

Short Communications

THERMISCHE UND CHEMISCHE GRUPPENANALYSE EINIGER LYTOTYPE AUS LIGNITKOHLE

D. RUSTSCHEV, E. E. BEKJAROVA und G. KR. SCHOPPOV

*Lehrstuhl »Technologie der Brennstoffe« bei dem Chemisch-technologischen Institut, Sofia 56,
VR Bulgarien*

(Eingegangen am 27. Oktober, 1977; in revidierter Form 12 Oktober, 1978)

Lithotypes of lignite coal (vitrinite, xylite, clarite, liptite and fusite) were analyzed by thermal and chemical methods. The influences of bitumen and humic acids on the characters of the thermal curves were investigated. Separation of bitumen and humic acids altered the shapes of DTA and TG curves only slightly.

Die Thermoanalyse kann mit Erfolg beim Studium der festen Brennstoffe und ihrer petrographischen Lytotype benutzt werden. King und White [1] haben zum ersten Mal thermoanalytische Untersuchungen der petrographischen Lytypen der Kohle durchgeführt und festgestellt, daß die erhaltenen thermischen Kurven, obgleich sie einen ähnlichen Charakter haben, sich immerhin voneinander unterscheiden.

Die Lignitkohlen von Mariza-Ost sind nach ihrer petrographischen Zusammensetzung [2] ziemlich verschieden. Ihre Lytotype wurden zum ersten Mal von Rustschev und Konstantinova [3, 4] einer Thermoanalyse unterzogen. Später wurde festgestellt, daß man je nach der Art der DTA-Kurven über die Herkunft des aus dieser Kohle isolierten Fusits urteilen kann [5, 6]. Besonders nützlich erwies sich die Kombination von Thermoanalyse mit chemischer Gruppen- und infraroter Spektralanalyse bei der Lignitkohle, was eine vertiefte Interpretation der erhaltenen Ergebnisse [7, 8] gestattete. Die Thermoanalyse wird auch zur Bestimmung der Zündtemperatur dieser Lignitkohlen vor und nach Abtrennung des Bitumens und der Huminsäuren, wie auch der der Huminsäuren selbst [9] angewendet.

Experimenteller Teil

Material

Vorliegende Untersuchungen wurden auf mikroskopische Lytotype von Vitrit, Clarit, Liptit, Xylit und Fusit (Tabl. 1), die vom Bagger-Stoß aus der Kohlengrube "Trojanovo 1" – vom mittleren Teil der zweiten Schicht mit Hand gewählt wurden, durchgeführt [10].

Die Ausgangs-Lytotype, die in einen lufttrockenen Zustand ($W^a = 5.6$ bis 7.8%) übergeführt wurden, haben mit Ausnahme des Clarits ($A^c = 26.3\%$) geringen Aschegehalt (2.7 bis 6.4%).

Die Ausbeute an flüchtigen Substanzen bei diesen Lytotypen (V^g , %) variiert von 27.9% (Fusit) bis 66.1% (Xylit), und der Gesamtschwefel von 2.28 bis 5.04%.

Reich an Bitumen sind das Liptit, Xylit und Clarit (17.2, 16.0, bzw. 14.2%), ziemlich arm hingegen Fusit und Vitrit (1.8 resp. 2.4%). Das Fusit enthält auch eine unbedeutende Menge von Huminsäuren (2.7%), die in den übrigen Lytotypen von 24.7% (Vitrit) bis 56.4% (Clarit) variieren.

Tabelle 1
Kennzeichen der Lytotype

Hauptkennziffern	Lytotype				
	Vitrit	Xylit	Clarit	Liptit	Fusit
1. Relative Dichte	1.49	1.37	1.42	1.34	1.63
2. Feuchtigkeit, W^a , %	7.8	5.7	5.8	5.6	6.7
3. Asche, A^e , %	4.4	2.7	26.3	2.9	6.4
4. Flüchtige Substanzen, V^g , %	55.3	66.1	60.3	64.8	27.9
5. Gesamtschwefel, %	3.86	2.82	5.04	3.60	2.28
6. Ausbeute an Bitum-Trockenmasse, %	2.4	16.0	14.2	17.2	1.8
7. Summäre Huminsäuren der brennbaren Masse, %	24.7	27.0	56.4	40.4	2.7
8. Funktionale Gruppen des Sauerstoffs der brennbaren Masse mg äquiv./g — COOH	0.6	0.6	1.1	0.6	0.5
—OH	2.6	2.0	3.2	2.6	1.7
>CO	1.0	0.9	1.2	0.7	1.0
—O—O—	0.09	0.05	0.16	0.11	0.19

Einer DTA- und thermogravimetrischen Analyse wurden sowohl die Ausgangs-Lytotype und ihre Rückstände nach Abtrennung des Bitumens (mit Alkohol-Benzol-Gemisch 1 : 4) und der Huminsäuren (mit 1%iger Lösung von NaOH) und auch die Huminsäuren selbst unterworfen.

Methoden

Die Analyse wurde am Derivatograph (Firma MOM, Ungarn), mit Proben von je 0.4 g mit einer Teilchengröße unterhalb 1 mm durchgeführt. Als Referenzsubstanz wurde geglühtes Al_2O_3 benutzt; die Platintiegel (Durchmesser 13.5 mm), worin die zu untersuchende Probe gelegt wurde, waren ohne Deckel, Atmosphäre: Luft, unkontrolliert.

Resultate

In Abb. 1 sind die DTA- und TG-Kurven der Ausgangslytotype dargestellt. Zu Beginn der DTA-Kurven (120 bis 130°) wird ein geringer und nicht ganz deutlich ausgeprägter endothermischer Effekt beobachtet, der auf die Abscheidung

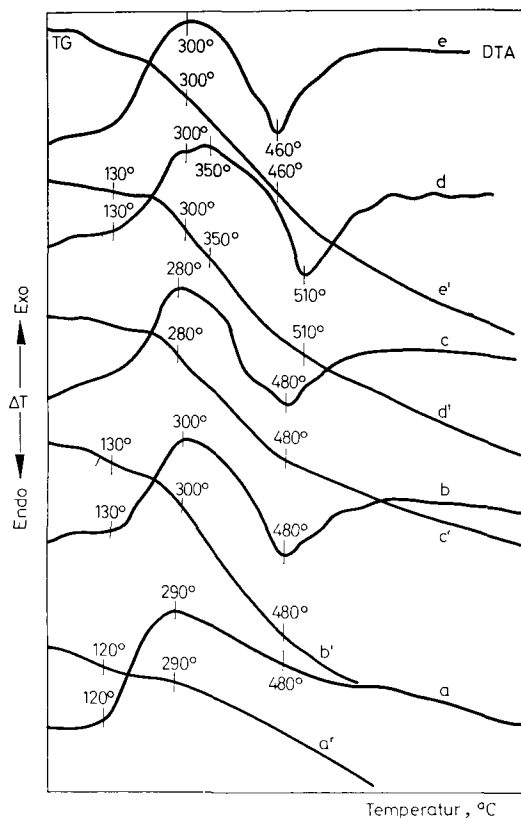


Abb. 1. DTA- und TG-Kurven der Ausgangs-Lytotype Fusit (a,a'); Vitrit (b,b'); Liptit (c,c'); Xylit (d,d'); Clarit (e,e')

der analytischen Feuchtigkeit zurückzuführen ist, was auch bei den TG-Kurven wahrgenommen werden kann. Nachher folgt für alle Lytotype ein sehr großer exothermischer Effekt mit Maximum von 290° (beim Fusit) bis 350° (beim Xylit), der durch die thermische Destruktion, die bei der Lignitkohle einen summaren Kalorie-Effekt von + 882 kJ/kg [10] hat, bedingt erscheint. Bei Erhöhung der Temperatur beginnt eine intensive Abtrennung der flüchtigen Substanzen (Dämpfe und Gase) aus der pyrogenetischen Zersetzung der organischen Masse der Lytotype, was dem charakteristischen enormen endothermischen Effekt mit Maximum bei 460° (Clarit), 480° (Vitrit und Liptit) und 510° (Xylit) zu verdanken ist. Dieser endothermische Effekt fehlt beim Fusit (Abb. 1, Kurve a), was unseren Untersuchungen nach [5, 6] ein sicherer Nachweis für die Hochtemperatur-“Brand“-Entstehung dieser Fusitprobe ist.

Die Abtrennung des Bitumens und der Huminsäuren von den untersuchten Lytotypen verändert nur wenig den Charakter ihrer DTA- und TG-Kurven, wobei die Extrahierung der Huminsäuren mit einer Verschiebung der Exo-Effekte bei

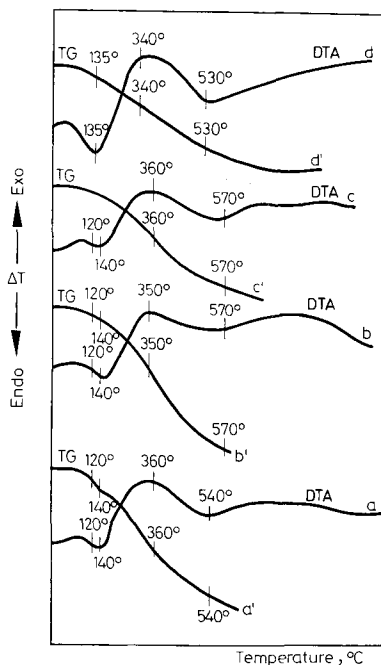


Abb. 2. DTA- und TG-Kurven der freien Huminsäuren, extrahiert von den Lytotypen Vitrit (a,a'); Liptit (b,b'); Xylit (c,c'); Clarit (d,d')

den meisten Lytotypen mit Ausnahme des Xylits, in Richtung der höheren Temperaturen – 300-320°, verbunden ist.

Was die DTA- und TG-Kurven der abgetrennten Huminsäuren (Abb. 2) anbelangt, so unterscheiden sich diese von denjenigen der Ausgangs-Lytype hauptsächlich durch den mehr ausgeprägten und typischen endothermischen Effekt mit Maximum im engen Temperaturintervall von 135 bis 140°. Dieser Effekt ist auf die Abscheidung einer großen Wassermenge, die wegen des hydrophilen Charakters der Huminsäuren zurückgehalten wird, zurückzuführen. Die Maxima der beobachteten Exo-Effekte auf die DTA-Kurven sind bei Temperaturen 340–360° wahrnehmbar, d. h. bei höheren Temperaturen im Vergleich mit den entsprechenden Lytotypen.

Schlussfolgerung

Aus dem Vitrit, Xylit, Clarit, Liptit und Fusit der Lignitkohle wurden die Bitumen (1.8 bis 17.2%) und die Huminsäuren (2.7 bis 56.4%) abgetrennt. Für die Ausgangs-Lytype ist ein großer exothermischer Effekt im Intervall von 290 bis 350° und ein folgender enormer endothermischer Effekt bei 460° bis 510° charakteristisch, der nur beim Fusit fehlt. Die Abtrennung des Bitumens und der Huminsäuren verändert ziemlich wenig die Art der DTA- und TG-Kurven.

Literatur

1. I. M. GLUSCHTENKO, Termischeskij analiz twerdich topliw (Thermische Analyse von festen Heizmaterialien) Moskwa, 1968, p. 102.
2. D. RUSTSCHEV, Chimiya twerdowo topliwa (Chemie der festen Heizmaterialien), Chimiya, Moskwa, 1976, p. 83.
3. D. RUSTSCHEV und V. KONSTANTINOVA, Godischnik na CHTI — Sofia, 11 (1962) 143.
4. D. RUSTSCHEV und V. KONSTANTINOVA, Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci., 16 (1963) 281.
5. D. RUSTSCHEV, Godischnik na CHTI — Sofia, 11 (1964) 81.
6. D. RUSTSCHEV, Brennstoff-Chemie, 47 (1966) 22.
7. D. RUSTSCHEV, IX Mendeleevskii sjezd po obschey i prikladnoy Chimii, Sektia analititscheskoy Chimii (IX. Mendeleev Konferenz für Allgemeine und Angewandte Chemie, Sektion analytische Chemie, Referate der Vorträge und Artikeln), Referati, dokladow i soobschtenij, Moskwa, 1965, No. 8, p. 113.
8. D. RUSTSCHEV und P. DRAGOSTINOV, Erdöl und Kohle, 18 (1965) 372.
9. D. RUSTSCHEV, Chimiya twerdowo topliwa (1972) 43.
10. S. G. ARANOV und L. L. NESTERENKO, Chimiya twerdykh goryuchich uskopaemych (Chemie der festen brennbaren Materialien) Charkow, 1960, p. 220.