm; e – CO_2 , Körnung 0,25–0,5 mm; f – H_2 , Körnung 0–0,063 mm; g – H_2 , Körnung 0,5–1,0 mm

1. Jeder Brennstoff besitzt einen eigenen typischen Verlauf der DTA-Kurve, der durch einen endothermen und mehrere exotherme Effekte charakterisiert ist. Die Größe und die Ausbildung der Effekte hängen oft vom herrschenden Druck und von der eingesetzten Körnung ab. Die Temperaturbereiche, in denen die Effekte auftreten, sind von der Brennstoffart abhängig.

2. Der unterschiedliche Verlauf der DTA-Kurven bei Variierung von Arbeitsdruck und Spülgas kann zum Teil auf Abweichungen hinsichtlich der Temperaturleitzahlen zurückgeführt werden.

3. Bei Anwendung von CO_2 und H_2 als Spülgas wird der Kurvenverlauf in höheren Temperaturbereichen durch auftretende Vergasungsreaktionen beeinflusst. Diese Reaktionen zeigen eine gewisse Abhängigkeit von der Körnung und besonders bei H_2 -Spülgas vom Druck.

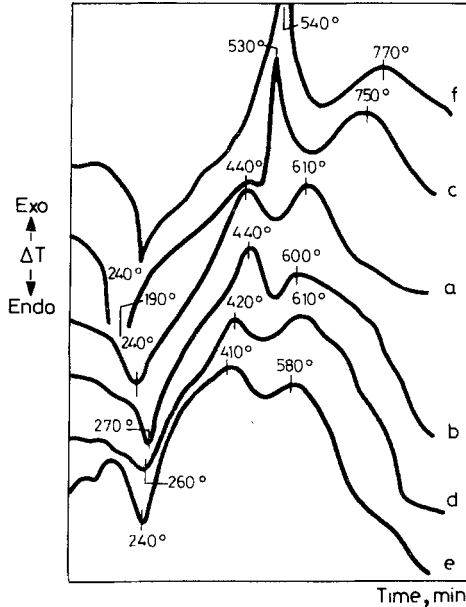


Abb. 3 DTA-Kurven von Spreetaler und Burghammer-Braunkohle in verschiedenen Spülgasen (Körnung 0,25–0,50 mm, Druck 21 kp/cm²): a – N_2 , Kohle Spreetal; b – CO_2 , Kohle Spreetal; c – H_2 , Kohle Spreetal; d – N_2 , Kohle Burghammer; e – CO_2 , Kohle Burghammer; f – H_2 , Kohle Burghammer

Mit Hilfe der DTA-Kurven wurde versucht, die Natur der thermischen Effekte zu erkennen. In der letzten Zeit ist es durch unterschiedliche Analysemethoden gelungen, die Vorgänge der Kohlenpyrolyse als eine große Anzahl von Parallelreaktionen zu deuten, wobei jede Reaktion dem Zerfall bestimmter Struktureinheiten zugeordnet ist.

Die Pyrolyseprozesse werden von Zerfalls- und Kondensationsreaktionen begleitet. Ihr Anteil wird durch die Struktur der Ausgangssubstanz bestimmt. Die Reaktionen werden bei der DTA als thermische Effekte registriert. Das Vorherrschen dieser oder jener Reaktion ergibt endotherme oder exotherme Effekte. Aus dem Vergleich mit thermovolumetrischen Untersuchungen gleicher Brennstoffe können die Ursachen für das Auftreten der thermischen Effekte in den einzelnen Temperaturbereichen mit größter Sicherheit eingegrenzt werden. Die endothermen

Effekte werden demnach durch Abspaltreaktionen hervorgerufen. Die dabei anfallenden Entgasungsprodukte bestehen vorwiegend aus CO_2 und Zersetzungswasser. Die ersten exothermen Effekte sind mit der Bildung von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid, sowie mit dem Anfall von flüssigen Produkten in Verbindung zu bringen. Ein beträchtlicher Teil der positiven Wärmetönung hängt mit Kondensationsreaktionen zusammen. Die Spalt- und Kondensationsreaktionen laufen nebeneinander ab.

Die exotherme Zone oberhalb 550° entsteht wahrscheinlich als Summe mehrerer Reaktionen, die exotherm bzw. endotherm verlaufen, bei denen aber die positive Wärmetönung überwiegt. Der letzte exotherme Effekt tritt nicht mehr so regelmäßig auf, wie das bei dem endothermen und dem ersten exothermen Effekt der Fall war. Daher lassen sich keine eindeutigen Beziehungen ableiten.

Der Vergleich der Temperaturlage der Peaks in Abhängigkeit von den Spülgasen N_2 , CO_2 und H_2 erlaubt es, die Reaktionsbereiche abzugrenzen. Bei der Brennstoffpyrolyse wurden je nach den Versuchsbedingungen zwei bis drei Reaktionsbereiche ermittelt. Der erste Reaktionsbereich zeichnet sich durch endotherme Wärmetönung aus und ist von der Art des Spülgases unabhängig. Im zweiten und dritten Bereich überwiegen exotherme Vorgänge, die von der Spülgasart und zum Teil von dem Druck und von der Körnung der untersuchten Probe abhängen. Im Bereich über 750° verläuft der Pyrolyseprozeß ohne Wärmetönung.

Die Anwendung der Differential-Thermoanalyse für quantitative Messungen erscheint problematisch, weil hierfür spezielle Bedingungen erfüllt werden müssen. An erster Stelle seien die Beziehungen zwischen den wärmephysikalischen Eigenschaften der zu untersuchenden Stoffe und der DTA-Kurve genannt.

Die quantitative Auswertung ist sowohl experimentell als auch rechnerisch möglich. In beiden Fällen wird die Fläche der Effekte für die Ermittlung der Reaktionswärme benutzt. Die Reaktionswärme läßt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$Q = \frac{S_{\text{Eff}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot \lambda_1 \cdot H}{M} \quad (\text{kJ/kg})$$

Darin sind:

S_{Eff} = die Fläche des Effektes in $\text{K} \cdot \text{h}$

λ_1 = die Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Probe in $\text{kJ}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{K})$

H = die Höhe des Probenbehälters in m

M = die Masse der Probe in kg

Die Reaktionswärme kann durch Heranziehung der Effektfläche einer Eichsubstanz ermittelt werden. Bei der Verwendung von Eichsubstanzen würde man nur

dann genaue Ergebnisse erhalten, wenn es gelänge, Substanzen einzusetzen, die die gleichen Eigenschaften wie die Kohle haben und deren Effekte in gleichen Temperaturbereichen auftreten.

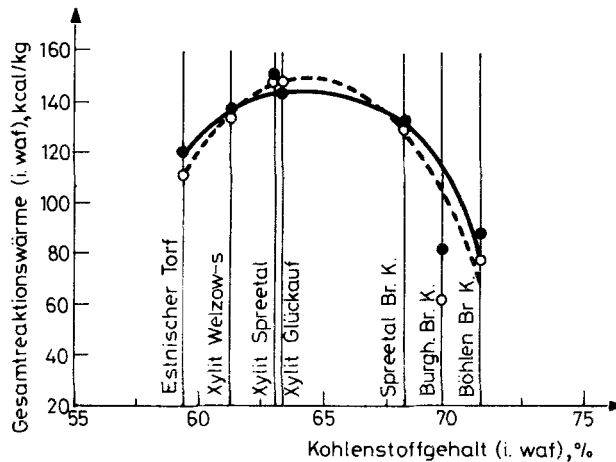


Abb. 4 Gesamtreaktionswärme in Abhängigkeit vom Kohlenstoff-gehalt. a – errechnete Werte; b – gemessene Werte

Im letzten Bild (Bild 4) sind die gemessenen und die errechneten Reaktionswärmen bei einem Arbeitsdruck von 0,3 MPa in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt dargestellt. Aus beiden Kurven ist eine gute übereinstimmung der Werte ersichtlich. Der Kurvenverlauf deutet auf einen flacheren Abfall auf der Seite der Brennstoffe mit einem Kohlenstoffgehalt unter dem des Torfes hin. Die niedrig inkohlten Brennstoffe werden bei der Pyrolyse bis 1000° eine Reaktionswärme von rund 420 kJ/kg (bezogen auf daF-Substanz) besitzen. Bei Brennstoffen mit einem C-Gehalt zwischen 60 und 68% nimmt die Reaktionswärme zu und erreicht Werte von 540 bis 630 kJ/kg. Bemerkenswert ist der steile Abfall der Kurven mit zunehmendem Inkohlungsgrad. Bereits bei der Braunkohle aus Böhlen und Burghammer werden für die Gesamtreaktionswärme nur 250–335 kJ/kg gemessen und berechnet. Es ist anzunehmen, daß dieser abfallende Kurvenverlauf bei Brennstoffen mit noch höherem C-Anteil sich fortsetzen wird. Deshalb kann auf positive Gesamtreaktionswärme nur bis zu einem C-Gehalt von etwa 80% geschlossen werden. Darüber hinaus wird die Reaktionswärme bei der Pyrolyse bis 1000° endotherm oder gleich Null sein.

Literatur

- 1 B. Klimov et al., DAN SSSR, 42 (1953) 5.
- 2 N. Gebler und Kh. Iskhakov, Koks in khimiya, 5 (1958) 16.
- 3 D. Roustschew, Chem. Analyt., 43 (1961) 325.
- 4 Y. Pjotikh, Izv. AN SSSR, (1960) (5) 11.
- 5 D. Roustschew, Freibergforschungshefte, A 540 (1974) 73.
- 6 M. Kessler, Fuel, 40 (1961) 161.
- 7 B. Mitchel, Nature, 180 (1957) 1414.
- 8 F. Paulik und M. Weltner, Acta Chim. Hung., 159 (1958) 16.
- 9 D. Roustschew, Chem. Analyt., 45 (1963) 572.
- 10 D. Roustschew und St. Michjlov, J. Prikladnoj khimii, 38 (1963) 925.
- 11 D. Roustschew und O. Atanassov, Thermochim. Acta, 90 (1985) 373.
- 12 D. Roustschew, Chem. Analyt., 47 (1965) 243.
- 13 K. Markova und D. Roustschew, Godischnik na VCTI-Sofia, 24 (1979), kn. 4, 93.
- 14 D. Roustschew und V. Konstantinova, Compt. rend. de l'Academie bulgare de Science, 16 (3) (1963) 281.
- 15 D. Roustschew, Brennstoff-Chemie, 47 (1) (1966) 22.
- 16 N. Karavayev und B. Amagaeva, Izv. AN SSSR, OTN, (1963) Nr. 1, 163.

Zusammenfassung — Es werden Differentialthermountersuchungen an Torf- und Braunkohlen unter erhöhtem Druck (0,3–2,1 MPa) beschrieben. Die Experimente wurden mit Proben verschiedener Korngröße in Stickstoff-, Wasserstoff- und Kohlendioxidatmosphäre durchgeführt. Die Gesamtreaktionswärme wurde in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt dargestellt und oberhalb 68% Kohlenstoffgehalt konnte ein Absinken der Kurve festgestellt werden.

Резюме — Дифференциальные термические исследования торфа и бурого угля были проведены в газовой атмосфере высокого давления (0,3–2,1 МПа). Эксперименты проводились с образцами разного размера и в атмосфере азота, водорода и двуокиси углерода. График общих теплот реакций в зависимости от содержания углерода показал уменьшение их при содержании углерода выше 68%.