

## ANWENDUNG DER DIFFERENTIAL-THERMOANALYSE ZUR BESTIMMUNG DER ZÜNDTEMPERATUR VON SCHWEL- UND HOCHTEMPERATURKOKS

D. D. RUSTSCHEV und P. I. TOSCHKOVA

*Chemisch-Technologisches Institut, Sofia, Bulgarien*

(Eingegangen am 6. November 1969)

The application of differential thermal analysis to the determination of the ignition temperature of coke from low-temperature and high-temperature carbonization is treated. The sample mixed with  $\text{NaNO}_2$  was heated at a rate of  $10^\circ/\text{min}$ , using kaolin as inert substance. As ignition temperature, that of the high exothermic peak on the DTA curve was taken. It has been stated that the ignition temperature of the untreated coal increases from  $310$  to  $365^\circ$  as the degree of carbonization increases. The ignition temperature of coke from low-temperature carbonization was found to vary between  $350$  and  $370^\circ$ , and that of coke from high-temperature carbonization between  $380$  and  $400^\circ$ .

### I. Einleitung

Die Zündtemperatur der festen Brennstoffe ist von größter Bedeutung, weshalb zu ihrer Bestimmung eine Anzahl von Methoden ausgearbeitet worden ist [1—6]. Bedauerlicherweise ergeben alle diese Methoden keine absoluten Werte für diese wichtige Kennziffer, da ihre Bestimmung in erheblichem Maße von der Art der verwendeten Oxydationsmittel sowie von den Erhitzungsverhältnissen und von der Apparatur abhängt.

Zur Bestimmung der Zündtemperatur von Koks kommen verschiedene gasanalytische, optische und thermometrische Methoden in Betracht sowie solche, in denen thermometrische und gasanalytische Meßverfahren vereinigt sind [7]. Von diesen muß man einerseits die optische Methode der Beobachtung des »Aufglimmens« und das qualitativ-gasanalytische Verfahren der Ermittlung der Entzündlichkeit aus dem  $\text{CO}_2$ - bzw.  $\text{CO}$ -Nachweis als recht subjektiv ansehen; andererseits ist eine quantitativ-analytische Methode für eine rasche Durchführung zu umständlich. Beim gasometrischen Verfahren beobachtet man im allgemeinen die Bildung des Kohlendioxyds durch Einleiten des Reaktionsgases in Barytlauge  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , jedoch entsteht  $\text{CO}_2$  infolge einer »stillen« Vorverbrennung bereits bei einer erheblich tieferen als der eigentlichen Zündtemperatur. Am besten haben sich die thermometrischen Methoden bewährt. Bei Benutzung der DTA gewinnen sie noch an Einfachheit, Schnelligkeit und Verlässlichkeit.

Die von Bunte und Windorfer [8] vorgeschlagene Methode ist allgemein be-

kannt. Mit ihrer Anwendung fand Brückner [9], daß die Zündtemperatur von Schwelkoks aus Braun- und Steinkohle zwischen 280 und 420° und die von Hochtemperaturkoks zwischen 450 und 650° liegt.

## II. Arbeitsmethode

Zur Bestimmung der Zündtemperatur von Schwel- und Hochtemperaturkoks wurde die Differential-Thermoanalyse und die in unseren früheren Arbeiten [10—12] ausführlich beschriebene Arbeitsmethode angewandt. Die drei Ausgangsproben von Steinkohle, deren Qualitätsziffern in Tabelle 1 angegeben sind, wurden im Elektroofen bis 400, 450, 550, 650, 750, 850 und 950° erhitzt. Diese

Tabelle 1

Physikalisch-chemische Eigenschaften		Kohlenart		
		Gaskohle	Kokskohle	EBkohle
<b>1. Kurzanalyse</b>				
Feuchtigkeit,	%	2.8	0.7	0.8
Asche (wf),	%	8.9	16.1	18.2
Gesamtschwefel (wf),	%	0.9	2.1	2.1
Flüchtige Bestandteile (wf),	%	37.1	22.5	18.4
<b>2. Petrographische Analyse</b>				
<b>A. Mazeralle:</b>				
Vitrinit,	Vol. %	83	69	76
Exinit,	Vol. %	4	1	1
Inertinit,	Vol. %	8	12	10
Minerale,	Vol. %	5	18	13
<b>B. Streifenarten:</b>				
Vitrit,	Vol. %	58	50	56
Clarit,	Vol. %	15	4	3
Durit,	Vol. %	0	0	0
Fusit,	Vol. %	3	8	10
Zwischenstufen	Vol. %	19	19	20
Carbominerit	Vol. %	5	19	11

Kohlen sowie die in den Retorten verbliebenen Rückstände (Schwel- und Hochtemperaturkoks) wurden bis unter 0.2 mm zerkleinert, mit 20%  $\text{NaNO}_2$  vermischt und der Differential-Thermoanalyse unterworfen, durchgeführt in der Apparatur DTB-5 [13], unter Einhaltung der in den früheren Arbeiten beschriebenen Arbeitsbedingungen. Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug 10°/Min, wobei gegläuhter Kaolin als Etalon diente. Als Zündtemperatur wurde das Maximum des stark ausgeprägten exothermischen Effekts betrachtet, der das Ergebnis der gegenseitigen Wirkung von Koks und dem verwendeten festen Oxydationsmittel  $\text{NaNO}_2$  ist. Die Genauigkeit, mit welcher bei der genannten Apparatur die Zündtemperatur bestimmt wird, beträgt  $\pm 5^\circ$ .

### III. Besprechung der Versuchsergebnisse

Die erhaltenen Zündtemperaturen der Ausgangskohlenproben und ihrer Rückstände, nach thermischer Behandlung bei den angegebenen Höchsttemperaturen, sind in Tabelle 2 angegeben, während in Abb. 1, 2 und 3 die DTA-Kurven, die Grundlagen der Bestimmung der Zündtemperaturen, dargestellt sind. Die Zündtemperatur der thermisch nicht behandelten Ausgangsproben steigt mit der Erhöhung des Inkohlungsgrades allmählich von 310° (für Gaskohle) bis auf

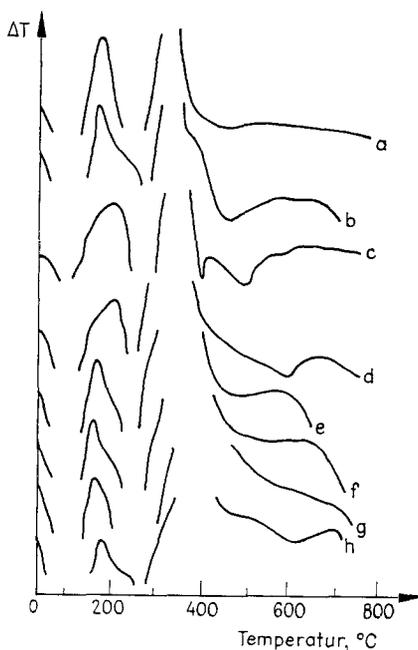


Abb. 1. DTA Kurven von Gaskohle, Schwel- und Hochtemperaturkoks: a Ausgangskohle; Endtemperatur der Erhitzung: b 400°; c 450°; d 550°; e 650°; f 750°; g 850°; h 950°

365° (für Magerkohle). Bei der Bestimmung der Zündtemperaturen einer ganzen Serie von verschiedensten Steinkohlen nach der gleichen Methode, wurde festgestellt, daß sie von 300 bis 355° variieren. Die Versuchsergebnisse zeugen für die große Genauigkeit der von uns benützten Methode. Die Zündtemperatur von Schwelkoks (erhalten bei 550°) variiert von 330 bis 370°, die von Hochtemperaturkoks (erhitzt bis 950°) von 380 bis 400°. Mit Erhöhung der Erhitzungstemperatur steigen die Zündtemperaturen von Schwel- und Hochtemperaturkoks. Diese Veränderungen der Zündtemperatur zeigen sich mit größter Gesetzmäßigkeit bei der Gaskohle mit niedrigem Aschegehalt (Asche = 8.9%), während bei der Kokskohle mit hohem Aschegehalt und insbesondere bei der Eßkohle (Asche =

16.1 bzw. 18.2%, siehe Tabelle 1) die Erhöhung der Zündtemperatur nicht so harmonisch vor sich geht. Diese Ergebnisse betonen den großen Einfluß der mineralischen Komponenten auch bei der von uns angewandten Methode. Die Versuchsdaten von Schwelkoks sind denen ähnlich, die Brückner [9] mit der thermometrischen Methode von Bunte und Windorfer erhalten hatte, für Hochtemperaturkoks liegen unsere Ergebnisse jedoch erheblich niedriger.

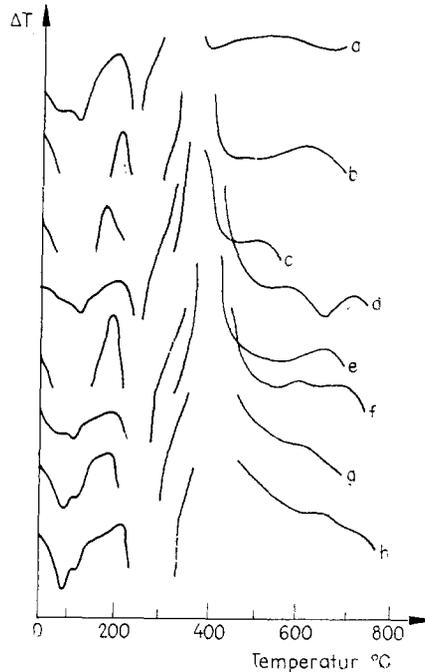


Abb. 2. DTA Kurven von Kokskohle, Schwel- und Hochtemperaturkoks: a Ausgangskohle; Endtemperatur der Erhitzung: b 400°; c 450°; d 550°; e 650°; f 750°; g 850°; h 950°

Beim Vergleich der erhaltenen DTA-Kurven (Abb. 1, 2 und 3) sieht man, daß sie mit einem deutlich ausgeprägten endothermischen Effekt beginnen, dessen Maximum im Temperaturintervall von 80 bis 125°, in der Mehrzahl zwischen 100 und 110° liegt. Dieser endothermische Effekt zeigt das Entweichen von hygroskopischer Feuchtigkeit und okkludierten Gasen. Der folgende, zweite endothermische Effekt mit einem Maximum zwischen 230 und 295° gibt die thermische Zersetzung der organischen Koksmaße, verbunden mit dem Entweichen von flüchtigen Bestandteilen (zusammengesetzte Dampf-Gasmischung) bekannt. Nach Aronov und Nesterenko [14] enthält das bei 420° gesammelte Schwelgas folgende brennbare Komponenten:

CH <sub>4</sub>	.....	33.6%
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	.....	21.2%
H <sub>2</sub>	.....	10.4%
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	.....	9.6%
CO	.....	8.4%

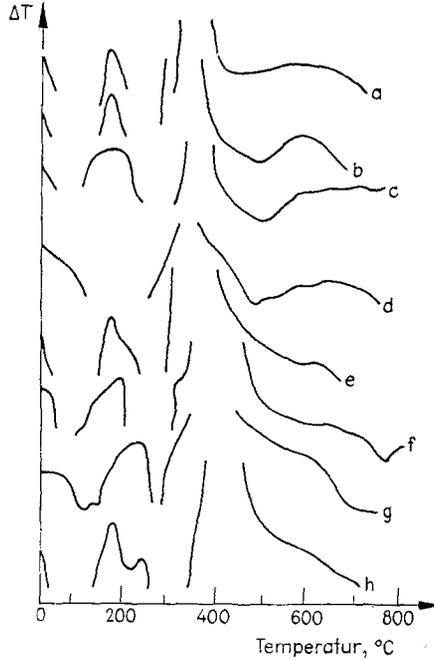


Abb. 3. DTA Kurven von Magerkohle, Schwel- und Hochtemperaturkoks: a Ausgangskohle; Endtemperatur der Erhitzung: b 400°; c 450°; d 550°; e 650°; f 750°; g 850°; h 950°

Tabelle 2

Endtemperatur der Erhitzung °C	Zündtemperatur, °C		
	Kohlenart		
	Gaskohle	Kokskohle	Eßkohle
Ausgangskohlen	310	345	365
400	300	360	335
450	315	360	360
550	345	370	330
650	365	380	335
750	370	380	345
850	380	385	385
950	390	380	400

Parallel mit den endothermischen Prozessen der thermischen Zersetzung beginnt die Oxydation der einzelnen flüchtigen Bestandteile durch  $\text{NaNO}_2$ . Das verursacht einen gewaltigen exothermischen Effekt, dessen Maximum die Zündtemperatur der untersuchten Probe ist. Nach diesem Effekt zeigen sich auf den Kurven keinerlei weiteren charakteristischen endo- oder exothermischen Effekte.

### Literatur

1. M. DENNSTEDT und R. BÜNZ, *Zeitschr. f. angew. Chem.*, 21 (1908) 1828.
2. E. ERDMANN, *Brennstoff-Chemie*, 3 (1922) 257.
3. J. W. KREULEN, *Brennstoff-Chemie*, 11 (1930); 12 (1931) 107.
4. G. L. ORLEANSKAYA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, OTN* (1950) 1071.
5. E. A. TERPOGOSOVA, *Khimiya i genezis tverdykh goryuchikh iskopaemykh*, 1953, p. 185.
6. E. GUGEL, *Brennstoff-Chemie*, 41 (1960) 375.
7. A. DIERICHS und Fr. LUDWIG, *Chemie der Kohle*, Freiberg, 1959, p. 344.
8. K. BUNTE und K. WINDORFER, *Gas- und Wasserfach*, 78 (1935) 617, 720, 737.
9. H. BRÜCKNER, *Untersuchungsverfahren für feste Brennstoffe*, München, 1943, p. 224.
10. D. RUSTSCHEV und F. FILIPOVA, *Godishnik na Khimiko-tehnologitseskiya institut*, 11 (1964) 119.
11. D. D. RUSTSCHEV, *Chim. Anal.*, 48 (1966) 379.
12. D. RUSTSCHEV und K. JETSCHEWA, *Proc. Second Int. Congr. Thermal Analysis*, Worcester (1969) 1219.
13. K. NAIDENOV und A. SLAVOV, *Tekhnika*, 3 (1960) 36.
14. S. G. ARONOV und L. L. NESTERENKO, *Khimiya tverdykh goryuchikh iskopaemykh*, Khar'kov, 1960, p. 309.

RÉSUMÉ — Application del' ATD à la détermination le point d'inflammabilité des cokes de haute et de basse carbonisation. On chauffe l'échantillon mélé avec du nitrite de sodium à la vitesse de  $10^\circ/\text{min}$ . Kaolin sert comme étalon inert. Le point d'inflammabilité est indiqué par le maximum de l'effet exothermique caractéristique avec une précision de  $\pm 5^\circ$ . On a constaté que le point d'inflammabilité des charbons préalablement thermiquement non manipulés croît avec la progression du processus de carbonisation de  $310$  à  $365^\circ$ . Le point d'inflammabilité des cokes de basse carbonisation varie de  $350$ — $370^\circ$ , celui des cokes de haute carbonisation de  $380$ — $400^\circ$ .

ZUSAMMENFASSUNG — Es wird über die Anwendung der Differentialthermoanalyse zur Bestimmung der Zündtemperatur von Schwel- und Hochtemperaturkoks berichtet. Die mit  $\text{NaNO}_2$  vermischte Probe wird mit einer Geschwindigkeit von  $10^\circ/\text{Min}$ , unter Verwendung von Kaolin als inertem Etalon erhitzt. Als Zündtemperatur gilt das Maximum des stark ausgeprägten exothermischen Effekts. Es wurde festgestellt, daß die Zündtemperatur der thermisch nicht behandelten Ausgangskohlen mit zunehmender Inkohlung von  $310$  bis  $365^\circ$  steigt. Die Zündtemperatur von Schwelkoks variiert von  $350$  bis  $370^\circ$ , die von Hochtemperaturkoks von  $380$  bis  $400^\circ$ .

Резюме— Описано применение дифференциального термического анализа для определения температуры сгорания кокса, полученного карбонизацией при низкой и высокой температурах. Образец, смешанный с  $\text{NaNO}_2$  нагревали со скоростью  $10^\circ/\text{мин}$ , инертным веществом служил каолин. За температуру сгорания принимали температуру высокого экзотермического пика на кривой ДТА. Установлено, что температура сгорания необработанного угля увеличивается от  $310^\circ$  до  $365^\circ\text{C}$ , по мере увеличения степени карбонизации. Найдено, что температура сгорания кокса, полученного карбонизацией при низкой температуре колеблется между  $350$  и  $370^\circ\text{C}$ , а температура сгорания кокса, полученного карбонизацией при высокой температуре — между  $380$  и  $400^\circ\text{C}$ .