

DEMINERALISIERUNG UND
MECHANISCH/THERMISCHE ENTWÄSSERUNG
VON BRAUNKOHLLEN UND BIOBRENNSTOFFEN

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Dr.-Ing.

vom Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen
der Universität Dortmund
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Thomas Wild
aus
Gießen

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Mai 2006

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. K. Strauß
2. Gutachter: Prof. Dr. techn. G. Scheffknecht

Dortmund 2006

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl Energieprozesstechnik und Strömungsmechanik im Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen der Universität Dortmund.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Strauß, der mich uneingeschränkt unterstützte und mir den nötigen Freiraum zur Verwirklichung eigener Ideen gewährte. Ich schätze meinen Doktorvater als kompetenten Lehrer und Forscher, bei dem ich gerne gearbeitet habe.

Herr Professor Dr. techn. Scheffknecht ist mir als sorgfältiger, engagierter und angenehmer Gutachter in Erinnerung geblieben. Ich bedanke mich bei ihm dafür, dass er diese Mühe auf sich genommen hat.

Ich möchte insbesondere Herrn Dr.-Ing. Christian Bergins meinen Dank aussprechen, da er mich mit fachlicher Anregung und konstruktiver Diskussion jederzeit freundschaftlich begleitet hat und immer bereit war, mich zu unterstützen.

Ohne die Mitwirkung der Mitarbeiter der gemeinsamen Einrichtungen sowie der technischen Mitarbeiter des Lehrstuhls bei der Erstellung der Versuchsaufbauten wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Meine dankbare Anerkennung gilt allen, die mich bei den zum Teil mühevollen Arbeiten im Labor und Technikum unterstützt haben und die mir bei den umfangreichen chemischen Analysen geholfen haben. Insbesondere möchte ich die Arbeit von Frau Junxian Zhou und Herrn Thomas Furth hervorheben und mich für ihre Hilfe bedanken.

Danken möchte ich meinen Eltern, die durch ihre Unterstützung diese Arbeit erst ermöglicht haben. Sie haben meine Tätigkeiten stets aufmerksam verfolgt und durch ihren Rat wesentlich zu dem zügigen Abschluss meiner Promotion beigetragen.

Nur in dieser Abfolge an letzter Stelle gebührt mein besonderer Dank meiner Frau Junxian Zhou, die mich in allen Phasen des Arbeitsprozesses liebevoll begleitet und mich durch ihre positive Ausstrahlung immer wieder motiviert hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Problemstellung	3
2.1	Braunkohle	3
2.1.1	Organische- und anorganische Zusammensetzung	4
2.1.2	Probleme bei der Nutzung von Braunkohlen	7
2.1.3	Braunkohlebehandlung vor der Verbrennung	8
2.2	Getreidestroh	11
2.2.1	Energetisches Potenzial und Nutzungsmöglichkeiten	11
2.2.2	Aufbau und Analyse von Getreidestroh	12
2.2.3	Probleme bei der Nutzung von Getreidestroh	18
2.2.4	Behandlung von Stroh vor der Verbrennung	20
3	Theoretischer Teil	25
3.1	Vorgänge bei der Demineralisierung fester Brennstoffe	25
3.2	Gleichgewichtslage beim Auswaschen von Feststoffen	27
3.2.1	Unbegrenzte und begrenzte Löslichkeit	30
3.2.2	Dissoziation	32
3.2.3	Lokale Löslichkeitsspitzen	37
3.3	Transportvorgänge und Kinetik	37
3.3.1	Demineralisierung von Braunkohlen	37
3.3.1.1	Diffusion ohne Ladungseinfluss	42
3.3.1.2	Diffusion mit Ladungseinfluss	44
3.3.1.3	Partikel- vs. Filmdiffusion	46
3.3.2	Demineralisierung von Getreidestroh	48
3.4	Mechanisch/Thermische Behandlung fester Brennstoffe	52
3.4.1	Konsolidierung	52
3.4.2	Kinetik der Konsolidierung	54
4	Experimentelle Untersuchungen	57
4.1	Untersuchte Materialien	57
4.1.1	Weizenstroh	57
4.1.2	Braunkohlen	58
4.2	Analytik	60
4.2.1	Flüssigkeitsanalyse	60
4.2.1.1	Metallionenkonzentrationen	60
4.2.1.2	Anionen	61
4.2.1.3	pH-Wert, Leitfähigkeit, CSB und Färbung	61
4.2.2	Feststoffanalyse	62
4.2.2.1	Bestimmung des Asche- und Wassergehalts	62
4.2.2.2	Ascheanalyse	62
4.2.2.3	Quecksilberporosimetrie	62
4.3	Charakterisierung der untersuchten Brennstoffe	65
4.3.1	Chemische Fraktionierung	65
4.3.2	Bestimmung der Auswaschgleichgewichte	67
4.4	Bestimmung der Kinetik der Demineralisierung	68
4.4.1	Batch-Demineralisierung	69
4.5	Kombinierte Demineralisierung und MTE	71
4.5.1	Versuchsaufbau	71
4.5.2	Versuche zur DMTE	73

5	Ergebnisse	77
5.1	Charakterisierung der untersuchten Brennstoffe	77
5.1.1	Weizenstroh	77
5.1.1.1	Chemische Fraktionierung	77
5.1.1.2	Gleichgewichtsuntersuchung	78
5.1.2	Braunkohlen	80
5.1.2.1	Chemische Fraktionierung	80
5.1.2.2	Untersuchung der Auswaschgleichgewichte	83
5.2	Kinetik der Demineralisierung	95
5.2.1	Weizenstroh	95
5.2.2	Braunkohlen	107
5.3	Kombinierte Demineralisierung und MTE	116
5.3.1	Weizenstroh	116
5.3.2	Braunkohlen	122
6	Zusammenfassung	139
A	Symbolverzeichnis	141
B	Literaturverzeichnis	145

1 Einleitung

Vor dem Hintergrund eines stetig wachsenden Weltenergieverbrauches und der Verknappung der fossilen Brennstoffe sind heute mehr denn je neue Konzepte für die klimaverträgliche Energieversorgung und zur Schonung der vorhandenen Energie-Ressourcen notwendig. Ein großes Potential zur Umsetzung der genannten Forderungen liegt in der Entwicklung von Technologien, die entweder den Wirkungsgrad bei der Energiewandlung der Energieträger erhöhen oder die es ermöglichen bisher noch nicht einsetzbarer Energieträger zu nutzen.

Obwohl Braunkohlen weltweit zu den günstigsten Energieträgern gehören, ist das Potenzial zur Wirkungsgradsteigerung bei der Stromerzeugung noch nicht ausgeschöpft. Schritte in Richtung einer emissionsärmeren, vor allem CO₂-armen Nutzung, sind zum einen das Konzept des Trockenbraunkohlekraftwerkes mit hohen Dampfparametern und zum anderen die direkte Befeuerung von Gasturbinen in kombinierten Gas- und Dampfturbinenprozessen.

Für den aus umwelt- und energiepolitischen Gründen beabsichtigten verstärkten Ausbau der energetischen Nutzung von Biomasse müssen auch Energieträger wie Getreidestroh herangezogen werden. Insbesondere Halmgutbrennstoffe haben jedoch Brennstoffeigenschaften, die eine wirtschaftliche Nutzung als Energieträger bisher erschweren.

Am Lehrstuhl Energieprozeßtechnik und Strömungsmechanik der Universität Dortmund wurde daher vor einigen Jahren ein Forschungsprojekt mit dem Ziel initiiert, Braunkohlen und Getreidestroh so zu konditionieren, dass aus ihnen effiziente und einfach zu handhabende Brennstoffe entstehen, die sich mit hohen Wirkungsgraden und hoher Verfügbarkeit in Kraftwerken einsetzen lassen.

Für Braunkohle ist das Ziel eine energetisch günstige Reduktion des hohen Wassergehalts, der in der Rohkohle mehr als 50 Gew.-% betragen kann, sowie eine Verminderung des Gehalts an anorganischen, nicht brennbaren Bestandteilen, insbesondere von Alkali- und Erdalkalimetallen. Letzteres ist auch vorteilhaft bei Verwendung von Braunkohle in einer direkt befeuerten Gasturbine, da mit alleiniger Heißgasreinigung der Rauchgase der Prozess bis heute nicht realisiert werden konnte [FHT01, FNTP05].

Die energetisch günstige Reduktion des Wassergehalts von Braunkohle konnte mit der erfolgreichen Entwicklung und technischen Umsetzung der Mechanisch/Thermischen Entwässerung (MTE) durch den Lehrstuhl Energieprozesstechnik und Strömungsmechanik bereits realisiert werden [Ber01, BBS+99, BBS98, SBW03, SBB01, SBB+96]. Bezüglich der "Reinigung" von Braunkohle hat sich gezeigt, dass der Einsatz der MTE zu einer Reduktion insbesondere des Gehalts an Alkalimetallen führt. Je nach Art und Herkunft der Kohle kann mit einer dem MTE-Verfahren vorgeschalteten Demineralisierungsstufe der Reinigungseffekt weiter verbessert werden [WBS04, SBB01].

Die spezielle Zusammensetzung von Stroh stellt ein Kernproblem seiner Verwertbarkeit als Energieträger dar, da es sehr viel Kalium und Chlorid enthält. Diese Komponenten haben auch hier einen entscheidenden Einfluss auf das rauchgasseitige Verschmutzungsverhalten und Korrosion in konventionellen Dampferzeugern. Es liegt daher nahe, das Stroh vor seiner energetischen Nutzung von diesen problematischen Inhaltsstoffen zu befreien. Bisherige Versuche, das Stroh vor seiner Nutzung zu waschen, sind allerdings an den energetischen und ökonomischen Nachteilen des Trocknens des ausgewaschenen Brennstoffs gescheitert.

Bei Vorarbeiten ergab sich aber als erfolgsversprechender Ansatz, auch bei Stroh die Demineralisierung mit der MTE zu kombinieren, da zum einen die Demineralisierung vorzugsweise mit wässrigen Medien durchgeführt wird und zum anderen einzig das MTE-Verfahren die energetisch effiziente Entfernung des zugeführten Wassers und der darin gelösten Mineralien ermöglicht.

Ziel dieser Arbeit ist, die für die Entwicklung und Bewertung eines Verfahrens zur Demineralisierung und MTE von Braunkohlen und Weizenstroh als biogenen Brennstoff notwendigen Grundlagen zu erarbeiten. Dazu müssen die Mechanismen und die Kinetik der Auswaschung der anorganischen Komponenten sowie die Interaktion von Demineralisierung und MTE untersucht werden.

Für die Beschreibung der Demineralisierung und der Mechanisch/Thermischen Entwässerung von Braunkohlen und Getreidestroh ergaben sich aus verfahrenstechnischer Sicht drei Fragestellungen, die in dieser Arbeit behandelt werden:

- Beschreibung des Gleichgewichts bei der Demineralisierung
- Aufstellen eines Kinetikmodells der Demineralisierung
- Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen der Mechanisch/Thermischen Entwässerung und der Demineralisierung

Zunächst werden in Kapitel 2 die Strukturen von Braunkohle und Getreidestroh und die sich daraus ergebenden Probleme einer thermischen Nutzung sowie Lösungsansätze dafür erläutert. Schwerpunktmäßig untersucht wird dabei die Zusammensetzung und die Eigenschaften des jeweiligen anorganischen Inventars, was insbesondere bei Braunkohle nicht ohne die Betrachtung der komplexen organischen Matrix möglich ist. In Kapitel 3 werden zunächst die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten sechs repräsentativen Versuchskohlen aus Europa und Australien sowie Weizenstroh aus Deutschland vorgestellt und charakterisiert. Anschließend folgt eine detaillierte Beschreibung der durchgeführten Experimente und Analysen. Als Grundlage für die Interpretation der Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen in Kapitel 5 dient der theoretische Teil in Kapitel 4, in dem, aufbauend auf einer Literaturübersicht, die im Rahmen dieser Arbeit aufgestellten Modelle beschrieben werden.

2 Problemstellung

Der Einsatz nachwachsender Rohstoffe als Energieträger gewinnt mit der Abnahme herkömmlicher fossiler Ressourcen immer mehr an Bedeutung. Daneben stellen aber auch die ausgedehnten und leicht zugänglichen Braunkohlenlagerstätten durchaus eine verlässliche Energiequelle für die nächsten Jahrhunderte dar. Für die energetische Nutzung in Form eines Festbrennstoffs kommen holz- und halmgutartige Biomassen in Betracht. Die Verwendung von Biomasse als Festbrennstoff konzentriert sich gegenwärtig vor allem auf Holz. Dagegen wird das ebenso große Potenzial an Halmgut, insbesondere von Getreidestroh, bisher kaum für die energetische Nutzung erschlossen.

In diesem Abschnitt werden sowohl Braunkohlen (Abschnitt 2.1) als auch Getreidestroh (Abschnitt 2.2) als zukunftssträchtige biogene Brennstoffe in Bezug auf ihre chemische und strukturelle Zusammensetzung hin charakterisiert und auf Probleme bei der thermischen Nutzung hingewiesen. Diese Zusammenstellung wird mit einer Übersicht über die bisher veröffentlichten Ansätze zur Lösung der verbrennungstechnischen Probleme vervollständigt.

Schwerpunkt dieser Arbeit ist das anorganische Inventar der Brennstoffe, das in den Verbrennungseinrichtungen zu Verschlackungs-, Verschmutzungs- und Korrosionsproblemen führen kann. Für eine Beschreibung der Vorgänge bei der Entfernung der Anorganika aus den Brennstoffen ("Demineralisierung") vor der Verbrennung ist es jedoch erforderlich, auch die organische Matrix mit in die Betrachtung einzubeziehen.

2.1 Braunkohle

Obwohl Braunkohlen weltweit zu den günstigsten und am längsten verfügbaren fossilen Energieträgern gehören, ist ihr Potenzial in Bezug auf die Stromerzeugung noch nicht ausgeschöpft. Ein Schritt weiter in Richtung emissionsarmer, hauptsächlich CO₂-armer Nutzung fossiler Energieträger ist zum einen das Konzept des Trockenbraunkohlekraftwerks [BBS⁺99, BS99, SBB01, BSS04] und zum anderen die direkte Befuerung von Gasturbinen in Gas- und Dampfturbinenprozessen [FHT01, WL95]. Bei dem Konzept des Trockenbraunkohlekraftwerks wird die bisherige Technologie der Braunkohlekraftwerke übernommen bzw. gemäß den Anforderungen bei der Nutzung von Braunkohle mit reduziertem Wassergehalt (Trockenbraunkohle) modifiziert [KW97, HKKW96, Els99]. Die Realisierbarkeit der technischen Umsetzung dieses Konzeptes ist z.B. unter dem Namen "BoA-Plus" der RWE nachgewiesen worden [Els99].

Eine noch günstigere energetische Nutzung ist mit der Technologie der direkt befeuerten Gasturbine zu erzielen. Hierbei können Wirkungsgrade von 55-60% erreicht werden [HNTF97]. Der Betrieb einer Gasturbine ist jedoch wegen der korrosiven und erosiven Wirkung der aus den anorganischen Bestandteilen der Kohle hervorgehenden Verbrennungsprodukte nur bei sehr niedrigen Gehalten derer möglich [FNTF05, WL95]. Bisher wurde versucht, die Grenzwerte durch eine Reinigung der Rauchgase vor Eintritt in die Gasturbine durch Hochtemperaturabscheider zu erreichen. In Bezug auf die Entfernung fester und geschmolzener Aschepartikel aus dem Rauchgas erweist sich die mechanische Heißgasreinigung als zielführend, die Abtrennung gasförmiger anorganischer Komponenten ist weiterhin ein Forschungsschwerpunkt, so dass eine technische Lösung hierfür noch aussteht [OF97, PG96, PG91, FNTF05].

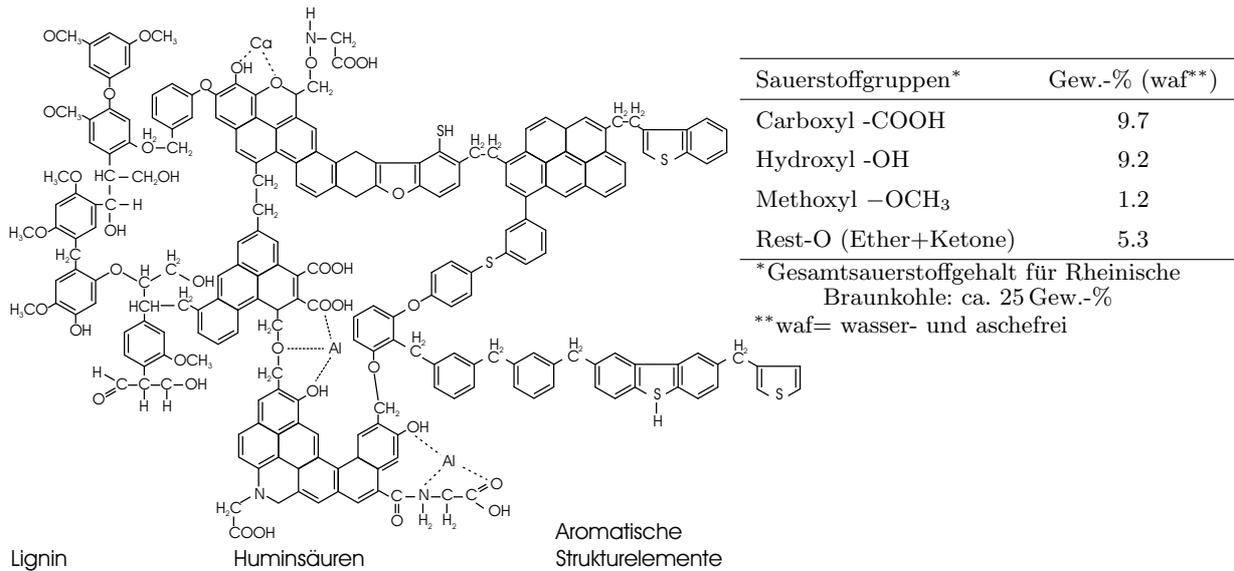


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der chemischen Struktur von Braunkohlen. Tabelle: Verteilung des Gesamtsauerstoffgehalts auf die einzelnen funktionellen Gruppen [Wol83].

2.1.1 Organische- und anorganische Zusammensetzung

Braunkohle ist als Zwischenprodukt der Inkohlungskette weder chemisch noch morphologisch homogen. Ursache hierfür ist die ungleichmäßige Zersetzung der zahlreichen biologischen Ausgangsmaterialien im Inkohlungsprozess. Nach dem derzeitigen Stand des Wissens bestehen Braunkohlen aus einem komplizierten System kondensierter Aromatenringe mit verschiedenen, speziell sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen, vgl. Abbildung 2.1. Aufgrund der Komplexität der vermuteten Hauptbestandteile Lignin und Huminsäuren sowie Variationsmöglichkeiten im Vorkommen dieser Substanzen sind nur statistische Aussagen über die chemische Struktur möglich [HM87, FLW87, LT56].

Braunkohlen besitzen ein großes Porenvolumen, welches im Rohzustand vollständig mit Wasser gefüllt ist. Die Sättigungswassergehalte variieren je nach Fundort zwischen 15-

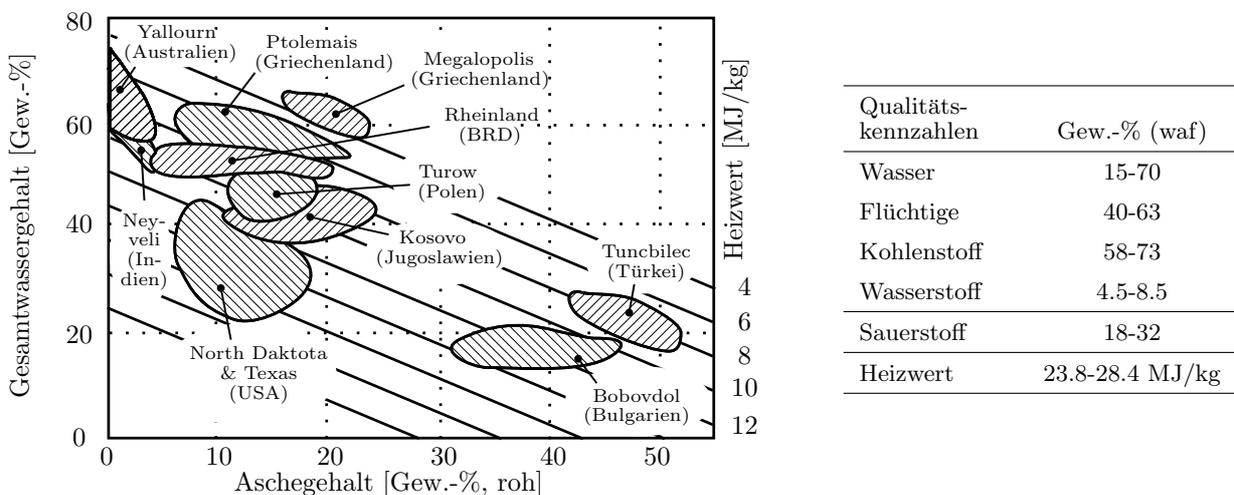


Abbildung 2.2: Qualitätskennzahlen von Braunkohlen aus verschiedenen Lagerstätten der Welt, auf Grundlage von [FLW87].

70 Gew.-% [FLW87]. Neben dem unterschiedlichen Alter der Vorkommen führt auch die Verschiedenartigkeit der Lagerstätten zu einer breiten Palette von Braunkohlequalitäten. Je nach Abbauort schwankt neben dem Wassergehalt insbesondere auch der Aschegehalt (Anorganika). Der breite Bereich der Braunkohlequalitäten, die in verschiedenen Lagerstätten der Welt anzutreffen sind, ist in Abbildung 2.2 wiedergegeben.

Während der Inkohlung wandelt sich pflanzliches Material vom Hydrosol (wässrige Dispersion mit etwa 10 Gew.-% Feststoff) zu einem kolloidalen Gel mit 30 bis 40 Gew.-% Feststoff um. Dabei ist das Wasser integraler Bestandteil der Struktur und die Wassergehaltsreduzierung führt zu einem irreversiblen Verlust der Gelstruktur, d.h. der Bildung eines Xerogels [ASJ42, WSR91]. Ein Teil der Wasserbindungskapazität ist auf den hohen Anteil funktioneller, sauerstoffhaltiger Gruppen zurückzuführen, die über Wasserstoffbrückenbindungen nicht nur das Feststoffgerüst stabilisieren, sondern gleichzeitig auch Wasser binden können [Sch72, KN78, ONG⁺97]. Auf Grund kolloidaler Eigenschaften verfügt die Braunkohlematrix über eine hohe Stabilität, welche für die hohen mechanischen Kräfte bzw. Temperaturen zur Entfernung des Wassers aus Braunkohle ursächlich ist [BB89, CS78a, CS78b].

Nach STEWARD [SE67] kann das Kohlewasser drei Bereichen zugeordnet werden:

1. physikalisch oder chemisch an die Kohleoberfläche adsorbiertes Wasser
2. Wasser, welches durch Kapillarkräfte in den Kohleporen gehalten wird (Poren- oder Kapillarwasser)
3. Haftwasser ohne Wechselwirkungen mit der Feststoffmatrix

STEWARD versuchte die Interaktion von Kohlewasser und Kohleoberfläche durch eine mehrschichtige Adsorption gemäß des BET-Modells (**B**runauer, **E**mmet, **T**eller) zu beschreiben. Spätere Studien ergaben jedoch als Ursache eine Wechselwirkung des Wassers mit den Hydroxylgruppen an der Kohleoberfläche. Es zeigte sich, dass die Affinität zwischen den Wassermolekülen und den carboxylischen- und phenolischen Hydroxylgruppen zunimmt, wenn diese als Ankerplätze für Metallkationen dienen, also als Carboxylate und Phenolate vorliegen.

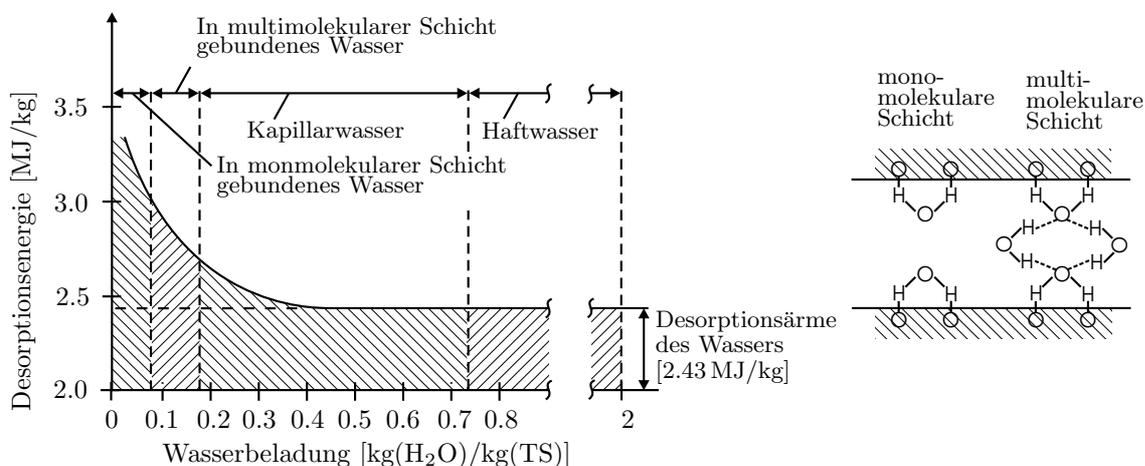


Abbildung 2.3: Desorptionsenergie des Kohlewassers in Braunkohle als Funktion der Wasserbeladung [FLW87], nach [All68].

Über die Energie, die notwendig ist, das Kohlewasser zu desorbieren, wurde von ALLARDICE herausgefunden, dass diese bis zu einer Wasserbeladung von ca. 0.5 kg Wasser je kg Trockenkohle der Verdampfungsenthalpie von Wasser mit 2.43 MJ/kg entspricht [All91], vgl. Abbildungen 2.3. Dieses ist ein Hinweis dafür, dass zunächst das Haftwasser verdunstet wird und dieses frei von wasserbindenden Effekten von Seiten der Kohlematrix vorliegt. Niedrigere Wasserbeladungen erfordern zunehmend höhere Energien zur Freisetzung des Kohlewassers. Diese zusätzliche Energie ist erforderlich, um die Kapillarkräfte und die adsorptiven Wechselwirkungen zu überwinden. FOHL kommt in seinen Untersuchungen zu einem übereinstimmenden Ergebnis [FLW87].

Die anorganische Substanz der Kohle besteht aus Verbindungen von Metallen mit elektronegativeren Elementen, wie beispielsweise Sauerstoff, Chlor und Schwefel oder Gruppen, die diese Elemente enthalten [Sch95]. Im Wesentlichen liegen die anorganischen Komponenten in zwei Formen in der Kohle vor: entweder in disperser Verteilung als Gegenion von Carboxylgruppen und als gelöste Salze im Kohlewasser, oder als diskrete Mineralkörner und vermutlich in geringem Umfang auch an Tonmineralien gebunden, vgl. Abbildung 2.4.

Die Anorganika in Kohle lassen sich außer nach ihrer Erscheinungsform auch nach ihrer Entstehungsgeschichte unterteilen. Anorganische Substanzen, die während der Ablagerung der Pflanzensubstanz in die Moore eingetragen wurden, werden als detritische oder allogene Minerale bezeichnet. Sie gelangen durch Flüsse oder Flutwellen als Schlamm sowie durch Wind in die Sedimente und werden fein verteilt oder als dünne Schichten eingeschlossen. Synergetische Minerale werden hingegen erst während der Torfphase in der Kohle gebildet. Sie können unter anderem durch die Kristallisation anorganischer Salze aus der Lösung oder durch biochemische Prozesse entstehen. Carbonate, Sulfide, Sulfate und Phosphate werden vermutlich so gebildet. Als epigenetische Minerale werden solche bezeichnet, die sich nach Ausbildung der Kohlesubstanz in Rissen und Spalten aus anorganischen Lösungen ablagern [Boe01].

Einen bedeutsamen Teil der Gesamtmenge an Anorganika machen jedoch häufig die an die organische Matrix gebundenen Kationen aus. In einigen Braunkohlen tragen sie vor allem die Elemente Ca, Mg, Na und Fe zur Gesamtmenge der dispers verteilten Anorganika bei. Diese homogen verteilten Anorganika sind entweder biogen, d.h. Bestandteil der ursprünglichen Pflanzensubstanz, oder gelangten durch Ionenaustausch zwischen der Kohle und den Grundwasserströmen in das Sediment [Sch95, Boe01].

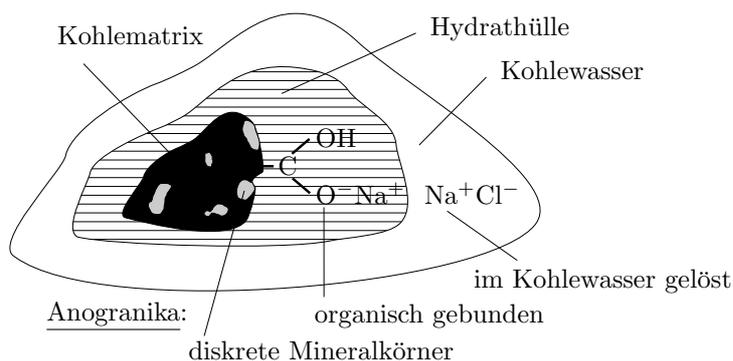


Abbildung 2.4:
Erscheinungsformen der Anorganika in Braunkohle.

2.1.2 Probleme bei der Nutzung von Braunkohlen

Bei der Verbrennung von Braunkohle in konventionellen Kraftwerken wird ein hoher Anteil (10 bis 20%) der in der Rohbraunkohle enthaltenen Energie zur Verdampfung des Kohlewassers aufgewendet. Der organische Anteil der Kohle wird dabei oxidiert, so dass die mitgeführten Anorganika freigesetzt werden. Dabei erfahren sie, je nach Spezies, einige Umwandlungen und es entstehen Salz-Oxid-Gemische aber auch Gase wie HCl und SO_2 , die im Dampferzeuger eines Kraftwerks durch die Bildung von Ablagerungen oder durch Korrosion zu einer deutlichen Beeinträchtigung des Betriebes führen [Smo93].

Die Ablagerung können entweder Verschmutzung oder Verschlackung sein. Handelt es sich bei den Ablagerungen um Ascheteilchen, die ihre Struktur weitgehend beibehalten und nicht miteinander reagiert haben, spricht man von Verschmutzung. Diese sind leicht von den Kesselbauteilen entfernbar. Sind die Ablagerungen aber hart und durchgeschmolzen, werden sie als Verschlackung bezeichnet. Diese entstehen vor allem an den im Bereich hoher Rauchgastemperaturen liegenden Verdampferwänden und Überhitzern [Zel86]. Voraussetzung für die Bildung von Ablagerungen ist der Aufbau einer "klebrigen"

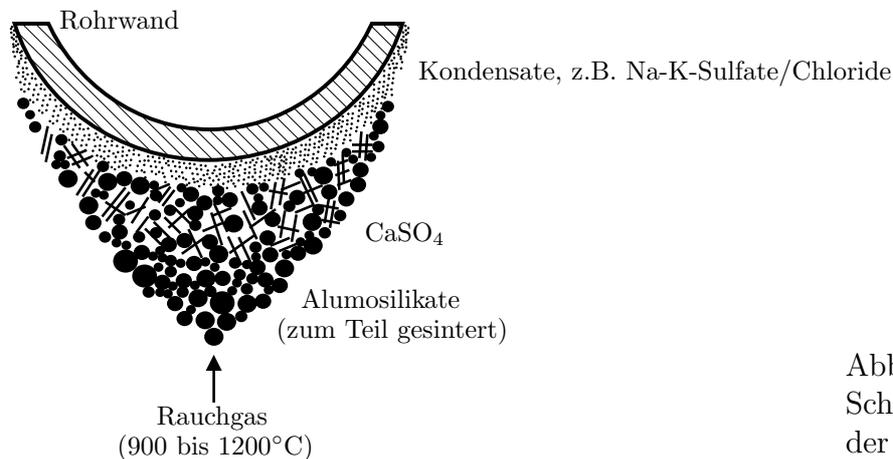


Abbildung 2.5:
Schematische Darstellung
der Ansatzbildung [Zel86].

Urschicht. Die Bildung erfolgt vor allem durch Kondensation gasförmiger Mineralspezies auf den kälteren Rohroberflächen. Alkalimetalle spielen dabei eine dominierende Rolle. Im weiteren lagern sich auf dieser Urschicht feinste Aschepartikel an. Schematisch ist der Aufbau und die Ansatzbildung in Abbildung 2.5 dargestellt.

Die Bildung der Urschicht isoliert die betroffenen Heizflächenabschnitte und verschlechtert damit den Wärmeübergang vom Rauchgas zum Wasser/Dampf-Kreislauf. Dadurch steigt die Temperatur an der Belagsoberfläche. Auf dieser heißen, klebrigen Schicht können die größeren, alumosilikatischen Hauptbestandteile der Asche anhaften. Weiter steigende Temperatur sind die Voraussetzungen für die Bildung von problematischen Schlacken im Kessel [Hei04].

Eine weitere Rolle bei der Ansatzbildung spielen gasförmige Alkaliverbindungen, die durch Reaktion mit silikatischen Aschekomponenten zur Bildung von festen Verbindungen beitragen. Die Einbindung von Alkaliverbindungen führt zu einer Herabsetzung des Schmelzpunktes. Die so gebildeten Flugaschepartikel können aufgrund ihrer "klebrigen" Eigenschaften leicht an den Kesselbauteilen anhaften. Dieses führt zu weiteren Verschmutzungen und Verschlackungen. Insbesondere die Kesselwände im Strahlungsbereich des Dampferzeugers sind dieser Art von Ansatzbildung ausgesetzt [Os92].

Alkalien haben weiterhin einen nachteiligen Einfluss auf die Korrosionsmechanismen wie zum Beispiel den der Hochtemperaturkorrosion (HTK). Die Hochtemperaturkorrosion

wird durch den chemischen Angriff von Abgas- und Aschebestandteilen aus der Feuerung auf den rauchgasseitigen Rohroberflächen hervorgerufen. In Abbildung 2.6 ist exemplarisch ein möglicher Ablauf der Hochtemperaturkorrosion dargestellt. Die HTK ist temperaturabhängig und tritt in verstärktem Umfang ab einer Frischdampf Temperatur oberhalb etwa 560°C in kohlegefeuerten Dampferzeugern vor allem im Bereich der Überhitzer und Zwischenüberhitzer auf [NK97].

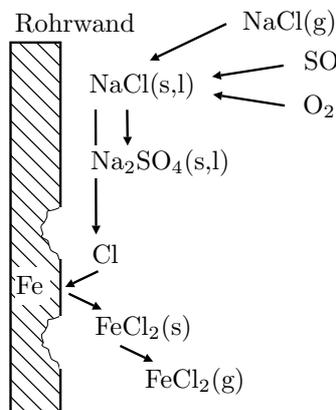
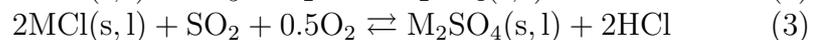


Abbildung 2.6:

Schematische Darstellung der HTK, verursacht durch Alkalichloride. STEINBERG und SCHOFIELD schreiben die Bildung von Alkalisulfaten einer heterogenen Reaktion in den Oberflächenbelägen zu [SS90]. Dabei wird nach den Gleichungen (1) bis (3) Chlor und HCl freigesetzt.



M=Na oder K

2.1.3 Braunkohlebehandlung vor der Verbrennung

In Braunkohlen stehen die anorganischen Bestandteile im engen Kontakt mit dem die poröse Kohlestruktur ausfüllenden Wasser. Aus diesem Grunde bietet es sich an, beide Kohlebestandteile in einem Verfahrensschritt zu entfernen.

Als wesentliche Verfahren zur Reduzierung des Wassergehalts von Rohbraunkohle werden in der Literatur die Thermische Trocknung (Verdampfung des Wassers) sowie die thermische Entwässerung (flüssiger Abzug des Wassers) [Fle26] genannt. Verfahrensvorschläge, die auf der Anwendung von Hochfrequenzstrahlung bzw. Mikrowellen, Elektroosmose und Extraktionsmitteln beruhen, haben in der Braunkohletrocknung keine praktische Bedeutung.

Die mechanische Entwässerung [BB89] hat den geringsten Energiebedarf bei der Reduzierung des Wassergehalts feuchter Feststoffe. Der Grund hierfür ist, dass das Wasser nur durch das Aufbringen mechanischer Kräfte in flüssigem Zustand aus der Kohle entfernt wird. Die mechanische Entwässerung findet wegen der kolloidalen Struktur der Kohle und der damit verbundenen speziellen Art der Wasserbindung bei Braunkohle jedoch keine großtechnische Anwendung, da die erforderlichen Pressdrücke sehr hoch sind [Ber01].

Als Alternative zu den traditionellen Verfahren zur Reduzierung des Wassergehalts von Braunkohle wurde an der Universität Dortmund ein Verfahren entwickelt, das die Vorteile der mechanischen und der thermischen Entwässerung kombiniert [Ber01, BBS⁺99, SBW03].

Die Entfernung des in der Kohle erhaltenen Wassers in flüssiger Form erfolgt bei diesem so genannten Mechanisch/Thermischen Entwässerungsverfahren (MTE-Verfahren) durch die Anwendung von Wärme und mechanischer Kraft, wobei die Kohleschüttung zunächst auf Prozesstemperatur erwärmt und das Kohlewasser anschließend durch Aufprägung mechanischer Kräfte ausgepresst wird, vgl. Abbildung 2.7. Die Vorteile dieser Kombination sind die moderaten Prozessdrücke und -temperaturen sowie eine günstige Energiebilanz [BBS98].

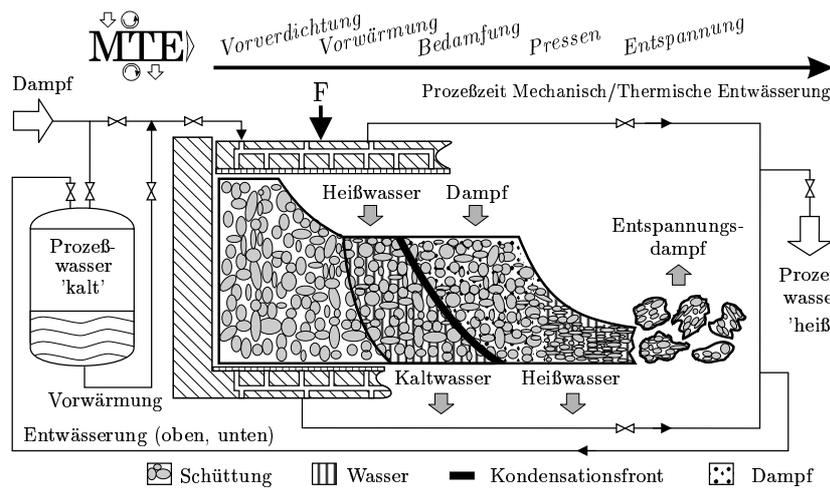


Abbildung 2.7:
Prozeßablauf bei der Mechanisch/Thermischen Entwässerung von Feststoffen [BBS98].

Während des Prozessablaufs wird die als Schüttung in einer Presse ausgebreitete Kohle zunächst durch heißes Prozesswasser vorgewärmt, dann durch kondensierenden Sattdampf auf die Prozesstemperatur aufgeheizt und anschließend mechanisch verdichtet, vgl. Abbildung 2.7. Erst die Aufheizung mittels Heißwasser und Dampf ermöglicht durch die schnelle und gleichmäßige Wärmeübertragung bei dem direkten Wärmeübergang die Behandlung der hohen, im Kraftwerksbereich erforderlichen Massenströme von bis zu 800 t/h [SBB+96].

Der Idee, Braunkohle vor der Verbrennung zu reinigen, d.h. den Gehalt an Anorganika zu senken, wird schon lange nachgegangen. Generell wird bei der Brennstoffaufbereitung zur Erniedrigung des Gehalts an Aschebildnern zwischen physikalischer und chemischer Kohlereinigung unterschieden. Durch die physikalische (mechanische) Kohlereinigung können diskrete Mineralkörner aus der Kohle entfernt werden. Hierzu müssen diese zunächst durch eine entsprechende Mahlung freigesetzt werden. Anschließend können die Mineralien von der kohlenstoffreichen Brennstoffsubstanz getrennt werden, wobei Unterschiede in der spezifischen Dichte, der Partikelgröße und -form und den Oberflächeneigenschaften ausgenutzt werden (z.B. Nasswäsche, Windsichten oder Flotation). Die physikalische Reinigung hat sich bei der Reinigung von Steinkohlen bewährt. Ein technisch erfolgreiches Beispiel für die physikalische Kohlereinigung ist die Entfernung von Pyrit aus Steinkohle durch Flotation. Braunkohlen verschließen sich jedoch wegen des ausgesprochen hohen Anteils an inhärenten anorganischen Bestandteilen weitgehend einer physikalischen Behandlung. Zur Reinigung von Braunkohlen sind chemische Verfahren deshalb geeigneter. Bei der chemischen "Demineralisierung" wird Kohle mit einem Medium in Kontakt gebracht, welches mit einem Teil der Anorganika reagiert. Diese liegen dann in gelöster Form im kohlenstoffreichen Wasser vor. Der Austrag der Anorganika aus dem Inneren der Kohlepartikel erfolgt anschließend meist durch einen diffusiven Stofftransport zwischen Kohle und umgebendem Medium.

Eine der ältesten Quellen, in der die chemische Demineralisierung von Kohle beschrieben wird, stammt von LESSING (1922) [Les22]. In seiner Arbeit untersucht Lessing die Wirkung von Säuren und sauren Medien (Kohlendioxid) auf die mechanische Festigkeit von Steinkohle. Er kommt zu dem Ergebnis, dass es durch das Auflösen eines Teils der Anorganika zu einer Schwächung der Kohlematrix kommt und dies eine vereinfachte Freisetzung der diskreten Mineralien ermöglicht. Lessing betreibt demnach im engeren Sinne eine physikalische Kohlereinigung, da die Säuren nur dem Aufschluss der Kohle dienen.

SUSTMANN (1938) [Sus37, SL37] verwendete als Reagenzien zur Entaschung von so ge-

nannten Salzkohlen¹ Ameisensäure, Salzsäure und Flusssäure, wobei die Reaktionsprodukte durch Waschen mit Wasser entfernt werden. Er untersuchte den Einfluss der Säurekonzentration und der Waschwassermenge auf den Restaschegehalt und erreichte bei allen behandelten Kohlen Aschereduzierungen von 80 bis 90%.

FRANCK et al. (1950) [FFR51] untersuchten die demineralisierende Wirkung von sauren Gasen wie Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid. Auch hier werden die Reaktionsprodukte durch mehrmaliges Waschen mit Wasser entfernt, wobei Demineralisierungsgrade von bis zu 90% erreicht werden.

LISSNER (1950) [Lis50] schlägt zur Entaschung alternativ zum Einsatz von Mineralsäuren eine Behandlung der Kohle mit Chlorid- und Sulfatsalzen vor, die das als Humat gebundene Natrium durch Ionenaustausch in eine wasserlösliche Form überführen. Die gebildeten Chloride und Sulfate werden anschließend durch eine thermische Entwässerung aus den Kapillaren der Kohle entfernt. Daneben existieren Untersuchungen aus den 70er und 80er Jahren, bei denen der Anteil an Sand und Ton in Steinkohle mit Hilfe heißer Laugen reduziert wird. Jedoch kann die Behandlung von Braunkohle mit Basen grundsätzlich nicht empfohlen werden, weil dies mit einer weitreichenden Solubilisierung der organischen Substanz einhergeht [SS00]. Dieses geschieht durch den Verlust der Gelstruktur der Kohle in Folge des Austrags von alkalilöslichen Huminsäuren [Lis50].

Für eine technische Umsetzung der Demineralisierung von Braunkohle machen BOWLING et al. in ihrem Patent von 1972 [BR76] einen Vorschlag für eine sukzessive Behandlung von Kohle mit Natriumchloridlösung und Kohlensäure sowie einer anschließenden Wäsche. Die Prozedur beinhaltet neun Waschvorgänge. PAULSON et al. veröffentlichten 1981 eine Verfahrensidee für eine Demineralisierung von Braunkohle mit Schwefelsäure [PBK81]. Das Verfahren beinhaltet eine Reduzierung der Alkalimetalle durch Ionenaustausch, eine mechanische Entwässerung (Zentrifugen) der Kohle sowie eine Aufbereitung des Prozesswassers. Eine Analyse des Verfahrens ergibt, dass es technisch realisierbar, jedoch ökonomisch nur bedingt tragbar ist [BKP82].

Neben der chemischen Demineralisierung wurde ansatzweise die Möglichkeit untersucht, einen Teil der Kohleanorganika durch das Entfernen des Kohlewassers "mit auszutragen" [Lis50].

¹Braunkohlen mit einem hohen Gehalt an Alkalimetallen

2.2 Getreidestroh

Als Stroh wird der Ernterückstand von mähdruschtauglichen körnerliefernden Kulturen wie Getreide, Ölsaaten, Körnerleguminosen und Körnermais bezeichnet. Grundsätzlich kann dabei das gesamte als Koppelprodukt abfallende Stroh als Energieträger eingesetzt werden. Im Regelfall wird jedoch das anfallende Stroh in den Ackerboden eingearbeitet, was zur Schließung der Stoffkreisläufe beiträgt und Vorteile für die Erhaltung des Humusgehaltes im Boden hat. Eine Bergung findet momentan in größerem Umfang nur beim Getreidestroh statt, das mengenmäßig die mit Abstand größte Bedeutung in Europa hat. Hier sind auch die jeweils eingesetzten Verfahren für Ernte bzw. Bergung am besten erprobt. Auch kann Stroh auf Grund der geringen Wassergehalte ohne weitere Maßnahmen problemlos eingelagert werden.

Getreide sind Zuchtformen von Gräsern (*Poaceae*). Agrikulturell bedeutende Getreide sind unter anderem die Kulturpflanzen Weizen (*Triticum*), Reis (*Oryza*), Gerste (*Hordeum*), Roggen (*Secale*) und Hafer (*Avena*). Diese Einteilung erfolgt auf Grund des hohen Anteils an Stärke in den Kornfrüchten. Weizen ist wirtschaftlich das weltweit bedeutendste Getreide.

2.2.1 Energetisches Potenzial und Nutzungsmöglichkeiten

Getreide macht den größten Teil der strohliefernden Kulturen aus. Es wird in Deutschland auf rund 6.6 Mio. ha angebaut; das sind ca. 39% der landwirtschaftlich genutzten Fläche. Dabei fallen im Rahmen der Getreideproduktion jährlich rund 40 Mio. t Getreidestroh an. Bei einer nur 20%-igen energetischen Nutzung würde damit eine Energieträgerpotenzial von ca. 110 PJ/a nachhaltig zur Verfügung stehen, vgl. Tabelle 2.1.

Gegenwärtig wird davon nur ein sehr geringer Anteil energetisch verwertet (ca. 1 bis 3 PJ/a). Das liegt vor allem an den in der Vergangenheit niedrigen Preisen für fossile Energieträger, einem ausreichenden Angebot an preiswerten Reststoffen (z.B. Gebrauchtholz) und den schwierigen verbrennungstechnischen Eigenschaften von Stroh, vgl. Abschnitt 2.2.3.

Tabelle 2.1: Technisches Potenzial von Stroh auf der Basis des Jahres 2000 [KH01, Sch03].

Strohart	Anbaufläche	Kornertrag	Korn:Stroh-Verhältnis	Energetisch nutzbares Stroh ¹	Heizwert	Technisches Energieträgerpotenzial
	Mio. ha	kt/a		kt/a	MJ/kg	PJ/a
Getreidestroh	6.65	41950	1:0.9	7600	14.4 ²	108.8
Maisstroh	0.36	3325	1:1.5	500	7.0 ²	3.5
Ölsaatenstroh	1.08	3585	1:1.7	1200	14.0	17.0
Sonstiger Strohanfall ³	0.02	62	1:2.0	38	14.0	0.5
Summe	8.11			ca. 9300	14.0 ⁴	130

1) Ansatz: Bei Getreide- und Ölsaatenstroh 20%, bei Maisstroh 10% und bei Sonstigem 30% des Gesamtaufkommens

2) Mittelwert aller Getreidestrohartarten bei Feuchtegehalt von 15 Gew.-%, bei Maisstroh 50 Gew.-%

3) vor allem Ackerbohnen

4) Mittelwert aller angegebenen Strohartarten bei einem Feuchtegehalt von 15 Gew.-%

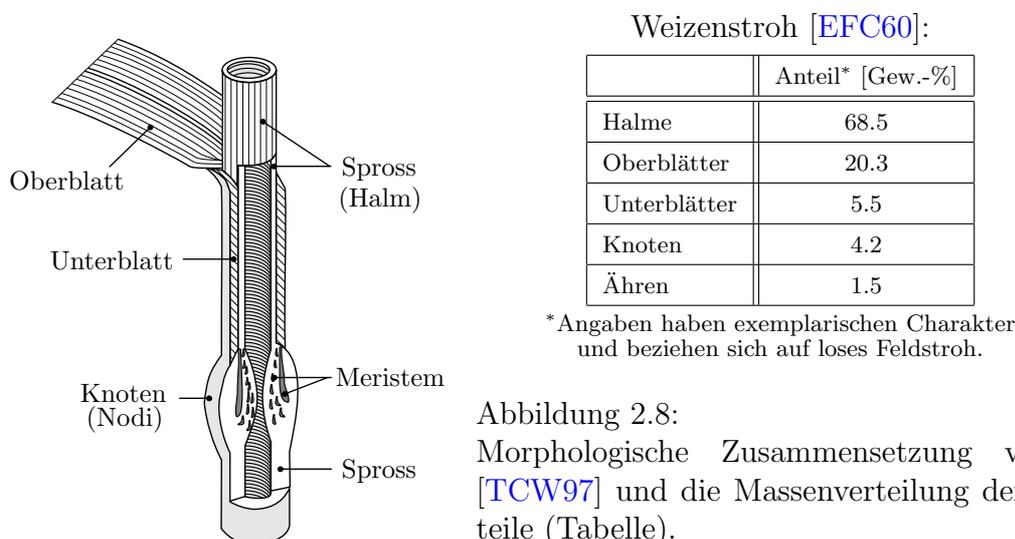
Im Jahre 1999 wurden in den Vereinigten Staaten von Amerika auf rund 539 Mio. Acres² Weizen angebaut. Der Ertrag bezogen auf Weizenstroh liegt dabei bei über 100 Mio.t/Jahr [TSL03].

Ein Teil des Getreidestrohs wird in der tierischen Produktion als Einstreu und Futter benötigt. Da der Bedarf dafür gering ist, verbleibt das meiste Stroh direkt auf dem Feld oder wird dort verbrannt, was jedoch zu einer erheblichen Belastung des Umwelt führt und zunehmend untersagt wird. Der Verbleib des Strohs oder dessen Asche auf der Anbaufläche hat Vorteile für die Bodenfruchtbarkeit. Alternativ kann jedoch durch den Anbau von Zwischenfrüchten und einer ausgeglichenen Düngung der Verlust an Humusgrundlage und Nährstoffen durch den Abtransport der Strohmasse ausgeglichen werden [KH01].

Die Verwendung eines Teils des anfallenden Strohs als Festbrennstoff ist somit möglich. Übertragbare Aussagen über diesen Anteil am insgesamt anfallenden und technisch nutzbaren Stroh sind auf Grund der Abhängigkeit von den Bedingungen vor Ort kaum möglich. Näherungsweise kann innerhalb einer größeren Gebietsfläche davon ausgegangen werden, dass rund 10 bis 30% des anfallenden Strohs als Energieträger verfügbar sind.

2.2.2 Aufbau und Analyse von Getreidestroh

Bei Getreidestroh als Ernterückstand handelt es sich um ein morphologisch heterogenes Material. Im wesentlichen besteht Getreidestroh aus Halmen (*Internodien*), Knoten (*Nodien*) und Blättern, vgl. Abbildung 2.8.



Die Halme bilden dabei die größte Fraktion. Weiterhin hat Stroh einen hohen Anteil an Blättern, welcher aber vorwiegend bei handgeerntetem Stroh vorkommt. Bei maschinell geerntetem Stroh beträgt der Anteil an Blättern ca. 9 Gew.-%, da durch die Beanspruchung in den Ballenmaschinen die Blätter zerkleinert werden und so auf dem Feld zurückbleiben [TCW97].

Der Strohhalm ist die Sprossachse der Getreidepflanze und ein Grundorgan des Pflanzenkörpers. Neben den Transportfunktionen, denen die Leitbündel dienen, erfüllen die einzelnen Organe in den Halmen auch eine wichtige Funktion als Festigungselement.

²1ha=2.471Acres

Tabelle 2.2: Histologie der Sprossachse von Getreidestroh nach [LR79, FJ98, Thr96, VG97].

Gewebeart	Funktion und Aufbau
Leitgewebe (Phloem, Xylem)	Stofftransport von Wasser und Nährstoffen aus den Wurzeln zu den Blättern und Fruchtständen (Xylem); Assimilate werden von den Blättern zu den Wurzeln geleitet (Phloem).
Grundgewebe (Parenchym)	Gewebe aus stark vakuolisierten Parenchymzellen mit dünnen oder mäßig verdickten Zellwänden. Infolge des Zellsaftdruckes werden die Zellen gegenseitig abgeplattet, so dass sie eine polyedrische Gestalt annehmen. Stofftransport in radiale Richtung. Das Parenchym enthält Luftlücken durch Interzellularräume.
Bildungsgewebe (Meristeme)	Durch die Mersiteme werden der wachsenden Pflanze neue Gewebe hinzugefügt, die wiederum eine Differenzierung erfahren.
Festigungsgewebe (Kollen- und Skelernchym)	”Faserverbund” von Zellen mit hoher Druck-, Zug- und Biegefestigkeit; ist entscheidend für die mechanische Stabilität der Pflanze; wirkt Kräften, die in längs und quer zur Achse auftreten entgegen.
Abschlussgewebe (Epidermis)	Die Oberhaut besteht aus einer einzigen Zellschicht, die den Vegetationskörper überzieht. Der Transpirationsschutz wird durch eine Deckschicht auf den Epidermizellenaußenwänden aus Kutin und Wachs gewährleistet. Die Oberhautzellen sind speziell bei Stroh wellig und teilweise verkieselt. Spaltöffnungen dienen dem Gasaustausch mit der Umgebung.

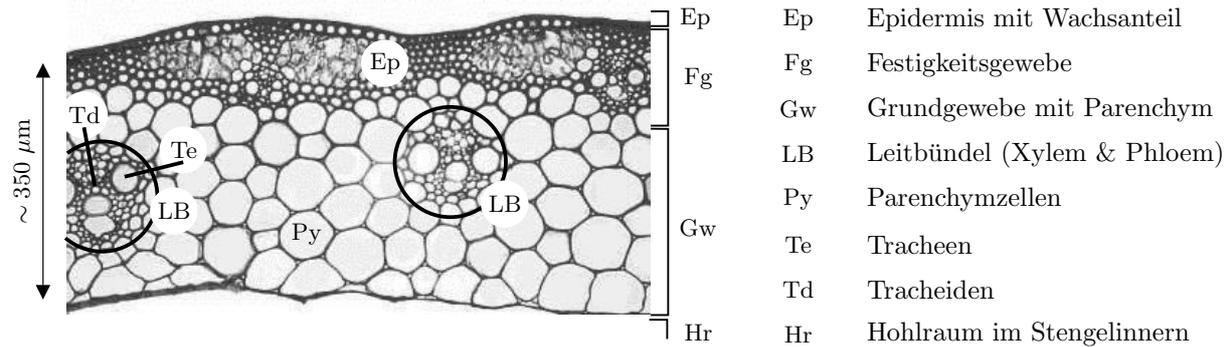
Der Pflanzenkörper besteht aus Zellgeweben. Bei der primären Sprossachse lassen sich folgende Gewebe unterscheiden: Abschluss-, Festigungs-, Grund-, Bildungsgewebe und Leitbündel [LKB99], vgl. Tabelle 2.2.

Die Leitbündel haben die Aufgabe des Ferntransports von Wasser und Nährstoffen. Die Leitbündel bei Weizenstroh sind dikotyklisch³, also auf einem Ring gleichmäßig verteilt. Der Ferntransport in den Leitbündeln erfolgt in den Tracheiden und Tracheen, vgl. Abbildung 2.9. Tracheiden sind langgestreckte Einzelzellen, Tracheen hingegen sind Röhren, die durch Fusion mehrerer Zellen entstehen. Dabei werden die Querwände der Zellen aufgelöst. Die Aussteifung der Tracheen und Tracheiden erfolgt durch netzartige, spiralförmige oder ringförmige Leisten auf den Zellwänden. Alle Wände der Leitelemente sind stark von Tüpfeln durchbrochen. Dadurch kann Wasser im Xylem nicht nur in Längsrichtung fließen, sondern auch in benachbarte Leiterbahnen übertreten.

Pflanzenzellen bestehen aus der Zellwand, dem Zellkern und einer wässrigen Füllsubstanz dem sogenannten Cytoplasma [Kut95]. Hauptbestandteile dieser Zellen sind neben Wasser nieder- und makromolekulare Substanzen [Str02]. Zu den niedermolekularen Substanzen gehören lösliche organische Komponenten und anorganische Bestandteile, die bei einer thermischen Nutzung der Biomassen als Asche übrig bleiben. Die makromolekularen Komponenten bestehen zum Hauptteil aus Zellulose, Hemizellulose und Lignin. Die hochmolekularen Polymere Zellulose und Hemizellulose gehören zur Gruppe der Polysaccharide.

In Tabelle 2.3 ist exemplarisch die Zusammensetzung von Weizenstroh angegeben.

³Dikotyledoneae= Zweikeimblättrige



Gewebeart	Zelldurchmesser
Tracheidenen	$\sim 5 - 24 \mu\text{m}$
Tracheen	$\sim 49 - 79 \mu\text{m}$
Parenchym	$\sim 58 - 142 \mu\text{m}$

Abbildung 2.9:

Zellgewebe von Stroh.

Tabelle: Porendurchmesser von wichtigen Gewebearten im Getreidestroh [TCW97].

Die Zellulose bildet das Hauptgerüst der Zellwände. Sie ist aus D-Glukose Molekülen aufgebaut, die durch β -1,4-Bindungen kovalent miteinander verknüpft sind und lange Ketten bilden, vgl. Abbildung 2.10(a). Etwa 40-70 dieser linearen unverzweigten Polysaccharide sind über Wasserstoffbrücken verbunden und bilden kristalline Strukturen [Kut95].

Hemizellulosen sind flexible Polysaccharide, die sich an der Zelluloseoberfläche anlagern und somit zur Stabilisierung der Zellstruktur beitragen. Hemizellulosen enthalten als Hauptbestandteile die vier Monosaccharide D-Glucose, D-Xylose, L-Arabinose und D-Glucuronsäure [TZ01], vgl. Abbildung 2.10(b). Die einzelnen Saccharide sind zu linearen Ketten polymerisiert, wobei sie im Gegensatz zur Zellulose deutlich kürzer, aber dafür stärker verästelt sind [JBM98].

Lignin ist durch seine kovalenten Verknüpfungen mit Zellulose und anderen Polysacchariden der Zellwand ein strukturbildendes Verbindungselement. Es ist ein stark verzweigtes Polymer aus drei verschiedenen Phenylpropangruppen, die über Kohlenstoff- oder Sauerstoffbrücken verknüpft sind. Diese dreidimensionale, stark verzweigte und komplexe Struktur ist für die mechanische Festigkeit der Zellwände verantwortlich [Kut95].

Pflanzliche Biomasse setzt sich aus einer Vielzahl chemischer Elemente zusammen. Von den auf der Erde natürlich vorkommenden Elementen gelten 26 für die Pflanzen als biologisch notwendig. Hierbei kann zwischen den so genannten Haupt- und Spurenelementen unterschieden werden.

Zu den Hauptelementen zählen außer den Elementen Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O) und Wasserstoff (H), die aus der CO_2 -Assimilation und der H_2O Aufnahme stammen, vor allem die sechs Hauptnährstoffe Stickstoff (N), Kalium (K), Phosphor (P), Calcium (Ca), Magnesium (Mg) und Schwefel (S) sowie das ebenfalls häufige Chlor (Cl), das aber nicht

Tabelle 2.3: Chemische Zusammensetzung von Weizenstroh nach [Thr96, LR79].

Bestandteil	Anteil	Bemerkungen
Zellulose	35 – 40%	Gerüstsubstanz der Pflanzenfasern bestehend aus Glukoserestmolekülen
Hemizellulose	30 – 36%	zellulosebegleitende makromolekulare Kohlenhydrate
Lignin	18 – 19%	verholzte Substanz
Mineralstoffe	5 – 6%	Einlagerungen an Ca, Fe, K, Mg, Cl
Extraktstoffe	4%	z. B. Öle, Fette, Harze, Wachse, Farb- und Gerbstoffe

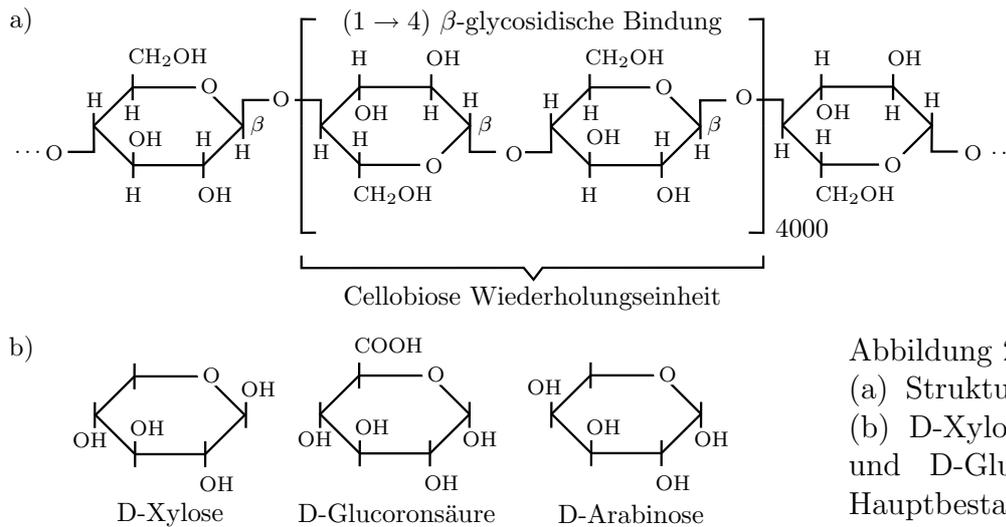


Abbildung 2.10:

(a) Struktur der Zellulose;
 (b) D-Xylose, L-Arabinose
 und D-Glucuronsäure als
 Hauptbestandteile der He-
 mizellulose [TZ01].

als Nährstoff zu bezeichnen ist. Sie sind wesentlich am stofflichen Aufbau der Biomasse beteiligt und spielen als Pflanzennähr- oder Düngemittelbegleitstoff eine wichtige Rolle.

Neben den Hauptelementen enthält die pflanzliche Biomasse zusätzlich eine ganze Reihe unterschiedlicher Spurenelemente (u.a. Silizium (Si), Natrium (Na), Eisen (Fe) etc.), von denen einige als essenzielle Mikronährstoffe gelten. Mikronährstoffe haben vor allem enzymatische Funktionen, wo hingegen die Makronährstoffe entweder osmotische Funktionen besitzen oder Bestandteile organischer Verbindungen sind [Mar86].

Eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung von Weizen- und Reisstroh als wichtigste Vertreter der auf Getreide basierenden Brennstoffe und von Fichtenholz als Holzbrennstoff wird in Tabelle 2.4 gegeben.

Zusätzlich sind dort die oxidischen Bestandteile der Brennstoffaschen aufgelistet, aus denen Rückschlüsse über die quantitative Verteilung der jeweiligen Elemente in dem Brennstoff getroffen werden können. Die Neigung der Verbrennungsprodukte von Brennstoffen Verschmutzungen und Verschlackungen in den Verbrennungseinrichtungen zu verursachen, kann an Hand von Kennzahlen abgeschätzt werden. In Bezug auf Biomasse als Brennstoff hat sich der Alkali-Index als Kennzahl durchgesetzt, vgl. Gleichung 2.1.

$$Z_{\text{Alkali}} = \frac{1}{H} \gamma_{\text{Asche}} (\gamma_{\text{Asche}, K_2O} + \gamma_{\text{Asche}, Na_2O}) \quad (2.1)$$

Der Alkali-Index Z_{Alkali} gibt die Menge der dominierenden Alkalioxide der Elemente Natrium und Kalium aus den Brennstoffen, bezogen auf den entsprechenden Energiegehalt, ausgedrückt als Heizwert H , an. Durch γ_{Asche} wird der Aschegehalt des Brennstoffs charakterisiert, während $\gamma_{\text{Asche}, K_2O}$ und $\gamma_{\text{Asche}, Na_2O}$ den Gehalt an Kalium- und Natriumoxid in der Brennstoffasche angibt [JBM98]. Nach MILES et al. kann es ab einem Alkaliindex von 0.17 kg/GJ zu Ablagerungsproblemen bei der Verbrennung kommen. Ab 0.34 kg/GJ ist mit solchen Problemen auf jeden Fall zu rechnen [MBB+95].

Die Mehrzahl der nicht holzartigen Biomasse weist einen Kohlenstoffgehalt von rund 45% in der Trockenmasse (TM) auf, vgl. Tabelle 2.4. Der Sauerstoffanteil liegt zwischen 40 und 45% in der TM und der des Wasserstoffs zwischen 5 und 7%. Anders als bei den Kohlen-Brennstoffen, die das Ergebnis eines natürlichen oder technischen Inkohlungsprozesses sind, liegt der organische Kohlenstoff in biogenen Festbrennstoffen in teiloxidierter

Form mit einem entsprechend hohen Sauerstoffgehalt vor. Dieses erklärt den gegenüber trockener Stein- bzw. Braunkohle geringeren Heizwert der Biomasse, vgl. Tabelle 2.4.

Nachfolgend wird die funktionelle Bedeutung einiger essentieller Mineralstoffe und die sich daraus ergebende Hauptbindungsform der jeweiligen Elemente erörtert, vgl. Tabelle 2.5. In Tabelle 2.5 sind die anorganischen Makro- und Mikronährstoffe und die Quantifizierung der Bindungsformen dargestellt. Die verwendeten Daten stammen von MARSCHNER [Mar86] und KORBEE [KKZ+01], die Zusammenstellung von PUTTKAMER [Put05]. Die Einteilung in die Gruppen "wasserlöslich", "organisch gebunden" und "säurelöslich" basiert auf der in der Literatur oft verwendeten Nomenklatur [Boe01].

Die Tabelle 2.5 gibt einen quantitativen Überblick über die in Pflanzen hauptsächlich vorkommenden anorganischen Verbindungsformen. Obwohl die Mengenangaben zwischen den verschiedenen Pflanzenarten stark variieren, kann mit Hilfe der angegebenen Werte für Getreidestroh bei gegebener elementarer Zusammensetzung eine erste Abschätzung der Verteilung vorgenommen werden.

Stickstoff ist das von den Pflanzen am häufigsten benötigte Nährelement. Es ist Bestandteil vieler pflanzlicher Zellkomponenten, darunter der Amino- und Nukleinsäuren. Der Stickstoffgehalt von Getreidestroh liegt in der Regel bei 0.5 Gew.-% bezogen auf die Trockenmasse. Die Aufnahme von Schwefel in die Pflanze erfolgt zum Großteil über die Wurzeln in Form von Sulfaten SO_4^{2-} und in einem deutlich geringeren Maße durch SO_2 aus

Tabelle 2.4: Chemische Zusammensetzung typischer Biobrennstoffe [JBM98].

	Weizenstroh	Reisstroh	Fichtenholz
<i>Kurzanalyse (Gew.-% (wf))</i>			
Fester Kohlenstoff	17.71	15.86	17.48
Flüchtige	75.27	65.47	82.11
Asche	7.02	18.67	0.41
<i>Elementaranalyse (Gew.-% (wf))</i>			
Kohlenstoff	44.92	38.24	51.23
Wasserstoff	5.46	5.20	5.98
Sauerstoff	41.77	36.26	42.10
Stickstoff	0.44	0.87	0.06
Schwefel	0.16	0.18	0.03
Chlorid	0.23	0.58	0.19
<i>Aschezusammensetzung (Gew.-% der Asche)</i>			
SiO_2	55.32	74.67	15.17
Al_2O_3	1.88	1.04	3.96
Fe_2O_3	0.73	0.85	6.58
CaO	6.14	3.01	11.90
MgO	1.06	1.75	4.59
Na_2O	1.71	0.96	23.50
K_2O	25.60	12.30	7.00
SO_3	4.40	1.24	2.93
<i>Heizwert(MJ/kg)</i>			
H	17.94	15.09	20.42
<i>Alkaliindex (kg(Alkali)/GJ)</i>			
Z_{Alkali}	1.07	1.64	0.06

der Atmosphäre. Sulfate werden als freie zweiwertige Anionen in der Pflanze gespeichert und sind dort an veresterte organische Strukturen gebunden [Mar86]. Der Schwefelgehalt in biogenen Festbrennstoffen hängt stark vom jeweiligen makromolekularen Pflanzenaufbau ab, da Schwefel am Aufbau einiger Aminosäuren und Enzyme beteiligt ist. Bei Getreidestroh liegt er meist unter 0.1 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse [KH01].

Kalium wird als einwertiges Kation der Pflanze zugeführt und ist auch als solches in den Zellen präsent. Das K^+ -Ion spielt eine wichtige Rolle bei den osmotischen Funktionen der Pflanzenzelle und im Stoffwechsel der gesamten Pflanze. Kalium beeinflusst den Wasserhaushalt durch allgemeine Ionenwirkung (Quellung) und die Aktivierung von Enzymen. Die Gegenionen sind Nitrat NO_3^- , Chlorid Cl^- und Carboxylat COO^- [Mar86]. Kalium gehört zu den "mobilen" Elementen in den Pflanzengeweben. Kalium kommt normalerweise weniger in den generativen Organen, sondern vermehrt in Stängeln und Blättern der Pflanzen vor [Gro78]. Die "mobilen Elemente" können bei Nährstoffmangel oder beim Absterben der Pflanze aus den Blättern abgezogen und in den Vegetationspunkten eingelagert werden.

Der Kaliumgehalt in Getreidestroh unterliegt einer großen Schwankungsbreite zwischen 0.3 und 2.5 Gew.-% (3000 bis 25000 mg/kg) in der TM [KH01]. Diese große Bandbreite resultiert nicht nur aus der verschiedenartigen Düngung an unterschiedlichen Standorten, sondern ist auch auf den Auswascheffekt durch Niederschläge nach der Abreife bzw. nach dem Mähdrusch zurückzuführen.

Magnesium und Calcium sind in der Getreidepflanze nur in geringen Mengen enthalten

Tabelle 2.5: Anorganische Spezies in Pflanzen eingeteilt nach Gruppen "wasserlöslich", "organisch gebunden" und "säurelöslich" [KKZ+01, Mar86], [Put05].

Element	Spezies	Chemische Formel	Anteil an der elementaren Gesamtmenge
wasserlöslich (freie Ionenform)			
K	K-nitrate, chloride	KNO_3 , KCl	>90%
Mg	Mg-nitrate, chloride, phosphate	$Mg(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $Mg_3(PO_4)_2$	60-90%
Ca	Ca-nitrate, chloride, phosphate	$Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $Ca_3(PO_4)_2$	20-60%
Na	Na-nitrate, chloride	$NaNO_3$, $NaCl$	>90%
Si	Si-hydroxide	$Si(OH)_4$	<5%
Cl	Chloride	Cl^-	>90%
P	Phosphate	PO_4	3->80%
S	Sulfate	SO_4^{2-}	>90%
organisch gebunden (Atom- oder Ionenbindung mit dem Pflanzengewebe)			
Mg	Mg-Pektat, Chlorophyll	Makromoleküle, $C_{55}H_{72}MgN_4O_5$	8-35%
Ca	Ca-Pektat	Makromoleküle	1-3%
Mn	Versch. organische Verbind.	Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}	> 90%
Fe	Org. Sulfate und Komplexverb.	Fe^{3+} , Fe^{2+}	> 80%
S	Lipide, Aminosäure, Proteine	SO_4^{2-} , S	
P	Nucleinsäure	PO_4^{3-}	
säurelöslich (Reine Komponenten, amorphe oder kristalline Strukturen)			
Ca	Calciumoxalat	$CaC_2O_4 \times nH_2O$	30-80%
Fe	Phytoferritin	$(FeOOH)_8 \times (FeOPO_3H_2)$	Bis 50% in Blättern
P	Phytate	Salze von $C_6H_6[OPO(OH)_2]_6$	50-86% im Samen

[KH01]. Die bekannteste Bindungsform von Magnesium ist die komplexe Einbindung im Chlorophyllmolekül. Magnesium ist außerdem in der Pflanze das Gegenion von Phosphorgruppen.

Calciumionen Ca^{2+} spielen eine wichtige Rolle in der Regulierung der Kationen/Anionen Balance, der Osmoseregulation und der Membran- und Zellwand-Stabilisierung der Pflanze. In letzterer Funktion ist Calcium als zweiwertiges Kation an organische Makromoleküle mit Carboxylgruppen in mehr oder weniger austauschbarer Form gebunden [Mar86].

Chlor wird von der Pflanze als Chloridion (Cl^-) aufgenommen und auch in dieser Form eingebunden. Die Vakuolenflüssigkeit enthält neben K^+ -Ionen auch Chloridionen, womit es eine wichtige Rolle als Osmoticum in der Pflanzenzelle spielt [Kut95]. Der Chlorgehalt im Getreidestroh ist mit 0.2 bis 0.5 Gew.-% (2000 bis 5000 mg/kg) in der TM im Vergleich zu anderen biogenen Brennstoffen um ein Vielfaches höher [KH01]. In küstennahen Gebieten kommen Werte von über 1 Gew.-% (10000 mg/kg) in der TM vor. Auffällig ist die hohe Bandbreite des Chlorgehalts im Getreidestroh. Diese Unterschiede werden wie bei Kalium durch die auf die Anbaufläche aufgebrachte Menge an Düngemittel und durch das Auswaschen infolge von Niederschlägen aus dem bereits abgestorbenen Pflanzenmaterial hervorgerufen. Durch eine solche Auswaschung kann der Chlorgehalt um 60 bis 80% gesenkt werden.

2.2.3 Probleme bei der Nutzung von Getreidestroh

Bei Getreidestroh ist der Gehalt an Schwefel, Chlor und Kalium in Bezug auf feuerungstechnische Konsequenzen von Bedeutung, da sich diese Elemente in Form von leicht flüchtigen Verbindungen größtenteils im Rauchgas wiederfinden. Kalium ist eine Schlüsselkomponente im Zusammenhang mit der Verschlackung und der Bildung von Ablagerungen in Feststoff-Feuerungen.

Stroh wird heute entweder in Kohlekraftwerken mitverbrannt oder als Singulärbrennstoff in Anlagen mit Rostfeuerungen oder Wirbelschichtfeuerungen eingesetzt. Dem Nachteil der hohen Verschlackungsneigung wird durch Begrenzung der Verbrennungstemperatur im Glut- oder Bettbereich begegnet (z.B. durch gekühlte Rostelemente, wassergekühlte Brennraumoberflächen, Wärmeüberträger im Wirbelbettbereich). Auch durch das kontinuierliche In-Bewegung-Halten von Brennstoff und Asche (z.B. in Vorschubfeuerungen) wird teilweise vermieden, dass Schlacketeilchen anhaften. Im Bereich der Wärmeüberträger (vor allem Überhitzer und Hochtemperaturwärmeüberträger von Dampferzeugern) ist die Vermeidung von Schlackeablagerungen allerdings deutlich schwieriger. Zusätzlich können hier Chlor und Alkalien Korrosion an der Wärmeüberträgeroberfläche verursachen.

Kalium liegt im Abgas vor allem in Form von Salzen vor, meist als KCl oder K_2SO_4 . Kaliumsulfat weist mit 1070°C eine vergleichsweise hohe Schmelztempertaur auf. Bei Kaliumchlorid beträgt sie dagegen nur 760°C . Für die Verbrennungstechnik kann zudem die Schmelztemperatur des Gemisches von KCl und K_2SO_4 , die nur 690°C beträgt, entscheidend sein. Hohe Kaliumgehalte führen dabei generell zu sinkenden Ascheerweichungstemperaturen.

Da Kaliumchlorid bei niedrigen Temperaturen einen hohen Dampfdruck aufweist, stellt sich ab rund 600 bis 700°C ein Gleichgewicht von festem, flüssigem und gasförmigem KCl ein, wobei ein großer Anteil gasförmig vorliegt, vgl. Abbildung 2.11. Beim Abkühlen

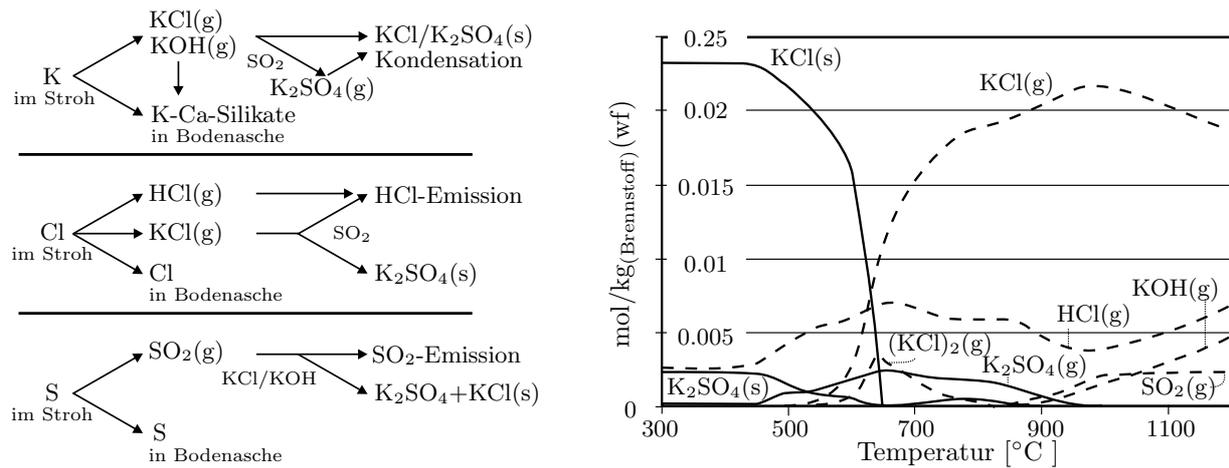


Abbildung 2.11: links: Schematische Darstellung der Chemie der Elemente Kalium, Chlor und Schwefel bei der Verbrennung von Stroh [SHSDJ00].

rechts: Chemisches Gleichgewicht der wichtigsten anorganischen Verbrennungsprodukte im Rauchgas eines mit Stroh gefeuerten Dampferzeugers [RDON99].

stromabwärts kommt es zur Kondensation und damit zum Niederschlag, was in der Brennkammer und den nachgeschalteten Einrichtungen zu Ablagerungen führen kann.

Der im Brennstoff befindliche Schwefel kann in die Asche eingebunden oder mit den Abgasen ausgetragen werden. Aufgrund des geringen Schwefelgehaltes von Halmgütern sind keine Minderungsmaßnahmen zur Einhaltung der SO₂-Emissionsgrenzwerte erforderlich. Schwefel ist jedoch ein Promotor für die Hochtemperaturkorrosion.

Das bei Stroh in der Biomasse befindliche Chlor liegt nach der Verbrennung überwiegend in Form von Salzen vor (d.h. Kaliumchlorid oder Natriumchlorid), die sich in der Asche wiederfinden. Kleinere Anteile können auch als Chlorwasserstoff (HCl) emittiert werden. Problematisch ist jedoch, dass Chlor und HCl zusammen mit Alkalimetallen sowie SO₂ an der Oberfläche von z.B. Wärmeübertragern korrosiv wirken.

In Abbildung 2.11 sind sowohl die chemischen Reaktionen als auch die Phasenänderungen der Produkte schematisch für die Elemente Kalium, Chlor und Schwefel bei der Verbrennung von Stroh dargestellt.

Die spezielle Zusammensetzung von Getreidestroh führt bei der thermischen Nutzung zu Verschmutzung und Verschlackung der konvektiven Heizflächen und zur verstärkten Hochtemperaturkorrosion mit einer entsprechenden Abzehrung der Heizflächen [HM05],

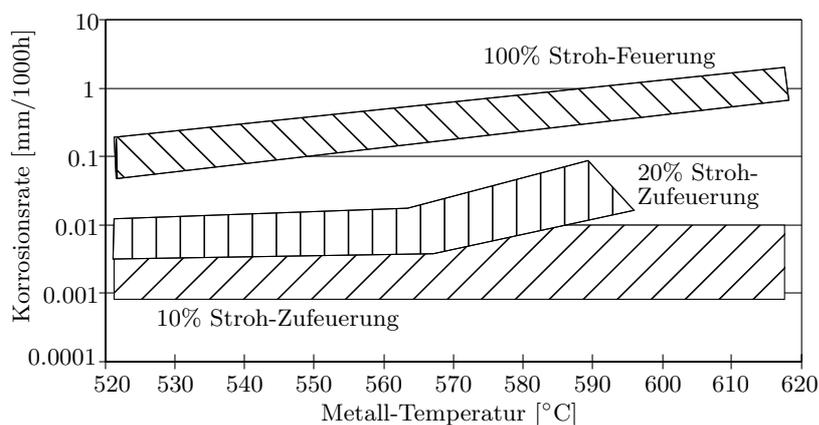


Abbildung 2.12:

Korrosionsrate bei der Verfeuerung von Stroh. Die prozentualen Angaben beziehen sich auf die thermische Leistung [SHSDJ00].

vgl. Abbildung 2.12. Davon sind die Überhitzerheizflächen mit ihren Dampf- und Abgas-temperaturen am stärksten betroffen.

Stroh hat eine sehr viel stärkere Korrosionswirkung als z.B. holzartige Biomasse. Die Zielwerte von 580°C für die Dampf höchsttemperatur und eine Betriebsdauer von 20000 Stunden sind für Strohfeuerungen mit den heute erhältlichen Überhitzer- Werkstoffen zu hoch und können nur durch die richtige Kombination von Werkstoff, Verbrennungstechnologie und Dampfkesselkonstruktion angenähert werden [HDMK05]. Im Vergleich hierzu sind mit kohlegefeuerten Anlagen Standzeiten von mehr als 100000 Stunden bei Dampftemperaturen von bis zu 620°C realisierbar.

2.2.4 Behandlung von Stroh vor der Verbrennung

In Dänemark wurde Stroh bereits frühzeitig als bedeutender Energieträger erkannt und gefördert. Als Folge der damit einhergehenden technischen Probleme kam dort die Idee auf, Stroh vor der Verbrennung aufzubereiten. Die Hauptschwierigkeiten bei der Nutzung von Stroh als Energieträger sind zum einen die spezielle Zusammensetzung der Anorganika in Stroh, zum anderen das ungünstige Masse/Volumen Verhältnis.

Ein möglicher Ansatzpunkt für eine Senkung des Kalium- und Chlorgehaltes im Stroh zur Verbesserung der Verbrennungseigenschaften ergibt sich grundsätzlich durch die Wahl des Erntezeitpunktes. Je später dieser gewählt wird (ideal: Totreife), desto geringer sind die Nährstoffgehalte in der Biomasse. Da der Mähdruschzeitpunkt derzeit allerdings ausschließlich aus Sicht einer optimierten Kornernte gewählt wird und nichts aus Sicht einer günstigen Strohernte, ist diese Einflussgröße auf die Strohqualität nur äußerst eingeschränkt nutzbar [FNR01]. Weitere landwirtschaftliche Einflussgrößen auf die Strohzusammensetzung sind der Zeitpunkt, die Menge und die Form des Düngemittleinsatzes. Auch diese Hilfsmittleinsätze orientieren sich ausschließlich am Hauptprodukt des landwirtschaftlichen Getreideanbaus.

Eine weitere Option zur Reduktion der Alkaligehalt im Stroh besteht in der verlängerten Lagerung des Strohs im Schwad [Wie96]. Infolge der natürlichen Beregnung und Abreife des Strohs senkt eine Feldliegezeit von 2 bis 3 Wochen den Kalium- und Chlorgehalt deutlich. Bei einer verstärkten Nachfrage nach Energiestroh wird es aber nicht möglich sein, auf einer größeren Anbaufläche das Stroh über längere Zeit verbleiben zu lassen, da dieses den landwirtschaftlichen Produktionsprozess erheblich stört. Die im Rahmen einer integrierten Landbewirtschaftung geforderten Unkrautbekämpfungsmaßnahmen sowie die optimalen Aussaatzeiten für Winterraps und Wintergetreide sind dann nicht zu gewährleisten. Die Landwirte sind deshalb daran interessiert, das Stroh möglichst schnell nach der Kornernte zu beräumen [FNR01]. Hinzu kommt die nicht kalkulierbare Vorhersage des Reinigungseffektes durch die Feldberegnung, da diese von den klimatischen Verhältnissen abhängig ist. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass es gleichwohl durchaus Anbauggebiete gibt, in denen eine Wäsche der Ernterückstände auf dem Feld denkbar ist. Ein Beispiel hierfür ist der Reisanbau im Sacramento Valley in Kalifornien. Hier ist es möglich, das Getreide in den regenreichen Wochen im Oktober/November im Rahmen der praktizierten Erntezyklen auf dem Feld verbleiben zu lassen [BJ03]. Diese Handhabung ist jedoch nicht ohne weiteres auf andere Kulturen, Fruchtfolgen und klimatische Bedingungen übertragbar.

Diese Erkenntnis motivierte ELSAM (Electric Utility Group of Jutland-Funen) im Jahre 1996 zur Entwicklung von technischen Konzepten zur Reduzierung des Kalium- und Chloridgehalts von Stroh [JMB01].

Das Ziel, einen Brennstoff mit günstigen Eigenschaften auf Basis von Stroh herzustellen, kann nach einem Vorschlag von JENSEN et al. auf zwei Wegen erreicht werden: Die direkte Strohwäsche und die Pyrolyse von Stroh mit anschließender Aufbereitung des anfallenden Kokes.

Strohwäsche

Bei der Strohwäsche werden Kalium und Chlorid durch eine direkte Wasserwäsche aus dem Stroh extrahiert. Hierfür wurden Versuche durchgeführt, bei denen Stroh bei 160°C gekocht wurde. Später zeigte sich, dass Chlorid und Kalium schon bei niedrigeren Temperaturen wirkungsvoll entfernt werden können. Wirtschaftlich erschien eine Temperatur von 50-60°C als sinnvoll. Es hat sich außerdem gezeigt, dass der Stickstoffgehalt des Abwassers nach der Strohbehandlung erhöht ist. Dies bedeutet, dass Stickstoffverbindungen aus dem Stroh mit ausgezogen werden und so eine Verminderung der NO_x-Bildung bei der thermischen Umsetzung zu erwarten ist [JMB01].

Auf Grund dieser Erfahrungen wurde eine Konzept entwickelt, bei der Stroh erst mit Wasser gewaschen, mechanisch entwässert und anschließend in einem thermischen Trockner getrocknet wird, vgl. Abbildung 2.13. Bei dieser Strohwäsche könnte die gleiche Anlagentechnik verwendet werden, wie bei der Behandlung von Zuckerrohr [KJSDJ98].

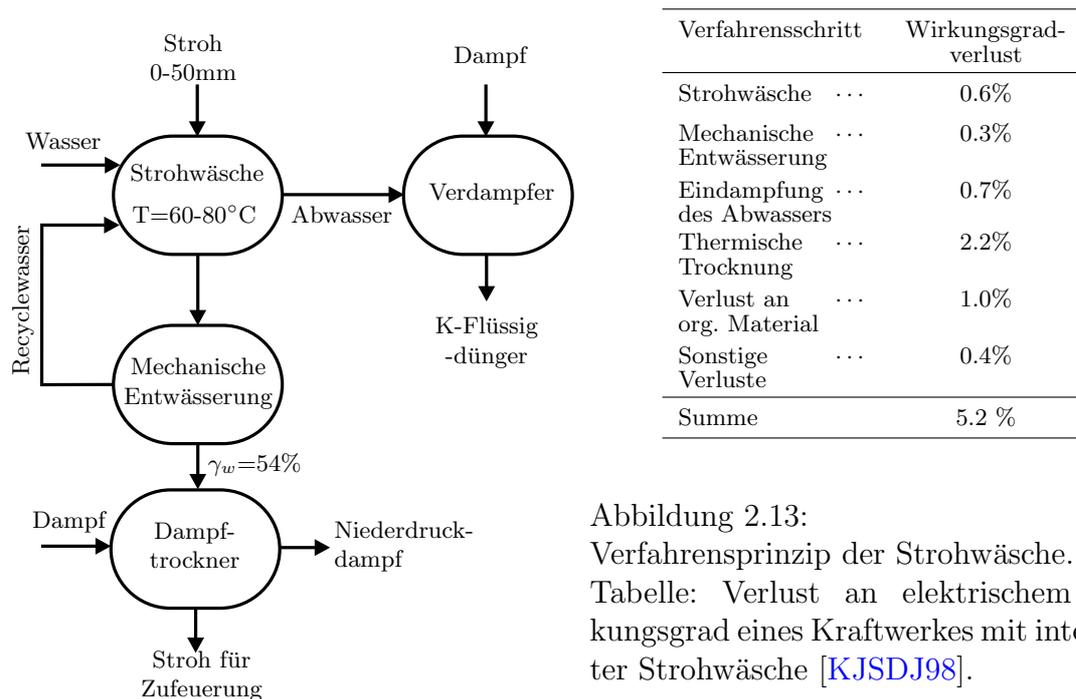


Abbildung 2.13: Verfahrensprinzip der Strohwäsche. Tabelle: Verlust an elektrischem Wirkungsgrad eines Kraftwerkes mit integrierter Strohwäsche [KJSDJ98].

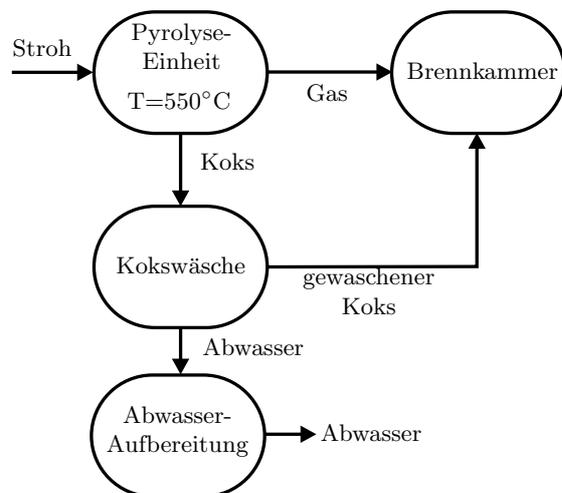
Als erster Schritt in diesem Verfahrenskonzept zu Strohwäsche (Abbildung 2.13) wird das Stroh in einer Hammermühle auf eine Länge <50 mm zerkleinert. In einem anschließenden "Moving Bed Extraktor" erfolgt die Gegenstromwäsche des Häckselgutes mit Wasser bei 60-80°C. Nach der Extraktion wird für die Entwässerung des gesättigten Feststoffs eine kontinuierliche Bandfilterpresse mit 30 bar Pressdruck verwendet. Hierdurch wird der Wassergehalt auf ca. 54 Gew.-% reduziert. Für eine Nutzung als lagerbarer Brennstoff ist es erforderlich, den Wassergehalt in einem thermischen Trockner weiter zu reduzieren. Kalkulationen ergaben jedoch, dass der elektrische Wirkungsgrad eines konventionellen

thermischen Kraftwerks um rund 5.3%-Punkte durch den vorgeschalteten Reinigungsprozess reduziert wird [KJSDJ98], vgl. Tabelle in Abbildung 2.13. Der Wirkungsgradverlust ist primär auf den Einsatz des Dampftrockners zurückzuführen, der mit 2.2%-Punkte zum Gesamtverlust beiträgt.

Bezogen auf die bei Dampfkraftprozessen im Feuerungsleistungsbereich 1 bis 10 MW_{th} heute realisierbare elektrische Bruttoeffizienz von 15-20% bedeutet der Gesamtwirkungsgradverlust eine 25-30%-ige Reduktion der gerade in Deutschland unter den Bedingungen des EEG⁴ für die Wertschöpfung entscheidenden Stromerzeugung. Die Strohwäsche konnte sich aus diesem Grund in der Praxis nicht durchsetzen und wurde zu Gunsten der Strohpolyolyse aufgegeben.

Strohpolyolyse mit Koksauflbereitung

Der Grundgedanke bei dem auf der Strohpolyolyse basierendem Verfahren ist, dass durch die Polyolyse von Stroh bei moderaten Temperaturen ein brennbares Gas entsteht, welches ohne weitere Auflbereitung verbrannt werden kann. Die Kalium- und Chlorverbindungen verbleiben unter diesen Bedingungen im Polyolysekoks und werden durch anschließende Kokswäsche entfernt. Der Vorteil hierbei ist, dass die auszuwaschende Feststoffmenge im Vergleich zur direkten Strohwäsche reduziert ist. Der gewaschene Koks wird zusammen mit dem Polyolysegas verbrannt.



	Strohpolyolyse	Strohwäsche
Chlorreduktion	40%	> 90%
Kaliumreduktion	75-90%	> 95%
Wirkungsgradverlust	4%	5.3%

Abbildung 2.14:
Verfahrensprinzip der Strohpolyolyse und Kokswäsche.

Tabelle: Vergleich des Polyolyseverfahrens und der direkten Strohwäsche [KJSDJ98].

Das Verfahrensflißbild des Prozesses ist in Abbildung 2.14 dargestellt.

Die Polyolyse findet in einem Wirbelbettreaktor bei 550°C statt. Bei dieser Temperatur verbleibt der größte Teil des Kaliums im Polyolysekoks. Da der Polyolysekoks noch ca. ein Drittel des Heizwertes des eingesetzten Strohs enthält, wird er in einem Wäscher für eine weitere Nutzung aufbereitet.

Brennstoffverdichtung

Stand der Technik ist die kompaktierte Bereitstellung von Stroh als Ballen mit Hilfe landwirtschaftlicher Pressen. Die im Mittel erreichbaren Pressdichten liegen bei der Strohver-

⁴Energieeinspeisegesetz

arbeitung zwischen 100 und 150 kg/m³. Diese Bereitstellungskette hat sich in Verbindung mit dem Einsatz standardisierter Ballenmaße in Dänemark im großen Maßstab bewährt. Höhere Press- und Schüttdichten (bis zu 550 kg/m³) werden durch den Einsatz der Pelletierungstechnologie erreicht. Diese Aufbereitungsform hat vielfältige logistische Vorteile gegenüber Stroh in Ballenform (reduziertes Lager- und Transportvolumen, kleinere Dimensionierung vieler Feuerungsanlagenkomponenten), und ist einfacher und gleichmäßiger in Feuerungen eintragbar. Bisherige Untersuchungen an kleinen Rostfeuerungen und an Wirbelschichtfeuerungen haben aber gezeigt, dass die Pelletierung von Stroh allein in herkömmlichen Feuerungsanlagen keinen weitreichenden Einfluss auf die Einhaltung von Emissionsgrenzwerten hat [KH01]. Außerdem ist die Pelletierung mit Aufbereitungskosten von 33 bis 55 Euro/t (bei einem Strohpreis von 40 bis 60 Euro/t) sehr teuer. Vor diesem Hintergrund bieten sich bisher Strohpellets eher für Kleinfeuerungsanlagen an.

3 Theoretischer Teil

3.1 Vorgänge bei der Demineralisierung fester Brennstoffe

Bei der Demineralisierung handelt es sich um einen Reinigungsprozess, bei dem nicht die Gewinnung einer Komponente das Hauptziel ist, sondern die Befreiung einer festen Grundsubstanz von einer Verunreinigung. Die Demineralisierung ist eine Übergangs- bzw. Verteilungsoperation, bei der eine oder mehrere Komponenten des Ausgangsmaterials in ein Lösungsmittel überführt werden und die als eine Fest/Flüssig-Extraktion angesehen werden kann. Den Übergangs- und Verteilungsoperationen ist jedoch auch die Adsorption zuzurechnen. Die Schwierigkeit bei der theoretischen Begründung der Demineralisierung ist die fehlende Vorstellung von den im Feststoff ablaufenden Vorgängen.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass bisher von einem "klassischen" Extraktions- bzw. Reaktionssystem in Form einer Festbett- oder Rührkesseloperation ausgegangen wurde. Hierbei beruht die Demineralisierung auf einem von einer Triebkraft hervorgerufenen molekularen Transportstrom. Erfolgt die Demineralisierung jedoch in Kombination mit der Mechanisch/Thermischen Entwässerung, so werden diese Triebkräfte durch Effekte überlagert bzw. ersetzt, die ihre Natur in der Konsolidierung und thermisch induzierten Veränderung der Feststoffmatrix haben. Auf diese Vorgänge wird in Abschnitt [3.4.1](#) eingegangen.

In einer systematischen und zahlreiche Anwendungsgebiete der Fest/Flüssig-Extraktion umfassenden Darstellung verwendet RICKLES folgende Begriffsdefinition zur Unterscheidung der Prozesse, bei denen durch Kontakt zwischen Flüssigkeit und Feststoff aus diesem eine oder mehrere Zielkomponenten herausgelöst werden [[Ric65](#)]:

- *Laugungs-Extraktion* für das Herauslösen bestimmter Zielkomponenten aus Erzen unter Einsatz von Mikroorganismen,
- *Chemische Extraktion* für nicht-metallurgische Prozesse, beispielsweise zur Gewinnung von Gelatine aus Tierknochen mit Hilfe alkalischer Lösungen,
- *Waschungs-Extraktion* für Prozesse, bei denen gelöst vorliegende Komponenten freigesetzt werden, wie bei der Wäsche eines vegetabilen Feststoffes, der zerkleinert ist und so die Zellwände gebrochen sind, oder beim Eluieren aus porösen Strukturen (z.B. Filterkuchenwäsche),
- *Diffusions-Extraktion*, für Prozesse, bei denen der Aufschluss des Feststoffes nicht zum Zerbrennen der Zellwände führt, sondern lediglich zu Denaturierung, oder bei denen andere diffusive Transportprozesse die Eluierung bestimmen.

Einer verallgemeinernden Behandlung steht die außerordentlich starke Stoffgebundenheit der Vorgänge bei der Demineralisierung entgegen, insbesondere in Hinblick auf die Stoffe Braunkohlen und Getreidestroh. Beide Stoffe unterscheiden sich in der Struktur ihrer Feststoffmatrix sowie in der Erscheinungsform der enthaltenen anorganischen Komponenten.

Beim Getreidestroh als vegetabiler Feststoff kann auf die Erfahrungen aus den stoffwandelnenden Technologien der Lebensmittelproduktion zurückgegriffen werden. Hier bestehen Gemeinsamkeiten mit der Gewinnung von Zucker aus Rüben oder Zuckerrohr. In beiden Fällen handelt es sich um Entfernung bzw. Gewinnung einer in die vegetabile Matrix eingelagerte Zielkomponente. Kennzeichnend ist in beiden Fällen, dass keine Interaktion zwischen der Zielkomponente und der Feststoffmatrix vorliegt.

Im Getreidestroh liegen Kaliumionen als "mobiles Element" [Gro78] gelöst im Pflanzengewebe vor, oder, im Falle von getrocknetem Stroh, als wasserlösliches, kristallisiertes Salz (z.B. KCl), vgl. Tabelle 2.5.

Über die Vorgänge während der Demineralisierung von Braunkohle gibt es in der Literatur keine übereinstimmende Ansicht. Charakteristisch für Braunkohlen sind die im Kohlewasser gelösten sowie die organisch gebundenen Anorganika, vgl. Abschnitt 2.1.1 und Abbildung 2.4. Es wird angenommen, dass Ionenaustausch der dominierende Mechanismus bei der Entfernung der organisch gebundenen Anorganika ist. Andere mögliche Vorgänge sind Oberflächenadsorption, Chemiesorption, Komplexbildung oder kombinierte Adsorption mit Komplexbildung. Einen Überblick über diese Diskussion gibt BROWN et al. [BGA00] am Beispiel Torf. Auf Grund der nahen Verwandtschaft von Braunkohlen und Torf, wie sie aus den von IBARRA et. al gemessenen IR-Spektren ersichtlich ist, sind die Aussagen übertragbar [IMM96].

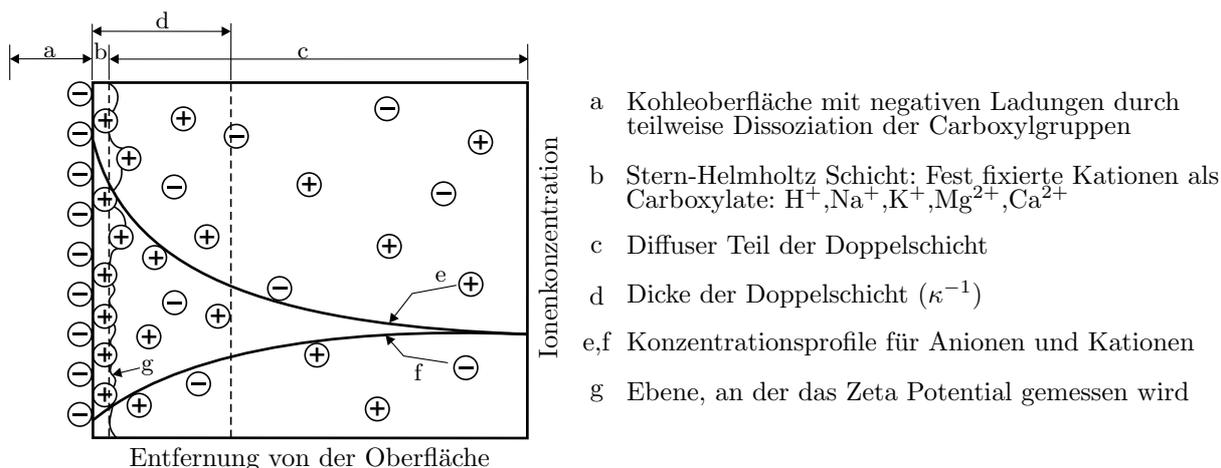
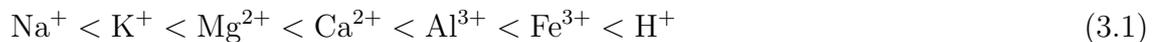


Abbildung 3.1: Aufbau der Stern-Helmholtz-Schicht und die Bindung von Ionen an die Oberfläche von Kohle [WSR91].

Braunkohlen sind auf Grund der großen Zahl an Carboxyl- und phenolischen Hydroxyl-Gruppen schwach saure Ionenaustauscher. Die Austauschgruppen liegen im ursprünglichen Zustand als Carboxylate/Phenolate (Humate) von Natrium, Calcium, Magnesium und anderen Ionen vor. Nach WOSKOBOENKO [WSR91] sind die negativ geladenen, dissoziierten Anionen fest an der Oberfläche der Kohlematrix verankert, vgl. Abbildung 3.1. Die für den Ladungsausgleich erforderlichen Kationen befinden sich an die entsprechenden Plätze gebunden oder in einem diffusen Raum, der sich der negativ geladenen Oberfläche anschließt. Ionen, die direkt und fest (ionische Bindung) an der Oberfläche gebunden sind, bilden eine Schicht, die als "Stern-Helmholtz Schicht" bezeichnet wird. Andere Ionen, Anionen wie Kationen, bilden eine zweite, nicht starre Schicht, die sogenannte "diffuse Schicht" (diffuse layer). In dieser ergibt sich die Ionen-Verteilung durch den Einfluss elektrischer Kräfte und durch zufällige, thermische Bewegung. Als Doppelschicht mit der Dicke κ^{-1} wird der Bereich bezeichnet, in dem die Stärke des elek-

trischen Feldes mit einem exponentiellen Faktor abfällt. Das Vorhandensein einer solcher Doppelschicht und die damit verbundenen Ladungsverhältnisse ist entscheidend für das Verhalten der Kohle, sowohl bezüglich des Wassers und der Anorganika in der Kohle, als auch bezüglich des Verhaltens von Braunkohlen bei der thermischen Behandlung.

Die Stabilität der Humate, beziehungsweise der "Stern-Helmholtz Schicht", nimmt in der Reihenfolge folgender Kationen zu [WSR91, Sch95]:



Die unterschiedliche Affinität der Ionen zu den aktiven Ionenaustauschzentren, bzw. deren Selektivität, wird von der Ionenladung, dem Ionenradius und anderen Faktoren bestimmt. Ionen mit einem höheren "ionischen Potential", d.h. dem Verhältnis aus Ladung und Radius, werden bei Anlagerung an ein Austauschzentrum bevorzugt [Sch95]. Die Stellung des Protons in der genannten Reihenfolge, ergibt sich daraus, dass Protonen entsprechend des pK_s -Wertes der Carboxyl- und Phenolgruppen kovalent gebunden sein können.

Anhand des Modells der Ladungsverteilung an der Oberfläche von Braunkohle ist ersichtlich, dass für den Fall der Entfernung von Kationen und Anionen aus der Doppelschicht verschiedene Effekte, wie Ionenaustausch in der "Stern-Helmholtz Schicht", Sorption, Desorption und Komplexbildung/-spaltung berücksichtigt werden müssen, die je nach Ladung und Ionenart variieren können. Multivalente Kationen können, anders als monovalente Ionen, "Brücken" mit mehreren Oberflächenladungen bilden und so an der Bildung von Komplexen beteiligt sein, vor allem in Verbindung mit phenolischen Gruppen. Anhand der pK_s -Werte der sauren funktionellen Gruppen in Kohle lassen sich Aussagen über die Tendenz, komplexe Verbindungen einzugehen, treffen. Carboxylgruppen mit pK_s -Werten im Bereich 4 bis 5 sind hauptsächlich am Ionenaustausch beteiligt. Phenolgruppen mit pK_s -Werten von 10.5 bis 12 haben eine größere Tendenz, Komplexe zu bilden [WSR91].

Entscheidend für den Aufbau der einzelnen Schichten ist die Historie der Kohle. Ob sich die Kationen in der Kohle frei, also in den diffusen und weiter entfernten Schichten, oder ionisch gebunden in der "Stern-Helmholtz Schicht" befinden, hängt von dem pK_s -Wert der Säuregruppen und des Wassers, welches bei der Entstehung mit der Kohle in Berührung kam, ab. Hat dieses Wasser beispielsweise einen niedrigen pH -Wert, so wird der Dissoziationsgrad der Säuregruppen erniedrigt und die Kationen liegen als Gegenion der den pH -Wert erniedrigenden Säure vor.

3.2 Gleichgewichtslage beim Auswaschen von Feststoffen

In festen Brennstoffen kann das anorganische Inventar in vier Formen vorliegen, vgl. Abbildung 2.4. Hieraus ergeben sich folgende Löslichkeitsstufen:

- wasserlöslich
- organisch gebunden
- säurelöslich
- inert

Wasserlöslich: Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle, wie zum Beispiel Natrium- und Kaliumchlorid. Diese können in kristalliner Form oder bereits gelöst vorliegen. Die wasserlöslichen Anorganika können durch eine Wasch-Extraktion mit Wasser aus dem Brennstoff eluiert werden.

Im Falle von Braunkohle ist jedoch eine scharfe Abgrenzung des wasserlöslichen Anteils nicht möglich. In Braunkohle sind die Kationen auf die folgenden Bereiche verteilt (vgl. auch Abbildung 3.1):

1. Als freie Kationen in der Porenflüssigkeit, die nicht durch die Kohleoberfläche beeinflusst wird.
2. Als schwach adsorbierte Kationen im diffusen Teil der Doppelschicht (c).
3. Als spezifisch adsorbierte Kationen in der Doppelschicht (d).
4. Als in der "Stern-Helmholtz Schicht" organisch gebundene Kationen (b).

Durch eine Extraktion mit Wasser werden durch das sich neu einstellende Kohle/Wasser Gleichgewicht die Kationen in den Bereichen 1 bis 3 erfasst. Hierbei kann jedoch grundsätzlich nicht zwischen den einzelnen Fällen unterschieden werden.

Organisch gebunden: Metallkationen, die an funktionelle Gruppen, meist Carboxyl- und Phenolgruppen, der organischen Brennstoffmatrix gebunden sind (Bereich (b) in Abbildung 3.1). Die organisch gebundenen Kationen können gegen Protonen oder andere Kationen ausgetauscht werden, vgl. Gleichung 3.15.

Auch in diesem Fall ist eine Abgrenzung im Falle von Braunkohle nicht eindeutig möglich. Protonen, die Zugang in die poröse Struktur von Braunkohlen haben, führen nicht nur zu einem Austausch der Ionen aus der Stern-Helmholtz Schicht, vielmehr werden auch die Adsorptionsgleichgewichte in den Schichten (b) und (c) mehr oder weniger beeinflusst.

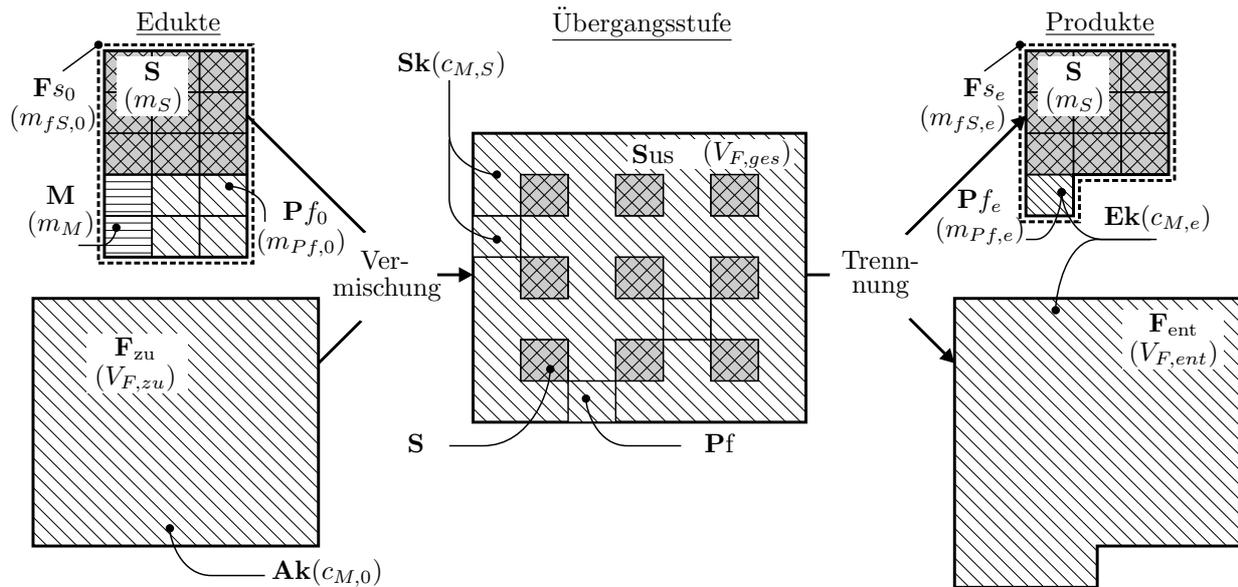
Säurelöslich: Diskrete Mineralien, die in Wasser eine geringe Löslichkeit haben und erst in Lösungen mit niedrigem pH-Wert dissoziieren. Beispiele hierfür sind Carbonate und Sulfate der Erdalkalien.

Inert: Säureunlösliche Mineralien, wie Feldspat und andere Silikate. Diese Fraktion verschließt sich einer chemischen Demineralisierung.

Die Löslichkeit der Anorganika wird noch durch andere Parameter entscheidend beeinflusst. So ist der Eluationsgrad abhängig von der Extraktionstemperatur und von dem Verhältnis von Feststoff zu Lösungsmittel. BÖHLMANN zeigte, dass es in sehr verdünnten Suspensionen möglich ist, auch mit Wasser organisch gebundene Spezies in Lösung zu bringen [Boe01].

Weiterhin ist es möglich, dass es zu einer Begrenzung der Eluation kommt, wenn die Löslichkeitsgrenze der ausgetragenen Komponente in dem Lösungsmittel erreicht ist. Dies ist bei Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt beobachtet worden.

Bei der Demineralisierung von festen Brennstoffen treten drei mögliche Arten der Interaktion zwischen den anorganischen Spezies, dem Lösungsmittel bzw. dem Feststoff auf:



F_{zu} Lösungsmittel (Lsgm.)	Sus Suspension
Ak Anfangskonzentration der Spezies "M" im Lsgm.	Sk Konzentration der Spezies "M" in der Sus.
S Trockensubstanz des Feststoffs (Inertanteil)	Pf_e Feuchtigkeit im Produkt
Pf_0 Feuchtigkeit im Edukt	Ek Konzentration der Spezies "M" im Eluat
M Anorganische Spezies "M" im Feststoff	F_{ent} Abgetrenntes Eluat
F_{S_0} Eingesetzter, feuchter Feststoff	F_{S_e} Ausgewaschener, feuchter Feststoff

Abbildung 3.2: Schema und Begriffserklärung der am Demineralisierungsprozesses beteiligten Komponenten und Zustände.

- (I) Unbegrenzte Löslichkeit
- (II) Begrenzte Löslichkeit
- (III) Dissoziation

Einen Überblick über den Vorgang der Demineralisierung gibt Abbildung 3.2.

Die Masse an Trockensubstanz m_S (S) des jeweiligen Materials wird gemäß Gleichung 3.2 mit Hilfe des Wassergehalts γ_W aus der Masse m_{fS} der feuchten Probe (F_S) berechnet.

$$m_S = m_{fS}(1 - \gamma_W) \quad (3.2)$$

Auf gleiche Weise ergibt sich die Flüssigkeitsmenge $m_{Pf,0}$ in der Probe $P_{f,0}$ gemäß Gleichung 3.3.

$$m_{Pf,0} = m_{fS}\gamma_W \quad (3.3)$$

Das Volumen der flüssigen Phase der Suspension (Sus) $V_{F,ges}$ setzt sich aus dem zugeetzten Lösungsmittelvolumen $V_{F,zu}$ und der Probenfeuchtigkeit ($P_{f,0}$) zusammen, vgl. Gleichung 3.4.

$$V_{F,ges} = V_{F,zu} + \frac{m_{Pf,0}}{\varrho_F} \quad (3.4)$$

Für die Lösungsmitteldichte ϱ_F wird im Falle von Wasser und den verwendeten verdünnten Lösungen ein Wert von 1 g/ml angenommen.

In der Suspension gehen die löslichen Metallionen der Spezies "M" aus dem eingesetzten Feststoff in die flüssige Phase über. Nach dem Konzentrationsausgleich ist die Konzentration (Sk) $c_{M,S}$ in dem Bezugsvolumen $V_{F,ges}$ konstant.

Nach der Trennung der flüssigen (F_{ent}) von der festen Phase ($F_{S,e}$) wird ein Eluat (F_{ent}) mit der Konzentration (Ek) $c_{M,e}$ erhalten. Die Flüssigkeit ($F_{S,e}$), die bei unvollständiger Trennung im Produkt ($P_{F,e}$) verbleibt, hat ebenso die Konzentration (Ek) $c_{M,e}$. Dabei entspricht der Wert von (Ek) dem von (Sk), vgl. Gleichung 3.5.

$$c_{M,e} = c_{M,S} = c_M \quad (3.5)$$

3.2.1 Unbegrenzte und begrenzte Löslichkeit

Der Begriff "unbegrenzte Löslichkeit" wurde in diesem Zusammenhang erstmals von BÖHLMANN [Boe01] verwendet und beschreibt die Freisetzung von bereits in der Probe dissoziierten anorganischen Verbindungen oder von "gut" löslichen Salzen. Kennzeichnend für dieses Verhalten ist, dass die Freisetzung ohne Limitierung durch ein Gleichgewicht abläuft. Es findet vielmehr ein irreversibler Lösungs- bzw. Verdünnungsvorgang und ein Konzentrationsausgleich mit der umgebenden Lösung statt.

Die Freisetzung von Anorganika mit "unbegrenzter Löslichkeit" bei der Demineralisierung von festen Brennstoffen ist exemplarisch in Abbildung 3.3 (Fall (I)) dargestellt.

Hierbei sind zwei Arten der Darstellung gewählt worden, Abbildung 3.3(a) und (b).

In Abbildung 3.3(a) ist die sich einstellende Konzentration c_M einer anorganischen Spezies in der flüssigen Phase in Abhängigkeit von der Feststoffbeladung C_S in der Suspension aufgetragen. Diese ist definiert als das Verhältnis der Trockenmasse des Feststoffs m_S zum Volumen der flüssigen Phase der Suspension $V_{F,ges}$, vgl. Gleichung 3.6.

$$C_S = \frac{m_S}{V_{F,ges}} = \frac{c_S}{(1 - c_S)\rho_F} \quad (3.6)$$

In der Gleichung 3.6 ist c_S die in der Literatur häufig verwendete Feststoffkonzentration [GM79], vgl. Gleichung 3.7.

$$c_S = \frac{m_S}{m_S + V_{F,ges}/\rho_F} \quad (3.7)$$

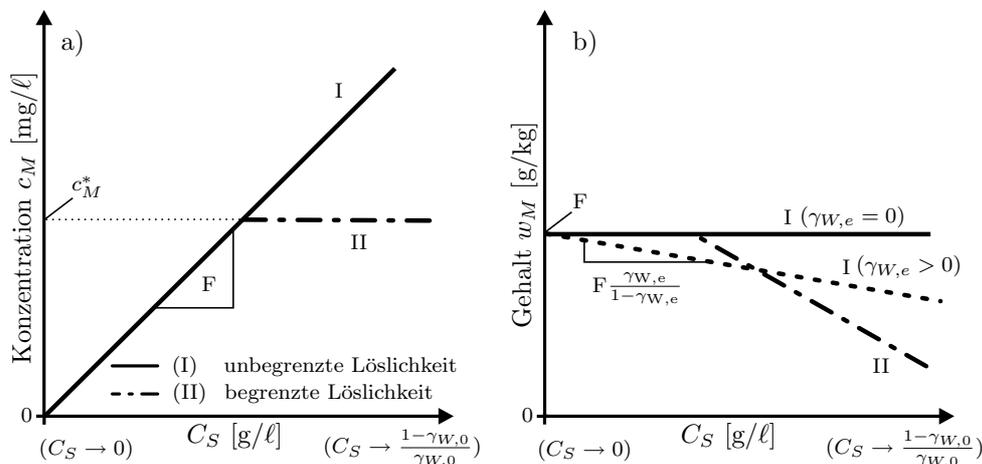


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Freisetzung der Anorganika bei der Demineralisierung mit Wasser.

Die absolute Menge m_M an gelösten Metallionen der Spezies "M" ergibt sich aus Gleichung 3.8.

$$m_M = c_M V_{F,ges} \quad (3.8)$$

In vielen Fällen ist es anschaulicher und für Vergleiche besser geeignet, die Menge an gelösten Metallionen m_M bezogen auf die zugehörige Trockenmasse des Feststoffs anzugeben, vgl. Gleichung 3.9.

$$w_M = \frac{m_M}{m_S} \quad (3.9)$$

Die entsprechende Darstellung findet sich in Abbildung 3.3(b).

Mit Erhöhung der Feststoffkonzentration in der Suspension nimmt die Konzentration an gelösten Anorganika c_M linear zu, vgl. Abbildung 3.3(a). Der Zusammenhang zwischen der Konzentration c_M und der Feststoffkonzentration C_S wird durch die Konstante F beschrieben (Gleichung 3.10):

$$c_M = F C_S \quad (3.10)$$

Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Konzentration (Ak) $c_{M,0}$ aus Abbildung 3.2 der Spezies "M" in dem zugesetzten Lösungsmittel gleich Null ist. Andernfalls ist Gleichung 3.10 mit einem additiven Term zu ergänzen, der die Anfangskonzentration repräsentiert.

Das Bezugsvolumen für die Gleichungen 3.8 und 3.9 entspricht jeweils der um die Wassermenge in der Feststoffeinwaage erhöhten eingesetzten Lösungsmittelmenge $V_{F,ges}$. Dieses bedeutet jedoch, dass die Werte, die sich aus Gleichung 3.9 ergeben, nur bei Entfernung der gesamten Flüssigkeit aus der untersuchten Probe erreicht werden können und somit die maximal entfernbare Menge F der Spezies "M" darstellen, vgl. Abbildung 3.3(b). Basierend auf der linearen Konzentrationszunahme (Gleichung 3.10) ergibt sich aus Gleichung 3.11 ein funktioneller Zusammenhang für die Menge der entfernten Metallionen w_M bezogen auf die Trockenmasse des Feststoffs, die Feststoffkonzentration C_S der Suspension und den Wassergehalt des Produkts $\gamma_{W,e}$ ¹.

$$w_M = F \left(1 - \frac{\gamma_{W,e}}{(1 - \gamma_{W,e})} \frac{C_S}{\rho_F} \right) \quad (3.11)$$

Für den Fall einer vollständigen Wasserentfernung nach der Demineralisierung ($\gamma_{W,e} = 0$) ist die Menge der entfernten Anorganika konstant, vgl. Abbildung 3.3(b). Für den Fall, dass $\gamma_{W,e} > 0$ ist, verbleibt ein Teil der anorganischen Komponente in dem Restwasser des Produkts. Hieraus ergibt sich eine reduzierte Menge an entfernten Anorganika.

Die Freisetzung von Anorganika mit "begrenzter Löslichkeit" bei der Demineralisierung von festen Brennstoffen ist exemplarisch in Abbildung 3.3 (Fall (II)) dargestellt.

Mit Erhöhung der Feststoffkonzentration in der Suspension nimmt die Konzentration an gelösten Anorganika c_M zunächst linear zu, vgl. Abbildung 3.3(a). Sobald eine Grenzkonzentration c_M^* in der flüssigen Phase der Suspension erreicht ist, nimmt die Konzentration c_M in der flüssigen Phase der Suspension einen konstanten Wert an, vgl. Gleichung 3.12.

$$c_M = \begin{cases} F C_S & (F > 0) & : & 0 < c_M < c_M^* \\ c_M^* & (F = 0) & : & \geq c_M^* \end{cases} \quad (3.12)$$

¹Die Wassergehalte beziehen sich auf eine Trennung der festen von der flüssigen Phase durch Entwässerung.

Beim Eluieren von löslichen bzw. bereits in dem Feststoff gelösten Komponenten gibt es, wie eingangs erwähnt, keine Interaktionen zwischen der festen Phase und den Ionen. Vielmehr existiert eine Gleichgewicht zwischen den beteiligten Ionen, vgl. den Lösungsvorgang in Gleichung 3.13.



Wie auf jedes Gleichgewicht, lässt sich auch auf den Lösungsvorgang das Massenwirkungsgesetz anwenden und ein Löslichkeitsprodukt L_{AB} definieren, vgl. Gleichung 3.14.

$$L_{AB} = c^x(A^+) \cdot c^y(B^-) \quad (3.14)$$

Neben Metallkationen werden verschiedene, für den Ladungsausgleich erforderliche Anionen aus dem Feststoff ausgewaschen. Kommt es nun in der flüssigen Phase zu einer Ionenpaarkombination, deren Konzentrationen das Löslichkeitsprodukt nach Gleichung 3.14 überschreiten, fällt das zugehörige Salz als disperser Feststoff aus. Die beteiligten Kationen sind auf diese Weise in der flüssigen Phase nicht mehr nachweisbar.

3.2.2 Dissoziation

Mit dem Begriff "Dissoziation" werden in dem Zusammenhang mit der Demineralisierung von festen Brennstoffen Vorgänge bezeichnet, die die Freisetzung von organisch gebundenen Ionen beschreiben. Es wird davon ausgegangen, dass sich an der Oberfläche der Feststoffmatrix "R" aktive Ionenaustauschgruppen befinden, die in den Edukten mit Kationen " M^{+z_M} " beladen sind, vgl. Abbildung 3.1. Bei der Demineralisierung werden die festen Austauschgruppen durch Protonen in ihre undissoziierte Form überführt, vgl. Gleichung 3.15. Die überstrichenen Größen gelten für die Feststoffphase und die nicht überstrichenen für die umgebende Lösung.



Der Vorgang ist, wie in Gleichung 3.15 beschrieben, streng stöchiometrisch und in der Regel reversibel. Findet keine zusätzliche Reaktion statt, so ändert sich die Gesamtionenkonzentration in jeder der Phasen nicht, sondern nur die Verteilung der beiden Ionenarten. Zur Kennzeichnung eines Gleichgewichtes wird u.a. der Trennfaktor benutzt, der in Gleichung 3.16 definiert ist.

$$K = \frac{a_M \cdot \overline{a_H^{z_M}}}{\overline{a_H^{z_M}} \cdot a_M} \quad (3.16)$$

Die Aktivitäten der beteiligten Komponenten werden durch a und die ionischen Ladungen durch z repräsentiert. Die überstrichenen Größen beziehen sich auf am Feststoff gebundene Spezies.

Auf Grund der heterogenen Natur von festen Brennstoffen, insbesondere von Braunkohlen, ist eine Beschreibung des Systems auf Grundlage des Massenwirkungsgesetzes in Gleichung 3.16 sehr komplex. Wegen der Vielzahl der am Austausch beteiligten Spezies "M" handelt es sich um ein Multikomponenten- Gleichgewichtssystem. Außerdem spielen, insbesondere bei Braunkohlen, auch Adsorptionsvorgänge in den Bereichen (c) und

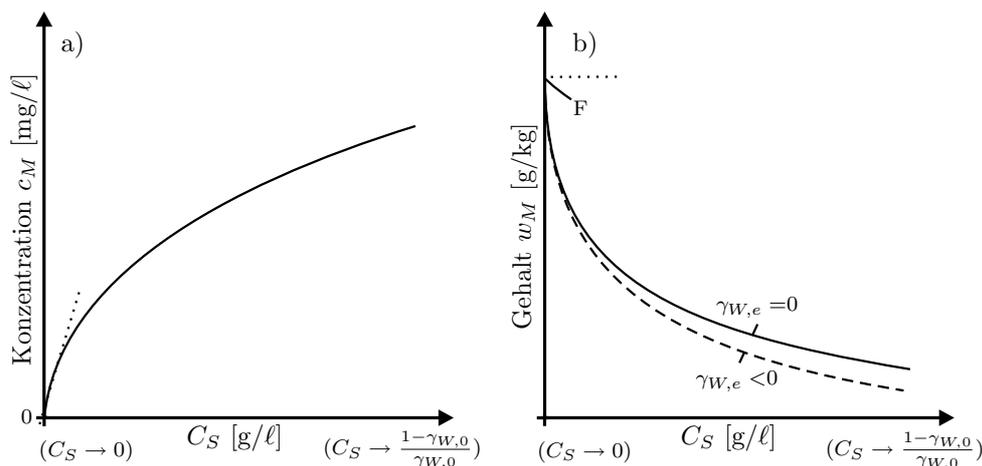


Abbildung 3.4: Schematische Darstellungen der Freisetzung der organisch gebundenen Anorganika bei der Demineralisierung; a) Abhängigkeit der Konzentration c_M der Spezies M in der flüssigen Phase von der Feststoffbeladung der Suspension C_S ; b) Abhängigkeit der auf die Feststofftrockenmasse bezogene Menge w_M an freigesetzter Spezies M von der Feststoffbeladung der Suspension C_S .

(d) (Abbildung 3.1) eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Aus diesem Grund wird im weiteren eine Beschreibung auf phänomenologischer Grundlage erfolgen.

Einflussfaktoren für die Lage des Gleichgewichts nach Gleichung 3.15 sind die Konzentration an Protonen in der Lösung, die Feststoffbeladung und die Extraktionstemperatur. Die Freisetzung von organisch gebundenen Anorganika bei der Demineralisierung von festen Brennstoffen in Abhängigkeit von der Feststoffbeladung in der Suspension C_S ist exemplarisch in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Nomenklatur der Diagramme entspricht Abbildung 3.3.

Bei niedrigen Feststoffbeladungen in der Suspension ist das Gleichgewicht in Richtung der undissoziierten Säureform verschoben. Hieraus resultiert eine starke Dissoziation der gebundenen Kationen bis zur vollständigen Freisetzung. Mit Erhöhung der Feststoffbeladung C_S geht ein Anstieg der sich einstellenden Konzentration c_M in der flüssigen Phase einher. Gemäß des Massenwirkungsgesetzes bewirkt eine Erhöhung der Konzentration c_M bei gleichzeitiger Erniedrigung der Protonenkonzentration eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Edukte, also in Richtung der organisch gebundenen Spezies. Die Steigung der Konzentrationszunahme in der flüssigen Phase nimmt auf Grund des sich einstellenden Gleichgewichts ab und läuft bei sehr hohen Feststoffkonzentrationen gegen Null. In diesem Fall tritt keine Veränderung der Zusammensetzung der eingesetzten Probe ein.

Bei einer konstanten Feststoffkonzentration führt ein pH -Wert $< pH_a$ im Gleichgewicht zu einem vollständigen Austausch der organisch gebundenen Kationen gegen Protonen, vgl. Abbildung 3.5. Bei Carboxylgruppen als Austauschzentren hat pH_a einen Wert von etwa 2. Bei einer Säurestärke von pH_a bis pH_b , üblicherweise im Bereich 2-5, stellt sich ein Gleichgewicht gemäß Gleichung 3.16 ein und es folgt eine teilweise Freisetzung der organisch gebundenen Kationen. Im Bereich von pH -Werten $> pH_b$ ($pH_b \approx 5$) ist das Gleichgewicht in Richtung der Edukte verschoben und ein Minimalwert an Kationen wird freigesetzt. Dieser Wert ist nicht zwangsläufig gleich null. Insbesondere bei sehr niedrigen Feststoffkonzentrationen führt die Autoprotolyse des Wassers zu einer merklichen Verschiebung des Gleichgewichts.

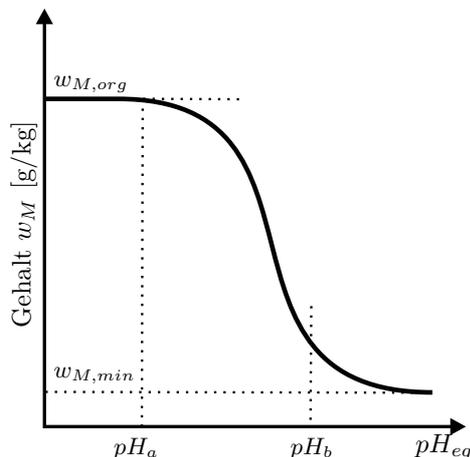


Abbildung 3.5:
Abhängigkeit der Dissoziation von organisch gebundenen Kationen in Abhängigkeit von dem pH-Wert der umgebenden Lösung.

Für die Auswertung der Abhängigkeit der Menge an freigesetzten Kationen von der Feststoffkonzentration wird der LANGMUIR-Ansatz verwendet. Ursprünglich wurde dieser für die Adsorption von Gasen auf Feststoffoberflächen entwickelt und geht von folgenden Annahmen aus:

- Alle Adsorptionsplätze sind äquivalent, d.h. die adsorbierten Spezies bilden eine singuläre Bedeckung.
- Die Gleichgewichtslage wird durch die Äquivalenz der Ad- und Desorptionsgeschwindigkeit charakterisiert.

Der LANGMUIR-Ansatz ist auf Grund dieser Voraussetzungen auch für die Beschreibung von Ionenaustauschgleichgewichten geeignet. Besonders die Annahme der monomolekularen Oberflächenbeladung korrespondiert mit dem Vorhandensein einer maximalen Austauschkapazität q_{max} von Ionenaustauschern, vgl. Gleichung 3.20. Die Geschwindigkeit $r_{M,Sorption}$ der Sorption einer Ionenspezies ist proportional zu der Anzahl an unbelegten Austauschplätzen ($q_{max} - q_M$), vgl. Gleichung 3.17.

$$r_{M,Adsorption} = k_s (q_{M,max} - q_M) c_M \quad (3.17)$$

Die Geschwindigkeit der Desorption $r_{M,Desorption}$ hingegen ist proportional zu der aktuell von der Spezies "M" belegten Kapazität des Austauschers q_M .

$$r_{M,Desorption} = k_d q_M \quad (3.18)$$

Im Gleichgewicht kompensieren sich die Geschwindigkeiten der Ad- und Desorption. Hieraus ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Konzentration in der flüssigen Phase c_M und belegter Kapazität des Austauschers q_M .

$$q_M = q_{M,max} \frac{c_M}{\frac{k_d}{k_s} + c_M} = q_{M,max} \frac{c_M}{b + c_M} \quad \text{mit} \quad b = \frac{k_d}{k_s} \quad (3.19)$$

q_M in Gleichung 3.19 ist die Beladung des Feststoffs mit den organisch gebundenen Kationen "M" und $q_{M,max}$ ist die maximale Beladung im unbehandelten Feststoff. Eine weitere gebräuchliche Form der LANGMUIR-Gleichung wird aus Gleichung 3.19 durch die Substitution mit $K_L = \frac{k_s}{k_d}$ erhalten.

$$q_M = q_{M,max} \frac{K_L c_M}{1 + K_L c_M} \quad (3.20)$$

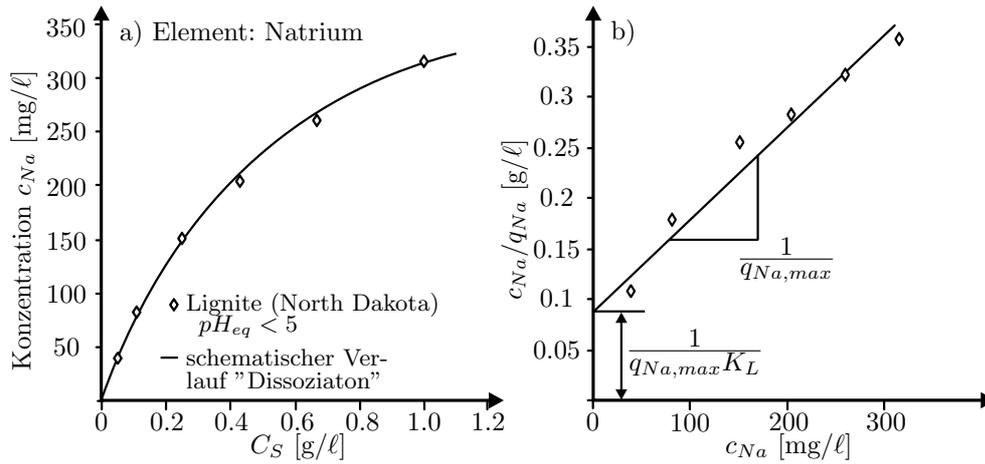


Abbildung 3.6: Schematische Darstellungen der Freisetzung von organisch gebundenem Natrium aus Braunkohle (North Dakota): a) Abhängigkeit der Konzentration c_{Na} in der flüssigen Phase von der Feststoffbeladung der Suspension C_S ; b) Darstellung der Daten nach Gleichung 3.21. Die experimentellen Daten wurden von GODWIN veröffentlicht [GM79].

Die LANGMUIR-Gleichung wird durch zwei Größen charakterisiert: durch die maximale Kapazität q_{max} und durch die LANGMUIR-Konstante K_L . Beide Größen können aus experimentellen Messwerten mit Hilfe einer Linearisierung von Gleichung 3.20 erhalten werden, vgl. Gleichung 3.21.

$$\frac{c_M}{q_M} = \frac{1}{K_L q_{M,max}} + \frac{1}{q_{M,max}} c_M \quad (3.21)$$

Durch Auftragung von c_M/q_M gegen c_M ergeben die Messwerte im Falle einer Übereinstimmung mit dem Ansatz von LANGMUIR eine Gerade. Der Achsenabschnitt auf der Ordinate liefert den Wert von $1/(K_L q_{M,max})$ und die Steigung $1/q_{M,max}$, vgl. Abbildung 3.6 (b).

Die Datenpunkte in den Diagrammen 3.6 basieren auf Messwerten, die von GODWIN [GM79] für das Verhalten von nordamerikanischer Braunkohle (North Dakota) in wässrigen Suspensionen veröffentlicht wurden. Der Kurvenverlauf in Abbildung 3.6 (a) und die resultierende Gerade in Abbildung 3.6 (b) ist ein Hinweis darauf, dass es sich um Freisetzung von organisch gebundenem Material handelt. SCHOBERT [Sch95] bestätigt, dass die meisten Braunkohlen (engl. lignite) aus North Dakota durch einen hohen Gehalt an organisch gebundenen Metallkationen charakterisiert sind und die Eigenschaft eines schwach sauren Ionenaustauschers haben. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Wahl einer anderen Auftragung wie zum Beispiel der Feststoffkonzentration in der Suspension gegen die Konzentration c_M an Stelle von Darstellung 3.6 (a) in diesem Zusammenhang zu Fehlinterpretationen führt, da bei dieser Auftragung im Falle des Freisetzungstyps "Dissoziation" ein linearer Zusammenhang auftritt. GODWIN begründete diese Linearität irrtümlicherweise mit dem Lösungsverhalten "Unbegrenzte Löslichkeit" [GM79].

Eine weitere Möglichkeit experimentelle Daten, wie sie in Abbildung 3.6 (a) dargestellt sind, auszuwerten ist den Zusammenhang zwischen Feststoffbeladung C_S und Konzentration in der flüssigen Phase c_M bzw. der Menge der entfernten Metallionen w_M zu finden. Der Zusammenhang von C_S , c_M und w_M ist in Gleichung 3.22 angegeben.

$$c_M = w_M C_S \quad (3.22)$$

Die Massenbilanz für die Spezies "M" ergibt eine Beziehung zwischen den Feststoffbeladungen q_M und $q_{M,max}$ und w_M , vgl. Gleichung 3.23.

$$q_M = q_{M,max} - w_M \quad (3.23)$$

Durch Substitution von c_M in Gleichung 3.19 mit Gleichung 3.22 wird ein Zusammenhang zwischen C_S und w_M erhalten, vgl. Gleichung 3.24.

$$w_M(C_S) = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 K_L \frac{C_S}{\varrho_F} q_{M,max}}}{2 K_L \frac{C_S}{\varrho_F}} \quad (3.24)$$

Durch die Anpassung der Parameter K_L und q_{max} ist eine Regression der experimentell ermittelten Daten möglich.

Aus der Regression lassen sich die in Abbildung 3.7 angegebenen Größen ermitteln. Der Wert w_M^* ist theoretischer Natur und stellt die im eingesetzten Feststoff vorliegende Menge an gelöster Spezies "M" in Gegenwart des jeweiligen Lösungsmittels dar. Dabei ist die Menge der Porenflüssigkeit des Feststoffs gleich der im Edukt ($C_S = \frac{1-\gamma_{w,0}}{\gamma_{w,0}}; V_{F,zu}=0$), die Art der Flüssigkeit entspricht jedoch dem Lösungsmittel ((1), (2) oder (3), vgl. Abbildung 3.7), für das die entsprechende Regression gültig ist. Für den Fall, dass Wasser als Demineralisierungsmedium verwendet wird, entspricht $w_{M,1}^*$ der ursprünglichen Zusammensetzung der Porenflüssigkeit des Eduktes in Bezug auf die Komponente "M". Die Menge an gelöster Komponente "M" kann sich sowohl aus wasserlöslichen Anteilen als auch bereits im Edukt dissoziiert vorliegenden Kationen zusammensetzen. Der Gehalt $w_{M,1}^*$ stellt also den tatsächlichen "wasserlöslichen" Gehalt dar. Die Erhöhung von w_M bei Zugabe von Lösungsmittel ($C_S < \frac{1-\gamma_{w,0}}{\gamma_{w,0}}$) ist in der Beeinflussung des Gleichgewichts (Gleichung 3.15) durch die zunehmende Verdünnung der flüssigen Phase begründet. Für saure Medien als Lösungsmittel ist w_M^* eine Kenngröße, die die Abhängigkeit des ursprünglichen Dissoziationsgrads von dem pH -Wert ausdrückt.

Neben dem Grenzfall, dass zur Suspension keine zusätzliche Flüssigkeit zugegeben wird, liefert auch die Zusammensetzung der flüssigen Phase einer stark verdünnten Suspension

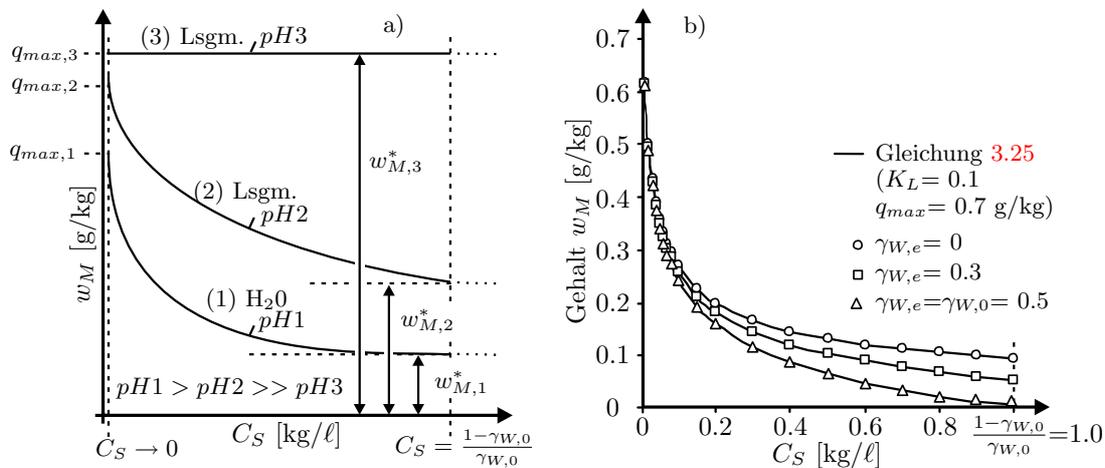


Abbildung 3.7: Schematische Darstellungen der Freisetzung der organisch gebundenen Anorganika bei der Demineralisierung: a) Demineralisierung bei unterschiedlichen pH -Werten; b) Abhängigkeit der bei der Demineralisierung entfernten Menge an Anorganika von dem Wassergehalt des Produkts.

($C_S \rightarrow 0$) eine Aussage über das Dissoziationsverhalten. Der Grenzwert von Gleichung 3.24 für w_M liefert $q_{M,max}$ als maximal freisetzbare Menge der Spezies "M" unter den Bedingungen des jeweiligen Lösungsmittels.

Eine Besonderheit stellt der Fall (3) in Abbildung 3.7 dar. Die Äquivalenz von $q_{M,max}$ und w_M^* zeigt, dass in Gegenwart einer ausreichend hohen Protonenkonzentration im Lösungsmittel das Gleichgewicht vollständig auf die Seite der Produkte verschoben ist. Dieser Fall entspricht einer "unbegrenzten Löslichkeit".

Basierend auf Gleichung 3.24 ergibt sich aus der Gleichung 3.25 ein funktioneller Zusammenhang für die Menge an entfernten Metallionen w_M bezogen auf die Trockenmasse des Feststoffs, die Feststoffbeladung C_S der Suspension und den Wassergehalt des festen Demineralisierungsproduktes $\gamma_{W,e}$, vgl. auch 3.11.

$$w_M(\gamma_{W,e}, C_S) = w_M(C_S) \left(1 - \frac{\gamma_{W,e}}{1 - \gamma_{W,e}} \frac{C_S}{\varrho_F}\right) \quad (3.25)$$

In Abbildung 3.7(b) ist für drei Endwassergehalte $\gamma_{W,e}$ w_M gegen C_S gemäß Gleichung 3.25 aufgetragen.

3.2.3 Lokale Löslichkeitsspitzen

Beispiele für unstetige Löslichkeitskurven wurden erstmals von GODWIN [GM79] und später von BÖHLMANN bei der Suspendierung von Braunkohlen mit Wasser veröffentlicht. Diese Löslichkeitsspitzen treten ausschließlich bei zwei- und dreiwertigen Metallkationen wie Calcium, Magnesium, Eisen und Aluminium auf. Die Maxima in der Löslichkeit treten ausschließlich in Suspensionen mit niedriger Feststoffbeladung auf. Wahrscheinlich gehen die Kationen im Bereich der Peaks als Metallhumate in Lösung, die bei höheren Feststoffbeladungen readsorbiert werden. Möglich ist auch eine Substitution von ein- durch mehrwertige Ionen.

3.3 Transportvorgänge und Kinetik

A priori ist es nicht möglich, eine generalisierende Aussage über die Transportvorgänge bei der Demineralisierung von Feststoffen zu machen. Die jeweilige Feststoffstruktur und die unterschiedlichen Freisetzungsmechanismen der anorganischen Komponenten fließen in die Beschreibung der Kinetik ein und erfordern eine differenzierte Betrachtung, vgl. Abschnitt 3.2.

3.3.1 Demineralisierung von Braunkohlen

Bei der Beschreibung der Freisetzungskinetik der anorganischen Komponenten aus Braunkohlen wird davon ausgegangen, dass sich das anorganische Inventar sowohl aus organisch gebundenen als auch im Kohlewasser gelösten Spezies zusammensetzt. Gegenüber den organisch gebundenen Komponenten verhält sich Braunkohle wie ein schwach saurer Kationenaustauscher. Die Braunkohle liegt in stückiger Form mit in erster Näherung sphärischen Partikeln des Durchmessers d_p vor. Die Transportvorgänge bei der Demineralisierung von Braunkohlen sind schematisch in Abbildung 3.8 dargestellt. Befindet sich

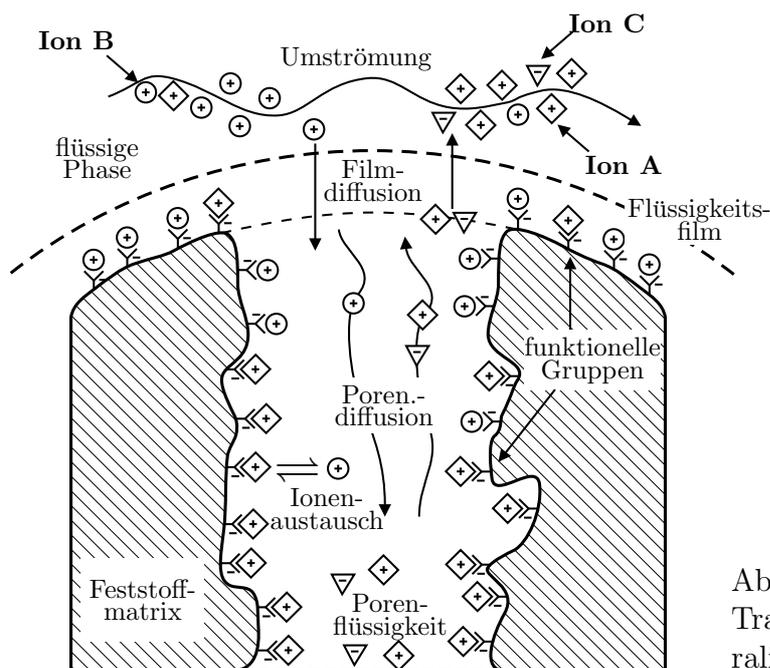


Abbildung 3.8:
Transportvorgänge bei der Demineralisierung von Braunkohlen.

ein Kohlepartikel, in dem die zu entfernde Spezies "A" an den funktionellen Gruppen gebunden oder als im Porenwasser gelöstes Salz " $A^+ + C^-$ " vorliegt, in einer Lösung mit dem Ion "B" (bei der Demineralisierung ist das Ion $B = H^+$), so werden solange Ionen A aus dem Korn in die Lösung und Ionen B aus der Lösung ins Korn diffundieren, bis sich zwischen Korn und Lösung ein Gleichgewicht einstellt. Die dabei ablaufenden Transportvorgänge können aus folgenden Einzelschritten bestehen:

- Stofftransport des Ions B aus der flüssigen Phase durch die Flüssigkeitsgrenzschicht an die äußere Oberfläche des Feststoffs (Filmdiffusion)
- Diffusion entlang der Feststoffporen (Porendiffusion)
- Austauschreaktion an fixierten funktionellen Gruppen (Ionenaustausch)
- Diffusion ausgetauschter und im Porenwasser gelöster Ionen durch die Poren an die Partikeloberfläche (Porendiffusion)
- Übergang der Produkte in die flüssige Phase (Filmdiffusion)

In der Literatur wird die Gesamtheit der ablaufenden Transportvorgänge als "Ionenaustausch" bezeichnet und auch im Folgenden so verwendet.

Ionenaustauschvorgänge werden nach bisherigen Erfahrungen durch Diffusion beeinflusst, wobei der eigentliche Austauschvorgang an den funktionellen Gruppen nicht a priori vernachlässigt werden kann. Beispiele dafür sind spezielle Ionenaustauschersysteme, in denen chelatische Komplexe auftreten oder solche, die sehr langsam reagieren [Hel95].

Die Diffusion als primärer Transportmechanismus kommt durch den Gradienten des chemischen Potentials der beteiligten Komponenten zustande. Sie kommt zu einem Stillstand, sobald die Bilanz der treibenden Kräfte ausgeglichen ist, das heißt sich ein Gleichgewicht eingestellt hat.

Der Stofftransport wird entweder durch den Diffusionswiderstand in den Poren des Feststoffs (Porendiffusion) oder durch den Widerstand des Durchdringens der

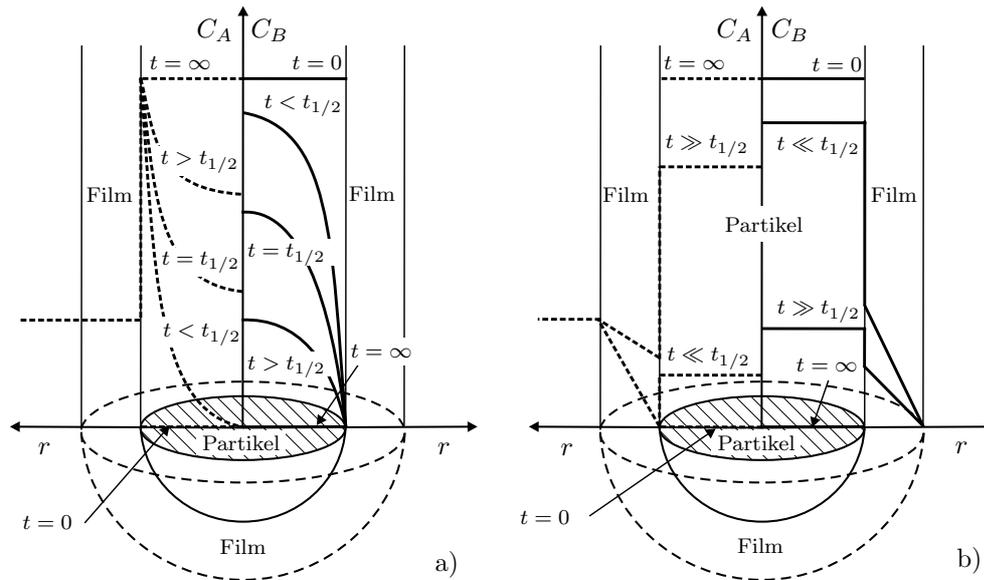


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der radialen Konzentrationsprofile für (a) Partikeldiffusion und (b) Filmdiffusion. Die linke Seite stellt jeweils die Profile der Spezies A (ursprünglich im Feststoff) und die rechte Seite die von B (ursprünglich in der Lösung) dar, nach [Hel95].

Flüssigkeitsgrenzschicht an der Oberfläche des Partikels (Filmdiffusion) beeinflusst. Bei Beeinflussung durch Porendiffusion ist der Transport über den Flüssigkeitsgrenzfilm hinweg viel schneller als der Transport in den Poren, so dass im Feststoff ein Konzentrationsgradient entsteht. Bei Beeinflussung durch Filmdiffusion ist das Konzentrationsprofil im Partikel ausgeglichen. In diesem Fall liegt ein Konzentrationsgradient im Flüssigkeitsgrenzfilm vor, vgl. Abbildung. 3.9.

Für die weitere Betrachtung wird von Beeinflussung durch die Porendiffusion ausgegangen. Auf die Unterschiede bezüglich der zu erwartenden Ergebnisse im Falle von Poren- bzw. Filmdiffusion wird in Abschnitte 3.3.1.3 vergleichend eingegangen.

Feste Ionenaustauscher sind heterogene Gebilde, bestehend aus der festen Matrix und der Porenflüssigkeit. Für die mathematische Behandlung ist es zweckmäßig, das Innere eines Austauschers als eine quasi-homogene Phase anzusehen und sämtliche charakteristische Größen auf die Volumeneinheit des Feststoffs zu beziehen. Eine Volumenänderung auf Grund von Quellung, wie sie bei schwach elektrolytischen Ionenaustauscherharzen häufig auftritt [Hel95], wird nicht berücksichtigt.

Das erste FICKSCHE Gesetz beschreibt den isotropen Austausch von Ionen und besagt, dass die Teilchenstromdichte J der Spezies "M" proportional zum Gradienten der lokalen Stoffmengenkonzentration c_M ist, vgl. Gleichung 3.26.

$$(J_M)_{diff} = -D_M \nabla c_M \quad (3.26)$$

Dabei hängt die Teilchenstromdichte J_M von der Fähigkeit der diffundierenden Komponente ab, die umgebende Materie zu durchdringen. Dieses Transportvermögen wird durch den Koeffizienten D_M erfasst, der als Diffusionskoeffizient bezeichnet wird.

Die in Tabelle 3.1 aufgeführten Werte für Diffusionskoeffizienten gelten für die Diffusion in Wasser bei unendlicher Verdünnung und einer Temperatur von 25°C.

Im Fall der Diffusion in porösen Feststoffen hängt der Diffusionskoeffizient von der Feststoffstruktur ab. Von MACKIE und MEARS wurde vorgeschlagen, den Diffusionskoeffizient

Ion	D [10^{-9} m ² /s]
H ⁺	9.31
Na ⁺	1.33
K ⁺	1.96
Ca ²⁺	0.79
Mg ²⁺	0.71
Cl ⁻	2.03

Tabelle 3.1:

Diffusionskoeffizienten in Wasser bei 25°C [Sla91].

einer Spezies M in der festen Ionenaustauschermatrix als Funktion der Feststoffporosität ε zu beschreiben [MM55], vgl. Gleichung 3.27. Dieser auf einen Feststoff bezogene Koeffizient \bar{D}_M wird als effektiver Diffusionskoeffizient bezeichnet.

$$\bar{D}_M = D_M \left(\frac{\varepsilon}{2 - \varepsilon} \right)^2 \quad (3.27)$$

Es sei darauf hingewiesen, dass es sich bei dem Term $\left(\frac{\varepsilon}{2-\varepsilon}\right)^2$ in dem Ansatz von MACKIE und MEARS im geometrischen Sinne um einen "Tortuositäts-Faktor" handelt. Der Einfluss von Interaktionen zwischen Feststoff und den mobilen Komponenten wird in der Gleichung 3.27 nicht berücksichtigt [Hel95].

WOSKOBOENKO [WSR91] gibt für australische Victorian-Braunkohlen Porositäten von 12% bis 55% im getrockneten Zustand an. In den Gebieten Yallourn, Morwell und Loy Yang liegt die mittlere Porosität der Braunkohlen bei 39% bis 44%. Es sei darauf hingewiesen, dass Braunkohle bei der Trocknung schrumpft. Die effektive Porosität feuchter Braunkohle entspricht etwa dem Wassergehalt [BHSC05].

Mit diesen Werten kann mit Hilfe der MACKIE und MEARS Korrelation (Gleichung 3.27) abgeschätzt werden, welche Diffusionskoeffizienten bei der Demineralisierung von Braunkohlen zu erwarten sind, vgl. Abbildung 3.10.

Aus Abbildung 3.10 wird ersichtlich, dass durch die poröse Struktur von Braunkohlen der effektive Diffusionskoeffizient um den Faktor 10 bis 100 von den Diffusionskoeffizienten in wässriger Lösung abweicht. Dies wird durch HELFFERICH bestätigt [Hel95]. Er gibt an, dass in sauren Kationenaustauschern mit moderater Vernetzung die effektiven Diffusionskoeffizienten für einwertige Kationen etwa $1/5$ bis $1/20$ des Wertes der Diffusion in

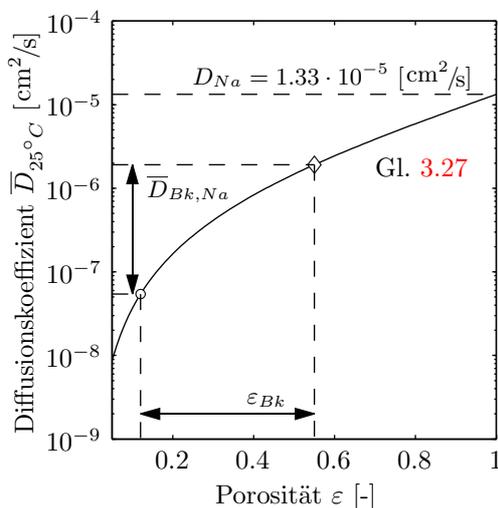


Abbildung 3.10:

Der effektive Diffusionskoeffizient als Funktion der Feststoffporosität für die Spezies Natrium. Die markierten Bereiche ε_{BK} kennzeichnen den Porositätsbereich für Trockenbraunkohlen [WSR91] und die damit verbundenen effektiven Diffusionskoeffizienten, vgl. Gleichung 3.27.

Wasser haben. Für zwei- und dreiwertige Ionen erhöhen sich diese Werte auf $1/10$ bis $1/100$ bzw. $1/100$ bis $1/1000$. Die Unterschiede zwischen mono- und multivalenten Ionen sind auf Wechselwirkungen zurückzuführen, die durch Gleichung 3.27 nicht erfasst werden. Nach HELFFERICH kommt es besonders für multivalente Ionen in stark vernetzten Austauschharzen zu Interaktionen mit der Feststoffmatrix. In schwach sauren Kationenaustauschern sind geringere Wechselwirkungen zu erwarten.

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D von der absoluten Temperatur T wird durch die ARRHENIUS-Gleichung 3.28 beschrieben.

$$D(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.28)$$

Darin ist A die Arrheniuskonstante, E die Aktivierungsenergie und R die allgemeine Gaskonstante.

In Ionenaustauscherharzen ist die Zunahme der Ionenbeweglichkeit mit der Temperatur größer als in Lösungen. So beträgt die Aktivierungsenergie in Lösungen etwa 12 bis 25 kJ/mol, in gebräuchlichen Ionenaustauschern 20 bis 40 kJ/mol [Hel95, Sla91]. Eine Erklärung hierfür ist die Abschwächung von Interaktionen und elektrostatischen Effekte durch steigende Temperatur. Bei synthetischen Ionenaustauscherharzen kann es zu einer temperaturinduzierten Erhöhung der Flexibilität der festen Matrix kommen, wobei die diffundierenden Teilchen durch die Reduktion der Solvation an Größe verlieren [Hel95].

Für einen Austauschvorgang in einem porösen Ionenaustauschpartikel ist eine Beschreibung durch das FICKSCHE Gesetz streng genommen nicht ausreichend, da durch die negativen Oberflächenladungen und die Bewegung von positiv geladenen Ionen ein elektrisches Feld erzeugt wird. Dieses zusätzliche Potential wird in der NERNST-PLANCK-Gleichung, einer Erweiterung des ersten FICKSCHEN Gesetzes, berücksichtigt, vgl. Gleichung 3.31.

In einem elektrischen Feld ist die Transportstromdichte $(J_M)_{el}$ proportional zu dem Gradienten des elektrischen Potentials φ , der Stoffmengenkonzentration c_M in der Lösung und der elektrochemischen Valenz z_M , vgl. Gleichung 3.29.

$$(J_M)_{el} = -u_M z_M c_M \nabla \varphi \quad (3.29)$$

Der Proportionalitätsfaktor u_M ist definiert als der elektrochemische Mobilitätskoeffizient, der durch die NERNST-EINSTEIN-Gleichung (Gleichung 3.30) mit dem Diffusionskoeffizient D_M der jeweiligen Spezies korreliert.

$$u_M = \frac{D_M \mathcal{F}}{RT} \quad (3.30)$$

mit \mathcal{F} = Faraday Konstante, R = Gaskonstante und T = absolute Temperatur

In Systemen, in denen beide beschriebenen Arten der Diffusion auftreten, werden beide Stoffströme additiv in der NERNST-PLANCK-Gleichung miteinander verknüpft, vgl. Gleichung 3.31.

$$J_M = (J_M)_{diff} + (J_M)_{el} = -D_M(\nabla c_m + z_M c_M \frac{\mathcal{F}}{RT} \nabla \varphi) \quad (3.31)$$

Konvektion sowie die Gradienten des Drucks und des Aktivitätskoeffizienten werden durch die NERNST-PLANCK-Gleichung nicht berücksichtigt.

3.3.1.1 Diffusion ohne Ladungseinfluss

Die zeitliche Änderung der Konzentration ist mit der Transportstromdichte über die Massenbilanz des Systems verbunden, vgl. Gleichung 3.32. Die überstrichenen Größen beziehen sich auf die feste Phase.

$$\frac{\partial \bar{c}_M}{\partial t} = -\operatorname{div}(\mathbf{J}_M) \quad (3.32)$$

Durch Kombination von Gleichung 3.26 und 3.32 ergibt sich für ein System mit sphärischer Geometrie und konstantem, effektivem Diffusionskoeffizienten \bar{D}_M das in Gleichung 3.33 wiedergegebene 2. FICKSCHE Gesetz für den Stofftransport der Komponente M in radialer Richtung (r) [Cra75].

$$\frac{\partial \bar{c}_M}{\partial t} = -\bar{D}_M \left(\frac{\partial^2 \bar{c}_M}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{c}_M}{\partial r} \right) \quad (3.33)$$

Die Spezies M kann grundsätzlich sowohl das Ion A, B oder C sein, vgl. Abbildung 3.8. Im Rahmen der Demineralisierung ist es ausreichend, sich auf die Ionen B und C zu beschränken, d.h. die Ionen, die ursprünglich im Feststoff vorhanden sind.

Für die Lösung der Differentialgleichung 3.33 sind Anfangs- und Randbedingungen notwendig. Als Anfangsbedingung wird festgelegt, dass die Spezies M gleichmäßig über das Volumen eines Kohlepartikels mit dem Radius r_0 verteilt ist und die entsprechende Konzentration in der umgebenden Lösung gleich Null ist, vgl. Gleichung 3.34.

$$\begin{aligned} r > r_o, t = 0 & \quad \bar{c}_M(r) = 0 \\ 0 < r < r_o, t = 0 & \quad \bar{c}_M(r) = \bar{c}_{M,0} = \text{konst.} \end{aligned} \quad (3.34)$$

Hierbei ist $\bar{c}_{M,0}$ die Konzentration der Komponente M in dem Feststoff zu dem Zeitpunkt $t = 0$.

Für die Randbedingung wird die Annahme in Gleichung 3.35 getroffen. Demnach bleibt die Konzentration der Spezies M, c_M in der umgebenden Lösung während des gesamten Prozesses vernachlässigbar klein (unendliche Verdünnung).

$$r \geq r_o, t > 0 \quad \bar{c}_M(t) = 0 \quad (3.35)$$

Dieses ist eine zulässige Annahme, wenn das Verhältnis der flüssigen Phase zu der eingesetzten Feststoffmenge groß ist.

Die Lösung der nichtlinearen Differentialgleichung 3.33 ergibt eine Funktion $\bar{c}_M(t, r)$ in Form einer trigonometrischen Reihe [Cra75], vgl. Gleichung 3.36.

$$\frac{\bar{c}_M(t, r) - \bar{c}_{M,0}}{\bar{c}_{M,0}} = 1 + \frac{2r_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{a} \exp \left(-\frac{\bar{D} t \pi^2 n^2}{r_0^2} \right) \quad (3.36)$$

Die Integration der Gleichung 3.36 über eine Kugel mit dem Radius r_0 ergibt den Umsatz $U(t)$ der Austauschreaktion [Cra75], Gleichung 3.37

$$U(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{\bar{D} t \pi^2 n^2}{r_0^2} \right) \quad (3.37)$$

Der Umsatz ist dabei gemäß Gleichung 3.38 definiert und gibt den Grad der Demineralisierung, d.h. die Entfernung der Komponente M aus dem Feststoff, an.

$$U(t) = \frac{\bar{q}_{M,max} - \bar{q}_M(t)}{\bar{q}_{M,max}} \quad (3.38)$$

Der erreichte Umsatz $U(t)$ hängt nur von dem dimensionslosen Parameter $\bar{D} t \pi^2 n^2 / r_0^2$ ab und ist somit proportional zu dem effektiven Diffusionskoeffizienten \bar{D} und zum Quadrat des reziproken Partikelradius $1/r_0^2$.

Als Approximation für die Reihenentwicklung in Gleichung 3.37 schlägt VERMEULEN Gleichung 3.39 vor, mit der der gesamte Bereich von $0 \leq U(t) \leq 1$ angenähert werden kann [Ver53, HP58].

$$U(t) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\bar{D} t \pi^2 n^2}{r_0^2}\right) \right]^{1/2} \quad (3.39)$$

In Abbildung 3.11 ist sowohl die analytische Lösung der Diffusion aus einer Kugel (Gleichung 3.37) als auch die Approximation nach VERMEULEN (Gleichung 3.39) vergleichend dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Gleichungen ist groß. Weiterhin kann die Approximation zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten genutzt werden. Es gehen also keine Informationen durch die Vereinfachung verloren.

Die Zeit, bei der $U(t)=0.5$ ist (Halbwertszeit $t_{1/2}$, Gleichung 3.40), ergibt sich direkt aus der Gleichung 3.37.

$$t_{1/2} = 0.030 \frac{r_0^2}{\bar{D}} \quad (3.40)$$

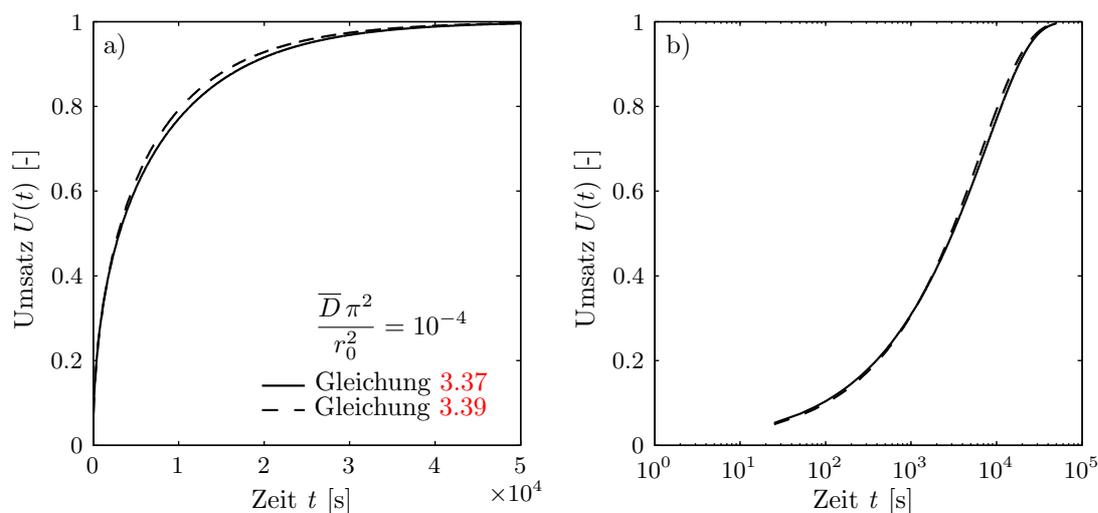


Abbildung 3.11: Darstellung der analytischen Lösung der Diffusionsgleichung (Gl. 3.37, $n=1000$) und der Approximation nach VERMEULEN (Gl. 3.39); (a) lineare und (b) logarithmische Darstellung.

3.3.1.2 Diffusion mit Ladungseinfluss

Im Gegensatz zu der Lösung des FICKSCHEN Gesetzes für den Transport ohne Ladungseinfluss muss im Falle der Beschreibung eines Systems unter Berücksichtigung von Ladungseinflüssen die NERNST-PLANCK-Gleichung (Gleichung 3.31) für alle beteiligten Ionen gelöst werden.

Für die NERNST-PLANCK-Gleichung gibt es unter folgenden zusätzlichen Voraussetzungen eine Lösung: Die Gegenwart von Co-Ionen, d.h. Ionen der Spezies C, vgl. Abbildung 3.8, wird im Inneren des Ionenaustauschers vernachlässigt und die Diffusionskoeffizienten der beteiligten Ionen A und B sind konstant, vgl. Abbildung 3.8.

Die erste Bedingung kann als erfüllt angesehen werden, wenn das "Donnan-Ausschlusskriterium" ausgeprägt ist. Dieses besagt, dass in einem Kationenaustauscher Anionen aus der umgebenden Lösung durch das "Donnan Potenzial" daran gehindert werden, einzudringen. HELLFERICH gibt zu diesem Thema einen ausführlichen Überblick [Hel95].

Unter diesen Annahmen unterliegt das Austauschsystem den in Gleichung 3.41 angegebenen Bedingungen.

$$\begin{aligned} z_A \bar{c}_A + z_B \bar{c}_B &= \bar{c}_{AB} && \text{Elektroneutralität} \\ z_A J_A + z_B J_B &= 0 && \text{keine Spannung} \end{aligned} \quad (3.41)$$

Die NERNST-PLANCK-Gleichungen können für die Ionen A und B kombiniert und mit Hilfe der Bedingungen in Gleichung 3.41 das elektrische Potential eliminiert werden [Hel95]. Damit ergibt sich die Gleichung 3.42.

$$J_A = - \left[\frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (z_A^2 \bar{c}_A + z_B^2 \bar{c}_B)}{z_A^2 \bar{c}_A \bar{D}_A + z_B^2 \bar{c}_B \bar{D}_B} \right] \nabla \bar{c}_A \quad (3.42)$$

Gleichung 3.42 stellt eine spezielle Form des 1. FICKSCHEN Gesetzes dar, vgl. Gleichung 3.26. Der Klammerausdruck in Gleichung 3.42 ist der Interdiffusionskoeffizient \bar{D}_{AB} , der, anders als beim FICKSCHEN Gesetz, nicht konstant sein kann, vgl. 3.43.

$$\bar{D}_{AB} = \frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (z_A^2 \bar{c}_A + z_B^2 \bar{c}_B)}{z_A^2 \bar{c}_A \bar{D}_A + z_B^2 \bar{c}_B \bar{D}_B} \quad (3.43)$$

Sein Wert hängt von den Konzentrationen der Ionen A und B im Feststoff ab, die sich im Laufe der Austauschreaktion ändern.

Für eine sphärische Geometrie liefert die Massenbilanz (Gleichung 3.32) einen Ausdruck für die zeitliche Änderung der Konzentration der Ionen A in dem Feststoff, vgl. Gleichung 3.44.

$$\frac{\partial \bar{c}_A}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \bar{D}_{AB} \frac{\partial \bar{c}_A}{\partial r} \right) \quad (3.44)$$

Bisher existiert für diese nichtlineare Differentialgleichung (Gleichung 3.44) keine analytische Lösung. HELLFERICH und PLESSET veröffentlichten numerische Lösungen der Gleichung 3.44 für ein- und zweiwertige Ionen [HP58, PHF58].

Durch eine Anpassung der Approximation nach VERMEULEN [Ver53] ist es möglich, die numerischen Ergebnisse mit einem Fehler von ± 0.01 anzunähern. Für eine praktische Anwendung hat sich die Darstellung der Approximation in Form des zeitlichen Umsatzes $U(t)$ durchgesetzt, vgl. 3.45.

$$U(t) = (1 - \exp(\pi^2[f_1(\alpha)\tau + f_2(\alpha)\tau + f_3(\alpha)\tau]))^{1/2} \quad (3.45)$$

$$\text{mit } \tau = \frac{\bar{D}_A t}{r_0^2} \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{\bar{D}_A}{\bar{D}_B}$$

Die Werte der Faktoren $f(\alpha)$ hängen dabei von dem Verhältnis der Valenzen der am Austauschvorgang beteiligten Ionen ab, vgl. Tabelle 3.2.

Fall	funktionaler Zusammenhang	Gültigkeit
$\frac{z_A}{z_B}=1$	$f_1(\alpha) = -\frac{1}{0.570 + 0.430\alpha^{0.775}}$	$0.1 \leq \alpha \leq 10$
	$f_2(\alpha) = \frac{1}{0.260 + 0.782\alpha}$	
	$f_3(\alpha) = -\frac{1}{0.165 + 0.177\alpha}$	
$\frac{z_A}{z_B}=\frac{1}{2}$	$f_1(\alpha) = -\frac{1}{0.64 + 0.36\alpha^{0.668}}$	$1 \leq \alpha \leq 20$
	$f_2(\alpha) = -\frac{1}{0.96 + 2.0\alpha^{0.4635}}$	
	$f_3(\alpha) = -\frac{1}{0.27 + 0.09\alpha^{1.14}}$	
$\frac{z_A}{z_B}=2$	$f_1(\alpha) = -\frac{1}{0.438 + 0.562\alpha^{0.777}}$	$0.05 \leq \alpha \leq 1$
	$f_2(\alpha) = \frac{1}{0.127 + 0.915\alpha^{1.057}}$	
	$f_3(\alpha) = -\frac{1}{0.008 + 0.365\alpha^{0.453}}$	

Tabelle 3.2:

Die Werte der Faktoren $f(\alpha)$ für verschiedene Anwendungsfälle [Hel95].

Eine Auswertung der Gleichung 3.45 für verschiedene Verhältnisse von $(\alpha = \bar{D}_A/\bar{D}_B)$ ist in Abbildung 3.12 dargestellt.

Es sei angemerkt, dass in Abbildung 3.12 die Zeitkoordinate τ laut Definition die Werte des Diffusionskoeffizienten D_A enthält, vgl. Gleichung 3.45. Aus diesem Grund ist diese Darstellung nur zum Vergleich von Vorgängen geeignet, bei denen die Spezies A ursprünglich in dem Feststoff vorhanden ist.

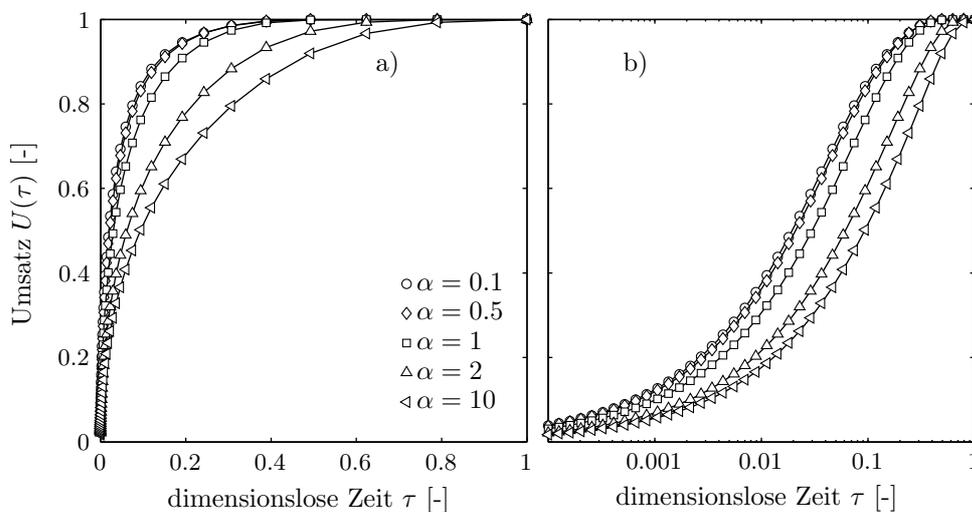


Abbildung 3.12: Abhängigkeit des Umsatzes $U(\tau)$ von dem Faktor α (mit $\bar{D}_A = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $r_0 = 1 \text{ mm}$, $z_A = z_B$); (a) lineare und (b) logarithmische Darstellung.

Abbildung 3.12 zeigt, dass die Kurven für verschiedene Werte von \bar{D}_A/\bar{D}_B nicht durch eine lineare Transformation zur Deckung gebracht werden können. Ist das Ion B aus der umgebenden Lösung das langsamere der beiden austauschenden Ionen ($\bar{D}_A/\bar{D}_B > 1$), wird der Austauschvorgang verlangsamt. Dieser Effekt ist jedoch über die Austauschzeit nicht konstant, weil der Wert des Interdiffusionskoeffizienten (Gleichung 3.43) mit abnehmender Konzentration der Ionen A in dem Feststoff zunimmt. Im umgekehrten Fall mit B als mobilere Spezies ($\bar{D}_A/\bar{D}_B < 1$) ist die Freisetzung von A beschleunigt. Auch hier ist die Beschleunigung nicht konstant, da der Interdiffusionskoeffizient mit der Konzentration an A im Feststoff abnimmt. Die FICKSCHE Diffusion als isotroper Austausch wird durch den Fall $\alpha = 1$ repräsentiert.

Im Falle der FICKSCHE-Diffusion ist die Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion auf Grund der Äquivalenz der Diffusionskoeffizienten gleich. Weichen die Diffusionskoeffizienten voneinander ab, so ergeben sich unterschiedliche Austauschraten, was eine wesentliche Charakteristik der durch die NERNST-PLANCK-Gleichung beschriebenen Vorgänge ist.

3.3.1.3 Partikel- vs. Filmdiffusion

Für den Grenzfall der reinen Filmdiffusion bestimmt der Transportschritt durch den den Partikel umgebenden Flüssigkeitsfilm die Geschwindigkeit. Es wird angenommen, dass die Flüssigkeit gut durchmischt ist und dass nur in einem dünnen Film um die Feststoffpartikel ein Konzentrationsgefälle auftritt. Weiterhin wird der Flüssigkeitsfilm als sehr dünn und daher als eben betrachtet.

Für den Fall eines unendlichen Badvolumens ergibt sich für den Umsatz $U(t)$ bei einem isotropen Ionenaustausch Gleichung 3.46 [BAM47].

$$U(t) = 1 - \exp\left(-\frac{3Dct}{r_0\delta\bar{c}}\right) \quad (3.46)$$

In dieser sind c die Gesamtkonzentration in der flüssigen Phase, D der mittlere, konstante Diffusionskoeffizient, r_0 der Partikelradius und δ die Filmdicke.

Die relative Austauschgeschwindigkeit $\partial U/\partial t$ ist proportional zu dem Verhältnis der Gesamtkonzentrationen c/\bar{c} und umgekehrt proportional zum Kugelradius r_0 . Die Strömungsgeschwindigkeit geht über die Filmdicke δ in die Gleichung ein.

Aus Gleichung 3.46 ergibt sich die Halbwertszeit für die beschriebene Kinetik nach Gleichung 3.47.

$$t_{1/2} = 0.23 \frac{r_0\delta\bar{c}}{Dc} \quad (3.47)$$

Mit Hilfe der Halbwertszeiten für den durch Partikeldiffusion (vgl. Gleichung 3.40) und Filmdiffusion (vgl. Gleichung 3.47) beeinflussten Transportvorgang ergibt sich ein Kriterium zur Abschätzung, welcher Transportwiderstand dominierend ist, vgl. Gleichung 3.48.

$$\begin{aligned} \frac{\bar{c}\bar{D}\delta}{cDr_0} &\ll 0.13 \quad (\text{Partikeldiffusion}) \\ \frac{\bar{c}\bar{D}\delta}{cDr_0} &\gg 0.13 \quad (\text{Filmdiffusion}) \end{aligned} \quad (3.48)$$

In Abbildung 3.13 (a) ist der Umsatz der Diffusion aus einem Feststoffpartikel für den Fall $\frac{\bar{c}\bar{D}\delta}{cDr_0} = 0.03$ sowohl nach Gleichung 3.39 (Partikeldiffusion) als auch Gleichung 3.46 (Filmdiffusion) dargestellt. Es wird deutlich, dass Partikeldiffusion der langsamere und somit die Geschwindigkeit bestimmende Mechanismus ist. In Abbildung 3.13 (b) sind die entsprechenden Daten für den Fall einer größeren Filmdicke dargestellt. Hierbei ist $\frac{\bar{c}\bar{D}\delta}{cDr_0} = 0.3$, wodurch die Filmdiffusion als dominierender Transportwiderstand gekennzeichnet ist.

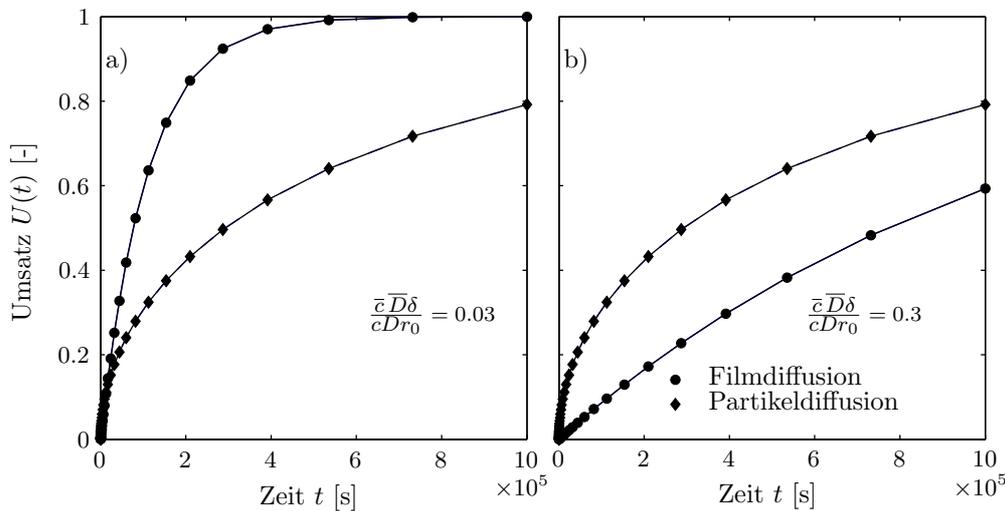


Abbildung 3.13: Diffusion aus einer Kugel: $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; $\bar{D} = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$; $\bar{c} = 2 \text{ mol}/\text{cm}^3$; $c = 0.0003 \text{ mol}/\text{cm}^3$. (a) Filmdicke: $\delta = 10^{-4} \text{ cm}$, (b) Filmdicke: $\delta = 10^{-3} \text{ cm}$.

Die Filmdicke ist eine fiktive Größe, die nicht direkt gemessen werden kann. Sie hängt entscheidend von den hydrodynamischen Verhältnissen in der flüssigen Phase um die Feststoffpartikel ab. Je nach Intensität der Durchmischung bzw. der Umströmung sind Filmdicken im Bereich 0.1 mm bis 0.001 mm zu erwarten.

Die Identifizierung des die Geschwindigkeit bestimmenden Mechanismus nach Gleichung 3.47 ist auf Grund von experimentellen Daten nur selten möglich, da die Werte für die Filmdicke und die Diffusionskoeffizienten oft unbekannt sind. Eine einfachere Bestimmung ist durch die Variation von Parametern möglich, die Rückschlüsse auf den Transportmechanismus zulassen [Hel95]. Tabelle 3.3 zeigt einen Überblick über die in Frage kommenden Parameter und deren Einfluss auf die Transportmechanismen.

Tabelle 3.3: Parameter, die die Transportmechanismen, Partikel- und Filmdiffusion charakterisieren

Einflussgröße	Partikeldiffusion	Filmdiffusion
Die Ionenbeweglichkeit: in dem Partikel	$\propto \bar{D}$	kein Einfluss
in der Flüssigkeit	kein Einfluss	$\propto D$
Korngröße	$\propto 1/r_0^2$	$\propto 1/r_0$
Konzentration c	kein Einfluss	$\propto c$
Temperatur	Zunahme (4-8% pro °C)	Zunahme (3-5% pro °C)
Rührgeschwindigkeit	kein Einfluss	nimmt zu

Die sicherste Methode zur Bestimmung des Transportmechanismus ist jedoch der so genannte "Unterbrechungstest" [KK49, KM47]. Dabei wird der Diffusionsvorgang durch

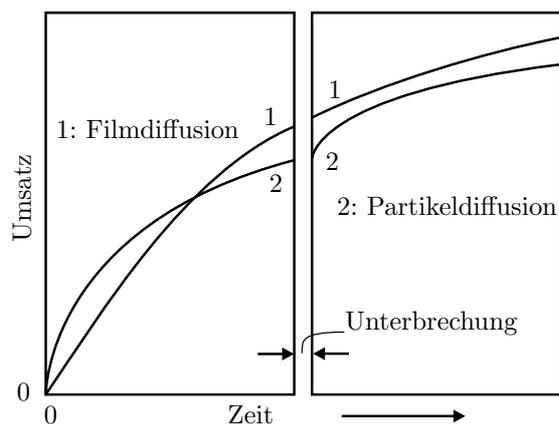


Abbildung 3.14:
Schematische Darstellung des Unterbrechungstests für (1) Filmdiffusion und (2) Partikeldiffusion als die Geschwindigkeit bestimmender Mechanismus.

Trennung der flüssigen von der festen Phase unterbrochen. Nach einer gewissen Zeit werden beide Phasen wieder in Kontakt gebracht, so dass der Transportvorgang fortgeführt werden kann, vgl. Abbildung 3.14.

Durch die Unterbrechung ist es möglich, dass sich ein Konzentrationsgradient im Feststoff, wie es bei der Partikeldiffusion der Fall ist, ausgleicht, vgl. Abbildung 3.9 (a). Bei einem erneuten Kontakt mit der flüssigen Phase setzt somit die Freisetzung mit einer höheren Umsatzrate ein. Im Falle von Filmdiffusion als dominierender Mechanismus ist die Umsatzrate vor und nach der Unterbrechung identisch. Der Grund hierfür ist, dass die Konzentration in dem Feststoffpartikel schon vor der Unterbrechung konstant ist, vgl. Abbildung 3.9 (b).

3.3.2 Demineralisierung von Getreidestroh

Obwohl die Sprossachse von Getreidepflanzen ein Hohlzylinder ist, wird im weiteren von der Geometrie einer ebenen Platte ausgegangen. Diese Vereinfachung ist durch zwei Beobachtungen möglich.

In Abschnitt 2.2 wurde gezeigt, dass die hohle Sprossachse an den Oberflächen von einer undurchlässigen Epidermis und einer Wachsschicht abgeschlossen wird. Im Inneren ist die Halmwand der Dicke s von Transportkanälen durchzogen, die parallel zur Sprossachse verlaufen. Deshalb wird angenommen, dass der Stofftransport bei der Demineralisierung ausschließlich in axialer Richtung (z) des Sprosses im Inneren der Wandung stattfindet, vgl. Abbildung 3.15. Der Transportvorgang ändert sich daher nicht, wenn der Hohlzylinder abgewickelt und auf eine planare Geometrie reduziert wird. Weiterhin hat sich gezeigt, dass die Wandung eines Strohhalms bei einer Zerkleinerung, d.h. bei Kürzung der Halme, entlang der Faserstruktur zerplatzt und so Bruchstücke in Form von Platten entstehen, vgl. Abbildung 3.15. Diese haben nach wie vor Länge l bei einer reduzierten Breite b .

Die Grundlage für die Beschreibung der Kinetik der Demineralisierung von Getreidestroh ist die Diffusionstheorie. Diese beruht auf Arbeiten von BOUCHER, BRIER und OSBURN [BBO42], die poröse Tonplatten mit Sojaöl bis zur Sättigung tränkten und diese in einem kontinuierlichen Gegenstrom mit Perchlorethylen extrahierten.

Die Übertragbarkeit dieses Ansatzes auf die Demineralisierung von Getreidestroh ist dadurch gerechtfertigt, dass die anorganischen Komponenten überwiegend in wasserlöslicher Form vorliegen und somit keine Interaktion von Feststoff und Ionen zu erwarten ist.

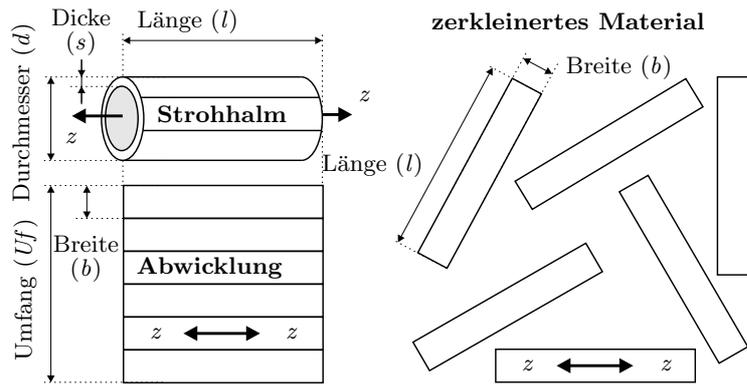


Abbildung 3.15:
Schematische Darstellungen
der Freisetzung der Anorga-
nika bei der Demineralisie-
rung mit Wasser.

Die zeitliche Änderung der Konzentration ist auch hier mit der Transportstromdichte über die Massenbilanz des Systems verbunden, vgl. Gleichung 3.49.

$$\frac{\partial c_M}{\partial t} = -\text{div}(J_M) \quad (3.49)$$

Durch die Kombination von Gleichung 3.26 und 3.49 ergibt sich für ein System mit planarer Geometrie und Diffusion entlang einer Koordinate das in Gleichung 3.50 angegebene 2. FICKSCHE Gesetz.

$$\frac{\partial c_M}{\partial t} = -\bar{D}_M \left(\frac{\partial^2 c_M}{\partial z^2} \right) \quad (3.50)$$

Die Anwendung der Diffusionsgleichung 3.50 auf den Transportvorgang im Getreidestroh setzt eine konstante Temperatur, eine homogene Anfangsverteilung, einen konstanten Diffusionskoeffizienten \bar{D}_M sowie die Vernachlässigung des Widerstands beim Übergang an das umgebende Medium voraus.

Als Anfangsbedingung wird festgelegt, dass die Ionen M gleichmäßig über das Volumen eines Strohhalmes mit der Länge l_0 verteilt sind und die entsprechende Konzentration in der umgebenden Lösung gleich Null ist, vgl. Gleichung 3.51. Wegen der Symmetrie und der Diffusion nur entlang der Richtung z ist es vorteilhaft, der zentralen Ebene senkrecht zu der Richtung z den Wert $l=0$ zuzuordnen. Die Ränder des Strohhalmes haben dann den Wert $\pm l_0/2$.

$$\begin{aligned} z > l_0/2, z < -l_0/2, t = 0 & \quad \bar{c}_M(r) = 0 \\ -l_0/2 < z < l_0/2, t = 0 & \quad \bar{c}_M(r) = \bar{c}_{M,0} = \text{konst.} \end{aligned} \quad (3.51)$$

Für die Randbedingung wird die Annahme in Gleichung 3.52 getroffen, dass die Konzentration von M in der umgebenden Lösung während des gesamten Prozesses vernachlässigbar klein bleibt.

$$z \geq \pm l_0/2, t > 0 \quad \bar{c}_M(t) = 0 \quad (3.52)$$

CRANK und BARRER geben als Lösung für die Gleichung 3.50 mit den Anfangs- und den Randbedingungen in Gleichung 3.51 und 3.52 eine exponentielle Reihenentwicklung an (Gl. 3.53) [Cra75, Bar41].

$$U(t) = 1 - \frac{\bar{q}_M(t)}{\bar{q}_{M,max}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{\bar{D} t \pi^2 (2n+1)^2}{l^2}\right) \quad (3.53)$$

Eine Überprüfung von OSBURN und KATZ in der Praxis, insbesondere an Soja, führte zu erheblichen Schwierigkeiten, wenn die Ergebnisse der Extraktionsversuche mit denen für die Tonplatten in Einklang gebracht werden sollten [OK44]. Auch die Extraktion von Zuckerrüben lässt sich nicht zufriedenstellend mit der einstufigen Diffusion nach Gleichung 3.53 beschreiben [EBRV05].

Übereinstimmend weisen alle Autoren auf die sehr komplexen Transportmechanismen hin. Für die Abweichungen der Ergebnisse der Extraktion aus einer getränkten Tonplatte als Vergleichsmaterial zu realen, vegetabilen Materialien wird die innere Struktur dieser Stoffe verantwortlich gemacht, wobei auf den Feinbau nicht eingegangen wird.

SO und MACDONALD stellen ein kinetisches Modell zur Beschreibung der Extraktion von Öl aus Rapssamen vor [SG86]. Demnach laufen bei der Extraktion zwei simultane Vorgänge ab: Zum einen eine schnelle Freisetzung des Extraktes von der Oberfläche und aus oberflächennahen, angebrochenen Zellen, zum anderen ein diffusiver, langsamerer Transport aus den inneren Bereichen des Feststoffs.

In einer allgemeineren Formulierung beschreibt OSBURN [OK44] die Extraktionskinetik bei Feststoffen, deren heterogene Struktur Bereiche mit unterschiedlichen Eigenschaften aufweist. Dieses können zum Beispiel lokal abweichende effektive Diffusionskoeffizienten auf Grund struktureller Unterschiede (z.B. Porosität) sein. Ein Beispiel für Materialien mit strukturellen Unterschieden ist Holz. Hier sind deutliche Unterschiede in den Porosität der einzelnen Ringe feststellbar.

Wird von einer homogenen Anfangsverteilung der zu extrahierenden Komponenten ausgegangen, verteilt sich der Stofftransport anteilmäßig auf die verschiedenen Bereiche. Dabei wird jeder einzelne Diffusionsvorgang durch die Gleichung 3.53 beschrieben und die Einzelumsätze mit Hilfe der Massenbilanz additiv zu einem Gesamtumsatz zusammengefügt.

Für die Beschreibung der Kinetik der Demineralisierung von Stroh wird deshalb eine zweistufiges Diffusionsmodell verwendet, vgl. Abbildung 3.16.

Dabei werden dem Strohpartikel zwei Bereiche mit je einem übergeordneten Diffusionskoeffizienten \bar{D}_M zugeordnet, die jeweils einen Mittelwert über einen Bereich mit höherer (Bereich 1) und niedrigerer Durchlässigkeit (Bereich 2) darstellen. Auf Grund des komplexen Feinbaus des Strohhalms kann eine genauere Zuordnung a priori nicht erfolgen. Eine mögliche Aufteilung ist, dass der Bereich hoher Durchlässigkeit die Xyleme mit den Transportkanälen darstellt, wogegen das Parenchymgewebe mit den interzellulären Zwischenräumen einen Bereich mit niedriger Durchlässigkeit auf Grund erhöhter Tortuosität

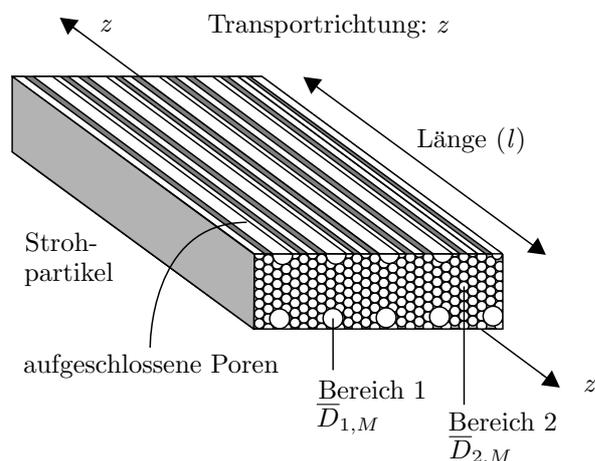


Abbildung 3.16: Arbeitsmodell zur Extraktion von wasserlöslichen anorganischen Spezies aus einem Strohalmfragment.

ist. Oberflächennahe, aufgeschlossene Zellen werden nicht als separate Fraktion behandelt, sondern dem Bereich mit dem größerem Transportkoeffizienten zugeordnet.

In Gleichung 3.54 wird das Modell aus Abbildung 3.16 beschrieben.

$$\begin{aligned}
 U_{1,M}(t) &= 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1}^2 \exp\left(-\frac{\bar{D}_{1,M} t \pi^2 (2n+1)^2}{l^2}\right) \\
 U_{2,M}(t) &= 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1}^2 \exp\left(-\frac{\bar{D}_{2,M} t \pi^2 (2n+1)^2}{l^2}\right) \\
 U_{ges,M}(t) &= F U_{1,M}(t) + (1-F) U_{2,M}(t) \quad \text{mit } F = \text{Verteilungsfaktor}
 \end{aligned}
 \tag{3.54}$$

Dabei repräsentieren $U_1(t)$ und $U_2(t)$ die Umsätze an extrahierter Spezies M aus den Bereichen mit den effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{1,M}$ und $D_{2,M}$, die jeweils über die gesamte Dauer der Extraktion konstant sind. Die Aufteilung auf die Bereiche erfolgt in Gleichung 3.54 mit dem Verteilungsfaktor F , der besagt, wie viel der Gesamtmenge zu extrahierter Substanz in dem Bereich 1 zu Beginn vorhanden war. Der Term $(1-F)$ gibt die entsprechende Menge für den Bereich 2 an.

In Abbildung 3.17 ist die Gleichung 3.54 für verschiedene Werte von F dargestellt. Für $F=1$ findet eine schnellere, für $F=0$ eine langsamere einstufige Diffusion statt. Nach den Annahmen, auf denen die Gleichung 3.54 beruht, laufen bei der Demineralisierung von Stroh gleichzeitig eine schnelle und eine langsame Diffusion ab. Die Verteilung der zu extrahierenden Stoffmenge auf die beiden Diffusionsströme erfolgt mit dem Faktor F . Die resultierenden Kurvenverläufe für den Fall, das $0 < F < 1$ ist, sind ebenfalls in Abbildung 3.17 dargestellt. Es ist in der logarithmischen Darstellung 3.17 (b) deutlich zu erkennen, dass durch die Superposition beider Transportströme ein Kurvenverlauf entsteht, der sich von der Charakteristik der einstufigen FICKSCHEN Diffusion unterscheidet.

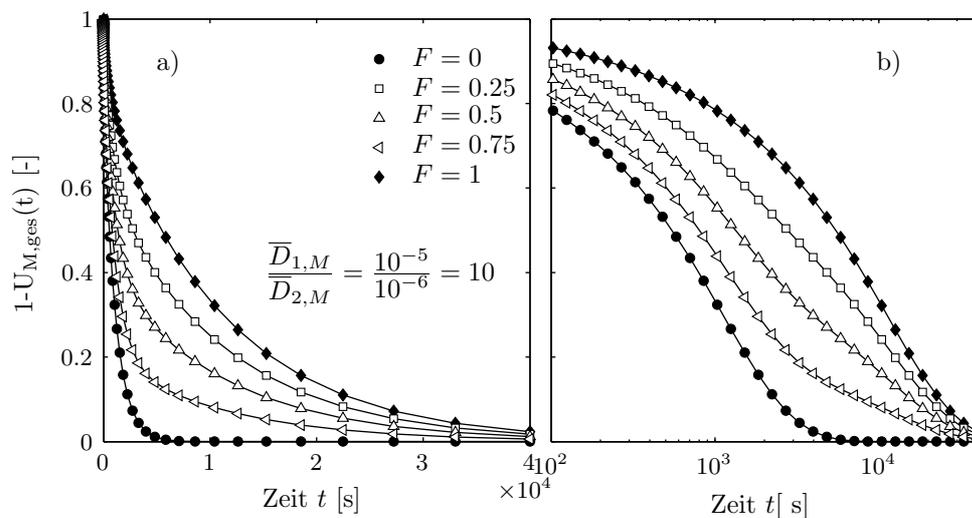


Abbildung 3.17: Grafische Auswertung von Gleichung 3.54 für verschiedene Verteilungskoeffizienten; a) lineare und b) logarithmische Auftragung von $(1-U(t))$ (Umsatz bezogen auf die Stoffmenge in dem Feststoff).

3.4 Mechanisch/Thermische Behandlung fester Brennstoffe

3.4.1 Konsolidierung

Bei dem Verfahren zur Entwässerung von Braunkohle werden zwei Effekte ausgenutzt:

- Die thermische Entwässerung
- Die Entwässerung durch Konsolidierung

Die thermische Entwässerung, die nach ihrem Entdecker auch Fleißner-Verfahren genannt wird [Fle26], beruht auf der partiellen Zerstörung und Kontraktion der kolloidalen Struktur der Kohle beim Erhitzen, so dass selbst schwer zugängliches Wasser freigesetzt und flüssig ausgetrieben wird. Der Zusammenbruch der kolloidalen Struktur ist reversibel, daher nimmt beim Abkühlen das Volumen durch Wasseraufnahme wieder zu. Dieser reversible Zusammenbruch der Kohlestruktur wird auf das Entstehen neuer interpartikulärer Bindungen in der Kohle zurückgeführt, was durch die größere Beweglichkeit der Moleküle bedingt ist. Das damit verbundene Austreten von Wasser wird durch die abnehmende Dichte und Viskosität bei höheren Temperaturen erleichtert. Eine thermische Entwässerung wird ab einer Temperatur von etwa 140°C beobachtet. Energetisch ist die thermische Entwässerung insofern interessant, dass das Wasser, einen entsprechenden Umgebungsdruck vorausgesetzt, in flüssiger Form freigesetzt wird und so die bei einer Trocknung benötigte Energie zum Verdampfen des Wassers eingespart wird.

Unterstützt wird die Entwässerung dadurch, dass ab Temperaturen von 150°C funktionelle, sauerstoffhaltige Gruppen thermisch aus der Kohlestruktur freigesetzt werden. Die entstehenden Zersetzungsgase treiben zusätzlich Wasser aus den Poren der Kohlepartikel. Zudem führt die mit der thermischen Zersetzung einhergehende Veränderung der Kohlestruktur zu einer Hydrophobierung der Kohle und damit zu einer geringeren Readsorption von Wasser bei Abkühlung.

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der thermischen Entwässerung um einen zumindest teilweise reversiblen Vorgang. Der erneuten Wasseraufnahme der Kohle bei der Abkühlung kann zuvorgekommen werden, indem das ausgetriebene Wasser vor der Abkühlung der Kohle entfernt wird. Es ist daher nahe liegend, die Kohle auszupressen.

Braunkohle zeigt unter mechanischer Belastung die gleichen Eigenschaften wie Erdbo-den. Eine kurze Einführung in das bodenmechanische Verhalten von Braunkohle wird im weiteren Verlauf dieses Abschnittes gegeben.

Braunkohle ist ein wassergefüllter, poröser Feststoff. Bei plötzlicher Belastung der Kohle erfolgt nach den Erkenntnissen von KARL VON TERZAGHI [TP61] zuerst ein Lastausgleich durch einen Druckanstieg in der Porenflüssigkeit. Der daraus resultierende Druckgradient setzt diese Flüssigkeit in Bewegung und führt zu einem Wasseraustritt. Dieser erfolgt solange, bis der Flüssigkeitsdruck abgebaut ist und der Feststoffdruck mit der aufgeprägten Last im Gleichgewicht steht. Dieser Vorgang wird "erste Konsolidierungsphase" (Index 1) genannt. Wird die Belastung aufrechterhalten, schließt sich eine "zweite Konsolidierungsphase" (Index 2) an. Hierbei gibt die Feststoffstruktur der Last nach und beginnt zu "kriechen" [Bui36].

3.4.2 Kinetik der Konsolidierung

Die Kinetik der Entwässerung wird je nach Temperatur in komplexer Weise sowohl durch die Strömungsmechanik bei der Abfuhr des Wassers als auch durch den Widerstand des Feststoffgerüsts beeinflusst. BERGINS schlägt aus diesem Grund eine vereinfachte mathematisch/physikalische Beschreibung des druck-, temperatur-, und zeitabhängigen Konsolidierungsverhaltens unter Berücksichtigung der wichtigsten Einflussgrößen anhand der experimentellen Ergebnisse vor [Ber00, Ber03, Ber04].

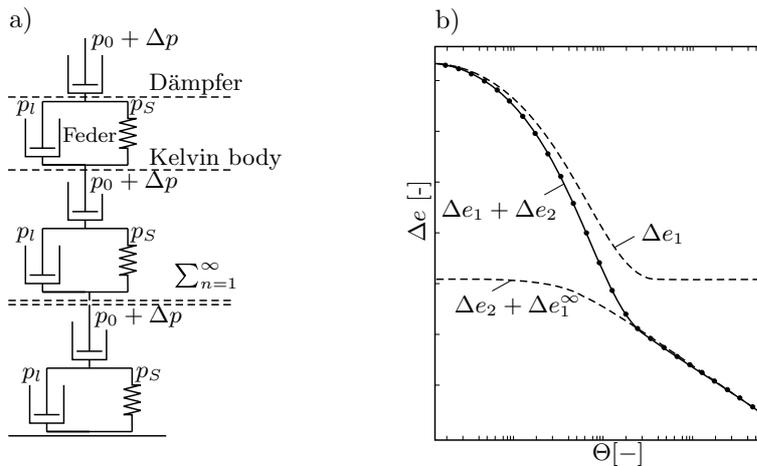


Abbildung 3.19:
 (a) Rheologisches Modell der Konsolidierung;
 (b) $\Delta e(\Theta)$ als Funktion der dimensionslosen Zeit Θ (Gleichung 3.56) [Ber00, Ber03, Ber04].

Das in Abbildung 3.19 dargestellte Modell greift auf eine rheologische Beschreibung zurück und besteht aus einer Reihe von Kelvin-Elementen, die über Dämpfer miteinander verknüpft sind, Abbildung 3.19 (a). Durch die Kelvin-Elemente werden die Vorgänge bei der ersten Konsolidierung wiedergegeben. Hierbei repräsentiert das Dämpfer-Element (Porenflüssigkeit) die hydrodynamischen Effekte und die Federn (Fester Stoff) die Kompression während der ersten Konsolidierung. Das Kriechen (sekundäre Konsolidierung) wird durch die einfachen Kelvin-Modelle nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund ist es notwendig, das Modell um die zwischengeschalteten, nicht linearen Dämpfer zu ergänzen.

Das beschriebene Modell kann durch die Superposition der primären und der sekundären Konsolidierung formuliert werden, vgl. Gleichung 3.55 und Abbildung 3.19(b).

$$\Delta e(t) = \Delta e_1(t) + \Delta e_2(t) \quad (3.55)$$

In Gleichung 3.55 repräsentiert $\Delta e(t)$ das freigesetzte Wasser aus dem Feststoff, unter der Voraussetzung, dass die poröse Struktur vollständig mit Wasser gefüllt ist, vgl. auch Abbildung 3.18.

Die mathematische Formulierung von $\Delta e_1(t)$ und $\Delta e_2(t)$ hat BERGINS [Ber04] beschrieben. Der gesamte Vorgang der Konsolidierung wird demnach durch Gleichung 3.56 ausgedrückt.

$$\begin{aligned}
e(T, p_S^\infty, \omega_0, t) &= \Delta e_1^\infty(T, p_S^\infty, \omega_0) \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4} \Theta(T, p_S^\infty, \omega_0, t)\right) \\
&\quad - C_\alpha(T, p_S^\infty) \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \log\left[1 + \frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4} \Theta(T, p_S^\infty, \omega_0, t)\right] \\
&\quad + C_\alpha(T, p_S^\infty) \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \log\left[\frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4} \Theta(T, p_S^\infty, \omega_0, t)\right] \\
&\quad + e_{eop}^*(T, p_S^\infty)
\end{aligned} \tag{3.56}$$

mit

$$\Delta e_1^\infty(T, p_S^\infty, \omega_0) = \Delta e_1^*(T, p_S^\infty) + C_\alpha(T, p_S^\infty) \log\left(\frac{\omega_0}{\omega_0^*}\right)^2 \tag{3.57}$$

und

$$\Theta(T, p_S^\infty, \omega_0, t) = \frac{C_e(T, p_S^\infty) i^2}{\omega_0^2} t \tag{3.58}$$

Die Variablen in den vorstehenden Gleichungen werden in Tabelle 3.4 erläutert.

Die Konstanten e_{eop}^* und C_α können durch eine lineare Regression der experimentellen Daten bei langen Presszeiten (Kriechbereich) bestimmt werden, vgl. Gleichung 3.59.

$$e(t, T, p_S^\infty) = e_{eop}^* - C_\alpha(T, p_S^\infty) \log(t) \tag{3.59}$$

Die Größen $C_e(T, p_S^\infty)$ und Δe_1^∞ hingegen werden durch Anpassung an experimentelle Daten ermittelt.

Der Vorteil von Gleichung 3.56 bei der Beschreibung experimentell ermittelter Daten ist, dass der Fehler bei der Bestimmung der Parameter, insbesondere durch die Anwendbarkeit von Gleichung 3.59, minimiert und die richtige Darstellung der sekundären Konsolidierung gewährleistet wird [Ber04].

BERGINS demonstriert an experimentellen Daten die gute Übereinstimmung der Entwässerungskinetik bei der Mechanisch/Thermischen Entwässerung von Braunkohlen unterschiedlicher Provenienz durch die Gleichung 3.56, [Ber00, Ber04, Ber03].

Tabelle 3.4: Beschreibung der Größen aus den Gleichungen 3.56, 3.57 und 3.58.

Größen, die durch die experimentellen Bedingungen gegeben sind:		
T	Temperatur	
p_S^∞	Verdichtungsdruck	
i	Zahl der für die Entwässerung relevanten Oberflächen	einseitige Entwässerung: $i=1$, zweiseitige Entwässerung: $i=2$
ω_0	Feststoffvolumenflächenbeladung	$\omega_0 = V_S/A$
ω_0^*	Feststoffvolumenflächenbeladung (Referenzwert) Konsolidierung	Wert ist festzulegen
Durch lineare Regression bestimmbare Größen:		
e_{eop}^*	Porenzahl nach abgeschlossener erster Konsolidierung	eop=end of primary
C_α	Koeffizient der zweiten Konsolidierung (Kriech-Koeffizient)	$C_\alpha = -\partial e / \partial \log(p_S)$
Durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmbare Größen:		
C_e	modifizierter Konsolidierungskoeffizient	$C_e \equiv f(-\partial e / -\partial p_s)$ [Ber04]
Δe_1^*	Menge an mobilem Wasser	$\Delta e_1^* = e_1^* - e_1(t)$

4 Experimentelle Untersuchungen

4.1 Untersuchte Materialien

Für eine grundlegende Beschreibung der verwendeten Materialien ist es sinnvoll, diese zunächst in Bezug auf ihren Asche- und Wassergehalt sowie die Zusammensetzung der Brennstoffasche hin zu untersuchen.

4.1.1 Weizenstroh

Für die experimentellen Untersuchungen wurde Weizenstroh aus dem südlichen Münsterland verwendet. Dieses stand in handelsüblichen Kleinballen zur Verfügung. Das Stroh war nach der Ernte im Schwad keinem Niederschlag ausgesetzt.

Das Ballenstroh ("Rohstroh") wurde für die weitere Verwendung in verschiedene Fraktionen unterteilt, was notwendig war, weil die Zusammensetzung der einzelnen Strohabschnitte zum Teil erheblich variiert, vgl. Abschnitt 2.2.2. Hierfür wurden die Bestandteile des Strohs manuell aussortiert. Die Unterteilung erfolgte dabei in die Fraktionen "Halme & Knoten", "Blätter" und "Ähren".

Für die Versuche zur kombinierten Demineralisierung und Mechanisch/Thermischen Entwässerung wurde das "Rohstroh" in der ursprünglichen Zusammensetzung verwendet. Die Fraktion "Halme & Knoten" wurden für die Gleichgewichts- und Kinetikexperimente eingesetzt. Für die übrigen Fraktionen wurde der wasserlösliche Kaliumgehalt bestimmt.

Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über den Wasser- und Aschegehalt, die Aschezusammensetzung sowie den Elementgehalt der Fraktionen "Rohstroh" und "Halme & Knoten".

Die große Bandbreite der Wassergehalte in Tabelle 4.1 ist auf die von der Wetterlage abhängige hygroskopische Feuchte der Proben zurückzuführen. Für die einzelnen Ver-

Tabelle 4.1: Wasser- und Aschegehalt, Aschezusammensetzung sowie Elementgehalt der Fraktionen "Rohstroh" (a) und "Halme & Knoten" (b)

a)	Weizenstroh: "Rohstroh"									
Wassergehalt γ_W	7.2-9.6 Gew.-%									
Aschegehalt γ_A	6.34 Gew.-%(wf)									
Aschezusammensetzung x_A [Gew. - %]	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	Rest
	0.28	7.9	22.10	2.5	0.57	0.45	56.5	5.1	2.1	2.5
Elementgehalt w [$\frac{g}{kg}$]	Na	Ca	K	Mg	Fe	Al	Si	S	Cl	
	0.1	3.6	11.6	1.0	0.2	0.2	16.7	1.3	1.3	
b)	Weizenstroh: "Halme und Knoten"									
Wassergehalt γ_W	7.6-12 Gew.-%									
Aschegehalt γ_A	4.5 Gew.-%(wf)									
Aschezusammensetzung x_A [Gew. - %]	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	Rest
	0.17	6.6	33.8	3.5	0.16	0.1	44.9	3.6	4.9	2.3
Elementgehalt w [$\frac{g}{kg}$]	Na	Ca	K	Mg	Fe	Al	Si	S	Cl	
	0.06	2.3	13.4	1.0	0.05	0.03	10.0	0.7	2.3	

suchsreihen wurde stets der genaue Wassergehalt ermittelt und in den entsprechenden Berechnungen verwendet. Die Strohproben wurden staubgeschützt an der Luft gelagert, um eine Keim- und Schimmelbildung zu vermeiden.

Das verwendete Stroh ist bezüglich des Aschegehalts und der Aschezusammensetzung repräsentativ für Weizenstroh [KH01], vgl. auch Tabelle 2.4 in Abschnitt 2.2.2 .

4.1.2 Braunkohlen

Für die experimentellen Untersuchungen wurden sechs Kohlen aus zwei Kontinenten eingesetzt, vgl. Tabelle 4.2.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Braunkohlen für die Untersuchung

Provinienz			Bezeichnung	Eigenschaften
Europa	Deutschland (Rheinland)	Tagebau Hambach	Na800*	Natriumreiche Kesselkohle; ausgeprägter "Ionenaustauscher".
	Deutschland (Rheinland)	Tagebau Hambach	HKT*	Aschereiche Problemkohle; kann nur in Mischung mit Na800 verbrannt werden.
	Griechenland	Tagebau Ptolemais	GK*	Typische Kohle "Balkan & Griechenland"; ist durchsetzt mit diskreten Mineralien.
Australien	Victoria (Latrobe Valley)	Tagebau Loy Yang	LY1*	Aschearme und feuchte Kesselkohle;"Loy Yang low ash"
	Victoria (Latrobe Valley)	Tagebau Loy Yang	LY2	Salzhaltige, feuchte Braunkohle; Problemkohle mit "torfiger" Beschaffenheit.
	Südaustralien (Adelaide)	Lagerstätte Bowmans	BM	Sehr salzhaltige, feuchte, aschereiche und "torfige" Braunkohle; kann bisher nicht als Brennstoff genutzt werden.

* Kohlen lagen in stückiger Form vor.

Die Braunkohlen lagen zum Teil in stückiger Form (Korngröße <20 mm) vor, vgl. Tabelle 4.2. Im Falle der Braunkohlen mit einer "torfigen" Beschaffenheit waren kaum feste Partikel vorhanden. Der Feststoff bestand hierbei vielmehr aus zum Teil noch erhaltenen Pflanzenfasern.

In der Tabelle 4.3 werden die verwendeten Kohlen in Bezug auf ihren Wasser-, Asche-, Elementgehalt und die Zusammensetzung der Asche charakterisiert.

Tabelle 4.3: Wasser-, Asche-, Elementgehalt und die Zusammensetzung der Asche der Braunkohlen.

a)	Na800									
Wassergehalt γ_W	50.2 Gew.-%									
Aschegehalt γ_A	5.4 Gew.-%(wf)									
Aschezusammensetzung x_A [Gew. - %]	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	Rest
	4.8	32.5	0.68	16.6	7.4	1.2	8.2	27.4	0.43	0.8
Elementgehalt	Na	Ca	K	Mg	Fe	Al	Si	S	Cl	
w [$\frac{g}{kg}$]	1.9	12.6	0.3	5.4	2.8	0.3	2.1	16.0	0.2	
b)	HKT									
Wassergehalt γ_W	50.3 Gew.-%									
Aschegehalt γ_A	16.6 Gew.-%(wf)									
Aschezusammensetzung x_A [Gew. - %]	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	Rest
	2.0	10.3	2.0	6.0	5.6	23.2	30.9	18.8	0.03	0.9
Elementgehalt	Na	Ca	K	Mg	Fe	Al	Si	S	Cl	
w [$\frac{g}{kg}$]	2.5	12.2	2.8	6.0	6.5	20.4	24.0	12.5	0.05	
c)	GK									
Wassergehalt γ_W	59.7 Gew.-%									
Aschegehalt γ_A	18.3 Gew.-%(wf)									
Aschezusammensetzung x_A [Gew. - %]	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	Rest
	0.17	48.4	0.52	6.6	5.4	8.1	14.2	15.6	0.07	0.9
Elementgehalt	Na	Ca	K	Mg	Fe	Al	Si	S	Cl	
w [$\frac{g}{kg}$]	0.2	63.2	0.8	7.3	6.9	7.8	12.1	11.4	0.13	
d)	LY1									
Wassergehalt γ_W	59.6 Gew.-%									
Aschegehalt γ_A	1.2 Gew.-%(wf)									
Aschezusammensetzung x_A [Gew. - %]	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	Rest
	16.0	4.4	0.61	13.4	3.1	22.2	4.3	35.5	0.05	0
Elementgehalt	Na	Ca	K	Mg	Fe	Al	Si	S	Cl	
w [$\frac{g}{kg}$]	1.4	0.4	0.1	1.0	0.3	1.4	0.2	1.7	0.007	
e)	LY2									
Wassergehalt γ_W	66.6 Gew.-%									
Aschegehalt γ_A	3.8 Gew.-%(wf)									
Aschezusammensetzung x_A [Gew. - %]	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	Rest
	19.4	1.9	0.9	11	1.2	25.0	15.6	23.0	1.3	0.7
Elementgehalt	Na	Ca	K	Mg	Fe	Al	Si	S	Cl	
w [$\frac{g}{kg}$]	5.4	0.5	0.3	2.5	0.3	5.0	2.8	3.5	0.5	
f)	BM									
Wassergehalt γ_W	53.3 Gew.-%									
Aschegehalt γ_A	16.4 Gew.-%(wf)									
Aschezusammensetzung x_A [Gew. - %]	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	Rest
	14.5	6.6	0.49	13.2	0.95	16.1	17.0	28.7	2	0.5
Elementgehalt	Na	Ca	K	Mg	Fe	Al	Si	S	Cl	
w [$\frac{g}{kg}$]	17.6	7.7	0.7	13.1	1.1	14.0	13.0	18.9	3.3	

Die australischen Loy Yang Braunkohlen haben eine über 50% höhere Wasserbeladung als die rheinischen Kohlen, dafür aber erheblich weniger Asche. Bei etwa gleichem Inkohlungsgrad lassen sich die Unterschiede im Wassergehalt außer anhand der Lagerstättenbedingungen durch die verschiedenen Aschegehalte erklären. Die organischen Bestandteile haben eine höhere Wasserbindungskapazität und die mineralischen Komponenten können in dieser Hinsicht als inert betrachtet werden. Die die Vorkonsolidierung mitbestimmende Lagerstättentiefe beträgt für die Proben der rheinischen Braunkohlen ca. 400 m, für die Loy Yang Kohlen ca. 100 bis 200 m¹. Im rheinischen Tagebau nimmt der Wassergehalt mit der Tiefe weiter ab und erreicht bei 640 m im Tagebau etwa 40 Gew.-%.

Die ballaststoffreiche Griechische Braunkohle zeichnet sich durch ihren sehr hohen Calciumgehalt aus, verursacht zum Teil durch Calciumcarbonat aus Muschel- und Schneckengehäusen etc. Die verwendete Braunkohle aus dem Tagebau Ptolemais ist repräsentativ für Braunkohlen aus Griechenland und dem Balkan. Auf Grund des niedrigen Gehalts an Natrium und Chlorid ist diese Kohle unproblematisch in Bezug auf Verschlackung und Verschmutzung. Lediglich der hohe Wassergehalt mindert die Qualität.

In der Lagerstätte Bowmans (100 km nördlich von Adelaide) sind die größten Braunkohlevorkommen im südlichen Australien, die wegen der guten Anbindung und Abbaubarkeit auch wirtschaftlich sehr bedeutungsvoll sind [RQMK84]. Bisher wurde mit der Exploration noch nicht begonnen, da die Qualität der Bowmans Braunkohle eine Verfeuerung in heute üblichen Staubfeuerungen verbietet. Insbesondere der außergewöhnlich hohe Gehalt an Natrium, Chlorid und Schwefel zeichnen die Bowmans-Kohle aus.

Alle Braunkohlen wurden luftdicht in Plastiksäcken verpackt und gekühlt gelagert. Vor jedem Versuch wurde der Wassergehalt gemessen, vgl. Abschnitt 4.2.2. Hiermit konnte ausgeschlossen werden, dass eine Austrocknung der Kohle zu verfälschten Ergebnissen führt.

4.2 Analytik

4.2.1 Flüssigkeitsanalyse

4.2.1.1 Metallionenkonzentrationen

Die Messung der Metallionenkonzentrationen in den wässrigen Filtraten wurde mit der **Flammen-Atom-Absorptions-Spektroskopie** (FAAS) durchgeführt. Das Messprinzip dieses emissionspektroskopischen Verfahrens erläutert LAQUA [Laq80]. Für die Analyse wurde ein Gerät der Firma Perkin und Elmer des Typs AAS 1100B eingesetzt.

Der Messbereich wurde für die Elemente Na, K, Mg und Ca mit vier Standardlösungen, deren Konzentration zwischen 0 und 5 ppm liegen, kalibriert. Zur Sicherstellung der Kalibrierung und der Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde ein Vergleichsstandard der Konzentration 2 ppm verwendet und nach jeder fünften Messprobe nachgemessen. Die Standards wurden in Polyethylen-Weithalsflaschen gekühlt aufbewahrt.

Vor der Messung mussten die Originalproben gegebenenfalls entsprechend verdünnt werden. Hierzu wurden Eppendorf-Pipetten in den Größen 1 ml bzw. 1-5 ml und Meßkolben bzw. eine Automatikbürette verwendet. Die Proben wurden in 10-20 ml Glasflaschen gekühlt gelagert.

¹Deckschicht über den Kohleflözen: Hambach~360 m, Loy Yang ~10 m.

Der in die Berechnung eingehende Messwert ist der Mittelwert aus drei Messungen je Element. Die typische Standardabweichung für die Messwerte lag in einem Bereich $< 2\%$.

4.2.1.2 Anionen

Für die quantitative Chloridanalyse wurde ein Chloridtest des Typs "Spectroquant" der Firma Merck verwendet. Dieser basiert auf der Farbreaktion von Quecksilber-(II)-thiocyanat und Eisen-(III)-thiocyanat mit Chlorid zu einem Farbkomplex. Über die Messung der Extinktion der Proben bei einer Wellenlänge von 450 nm kann im Vergleich mit einer Kalibrierkurve die Chloridkonzentration bestimmt werden. Hierzu wurde ein Photometer des Typs WTW Photometer 1500 verwendet. Eine Beeinflussung der Ergebnisse durch Eigenextinktion der Probenlösung wurde durch Blindmessungen ausgeschlossen.

Der Messbereich ist auf 1 bis 500 ppm festgelegt. Vor der Messung mussten die Originalproben gegebenenfalls verdünnt werden. Der in die Berechnung eingehende Messwert ist ein Mittelwert aus drei Messungen pro Element. Die typische Standardabweichung für die Messwerte lag in einem Bereich $< 2.5\%$.

Zur Überprüfung wurden die verwendeten Chloridstandards mit Silberchlorid potentiometrisch titriert. Hierfür wurde eine Silber/Silberchlorid-Messzelle und ein pH-Messgerät der Firma METROHM verwendet.

Sulfat wurde qualitativ durch die Reaktion mit Bariumchlorid als schwerlösliches Bariumsulfat nachgewiesen, welches in der Lösung weißen Niederschlag bildet. Hierzu wurden einige Tropfen 0.1 molare BaCl_2 -Lösung in ein kleines Becherglas gegeben, in dem sich etwa 5 ml Probenlösung befanden.

4.2.1.3 pH-Wert, Leitfähigkeit, CSB und Färbung

Messung des pH-Wertes Die pH-Werte in den Proben bzw. in den Suspensionen wurden mit handelsüblichen Glaselektroden in Kombination mit Messgeräten der Firmen METROHM, SCHOTT und CONSORT gemessen. Bei der Auswahl der Glaselektroden wurde auf die Unempfindlichkeit der Diaphragmen gegenüber Verschmutzung geachtet. Insbesondere gelöste Huminsäuren führen hier zu einer schnellen Alterung. Schliffdiaphragmen aus Glas haben sich in diesem Zusammenhang bewährt.

Für die tägliche Kalibrierung der pH-Messgeräte wurden Standardlösungen nach NIST (National Institute of Standards and Technology) verwendet. Alle Messwerte sind temperaturkompensiert, wobei die Referenz 25°C ist.

Messung der Leitfähigkeit Die elektrische Leitfähigkeit (LF) wässriger Proben beruht auf der Fähigkeit der im Wasser gelösten Ionen, elektrischen Strom zu transportieren. Die LF wird in Mikrosiemens pro Zentimeter ($\mu\text{S}/\text{cm}$) angegeben. Jedes Ion leistet zu der Gesamtleitfähigkeit einen Beitrag, der sowohl zu der Konzentration, als auch zu der Äquivalentleitfähigkeit dieses Ions proportional ist. Die LF ist eine unspezifische Aussage über die Gesamtionenkonzentration der in der Probe enthaltenen Ionen.

Die Leitfähigkeiten wurden mit Messgeräten der Firma WTW und CONSORT gemessen. Hierbei wurden 4-polige Elektroden verwendet, die besonders unempfindlich gegenüber störenden Einflüssen sind und eine rauscharme Messung ermöglichen.

Die Messgeräte wurden täglich mit einer Standardlösung auf $1413 (\mu\text{S}/\text{cm})$ bei 25°C kalibriert. Alle Messwerte sind temperaturkompensiert, wobei die Referenz 25°C ist.

Messung des CSB-Wertes Der CSB (**C**hemischer **S**auerstoff **B**edarf) ist die als Sauerstoffäquivalent ausgedrückte Menge an Kaliumdichromat, die von den in 1 l Wasser enthaltenen oxidierbaren Verbindungen unter den Bedingungen einer vorgeschriebenen Methode verbraucht wird. Die Oxidation der Wasserprobe erfolgt mit heißer schwefelsaurer Kaliumdichromat-Lösung und Silbersulfat als Katalysator. Chlorid wird durch Quecksilbersulfat maskiert. Die Menge an unverbrauchten, gelben Kaliumdichromat-Ionen wurde photometrisch (450 nm) gemessen. Für die Messung wurden Merck CSB-Küvettentests mit einem Messbereich von 10-150 mg/l und ein Messgerät des Typs WTW Photometer 1500 verwendet. Der CSB als standardisierte Methode erfasst neben dem biologisch abbaubaren auch schwer oder nicht abbaubare organische Substanzen.

Messung der Färbung Um Aussagen über die Färbung der Probe machen zu können, wurde ergänzend der spektrale Absorptionskoeffizient bei der Lichtwellenlänge 492 nm (SAK 492 nm), gemessen [Koe98]. Hierzu wurde ein Messgerät des Typs WTW Photometer 1500 verwendet. Als Nullwert diente Wasser.

4.2.2 Feststoffanalyse

4.2.2.1 Bestimmung des Asche- und Wassergehalts

Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte nach DIN 51718 durch Trocknung bei 104°C. Für die Bestimmung des Aschegehaltes sowie zur Vorbereitung der Ascheanalyse wurde eine Veraschungstemperatur von 525°C gewählt. Die in den Normen DIN 51719 und DIN 51729-1 vorgeschlagene Temperatur von 815°C ist für die Untersuchung von biogenen und jungen fossilen Brennstoffen zu hoch, weil bei diesem Vorgehen Alkalimetalle verdampfen und so ein zu niedriger Asche- und Alkaligehalt gefunden wird [Boe01].

4.2.2.2 Ascheanalyse

Die Elementgehalte in der Asche ("Aschezusammensetzung") werden, wie allgemein üblich, als oxidische Gewichtsanteile der Asche angegeben. Die Aschezusammensetzung wurde bei e.on Engineering mit einem Röntgenfluoreszenzspektrometer nach DIN 51729-10 bestimmt. Darüber hinaus wird der Elementgehalt bezogen auf die Trockenmasse des Materials angegeben, der sich aus einer einfachen Umrechnung der Oxidanalyse ergibt.

4.2.2.3 Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie (MIP=Mercury Intrusion Porosimetry) dient zur Bestimmung des Porenvolumens und beruht auf der Eigenschaft des Elements Quecksilber (Hg), keine Wechselwirkung mit den meisten Oberflächen anderer Stoffe einzugehen, so dass es zu keiner Adhäsion in Kapillaren kommt. Bei der MIP wird eine Probe von einem Quecksilberbad umschlossen. Der Druck, unter dem das Quecksilber steht, wird erhöht, um dieses in die Poren der Probe hineinzuzwingen. Der dafür bei einem bestimmten Porendurchmesser d erforderliche Druck ist durch die WASHBURN-Gleichung (vgl. Gleichung 4.1) gegeben, wobei p der auf das Quecksilber wirkende Differenzdruck ist, σ die Oberflächenspannung des Quecksilbers und Θ den Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und

Probe repräsentiert. Der Gleichung 4.1 liegt die Annahme zu Grunde, dass die untersuchten Poren zylindrische Formen haben.

$$d = -\frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos \Theta}{p} \quad (4.1)$$

Gemessen wird die bei jeweils einem bestimmten Druck durch das Eindringen von Quecksilber in die Porenstruktur der Probe hervorgerufene Volumenänderung V_i [cm^3] bzw. v_i [cm^3/g] des außerhalb der Poren verbleibenden Quecksilbers. Dabei kann entweder das verpresste Volumen bei der Kompression ("intrusion") oder das Expansionsvolumen bei Entspannung ("extrusion" oder Dekompression) gemessen werden. Alle Ergebnisse werden bezogen auf die Trockenmasse oder bezogen auf die wasser- und aschefreie Masse (waf) angegeben.

Die MIP wurde mit einem AUTOPORE II 92220 Analysator der Firma MICROMERITICS durchgeführt. Dieser Analysator kann Drücke von 3.4 kPa bis 414 MPa aufprägen und messen. Nach der Gleichung 4.1 ist dieser Druckbereich äquivalent mit Porendurchmessern von 0.0036 bis 437 μm bei einer Oberflächenspannung von 485 dyn/cm (= 0.485 N/m bei 20°C) und einem Benetzungswinkel von 140°C .

Für die Messungen wurden jeweils 0.5 bis 1.1 g getrocknete Probe in stückiger Form (2 bis 10 mm) eingewogen. Das Volumen der verwendeten Probenkammern (Penetrometer) betrug $V_{\text{Penetrometer}} = 3 \text{ cm}^3$. Die Quecksilberkompressibilität und die Deformation des Gerätes wurden durch Blindmessungen ohne Probe ermittelt und bei der Auswertung der Messergebnisse berücksichtigt.

Aus den Messwerten ergibt sich das kumulative, probenmassenspezifische Porenvolumen als Funktion des aufgeprägten Drucks, vergleichbar mit einem massenbezogenen

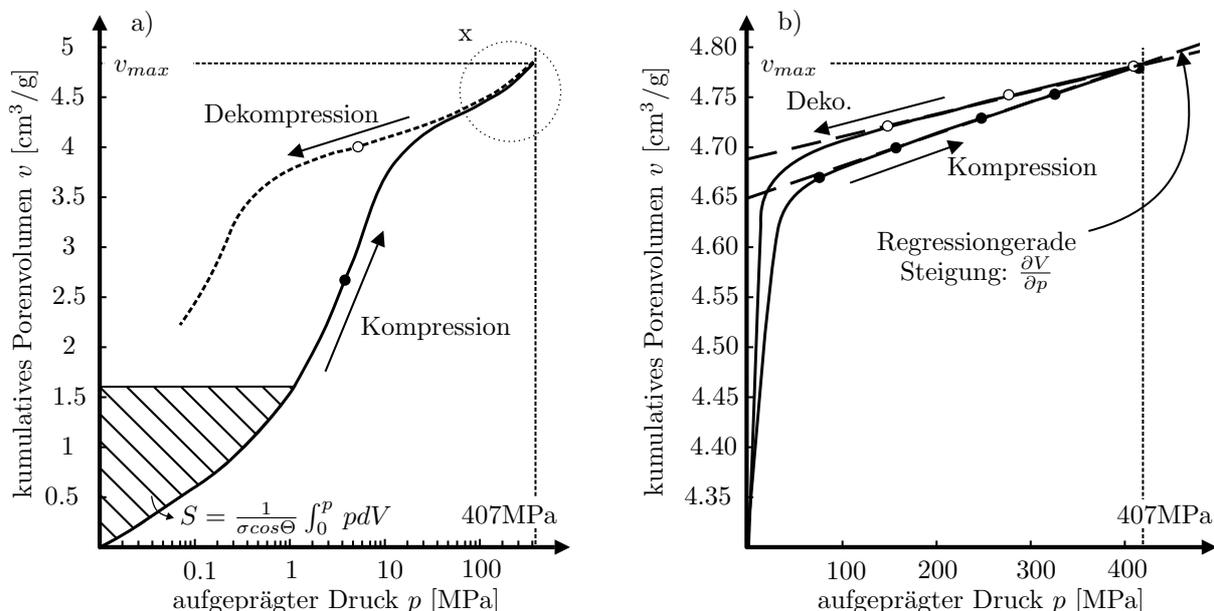


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Messwerte aus der MIP: Kumulatives probenmassenspezifisches Porenvolumen als Funktion des aufgeprägten Quecksilberdrucks; a) logarithmische Darstellung des gesamten Druckbereichs, b) Vergrößerung des Bereichs x aus Diagramm (a): lineare Darstellung des Hochdruckteils mit Regressiongeraden nach [BHSC05].

Rückstands-Summenvolumen, vgl. Abbildung 4.1.

Hierbei ergeben sich Unterschiede zwischen den Graphen der Kompressions- und Dekompressionsphase. Dieser Hystereseffekt ist auf die nicht vollständige Rückgewinnung des Quecksilbers aus der Probe zurückzuführen [BHSC05]. Andererseits kann durch den hohen Druck bei der Quecksilberbeaufschlagung während der MIP eine Kompression des Feststoffs der untersuchten Probe auftreten, wodurch ein zu großes Porenvolumen gemessen wird. BERGINS et al. schlagen deshalb eine Messwertkorrektur unter Berücksichtigung der Probenkompression vor [BHSC05]. Hierfür werden die ersten drei Messpunkte der Dekompressionskurve im Druckbereich von 400 bis 200 MPa für eine lineare Regression verwendet, vgl. Abbildung 4.1(b). Der Korrekturfaktor κ in Abhängigkeit von der Steigung der Regressionsgeraden $\frac{\partial V}{\partial p}$ ist wie in Gleichung 4.2 definiert und entspricht der Kompressibilität der Probe.

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = \rho_{He} \frac{\partial V_{Hg}/m_{Probe}}{\partial p} = \rho_{He} \frac{\partial v_{Hg}}{\partial p} \quad (4.2)$$

Der Kompressionseffekt bei der MIP wird kompensiert, indem die gemessenen Volumina gemäß Gleichung 4.3 mit dem Korrekturfaktor beaufschlagt werden. Alle im weitem dargestellten Ergebnisse der MIP basieren auf den kompensierten Messwerten.

$$v_i^{korrigiert} = v_i^{gemessen} - \frac{\kappa}{\rho_{He}} p_i \quad (4.3)$$

Die Darstellung der Ergebnisse aus der MIP erfolgt häufig als das LDI (**L**ogarithmic **D**ifferential **I**ntrusion):

$$LDI = \frac{\Delta v}{\Delta \log d} = \frac{v_{i+1} - v_i}{\log d_{i+1} - \log d_i} \quad (4.4)$$

Angegeben wird das bei der jeweiligen Druckerhöhung in den Feststoff verpresste Quecksilbervolumen in Abhängigkeit von Logarithmus des aufgeprägten Quecksilberdrucks bzw. des entsprechenden Porendurchmessers nach Gleichung 4.1.

Die Grenze zwischen inter- und extrapartikulärem Porenvolumen wird auf $50 \mu\text{m}$ festgelegt. Makroporen werden Durchmesser von 0.05 bis $50 \mu\text{m}$, Mesoporen von 0.0036 bis

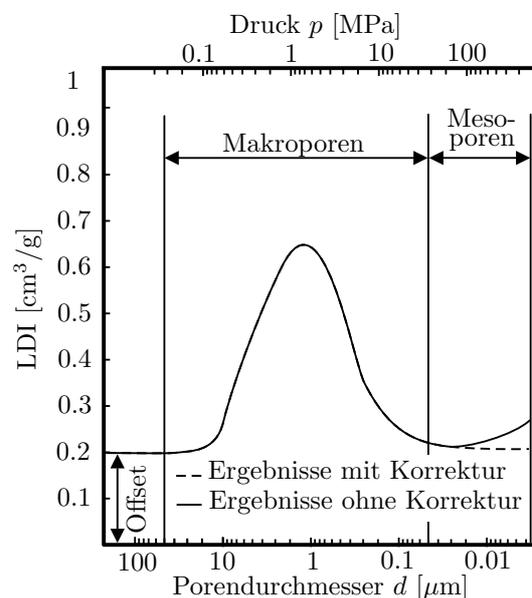


Abbildung 4.2:

Schematische Darstellung der Ergebnisse aus der MIP als das LDI in Abhängigkeit von dem aufgeprägten Quecksilberdruck bzw. von dem Porendurchmesser.

0.05 μm zugeordnet. Das Volumen der Mikroporen ($< 0.0036 \mu\text{m}$) V_{Mikro} ist mit der MIP experimentell nicht bestimmbar, kann jedoch aus der Feststoffdichte und der aus der MIP bestimmten "Matrix-Dichte"² ρ_{Matrix} nach Gleichung 4.5 berechnet werden.

$$v_{mikro} = \frac{1}{\rho_{He}} - \frac{1}{\rho_{Matrix}} \quad (4.5)$$

Das "Matrix-Volumen" V_{Matrix} wird dabei aus dem von der Probe verdrängten Quecksilbervolumen im entspannten Zustand und dem Porenvolumen berechnet, vgl. Gleichung 4.6. Das Porenvolumen v_{max} entspricht hierbei dem bei einem Druck von 414 MPa intrudierten, auf die Probenmasse m_{Probe} bezogenen Quecksilbervolumen.

$$V_{Matrix} = \underbrace{V_{Penetrometer} - \frac{m_{Hg}}{\rho_{Hg}}}_{\text{Verdrangung der Probe (drucklos)}} - \underbrace{v_{max} \cdot m_{Probe}}_{\text{Porenvolumen der Probe}} \quad (4.6)$$

Die Matrix-Dichte ist der Quotient aus Probenmasse und Matrix-Volumen.

Die Matrix-Dichten haben niedrigere Werte als die zugehörigen Feststoffdichten basierend auf der He-Pykrometrie (Poren $> 16 \text{ nm}$), da bei der MIP nur Poren größer ($> 3.6 \text{ nm}$) erfasst werden; die kleineren Porenvolumen gehen als Feststoffvolumen in die Matrix-Dichten ein, vgl. Gleichung 4.6.

Die Matrix-Dichte wird auf der Basis der asche- und wasserfreien Probenmasse berechnet. Für die Dichte der Asche wird nach GAN, NANDI und WALKER [GNW72] ein Wert von 2.7 g/cm^3 angenommen.

Als weitere, charakteristische Probengrößen kann die spezifische Oberfläche S nach Gleichung 4.7,

$$S = \frac{\sum_{d_i=0.0036\mu\text{m}}^{d_i=50\mu\text{m}} p_i \Delta V_i}{\sigma \cos \Theta} \frac{1}{m_{Probe}} \quad (4.7)$$

und der volumenspezifische mittlere Porendurchmesser \bar{d}_V nach Gleichung 4.8 aus den Ergebnissen der MIP bestimmt werden.

$$\bar{d}_V = d \left(\frac{1}{2} \sum_{d_i=50\mu\text{m}}^{d_i=0.0036\mu\text{m}} V_i \right) \quad (4.8)$$

Für die in den Gleichungen 4.7 und 4.8 verwendeten Volumina werden Werte aus dem Makro- und Mesoporenbereich der Kompressionsphase verwendet [BHSC05].

4.3 Charakterisierung der untersuchten Brennstoffe

4.3.1 Chemische Fraktionierung

LISSNER und GÖBEL [LG65, LG52] haben eine dreistufige Wäsche mit Wasser, Ammoniumacetatlösung ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) und Salzsäure (HCl) zum Nachweis von Anorganika

²Dichte des Feststoffgerüsts, engl. "skeletal"

in Kohle vorgeschlagen. Dieses Vorgehen wird in der Literatur häufig unter dem Begriff "chemische Fraktionierung" zitiert.

Die chemische Fraktionierung kann dabei sequentiell oder parallel durchgeführt werden. Auf Grund des geringeren Zeitaufwands und der dennoch hinreichend hohen Aussagekraft wurde für die Charakterisierung der untersuchten Materialien die parallele Extraktion gewählt [Boe01].

Wasser als Lösungsmittel bewirkt ein Herauswaschen von wasserlöslichen bzw. bereits gelösten Komponenten. Bei sehr geringen Feststoffbeladungen der Suspension kann es auf Grund von Autoprotolyse zu einem teilweisen Austausch organisch gebundene Metallkationen kommen, vgl. Abschnitt 3.2. Dem muss durch eine Erhöhung der Feststoffkonzentration in der Suspension Rechnung getragen werden.

Ammoniumacetat, ein neutral reagierendes Salz, wirkt ionenaustauschend auf ein- und zweiwertig gebundene Metallkationen. Nach Aussage von LISSNER [LG65] wurde bei der Extraktion mit Ammoniumacetat eine vollständige Selektivität für organisch gebundene Ionen nachgewiesen.

Durch die Behandlung mit Salzsäure wird die maximal lösliche Menge der anorganischen Substanzen bestimmt. Salzsäure ist nicht selektiv in ihrer Wirkung.

Für die parallele Extraktion wurden die zu untersuchenden Materialien in getrennten Ansätzen mit VE³-Wasser, 1.5 molarer Ammoniumacetatlösung mit einem pH-Wert von 7 und 1 molarer HCl Lösung mit einem pH-Wert von 0 suspendiert. Hierzu wurde zu Beginn des Versuches der feuchte Feststoff mit einer Abweichung von 5 Gew.-% vom Einwaagezielwert mit einer Genauigkeit von 0.1 mg eingewogen. Bei jedem Versuch wurde der Wassergehalt, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, dreifach bestimmt.

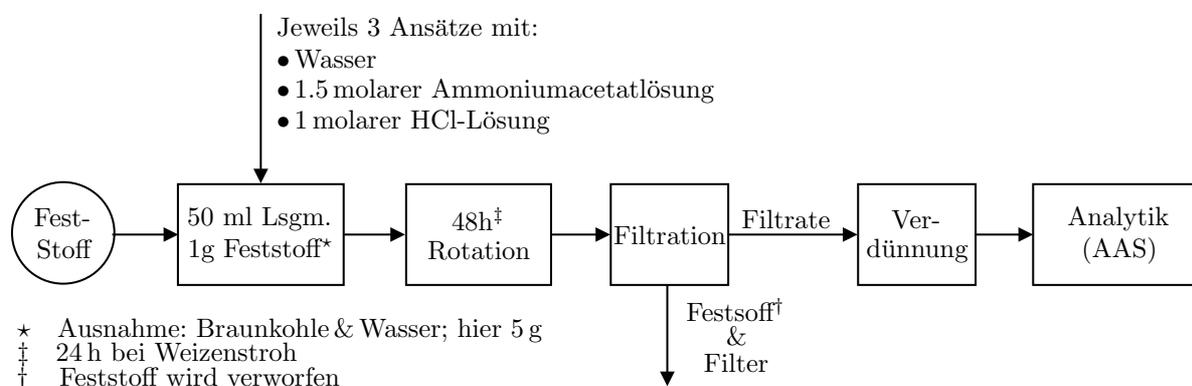


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs bei der chemischen Fraktionierung.

Die Einwaagemasse für die Extraktion mit Wasser beträgt 5 g, für die Extraktion mit Ammoniumacetat und HCl jeweils 1 g. Das zugefügte Flüssigkeitsvolumen ist in allen Fällen 50 ml, die Dosierung erfolgte mit einer 50 ml Vollpipette. Für jedes Lösungsmittel wurden pro Versuch drei Suspensionen angesetzt. Zur Ausbildung des Gleichgewichtszustandes wurden die Proben für mindestens 48 h (24 h bei Weizenstroh) in einem Rotationsgerät in Plastikerlenmeyerkolben mit Gewinde bewegt. Nach Versuchsende wurden die Lösungen durch Vakuumfiltration mit Hilfe von Büchnertrichtern und Saugflaschen vom Feststoff getrennt. Dafür wurde langsam filtrierendes "Blauband"-Filterpapier der Firma SCHLEICHER & SCHÜLL verwendet.

³voll Entsalztes Wasser

Die sich am Versuchsende im Gleichgewichtszustand in Lösung befindlichen Elemente werden wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben quantitativ bestimmt und als Stoffmenge oder Masse in Relation zu der entsprechenden im Versuch eingesetzten Feststoffmasse dargestellt. Das Bezugsvolumen entspricht der um die Wassermenge in der Einwaage erhöhten eingesetzten Lösungsmittelmenge. Die mit dem Feststoff eingebrachte Flüssigkeitsmenge wurde aus der Rohkohleeinwaage und dem Wassergehalt berechnet.

4.3.2 Bestimmung der Auswaschgleichgewichte

Im Mittelpunkt dieses Abschnitts stehen Untersuchungen über die Abhängigkeit der Demineralisierung von der Menge des Lösungsmittels in der Feststoff-Wasser-Suspension, dem eingesetzten Lösungsmittel und der Demineralisierungstemperatur. Die Versuchsparmeter für die Gleichgewichtsexperimente mit Weizenstroh und Braunkohlen sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Untersuchte Versuchsparmeter zur Bestimmung der Auswaschgleichgewichte.

	Braunkohle	Stroh
Material [†]	Na800, HKT, LY1, LY2, BM, GK	Weizenstroh
Feststoffkonzentration [g _F (wf)/g _{Lsg} (ges)]	0.01 ... 0.5	0.0046 ... 0.074
Lösungsmittel	H ₂ O, HCl (0.1*, 0.01*, 0.001, 0.001mol/l)	H ₂ O
Temperatur [°C]	25, 115, 200	25, 60, 80, 100, 120, 140,160
Reaktionszeit [s]	25°C: 48h >25°C: 24h	24h

[†]Die Abkürzungen werden in Abschnitt 4.1 beschrieben.

*Wurde nur für Na800 und HKT untersucht

Feststoffkonzentration Zur Untersuchung des Einflusses der Lösungsmittelmengen auf die Löslichkeit wurden unterschiedlich große, mit einer Genauigkeit von 0.1 mg ausgewogene Mengen Feststoff in jeweils 50 ml Lösungsmittel suspendiert. Die Dosierung des Lösungsmittels erfolgte mit 50 ml Vollpipetten. Die Feststoffkonzentration wurde dabei im Falle von Braunkohle in einem Bereich von 0.01 bis 0.5 g wasserfreier Kohle pro g Lösungsmittel variiert. Beim Weizenstroh wurde wegen der geringeren Dichte die Feststoffkonzentration zwischen 0.0046 und 0.074 g wasserfreiem Stroh pro g Lösungsmittel variiert.

Lösungsmittel Die Untersuchungen mit Weizenstroh erfolgten ausschließlich mit Wasser als Lösungsmittel, da ein Großteil der Anorganika im Stroh primär in wasserlöslicher Form vorliegt, vgl. Abschnitt 2.2.2.

Als Lösungsmittel für die Versuche mit Braunkohlen wurde Wasser sowie Salzsäurelösungen mit pH-Werten zwischen 0 und 4 gewählt. Die Verwendung von H₂SO₄ schließt sich aus, da es zur Bildung von schwerlöslichen Sulfaten, z.B. CaSO₄ mit Metallkationen aus der Kohle kommt.

Temperatur Aufgrund der geringen thermischen Stabilität der noch intakten, zellularen Struktur des Weizenstrohs wurde die maximale Versuchstemperatur bei diesem Material auf 160°C begrenzt. Im Falle von Braunkohlen wurden höhere Temperaturen gewählt, da die thermische Entwässerung erst ab einer Temperatur von etwa 115°C beginnt. Aus diesem Grund wurden die Temperaturen 25, 115 und 200°C gewählt.

Versuche bei Temperaturen von 25, 60 und 80°C wurden in 100 ml Glasflaschen mit wärmebeständigen Kunststoffverschlüssen durchgeführt. Für Versuche bei 100, 120, 140, 160 und 200°C wurden Aufschlussbomben aus säureresistentem Edelstahl verwendet. Bei allen Versuchen wurden die Bomben im Ofen auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Die Versuchsdauer betrug bei Stroh in allen Fällen 24 h. Diese Zeitbegrenzung ist wegen der sonst einsetzenden Gärung bei niedrigen Temperaturen erforderlich. Bei Braunkohlen war bei 25°C eine Reaktionszeit von 48 h notwendig, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Für alle untersuchten Materialien wurden Tests durchgeführt, um sicherzustellen, dass bei den gewählten Reaktionszeiten das Austauschgleichgewicht erreicht wurde.

Durchführung Die Versuche wurden zu Versuchsreihen zusammengefasst. In einer Reihe war jeweils die Art des Lösungsmittels und des untersuchten Feststoffs sowie die Temperatur konstant. Variiert wurde jeweils die Feststoffkonzentration in der Suspension.

Die Suspensionen wurden wie in den Abschnitten "Feststoffkonzentration", "Lösungsmittel" und "Temperatur" beschrieben angesetzt, vgl. auch Abbildung 4.4.

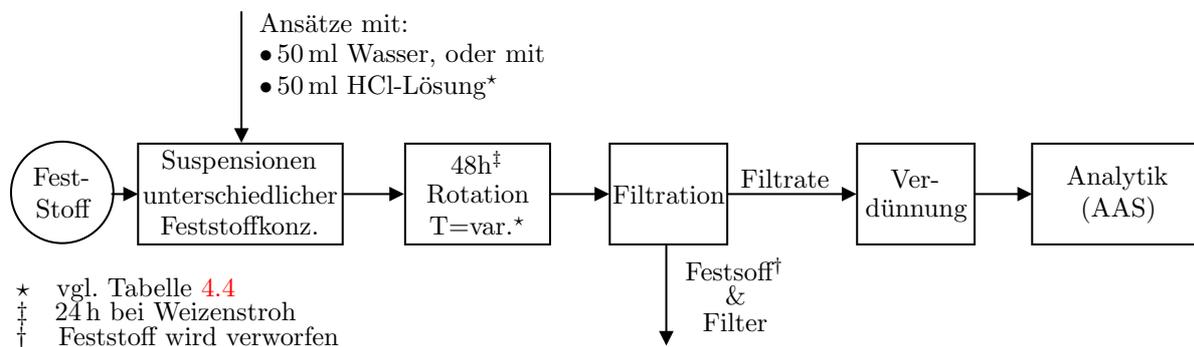


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs bei den Gleichgewichtsuntersuchungen.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Lösungen durch Vakuumfiltration mit Hilfe von Büchnertrichtern und Saugflaschen vom Feststoff getrennt. Hierbei wurde langsam filtrierendes "Blauband" Filterpapier der Firma SCHLEICHER & SCHÜLL verwendet. Die Analyse der Filtrate erfolgte gemäß Abschnitt 4.2.1

Die Ansätze der Versuche bei Temperaturen über 100°C wurden nach Ablauf der Reaktionszeit in einem Wasserbad abgekühlt, bis sich der Überdruck in den Aufschlussgefäßen abgebaut hatte.

4.4 Bestimmung der Kinetik der Demineralisierung

Zur Durchführung von kinetischen Experimenten zur Auswaschung aus Feststoffen gibt es zwei Möglichkeiten:

1) Der Feststoff wird mit einer begrenzten Menge Lösungsmittel in Kontakt gebracht ("Batch Verfahren"). Die Messung der Austauschgeschwindigkeit erfolgt über die mit der Zeit zunehmende Konzentration des zu extrahierenden Stoffes im Lösungsmittel.

2) Der Feststoff wird im Festbett mit einem ständigen Strom von frischem Lösungsmittel in Kontakt gebracht ("Säule- oder Festbettverfahren"). Die Messung der Austauschgeschwindigkeit erfolgt hierbei über die Konzentrationsänderung im Eluat.

Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde das "Batch-Verfahren" zur Bestimmung der Kinetik angewandt, da sich diese Versuchsführung für die Bestimmung der kinetischen Parameter sowie zur Identifizierung des Mechanismus eignet [Sla91].

Für die kinetischen Experimente war es notwendig, mit definierten Partikelfractionen zu arbeiten. Braunkohle, die in stückiger Form vorlag, wurden manuell zerkleinert und mit einer Laborsiebmaschine in die entsprechenden Fractionen separiert. Wegen der annähernd sphärischen Form der Braunkohlebruchstücke besteht eine Korrelation zwischen Siebmaschinenweite und Partikeldurchmesser. Einen Überblick über die für die Kinetikversuche verwendeten Braunkohlen und die gewählten Partikelfractionen gibt Tabelle 4.5.

Von dem untersuchten Weizenstroh wurde die Fraction "Halme&Knoten" für die Kinetikversuche verwendet. Wegen der einheitlichen Halmstruktur und Zusammensetzung eignet sich nur dieser Strohanteil zur Herstellung von Partikelklassen. Die Zerkleinerung des Materials erfolgte für größere Partikel (> 1 mm) manuell mit einer Schere durch Kürzen der Länge des Strohhalms, für die feineren Fractionen wurden die Halme in einer Labormühle aufgemahlen. Das zerkleinerte Material wurde mit Hilfe einer Laborsiebmaschine separiert. Die erhaltenen Siebfractionen sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Im Falle von Stroh können jedoch keine Rückschlüsse von den verwendeten Siebmaschinenweiten auf die Partikelgrößen gezogen werden, weil die Halme teilweise senkrecht durch die Siebmaschinen fallen. Die Siebung dient deshalb als Vorfractionierung. Eine genaue Korngrößenanalyse wurde fotografisch durchgeführt.

Tabelle 4.5: Siebfractionen für die Größenaufteilung der untersuchten Materialien

	Braunkohle	Stroh
Material [†]	Na800, HKT, LY1	Weizenstroh "Halme&Knoten"
Siebfractionen [mm]	0.5 - 1 1 - 1.4 2 - 2.8 2.8 - 4 4 - 5.6	0.25 - 5 0.7 - 1 1.4 - 2* 2 - 2.8* 2.8 - 4* 10**

[†]Die Abkürzung werden in Abschnitt 4.1 beschrieben.

*Handgeschnittene Fractionen, gesiebt.

**Handgeschnittene Fractionen, auf Maß gekürzt.

4.4.1 Batch-Demineralisierung

Die Versuche zur Bestimmung der Demineralisierungskinetik im Rührkessel wurden mit einem Versuchsaufbau, wie in Abbildung 4.5 dargestellt, durchgeführt.

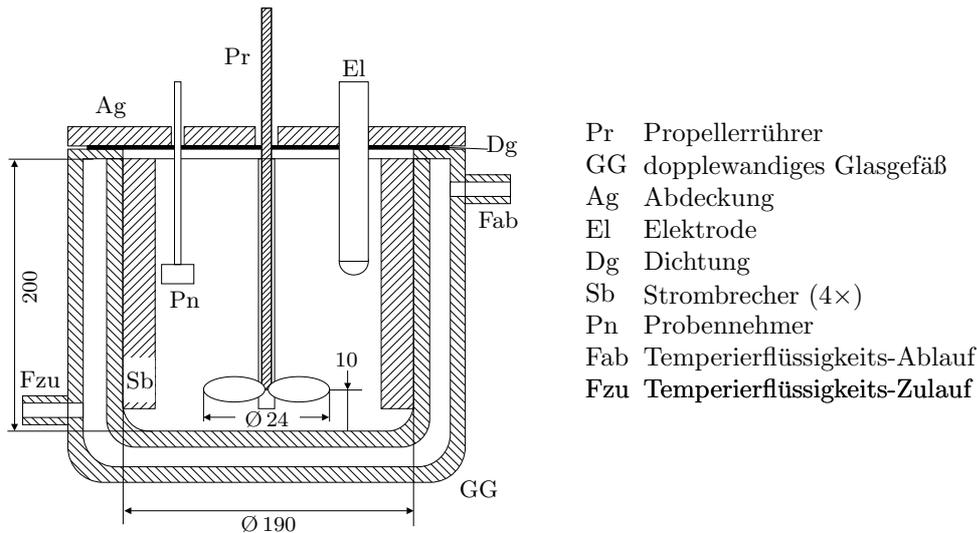


Abbildung 4.5: Versuchsaufbau für die Untersuchung der Demineralisierungskinetik

Als Rührbehälter wurde ein doppelwandiger Glasbehälter mit einem Fassungsvermögen von 2l verwendet, der mit vier Strombrechern bestückt war, die eine Rotation der Suspension vermeiden und eine gute Durchmischung gewährleisten. Als Rührer wurde ein Dreiblatt-Propellerrührer verwendet, dessen Drehzahl sich von 0-2000 U/min einstellen und digital ablesen lässt.

Die Temperierung des Doppelmantels erfolgte mit einem Umlaufthermostat, der mit Wasser als Wärmeträger einen Einsatzbereich von ca. 5 bis ca. 80°C hatte. Die Einstellgenauigkeit betrug dabei $\pm 1^\circ\text{C}$.

Um ein Verdampfen der Flüssigkeit bei erhöhten Reaktionstemperaturen zu vermeiden, konnte der Behälter mit einem abdichtenden Kunststoffdeckel verschlossen werden. Der Deckel wurde mit Aussparungen für Rührwelle, Messelektrode und Probennehmer versehen.

Eine Übersicht über die Versuchparameter der durchgeführten Experimente gibt Tabelle 4.6.

Tabelle 4.6: Parameter für die Kinetikversuche

	Braunkohle	Stroh
Material [†]	Na800, HKT, LY1	Weizenstroh "Halme & Knoten"
Einwaagemasse [g]	35, 70, 140	5
Demin.-medium	H ₂ O, HCl (0.1n), pH=1 HCl (0.01n), pH=2 HCl (0.001n), pH=3	H ₂ O
Siebfraktionen [mm]	vgl. Tabelle 4.5	
Temperatur [°C]	25*, 45*, 65*	5, 25, 50, 75
Drehzahl [U/min]	100, 300, 500	500 [‡]

[†]Die Abkürzung werden in Abschnitt 4.1 beschrieben.

*Empfohlener Einsatzbereich der verwendeten pH-Elektroden: 25-70°C .

[‡]Niedrigere Drehzahlen sind wegen Flotation nicht möglich.

Die abgewogenen Feststoffmengen wurden zu Beginn des Versuches in das temperierte Lösungsmittel durch kurzzeitige Erhöhung der Rührerdrehzahl eingebracht. Der Zeitpunkt der Feststoffzugabe kennzeichnet den Versuchsbeginn. Die Versuchsdauer wurde mit einer Stoppuhr bestimmt. Die Fehler der Festlegung des Zeitnullpunktes lagen bei < 3 sec.

Die Probenentnahme erfolgte mit 20 ml Kunststoffspritzen, die über einen Silikonschlauch mit einem in der Suspension befindlichen Vorfilter (Filtermittel: Metallsieb, Maschenweite ca. $80 \mu\text{m}$) verbunden waren. Die Probenvolumina betragen jeweils 5 ml. Die entnommenen Proben waren somit frei von Feststoffpartikeln $> 80 \mu\text{m}$. Dieses gewährleistete eine hinreichend schnelle Unterbrechung der Reaktion in den Proben, da angenommen werden kann, dass der Auswaschvorgang bei Partikeln im μm -Bereich sehr schnell abgeschlossen ist. Die erste Probe wurde jeweils nach ca. 20 s genommen.

Die Proben wurden durch Zentrifugieren bei 6000 U/min geklärt. Die Aufbereitung und Analyse erfolgte wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben.

Für den so genannten "Unterbrechungstest" (vgl. Abschnitt 3.3.1.3) wurden nach einer Versuchszeit von etwa 15-20 min die Feststoffpartikel mit Hilfe eines Metallsiebs von der flüssigen Phase getrennt. Die Flüssigkeit wurde bis zur Fortsetzung des Versuchs aufbewahrt. Der Versuch wurde anschließend für zwei Stunden unterbrochen, bis die beiden Phasen für eine Weiterführung der Demineralisierung wieder vereinigt wurden.

4.5 Kombinierte Demineralisierung und MTE

Die experimentellen Untersuchungen zur kombinierten Demineralisierung und MTE (DMTE) wurden in einer Laboranlage durchgeführt. Beide Schritte erfolgten bei diesem Versuchsaufbau im selben Behälter. Die Aufheizung für die MTE wurde dabei nicht durch kombiniertes Durchströmen mit Heißwasser und Dampf, sondern durch externes Aufheizen der Kohle-Suspension realisiert. Untersuchungen haben gezeigt, dass die so erhaltenen Entwässerungsergebnisse auf das "reale" MTE-Verfahren übertragbar sind [Ber00].

4.5.1 Versuchsaufbau

Kernstück der in Abbildung 4.6 skizzierten Versuchsanlage war eine INSTRON Zug-Druck-Prüfmaschine Modell 1195, mit der sowohl eine Verdichtung bei konstanter Vorschubgeschwindigkeit (0.5 mm/min bis 500 mm/min) als auch bei konstanter Verdichtungskraft (bis 30 kN) durchgeführt werden kann.

Der Versuchsbehälter (VB) wird auf einem unten am Kraftrahmen (KR) montierten Tisch fixiert. Die Kolbenstange (KS) wird über eine durch Spindeln (SP) angetriebene Traverse (TR) bewegt. Das Rohrleitungssystem der Versuchsanlage ist für eine beidseitige Entwässerung ausgelegt. Die entfernte Flüssigkeit wird in einem Kondensator rückgekühlt und aufgefangen, vgl. Abbildung 4.6. Der Flüssigkeitsdruck in dem Versuchsbehälter wird mit einem Überströmventil geregelt. Der Einstellwert war bei allen Versuchen 20 bar, wodurch gewährleistet ist, dass es nicht zu Verdampfung der Flüssigkeit bei Versuchstemperaturen bis 200°C in der Anlage kommt.

Neben den aufgegebenen Kräften wird auch die Kolbenposition über elektronische Längenmessungen (LM) erfasst. Alle Meßdaten wurden von einem Computer mit A/D-Wandler für die weitere Auswertung registriert, vgl. Abbildung 4.6. Für die

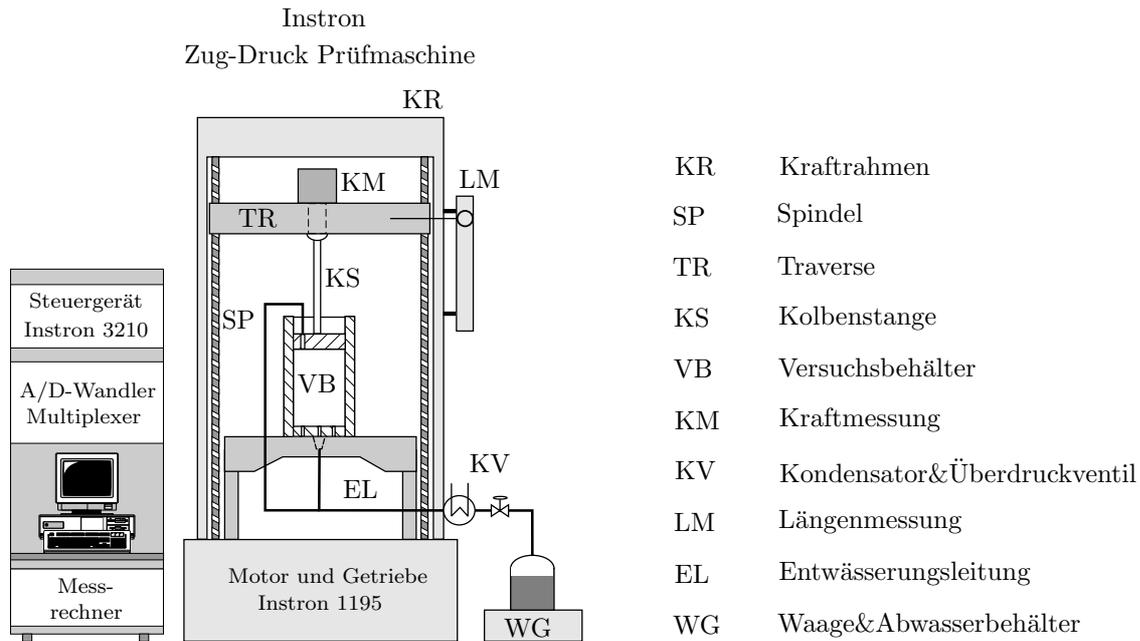


Abbildung 4.6: Laboranlage zur kombinierten Demineralisierung und Mechanisch/Thermischen Entwässerung

Längenmessungen wurden aufgrund der Wärmedehnung sowie der druckabhängigen elastischen Verformung der Anlage Kalibrierkurven aufgenommen.

Der zylindrische Versuchsbehälter (Abbildung 4.7) mit einem Innendurchmesser von 70 mm und einer Wanddicke von 5 mm ist aus säurefestem Edelstahl gefertigt und für Drücke bis 13 MPa ausgelegt. Die Beheizung und Kühlung mit Thermoöl erfolgt über einen Doppelmantel und die durchbohrte Bodenplatte. Das Filtermittel an der Ober- und Unterseite besteht aus einer Kombination aus feinem Edelstahlnetz ($80\ \mu\text{m}$) und Filterpapier (Schwarzband der Firma SCHLEICHER & SCHÜLL) zur Rückhaltung der Kohle so-

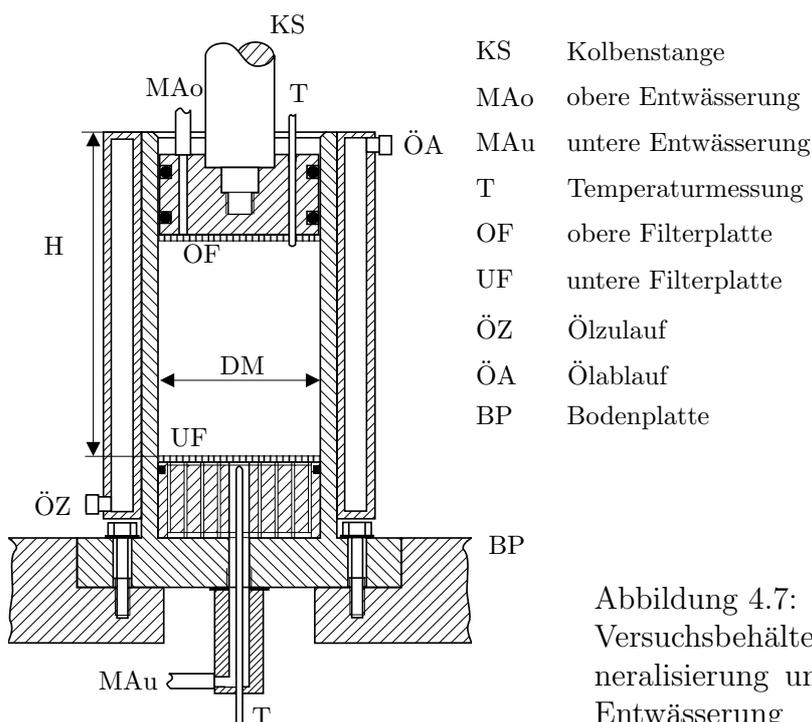


Abbildung 4.7:
Versuchsbehälter zur kombinierten Demineralisierung und Mechanisch/Thermischen Entwässerung

wie zusätzlich aus einem groben Edstahlgewebe zur Sicherstellung einer gleichmäßigen Entwässerung über die Fläche. Hierzu dienen auch in den Kolben und die Bodenplatte eingearbeitete Kanalsysteme. Die Temperaturen werden über NiCr-Ni Thermoelemente im Kolben und im Boden des Behälters gemessen. Magnetisch-induktive Aufnehmer für Druckmessungen bis 6 MPa befinden sich in den zu- und abführenden Rohrleitungen entsprechend dem Fließbild in Abbildung 4.8.

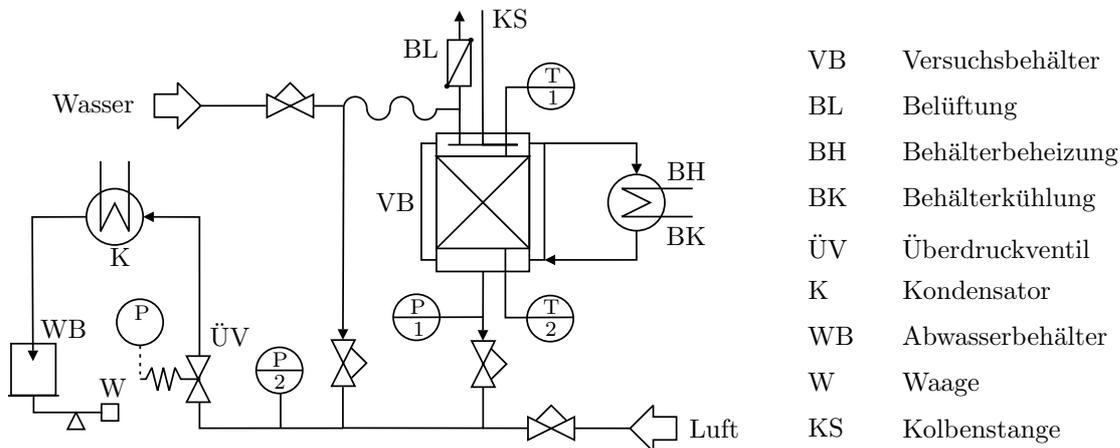


Abbildung 4.8: Fließbild der Versuchsanlage zur kombinierten Demineralisierung und Mechanisch/Thermischen Entwässerung.

Der Kolben ist durch zwei Viton-O-Ringe gegen den zylindrischen Behälter abgedichtet, so dass in allen Versuchen, auch bei Beschädigung einer der Ringe durch Feststoffpartikel, vollständige Dichtheit gewährleistet werden kann.

4.5.2 Versuche zur DMTE

Die Versuche zur DMTE hatten folgenden Ablauf:

1. Befüllung der Anlage mit einer definierten Menge an Material und Demineralisierungsmedium
2. Bildung einer homogenen, blasenfreien Suspension durch Rühren
3. Aufheizen und halten der Suspension bei der gewünschten Entwässerungstemperatur für die festgelegte Reaktionszeit
4. Starten der mechanischen Entwässerung nach Beendigung der Demineralisierung durch Verdichtung mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit des Kolbens
5. Verdichtung bei maximalem, konstantem Pressdruck⁴ für eine definierte Zeit ("Presszeit")
6. Abkühlen der Preßlinge zur Vermeidung von Readsorption unter Belastung bis ca. 80 °C

Im Gegensatz zur Aufheizung wird die Konsolidierung ähnlich der "realen" MTE durchgeführt. Bei der in Abbildung 4.9 gezeigten einstufigen Verdichtung wird der Kolben stetig

⁴Der Pressdruck ist der tatsächlich auf den Feststoff ausgeübte Druck und ergibt sich aus der Differenz von aufgeprägtem Druck und Flüssigkeitsdruck.

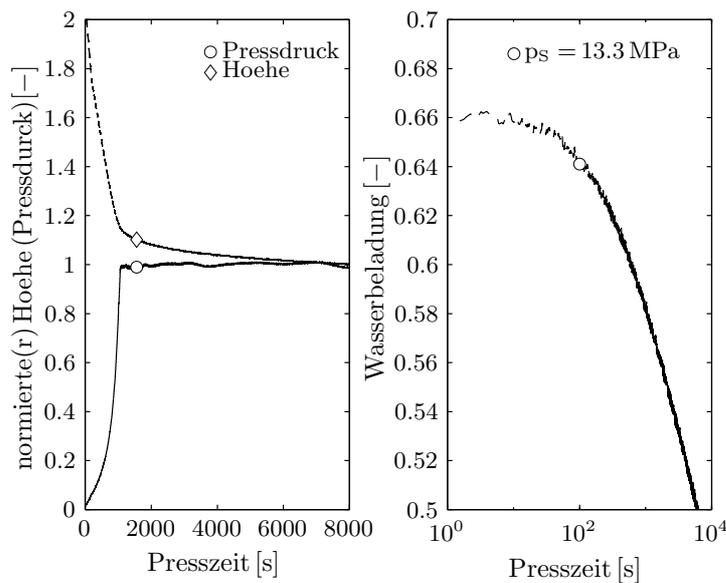


Abbildung 4.9:
Beispiel eines Ver-
suchs mit einer
einstufigen Konsoli-
dierung [WBS04]

bis zum Erreichen des maximalen Pressdrucks herabgefahren. Ab hier wird dieser über einen vorgegebenen Zeitraum konstant gehalten.

Der zeitliche Verlauf des Pressdrucks und die daraus resultierende Änderung der Schüttungshöhe sind in Abbildung 4.9(a) dargestellt. Der Feststoffdruck, der proportional zum Pressdruck ist, baut sich durch die begrenzte Geschwindigkeit der Zug-Druck-Prüfmaschine bei gleichzeitig hoher Kompressibilität der Haufwerke der untersuchten Materialien zunächst langsam auf. Nach Erreichen des maximalen Feststoffdrucks wurde dieser über 10000 s gehalten. In Abbildung 4.9(b) ist die resultierende Wasserbeladung des Feststoffs aufgetragen.

Im einzelnen wurden die in Tabelle 4.7 aufgeführten Versuchsparameter untersucht.

Tabelle 4.7: Untersuchte Versuchsparameter

	Braunkohle	Stroh
Temperatur $[^{\circ}\text{C}]$	25, 115, 160, 200	25, 60, 80, 100, 120, 160
Pressdruck $[\text{MPa}]$	6	2, 4, 6
Demin.-Medium	H_2O ; HCl (0.1, 0.01, 0.001 mol/l)	H_2O
Einwaage Medium $[\text{g}]$	150	300
Material [†]	Na800, HKT, LY1, LY2, BM, GK	Weizenstroh
Einwaage Material $[\text{g}]$	250	30
Reaktionszeit $[\text{s}]$	6400	6400
Presszeit $[\text{s}]$	10000	10000

[†]Die Abkürzungen werden in Abschnitt 4.1 beschrieben

Die Versuchsparameter ergaben sich aus Voruntersuchungen, die im Falle von Braunkohle in [WQCS02, WBS04] veröffentlicht sind. Die niedrigeren Prozeßtemperaturen und das kleinere Feststoff/Flüssigkeits Verhältnis bei den Versuchen mit Weizenstroh resultieren aus geringer thermischer Stabilität der noch intakten zellulären Pflanzenstruktur und der niedrigen Schüttdichte.

Da zu Beginn der Versuche die Kohle vollständig mit Flüssigkeit gesättigt war, kann der zeitliche Verlauf des Wassergehalts aus dem am Versuchsende bestimmten Wert des Wassergehalts (Feststoffanalyse: vgl. Abschnitt 4.2.2) und dem Verlauf der Schichthöhe berechnet werden. Eine Bestimmung des zeitabhängigen Wassergehalts über die ausgepresste Flüssigkeitsmenge ist bei hohen Temperaturen nicht möglich, da Zersetzungsgase bereits während der Aufheizphase stossweise Flüssigkeit über das Überdruckventil aus dem Versuchsraum auspressen.

Die bei der Konsolidierung der Versuchsmaterialien ausgetriebene Flüssigkeit sowie das Waschwasser, mit dem die Versuchsanlage nach jedem Versuch gespült wird, werden mit einem $0.45\ \mu\text{m}$ Teflon Membranfilter geklärt und für die weitere Analyse gekühlt gelagert. Die Abwässer aus der Strohbehandlung werden tiefgefroren gelagert, da sonst auf Grund des hohen Gehaltes an organischen Substanzen, wie Kohlenhydrate, eine Fermentation nicht auszuschließen ist.

Die flüssigen Produkte werden wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben analysiert.

5 Ergebnisse

5.1 Charakterisierung der untersuchten Brennstoffe

Basierend auf dem in den Abschnitten 4.3.1 und 4.3.2 vorgestellten Versuchen werden im folgenden die Ergebnisse der chemischen Fraktionierung und der Gleichgewichtsuntersuchungen für die Brennstoffe Weizenstroh und Braunkohle vorgestellt.

5.1.1 Weizenstroh

Als Ergebnis eigener Voruntersuchungen sind in Abbildung 5.1 die mit Wasser herauswaschbaren Mengen an Kalium für verschiedene morphologische Fraktionen des verwendeten Weizenstrohs dargestellt.

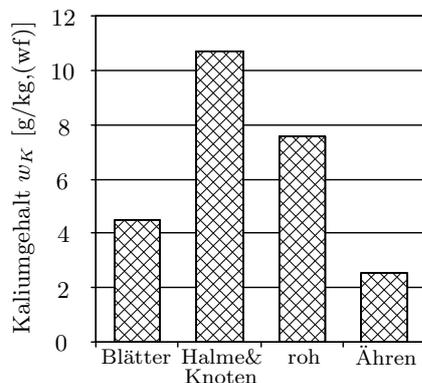


Abbildung 5.1:
Kaliumgehalt der Strohfraktionen bei 25°C mit Wasser als Demineralisierungsmedium

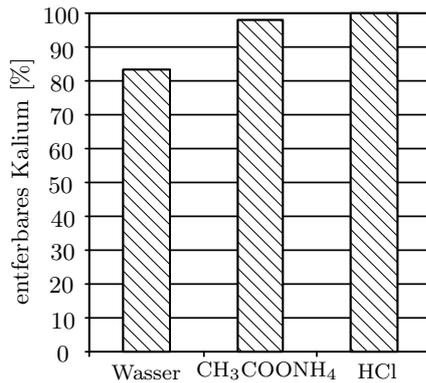
Die Ergebnisse bestätigen, dass Kalium als mobiles Element in der abgestorbenen Getreidepflanze hauptsächlich in den nicht-vegetativen Pflanzenteilen (Halmen & Knoten) vorliegt. Wird unterstellt, dass die untersuchte Fraktion "roh"¹ eine repräsentative Verteilung an Halmen und Blättern aufweist, kann an Hand von Abbildung 5.1 abgeschätzt werden, dass das unfraktionierte Stroh aus ca. 70 Gew.-% Halmen sowie aus ca. 20 Gew.-% Blättern besteht. Dieses entspricht den in Abbildung 2.8 angegebenen Referenzwerten.

5.1.1.1 Chemische Fraktionierung

Kalium in der Fraktion "Halme & Knoten" liegt bei 25°C zu ca. 84% in wasserlöslicher Form vor, vgl. Abbildung 5.2. Dieses entspricht einer Menge von 11.2g Kalium je kg Stroh (trocken). Die vollständige Eluation von Kalium mit einer wässrigen Ammoniummactetatlösung deutet darauf hin, dass ca. 15% des Kaliums im Weizenstroh in organisch gebundener Form vorliegen. Dagegen ist der nur mit HCl lösbare Anteil sehr gering.

Bei der Behandlung von Stroh mit Ammoniumacetat und HCl kommt es zu einer intensiven Braunfärbung sowohl des festen Probenmaterials als auch der flüssigen Phase. Der zurückbleibende Feststoff erweist sich hierbei als deutlich in seine Faserbestandteile aufgeschlossen.

¹Das Ballenstroh im Anlieferungszustand wird als "roh" bezeichnet.



	Kalium [g/kg] [†]	Chlorid [g/kg] [†]
Wasser*	11.2	3.3
CH ₃ COONH ₄	13.2	-
HCl	13.7	-

*lösbarer Anteil bei 25°C

[†]bezogen auf die Trockensubstanz (wf)

Abbildung 5.2: Ergebnisse der parallelen Fraktionierung (Abschnitt 4.3.1) für das untersuchte Weizenstroh bei 25°C. (Fraktion: Halme&Knoten, 100 Prozent entsprechen 13.4 g/kg, vgl. Tabelle 4.1). Tabelle: Analyseergebnisse für Kalium und Chlorid.

Wegen der Eigenfärbung der Filtrate aus der Ammoniumacetatbehandlung ist eine photometrische Bestimmung des Chloridgehalts nur für die Extraktion mit Wasser möglich.

Bei der Wasserbehandlung ist der gemessene Gehalt an Chlorid 3.3 g/kg niedriger als der für Kalium; damit liegt kein stöchiometrisches Verhältnis vor. Nach MARSCHNER [Mar86] ist Nitrat das zweite, wichtige Gegenion von Kalium in Getreidestroh.

5.1.1.2 Gleichgewichtsuntersuchung

Die Abbildungen 5.3(a) zeigen die Kaliumkonzentrationen c_K in Suspensionen von Weizenstroh der Fraktion "Halme&Knoten" sowie dem Demineralisierungsmedium Wasser als Ergebnisse der in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Versuche. In den Abbildungen 5.3(b) sind die korrespondierenden freigesetzten Kaliumgehalte w_K in Abhängigkeit von der Feststoffbeladung C_S dargestellt, vgl. auch Abschnitt 3.2.1. Zusätzlich wird jeweils die Extraktionstemperatur variiert. In den mit "1" gekennzeichneten Diagrammen ist ein Temperaturbereich von 5 bis 100°C und in den mit "2" ein Temperaturbereich von 100 bis 160°C dargestellt. Die Zuordnung der Temperaturen erfolgt dabei unter dem Kriterium, dass der mittlere quadratische Fehler für die Datenpunkte bei einer Feststoffbeladung <5% ist. Hieraus ergibt sich eine eindeutige Unterscheidung der Temperaturbereiche von kleiner bzw. größer 100°C.

Die Mittelwerte der Daten für die untersuchten Feststoffkonzentrationen ergeben in den Abbildungen 5.3(a) für beide Temperaturbereiche Geraden. Hieraus resultieren jeweils konstante, freigesetzte Gehalte an Kalium, vgl. Abbildungen 5.3(b). Im unteren Temperaturbereich werden 11 g/kg und im oberen Temperaturbereich 13.5 g/kg mit Wasser als Lösungsmittel eluiert. Hierbei ist auffällig, dass innerhalb der Bereiche 1 und 2 keine Abhängigkeit von der Temperatur zu beobachten ist. Der für den unteren Temperaturbereich ermittelte Kaliumgehalt stimmt mit dem durch die chemischen Fraktionierung ermittelten Wert für den wasserlöslichen Kaliumanteil überein, vgl. Abbildung 5.2. Die im oberen Temperaturbereich freigesetzte Kaliummenge entspricht dagegen dem durch Extraktion mit Ammoniumacetat bzw. HCl ermittelten Wert.

Auf den Temperatureinfluss bei der Extraktion gehen auch DOUSE und UGSTAD [DU75] ein, wobei nicht Stroh sondern die Gewebe von Früchten untersucht wurden. Der Temperatureinfluss wirkt sich wie bei der Zuckerextraktion einerseits auf die Erhöhung der

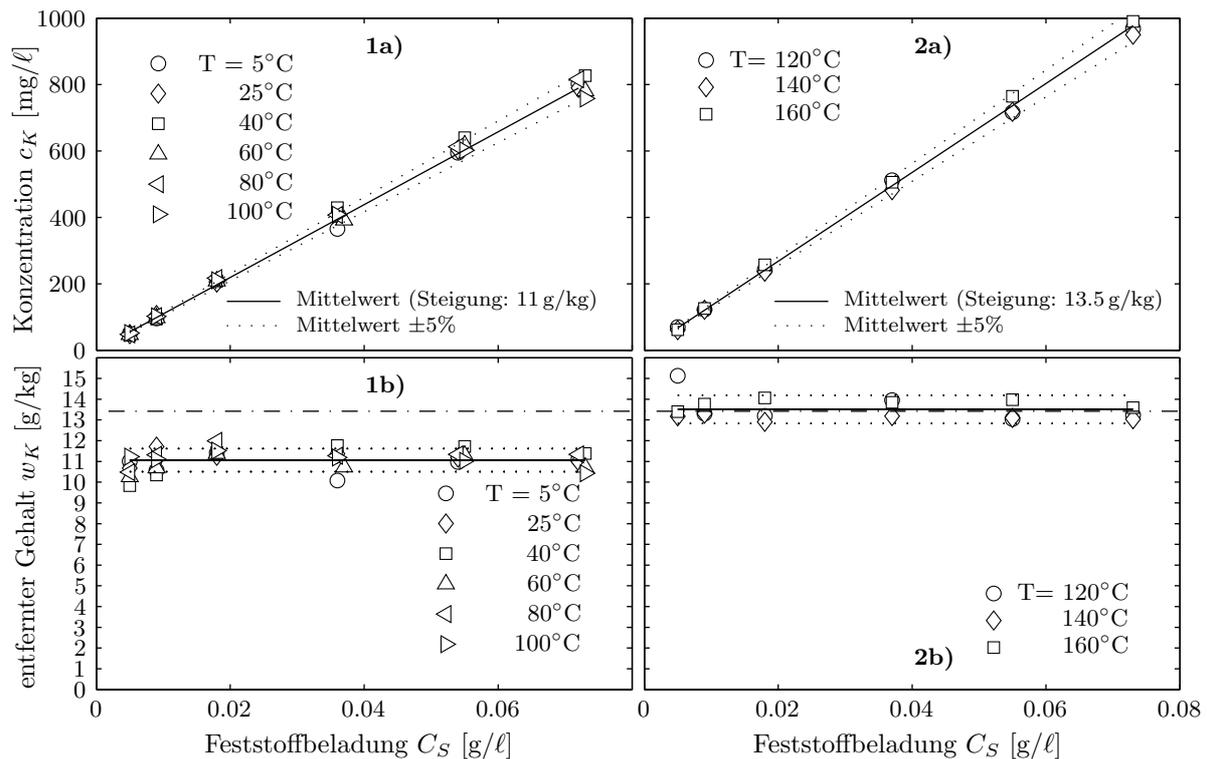


Abbildung 5.3: Reihe **a**: Kaliumkonzentration c_K in Abhängigkeit von der Feststoffbelastung C_S und der Temperatur (**1**: 5 bis 100°C und **2**: 120 bis 160°C), Reihe **b**: entfernte Kaliumgehalte w_K ; vgl. Abschnitt 3.2 und 4.3.2.

Durchlässigkeit der Zellmembranen, andererseits auf die Denaturierung des Zytoplasmas aus. Bei Temperaturen oberhalb von 80°C wurde der Zerfall des Gewebes beobachtet, wobei Pektinstoffe der Zellwände gelöst werden. Dies deckt sich mit der Beobachtung aus den durchgeführten Versuchen, dass das bei Temperaturen von mehr als 100°C demineralisierte Stroh eine braune Farbe annimmt und in Fasern aufgeschlossen ist.

Für den sprunghaften Anstieg der extrahierbaren Menge an Kalium bei $\geq 100^\circ\text{C}$ gibt es zwei mögliche Gründe. Zum einen kann es durch die Erhöhung der Durchlässigkeit der Zellmembranen zu einer Freisetzung von Kalium aus Bereichen der Strohstruktur kommen, die bei niedrigen Temperaturen nicht zugänglich sind, wie zum Beispiel aus Zelleinschlüssen im Bereich des Parenchymgewebes. In diesem Fall handelt es sich um einen thermischen Aufschluss des Strohs. Die andere Möglichkeit ist, dass die funktionellen anionischen Ankergruppen des organisch gebundenen Kaliums durch Plasmolyse abgespalten werden. Dieses setzt das Vorhandensein von organisch gebundenen Kaliumanteilen voraus. Die bisherige Interpretation der Ergebnisse der chemischen Fraktionierung des untersuchten Weizenstrohs scheint dieses zu bestätigen, vgl. Abbildung 5.2 und Abschnitt 4.3.1. Die in Abbildungen 5.3 dargestellten Ergebnisse zeigen jedoch, dass es sich bei der Freisetzung von Kalium aus Getreidestroh um den in Abschnitt 3.2.1 erläuterten Fall der "unbegrenzten Löslichkeit" handelt und es selbst bei sehr kleinen Feststoffkonzentrationen zu keiner Abweichung im Sinne einer "Dissoziation" kommt, vgl. Abschnitt 3.4.

Aus diesem Grund scheint die Annahme begründet, dass der Anteil an organisch gebundenen Kationen im untersuchten Weizenstroh deutlich geringer ist, als die aus der chemischen Fraktionierung prognostizierten 15%. Vielmehr kommt es durch die Behandlung mit Ammoniumacetat und HCl zu einem chemischen Aufschluss des Strohs, erkennbar an der eintretenden braunen Verfärbung. Hiermit wird der gleiche Effekt erzielt wie beim

thermischen Aufschluss.

Die Abbildung 5.4 (a) zeigt die Chloridkonzentration c_{Cl} in Suspensionen von Weizenstroh der Fraktion "Halme&Knoten" mit Wasser als Lösungsmittel und Abbildung 5.4 (b) die entsprechenden freigesetzten Gehalte an Chlorid w_{Cl} .

Die Chloridkonzentration in der flüssigen Phase der Suspension steigt linear mit der Feststoffbeladung. Diese charakterisiert den Freisetzungstyp "unbegrenzte Löslichkeit" und ein von der Feststoffbeladung der Suspension unabhängigen eluierten Chloridgehalt von 3.6 g/kg, vgl. Abschnitt 3.2.1. Anders als bei der Freisetzung von Kalium ist bei den in Abbildung 5.4 dargestellten Extraktionsergebnissen keine Temperaturabhängigkeit zu beobachten was darauf zurückzuführen ist, dass Chlorid vorwiegend in den Bereich des Xylems und weniger interzellulär in dem Parenchymgewebe vorliegt, vgl. Abschnitt 2.2.2.

Die in Abbildung 5.4 dargestellten Daten haben mit $\pm 10\%$ eine höhere Schwankungsbreite als die entsprechenden Werte für Kalium in Abbildung 5.3. Dieses ist auf die photometrische Bestimmungsmethode der Chloridkonzentration zurückzuführen, da die zunehmende Eigenfärbung bei höheren Feststoffbeladungen und Temperaturen sowie niedrige Chloridkonzentrationen im Bereich kleiner Feststoffbeladung zu einer Beeinträchtigung der Messmethode führen. Um diesbezüglich einen systematischen Fehler auszuschließen, wurden die photometrischen Messungen stichpunktartig durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat überprüft und konnten bestätigt werden.

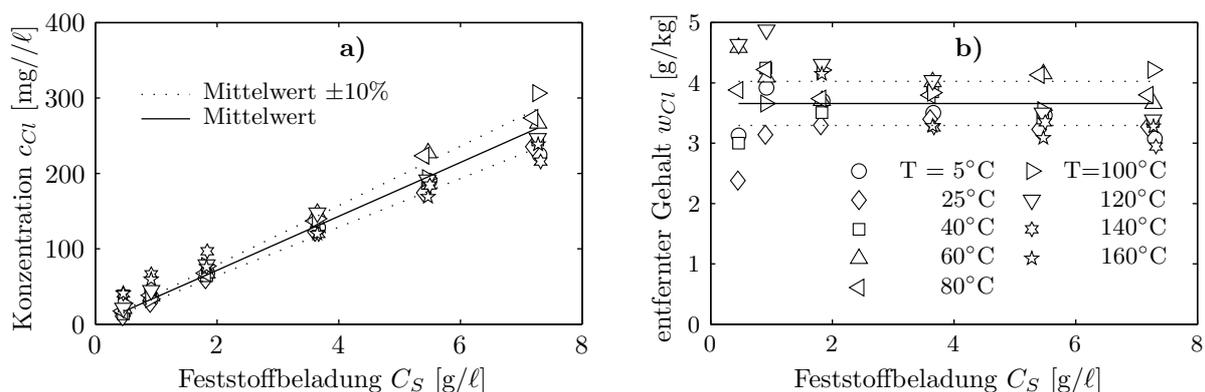


Abbildung 5.4: a: Chloridkonzentration c_{Cl} in Abhängigkeit von der Feststoffbeladung C_S , b: entfernte Chloridgehalte w_{Cl} ; vgl. Abschnitt 3.2 und 4.3.2, jeweils für Temperaturen zwischen 5 und 160°C .

5.1.2 Braunkohlen

5.1.2.1 Chemische Fraktionierung

Die Ergebnisse der parallelen, chemischen Fraktionierung der untersuchten Braunkohlen sind für die europäischen Kohlen in Abbildungen 5.5 und für die australischen Kohlen in Abbildung 5.6 dargestellt. In den Reihen "a" sind die absoluten Mengen der untersuchten Elemente Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium in den Löslichkeitsstufen "Wasser", "Ammoniumacetat", "HCl" und "inert" dargestellt. In der Reihe "b" sind die in den Löslichkeitsstufen außer "inert" löslichen untersuchten Elemente relativ zu deren gesamten, eluierbaren Menge dargestellt. Die Selektivität der einzelnen Löslichkeitsstufen ist im Abschnitt 4.3.1 erläutert.

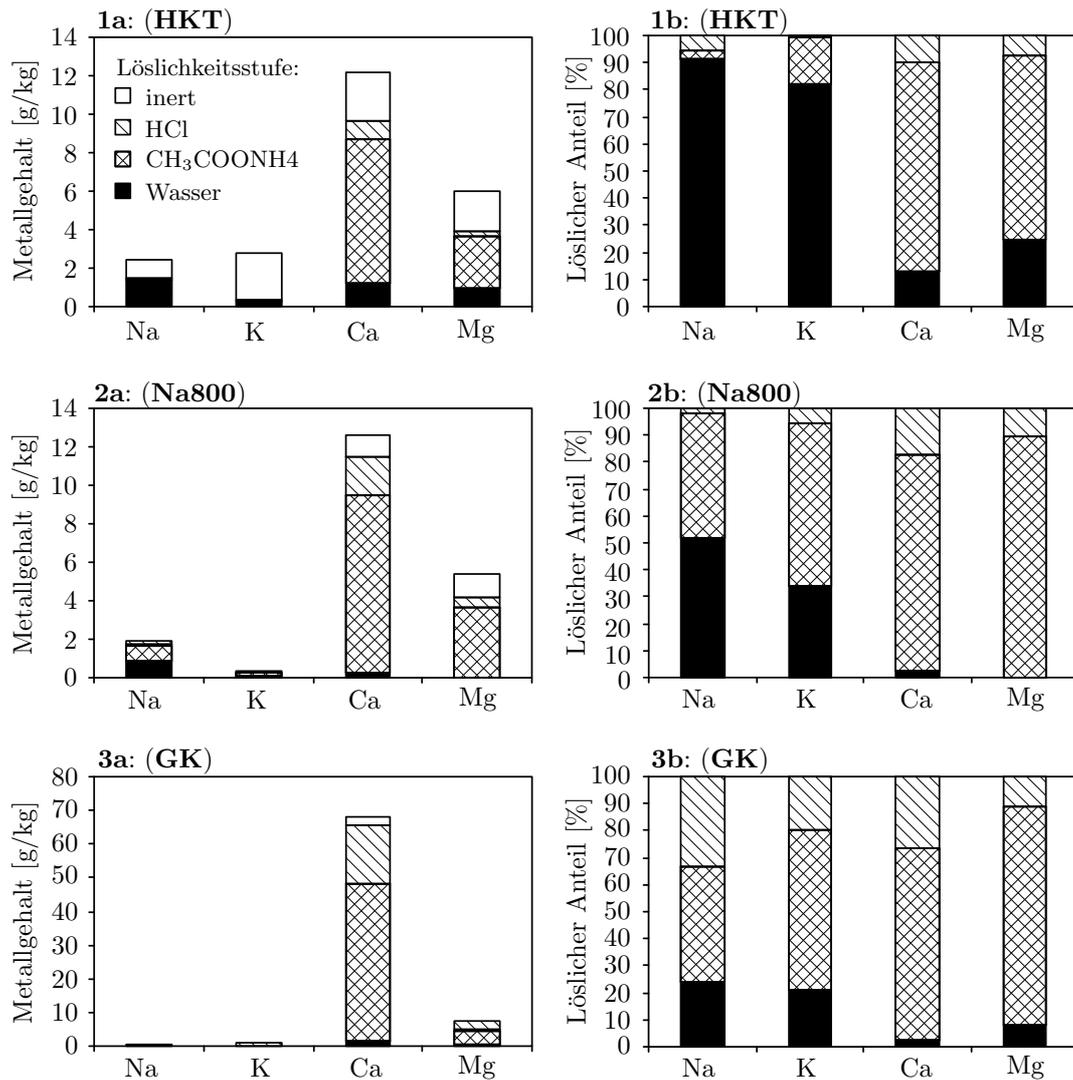


Abbildung 5.5: Ergebnisse der parallelen chemischen Fraktionierung der europäischen Braunkohlen (vgl. Tabelle 4.2) für die Elemente Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium. Reihe **a**: absolute Mengen der jeweiligen Löslichkeitsstufe, Reihe **b**: relative Mengen der eluierbaren Spezies.

In den drei untersuchten europäischen Braunkohlen ist der Erdalkalimetallgehalt höher als der Alkalimetallgehalt, wobei der Calciumgehalt jeweils am größten ist. vgl. Abbildung 5.5. In den beiden rheinischen Braunkohlen HKT und Na800 beträgt der Calciumgehalt ca. 12 g/kg, wogegen er in der griechischen Kohle (Gk) mit ca. 63 g/kg erheblich höher liegt. Magnesium ist in allen drei europäischen Braunkohlen mit ca. 6 g/kg vorhanden und somit ebenfalls ein wichtiger anorganischer Bestandteil.

Natrium ist in den rheinischen Braunkohlen mit ca. 1.9 g/kg (Na800) beziehungsweise 2.5 g/kg (HKT) und in der griechischen Kohle mit 0.2 g/kg (GK) in deutlich geringem Umfang vorhanden. Als Verursacher der bei der Verbrennung auftretenden Verschmutzungs- und Verschlackungsprobleme hat auch eine geringe Mengen an Alkalien eine große technische Bedeutung.

Die beiden untersuchten rheinischen Braunkohlen sind in ihrem Wassergehalt und den Gehalten an Alkali- und Erdalkalimetallen sehr ähnlich, vgl. Abbildung 5.5(a). Jedoch hat die HKT-Kohle mit 16.6 Gew.-% (wf) gegenüber den 5.4 Gew.-% (wf) der Na800-

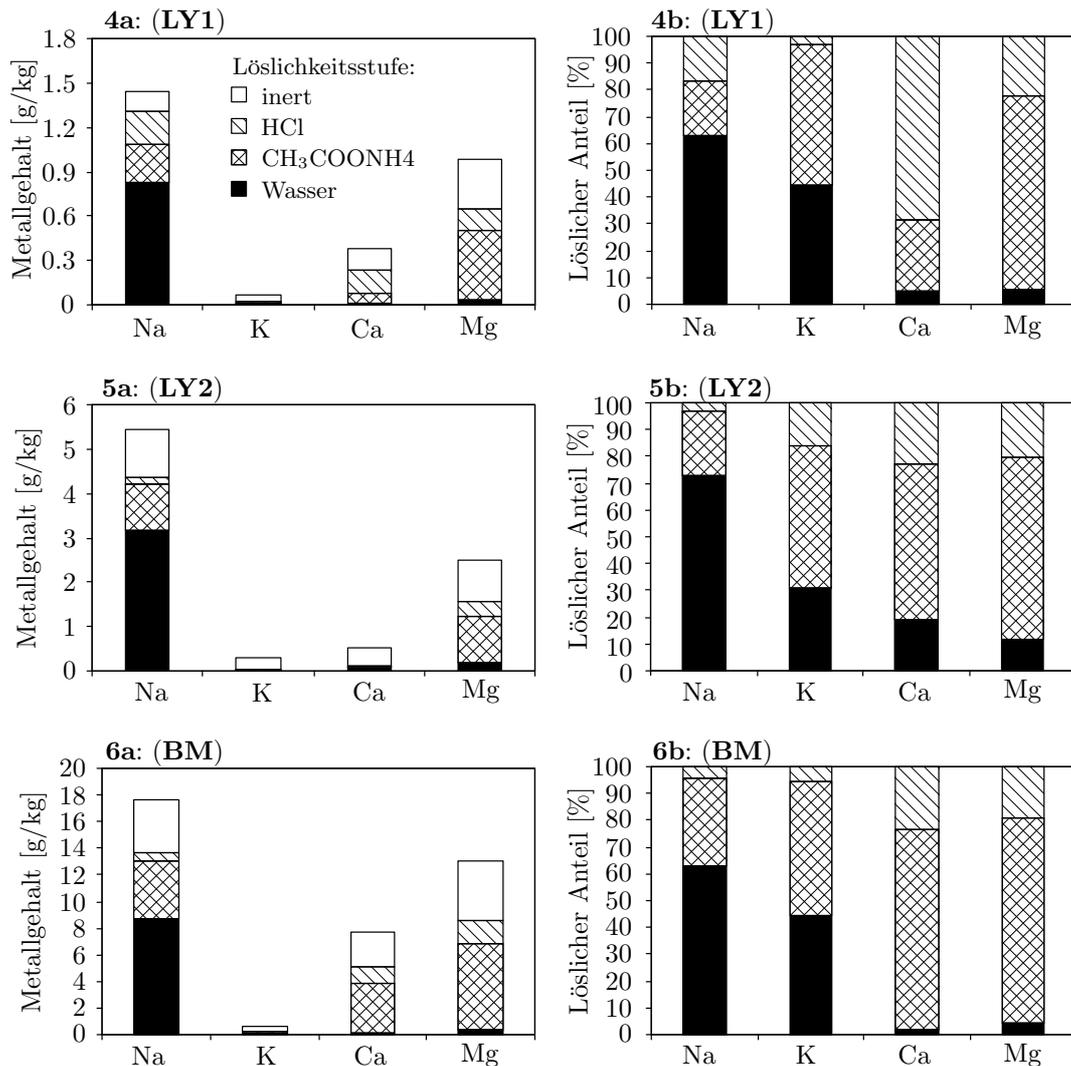


Abbildung 5.6: Ergebnisse der parallelen chemischen Fraktionierung der australischen Braunkohlen (vgl. Tabelle 4.2) für die Elemente Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium. Reihe a: absolute Mengen der jeweiligen Löslichkeitsstufe, Reihe b: relative Mengen der eluierbaren Spezies.

Kohle einen deutlich höheren Aschegehalt, was auf den hohen Ballastanteil an Silizium- und Aluminiumverbindungen zurückzuführen ist, vgl. Tabelle 4.3.

Aus der chemischen Fraktionierung ergibt sich eine unterschiedliche Löslichkeitscharakteristik der Alkaliverbindungen in Na800 und HKT-Kohle. Natrium liegt in der HKT-Kohle zu 91% in wasserlöslicher Form vor, vgl. Abbildung 5.5(1b). Lediglich 4% des eluierbaren Natriums sind zusätzlich mit Ammoniumacetat löslich und somit organisch gebunden. In der Na800-Kohle sind hingegen 50% des Natriums wasserlöslich und 50% organisch gebunden, vgl. Abbildung 5.5. Vergleichbares gilt für das Kalium in den beiden rheinischen Kohlen.

Calcium und Magnesium liegen in beiden Kohlen hauptsächlich in organisch gebundener Form vor. Bei der HKT-Kohle beträgt dieser Anteil für Calcium ca. 90% und für Magnesium ca. 75%. Die Na800 Kohle ist nahezu frei von wasserlöslichen Calcium- und Magnesiumverbindungen. Auffällig ist der im Vergleich zu den Alkalimetallen erhöhte Gehalt an Erdalkalien in säurelöslicher Form. Dieses beruht darauf, dass diese Erdalka-

lien unter anderem als Carbonate vorliegen. So tritt bei der Behandlung der rheinischen Braunkohlen mit 1 n HCl eine sichtbare Gasentwicklung auf. Diese unspezifische Reaktion kann bei Kohlen als Carbonatnachweis gewertet werden [Boe01]. BÖHLMANN bestätigt, dass Carbonat das wichtigste Anion in rheinischer Hambachkohle ist; Natrium kommt dabei in Braunkohlen nicht als Carbonat vor [Sch95, Boe01].

In der griechischen Braunkohle (GK) ist der organisch gebundene Anteil für alle untersuchten Elemente hoch, vgl. Abbildung 5.5. Auffällig ist, dass sowohl Alkali- als auch Erdalkalimetalle jeweils mit 20-30% in säurelöslichen Verbindungen vorliegen. Dieses deckt sich mit der Beobachtung, dass in der griechische Kohle fossile Muschel- und Schnecken-schalen vorkommen, die Carbonate enthalten.

In den drei australischen Braunkohlen (LY1, LY2 und BM) sind die Verhältnisse anders, vgl. Abbildung 5.6 a. Auffällig ist, dass sich die Gehalte an Alkali- und Erdalkalimetallen in den Kohlen zwar in ihrer Quantität, jedoch nicht in den Verhältnissen zueinander unterscheiden. Natrium ist hier das dominierende Element. Es wurden Natriumgehalte von 1.4 g/kg (LY1) über 5.4 g/kg (LY2) bis 17.6 g/kg (BM) gemessen. Natrium ist auch der Hauptbestandteil der bei der Verbrennung anfallenden Asche, vgl. Tabelle 4.3. Offensichtlich ist, dass die Bowmans-Braunkohle mit ihrem hohen Natriumgehalt für eine thermische Nutzung ungeeignet ist. Calcium ist, insbesondere bei den Loy Yang-Kohlen, nur in sehr geringen Mengen (ca. 0.5 g/kg) vorhanden.

Wie aus Abbildung 5.6 (1-3 (b)) hervorgeht, liegt Natrium in den australischen Kohlen mit 60-70% bezogen auf den auswaschbaren Anteil in wasserlöslicher Form vor. Der Rest ist organisch gebunden. Lediglich die Loy Yang-Kohle mit dem niedrigeren Aschegehalt (LY1) hat einen säurelöslichen Natriumanteil von ca. 20%. Die in den einzelnen Löslichkeitsstufen aus den australischen Kohlen freigesetzten relativen Mengen an Calcium und Magnesium sind vergleichbar mit denen aus europäischen Braunkohlen. In den australischen Braunkohlen sind dabei Chlorid und Sulfat die wichtigsten Anionen [WQCS02].

5.1.2.2 Untersuchung der Auswaschgleichgewichte

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen entsprechend Abschnitt 4.3.2 beschrieben. Aufgrund der Vielzahl der Ergebnisse wird eine repräsentative Auswahl getroffen. Es werden die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen für die Kohlen aus dem rheinischen Hambach-Tagebau (Na800 und HKT) sowie aus dem australischen Loy Yang-Tagebau (LY1 und LY2) vorgestellt. Dabei hat sich gezeigt, dass mit diesen Kohlen alle in Abschnitt 3.2 vorgestellten Freisetzungstypen nachgewiesen werden können. Zunächst wird auf die die rheinische Na800 Kohle detailliert eingegangen und dann auf die Besonderheiten der anderen Kohlen.

Die in diesem Abschnitt durchgeführte Ergebnissdiskussion basiert auf der theoretischen Betrachtung des Demineralisierungsgleichgewichtes in Abschnitt 3.2. In den Abbildungen wird immer sowohl die Konzentration in der flüssigen Phase c_M als auch der freigesetzte Gehalt w_M in Abhängigkeit von der Feststoffbeladung C_S dargestellt. Dieses ist erforderlich, da in vielen Fällen eine der beiden Auftragsarten alleine nicht für eine eindeutige Bestimmung des Freisetzungstyps ausreicht.

Na800: Die Ergebnisse der chemischen Fraktionierung haben gezeigt, dass die Na800-Kohle durch ihren hohen Gehalt an organisch gebundenen Kationen charakterisiert ist.

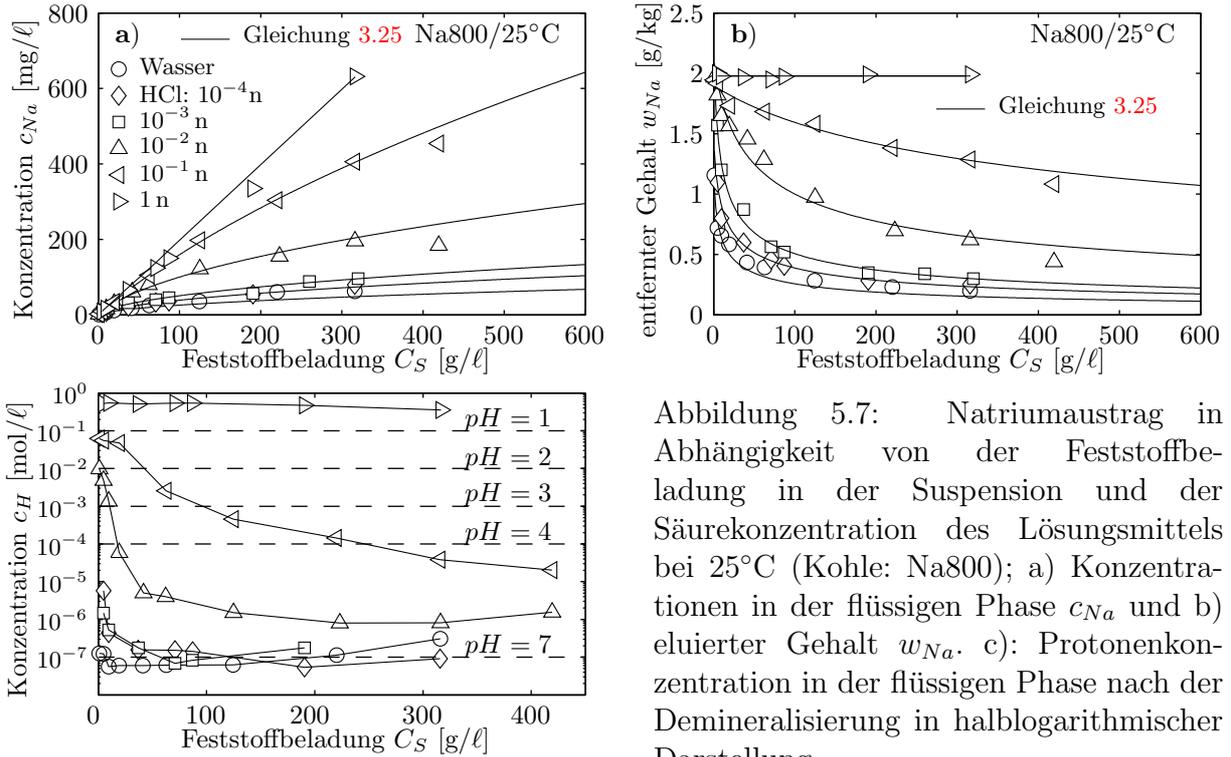


Abbildung 5.7: Natriumaustrag in Abhängigkeit von der Feststoffbelastung in der Suspension und der Säurekonzentration des Lösungsmittels bei $25^\circ C$ (Kohle: Na800); a) Konzentrationen in der flüssigen Phase c_{Na} und b) eluierter Gehalt w_{Na} . c): Protonenkonzentration in der flüssigen Phase nach der Demineralisierung in halblogarithmischer Darstellung.

Die Auswirkungen auf die Gleichgewichtslage bei der Demineralisierung sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

In dieser Abbildung ist der Natriumaustrag in Abhängigkeit von der Feststoffbelastung der Suspension und dem pH -Wert des Lösungsmittels bei $25^\circ C$ (Abbildung 5.7 (a) und (b)) sowie die resultierende Protonenkonzentration in der flüssigen Phase nach der Demineralisierung (Abbildung 5.7 (c)) dargestellt. In den Diagrammen (a) und (b) der Abbildung 5.7 werden die in Abschnitt 3.2 eingeführte Darstellung der Natriumkonzentrationen in der flüssigen Phase c_{Na} (a) und der eluierten Menge w_{Na} (b) gegen die Feststoffkonzentration C_S der Suspension verwendet.

Abbildung 5.7 (a) und noch deutlicher 5.7 (b) zeigen, dass die Menge des eluierten Natriums abhängig ist von der Feststoffkonzentration C_S und dem pH -Wert des Lösungsmittels. Die mit Abbildung 3.4 (a) und (b) vergleichbaren Kurvenverläufe weisen darauf hin, dass es sich um den Fall "Dissoziation" (Abschnitt 3.2.2) handelt. Eine Ausnahme ist die Demineralisierung mit 1 n HCl Lösung. Der hohe Protonenüberschuß verschiebt hier das Gleichgewicht vollständig auf die Seite der undissoziierten Säuregruppen, vgl. auch Fall 3 in Abbildung 3.7 (a). Es wird dabei eine konstante Menge von ca. 2 g/kg Natrium freigesetzt. Der von der Feststoffkonzentration C_S unabhängige Natriumaustrag entspricht dem Fall "unbegrenzte Löslichkeit" (Abschnitt 3.2.1).

In Abschnitt 3.2.2 wird mit Gleichung 3.24 der Zusammenhang angegeben, mit dem die im Falle der "Dissoziation" freigesetzte Menge an Kationen in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration berechnet werden kann. Bei der Anwendung dieser Gleichung hat sich gezeigt, dass es notwendig ist, Gleichung 3.24 um einen konstanten Term $w_{M,\infty}$ zu erweitern. Für die freigesetzte Menge w_M der Komponente M ergibt sich somit Gleichung 5.1.

$$w_M(C_S) = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 K_L \frac{C_S}{\varrho_F} q_{M,max}}}{2 K_L \frac{C_S}{\varrho_F}} + w_{M,\infty} \quad (5.1)$$

Dieser zusätzliche Term stellt den löslichen Anteil bei einer unendlich hohen Feststoffbeladung dar. Wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben ist $q_{M,max}$ die maximale Menge, die alleine durch Dissoziation freigesetzt wird. Damit ist die die Summe aus $q_{M,max}$ und $w_{M,\infty}$ der gesamte Gehalt der Spezies M, der bei der Demineralisierung entfernt werden kann.

Für die Beschreibung der experimentellen Daten mit der Gleichung 3.25 werden die Konstanten K_L , $q_{M,max}$ und $w_{M,\infty}$ angepasst. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.7 (a) und (b) zusätzlich zu den experimentellen Daten dargestellt. Die Umrechnung des Natriumgehaltes in die Natriumkonzentration erfolgt mit Gleichung 3.22.

Das Modell beschreibt zutreffend die Abhängigkeit des freigesetzten Natriumgehalts von der Feststoffkonzentration für die Na800-Kohle und die berechneten Daten stimmen gut mit den experimentellen überein. Die angepassten Modellkonstanten sind in Tabelle 5.1 angegeben.

Lösungsmittel	$q_{Na,max}$ [g/kg]	K_L $\times 10^{-3}$ [-]	$w_{Na,\infty}$ [g/kg]
Wasser	1.21	143.9	0.05
HCl: 10^{-4} n	1.49	73.2	0
HCl: 0.001 n	2.34	71.4	0
HCl: 0.01 n	2.13	11.3	0
HCl: 0.1 n	1.90	1.2	0
HCl: 1 n	1.95	0	0

Tabelle 5.1: Modellkonstanten für die Gleichung 3.25 zur Beschreibung der experimentellen Daten der Freisetzung von Natrium aus der Na800-Kohle, vgl. Abbildung 5.7.

$q_{Na,max}$ ist der in der jeweiligen Lösungsstufe maximal, freisetzbare Gehalt an Natrium. Dieser Wert nimmt mit sinkendem pH -Wert zu und erreicht einen durch die chemische Fraktionierung bestätigten Endwert von 1.95 g/kg, vgl. Abschnitt 5.1.2.1. Die Schwankungen der Werte von $q_{Na,max}$ in Tabelle 5.1 sind darauf zurückzuführen, dass bei deren Bestimmung die Messdaten bei geringen Feststoffbeladungen stark gewichtet werden. Durch die niedrigen Konzentrationen, die sich bei geringen Feststoffbeladungen in der flüssigen Phase einstellen, haben die Analyseergebnisse in diesen Fällen einen größeren Fehler, der zu einer Über- oder Unterbewertung von $q_{Na,max}$ führen kann.

Für die Beschreibung des Gleichgewichts der Demineralisierung von der Na800-Kohle ist die Konstante $w_{M,\infty}$ zu vernachlässigen. Lediglich mit Wasser als Lösungsmittel nimmt sie einen kleinen Wert an. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass mit abnehmendem pH -Wert der Fall "Dissoziation" die Kurvenverläufe in Abbildung 5.7 bestimmt, wogegen mit Wasser als Lösungsmittel dem wasserlöslichen Anteil ein größeres Gewicht zukommt.

Die Konstante K_L , das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Sorption und der Desorption, ist ein Maß für die Selektivität der Kohle gegenüber dem jeweiligen Metallkation [Sla91]. Die entsprechenden Werte in Tabelle 5.1 zeigen deutlich mit zunehmender Säurestärke eine Abnahme der Selektivität gegenüber Natrium. Die Konstante K_L für die Demineralisierung von Na800-Kohle, bezogen auf Natrium, ist in Abhängigkeit von dem pH -Wert in Abbildung 5.8 (b) dargestellt. Zusätzlich werden die entsprechenden Werte für Kalium angegeben, vgl. auch Abbildung 5.9 (1a) und (1b).

Die Konstante K_L zeigt für beide Alkalimetalle die gleiche Abhängigkeit vom pH -Wert des Lösungsmittels. Die Konstante für Kalium ist dabei um den Faktor 10 größer als die für Natrium. Dieses deutet auf eine höhere Affinität des Kaliums zu den Austauschzentren hin und entspricht damit der theoretisch begründbaren höheren Stabilität von Kaliumhumaten, vgl. Abschnitt 3.1.

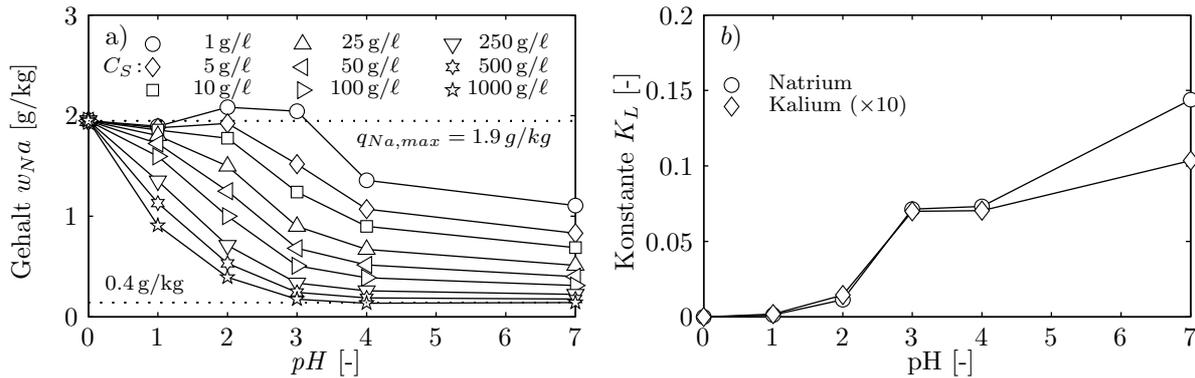


Abbildung 5.8: a) Einfluss des pH-Wertes des eingesetzten Lösungsmittels auf die freigesetzte Natriummenge w_{Na} in Abhängigkeit von der Feststoffbeladung C_S . b) Die Konstante K_L für die Demineralisierung von Na800-Kohle bezogen auf Natrium und Kalium in Abhängigkeit des pH-Wertes des eingesetzten Lösungsmittels.

Die Abbildung 5.8 (b) zeigt, dass die Konstante K_L nicht linear mit dem pH -Wert zunimmt. Bei einem pH -Wert von 3-4 ergibt sich ein konstanter Wert, der niedriger ist als der für den Fall der Demineralisierung mit Wasser. Für pH -Werte < 3 wird K_L kleiner und läuft gegen null. Mit der Demineralisierung ist eine Änderung der Protonenkonzentration in der Lösung verbunden, vgl. Abbildung 5.7 (c). Diese wird wegen des relativ im Vergleich zu Calcium geringen Natriumgehalts der Na800-Kohle (vgl. Tabelle 4.3) nicht primär durch der Freisetzung von Natrium beeinflusst. Die Abnahme der Protonenkonzentration hat zur Folge, dass sich die pH -Werte für schwach saure Lösungsmittel in den neutralen Bereich verschieben. Aus diesem Grund sind die Verläufe und damit die Konstanten K_L für pH -Werte von 3 und 4 ähnlich.

Der Einfluss des pH -Wertes des eingesetzten Lösungsmittels auf die freigesetzte Natriummenge in Abhängigkeit von der Feststoffbeladung C_S ist in Abbildung 5.8 (a) dargestellt. Die mit Hilfe von Gleichung 3.25 und den Modellparametern in Tabelle 5.1 berechneten Werte ergeben einen Zusammenhang zwischen dem freigesetzten Natriumgehalt und dem pH -Wert, wie er in Abschnitt 3.2.2, Abbildung 3.5 beschrieben wird. Für eine Feststoffbeladung von 1000 g/l ergibt sich ein minimaler Natriumgehalt von 0.4 g/kg. Dieser Fall entspricht für einen Wassergehalt der eingesetzten Kohle von $\gamma_{W,0} = 0.5$ dem in Abschnitt 3.2.2 eingeführten Grenzfall $\frac{1-\gamma_{w0}}{\gamma_{w0}}$ und gibt an, wie viel Natrium im Kohlewasser der eingesetzten Kohle in wasserlöslicher Form vorliegt. Daraus ergibt sich ein wasserlöslicher Natriumanteil von 21% bezogen auf die entfernbare Menge, der somit deutlich niedriger ist als der bei der chemischen Fraktionierung ermittelte Wert (50%). Die chemische Fraktionierung ist somit bei Braunkohlen mit einem hohen Anteil an organisch gebundenen Ionen nicht geeignet, den tatsächlichen wasserlöslichen Anteil zu bestimmen. Besonders bei der sequentiellen Fraktionierung, in der die Probe mehrfach mit Wasser gewaschen wird, verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht noch weiter auf die Seite der freien Ionen.

Bei allen dargestellten Kurvenverläufen in 5.8 (a) kommt es bei pH -Werten von $< 3-4$ im eingesetzten Lösungsmittel zu einem verstärkten Anstieg der freigesetzten Natriummenge.

Der Grund dafür, dass der in Abschnitt 3.2.2 (Abbildung 3.5) vorhergesagte "S"-förmige Kurvenverlauf nur bei niedrigen Feststoffbeladungen auftritt, sind die komplexen Zusammenhänge zwischen dem Dissoziationsvorgang und der Erniedrigung des Protonengehaltes durch die parallel ablaufenden Austauschvorgänge der anderen, in Braunkohle vorhande-

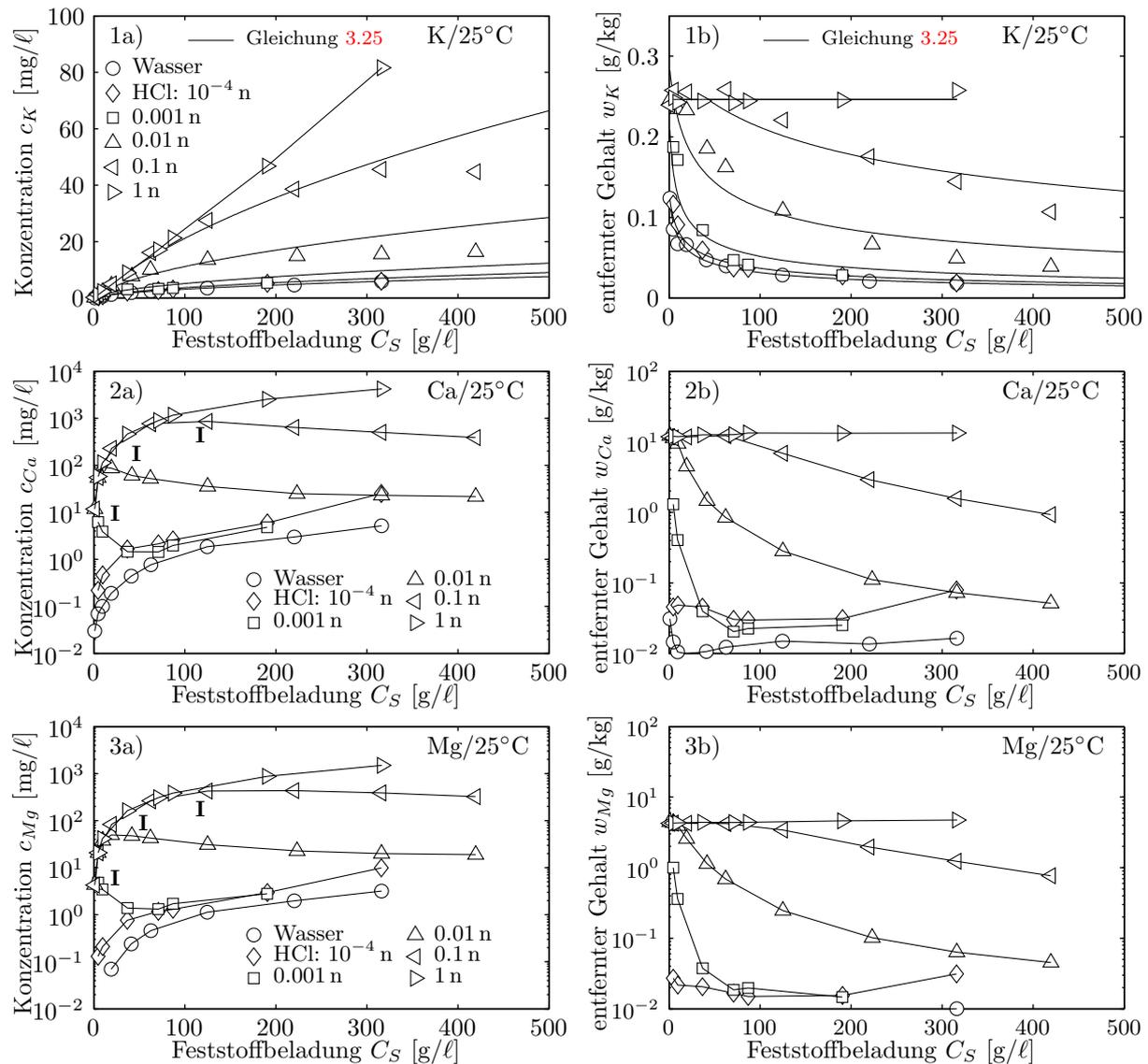
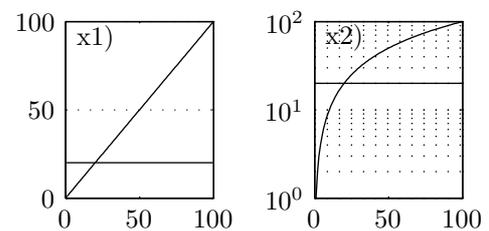


Abbildung 5.9: Austrag an K, Ca und Mg in Abhängigkeit von der Feststoffbelastung der Suspension und dem pH -Wert des Lösungsmittels (Kohle: Na800), Reihe a): Konzentrationen in der flüssigen Phase c_M und Reihe b) eluierter Gehalt w_M . Die Diagramme für Ca und Mg haben eine halblogarithmische Skalierung, vgl. auch Diag. (x1) und (x2).



nen Kationen.

Außerdem hat es sich gezeigt, dass bei der Demineralisierung von Na800-Kohle mit der Gleichung 3.25 nur die Freisetzung von Natrium und Kalium beschreiben lässt, vgl. Abbildung 5.9.

Abbildung 5.9 zeigt in der Reihe b) die Feststoffkonzentrationen w_M der Elemente Kalium (1), Calcium (2) und Magnesium (3) in der flüssigen Phase in Abhängigkeit von der Feststoffbelastung C_S entsprechend der Abbildung 5.7 für Natrium.

In den Abbildung 5.9 (2) und (3) ist eine logarithmische Skalierung der Ordinate gewählt

worden, um die weit auseinander liegenden Messdaten übersichtlicher darzustellen.

Bei der Freisetzung von Calcium und Magnesium ändern sich die Konzentrationen in der flüssigen Phase in einer Weise, die nicht mit den in Abschnitt 3.2.1 und 3.2.2 vorgestellten Freisetzungsmechanismen "unbegrenzte Löslichkeit" und "Dissoziation" übereinstimmt. Eine Ausnahme ist die Demineralisierung mit Lösungsmitteln, deren pH -Wert ≥ 4 und < 1 ist. In diesen Fällen steigt die Konzentration in der flüssigen Phase linear an und es liegt der Fall "unbegrenzte Löslichkeit" vor. Bei den anderen untersuchten Säurestärken steigt die Konzentration c_M zunächst bis zu einer maximalen Konzentration mit zunehmender Feststoffbeladung linear an. Eine weitere Erhöhung der Feststoffbeladung führt zu einer abnehmenden Konzentration. Solche "Löslichkeitsmaxima" (in Abbildung 5.9 (2a) und (3a) "I"), die bisher nur bei der Demineralisierung mit Wasser und sehr niedrigen Feststoffbeladungen beobachtet wurden [Boe01], sind wahrscheinlich auf eine Resorption der Erdalkalimetalle zurückzuführen. Bei einer sehr hohen Protonenkonzentration wird das Dissoziationsgleichgewicht vollständig auf die Seite der Säureform verschoben und es folgt der Freisetzungstyp "unbegrenzte Löslichkeit". Ist der pH -Wert des eingesetzten Lösungsmittels ≥ 4 , werden gemäß der Stabilität der Carboxylate in der Kohle (vgl. Abschnitt 3.1) hauptsächlich monovalente Ionen freigesetzt. Daher geht in diesen Fällen nur der bereits im Kohlewasser gelöste Anteil der Erdalkalimetalle in die Lösung über. Die beobachteten "Löslichkeitsmaxima" stellen eine Überlagerung der beiden genannten Effekte dar. Bei niedrigen Feststoffkonzentrationen ist die Protonenkonzentration in der Lösung während des gesamten Demineralisierungsprozesses hoch genug, um eine vollständige Freisetzung der Erdalkalien zu gewährleisten. Dieses drückt sich in einem linearen Verlauf der Konzentration in der flüssigen Phase aus. Sinkt jedoch wegen der größeren Anzahl von Austauschplätzen bei höheren Feststoffbeladungen der pH -Wert während des Demineralisierungsprozesses auf ≥ 4 , findet keine weitere Freisetzung an divalenten Kationen statt. Die bis dahin freigesetzten divalenten Kationen konkurrieren nun mit der abnehmenden Anzahl an Protonen um die Austauscherplätze in der Kohle.

Abbildungen 5.9 (2) und (3) zeigen, dass die Freisetzung von Calcium und Magnesium nach demselben Mechanismus abläuft und die "Löslichkeitsmaxima" unter den gleichen Bedingungen auftreten.

Neben dem Einfluss des pH -Wertes des Lösungsmittels auf die Freisetzung von Ionen bei der Demineralisierung ist die Temperatur ein wichtiger Faktor. In Abbildung 5.10 ist die Freisetzung von Natrium aus Na800-Kohle bei 25, 115 und 200°C mit Wasser als Lösungsmittel gezeigt.

Die mit Gleichung 3.25 berechneten Verläufe stimmen auch in diesem Fall sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Eine Temperaturerhöhung steigert die freigesetzte Natriummenge. Die Freisetzung von Natrium erfolgt bei 25°C nach dem Typ "Dissoziation". Mit steigender Temperatur beschreiben die experimentellen Daten in Abbildung 5.10 zunehmend eine Gerade. Dieses deutet darauf hin, dass sich die Art der Freisetzung in Richtung "unbegrenzte Löslichkeit" verschiebt. Bei Temperaturen $> 100^\circ\text{C}$ kommt es zu einer thermischen Abspaltung eines Teils der funktionellen Gruppen der Braunkohle. Dieses zeigt sich bei den Experimenten am Überdruck in den Aufschlussgefäßen, der durch die Zersetzungsgase hervorgerufen wird. Mit den abgespaltenen funktionellen Gruppen gehen auch gebundene Kationen in Lösung und unterliegen somit nicht länger dem Dissoziationsgleichgewicht.

HKT: Die chemische Fraktionierung hat ergeben, dass Natrium in der rheinischen HKT Kohle hauptsächlich in wasserlöslicher Form vorliegt. Abbildung 5.11 (1) zeigt den Na-

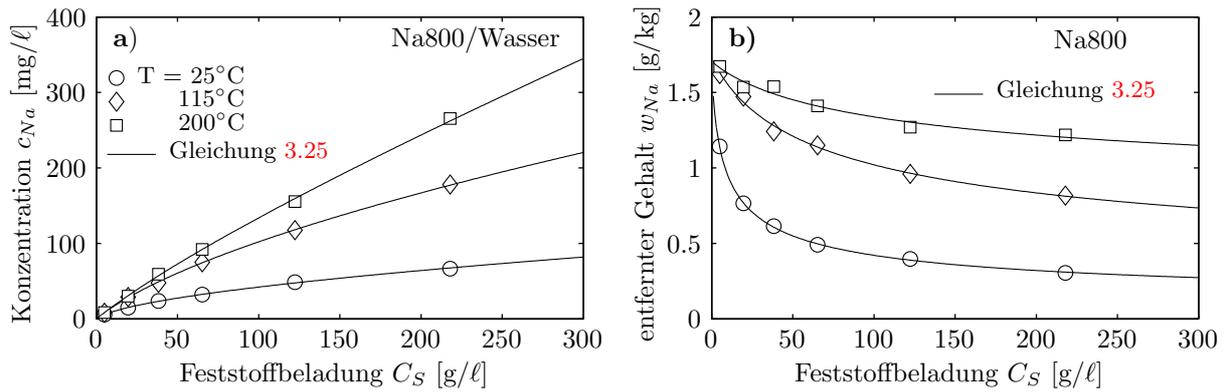


Abbildung 5.10: Natriumaustrag in Abhängigkeit von der Feststoffbeladung in der Suspension und der Extraktionstemperatur mit Wasser (Kohle: Na800); a) Konzentrationen in der flüssigen Phase c_{Na} und b) eluierter Gehalt w_{Na} .

triumaustrag aus HKT-Kohle in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration und der Säurestärke des verwendeten Lösungsmittels und in 5.11 (2) von der Temperatur.

Im Vergleich mit Abbildung 5.7 für die rheinische Na800-Kohle zeigt sich, dass die Kurvenverläufe nur auf ein schwaches "Dissoziationsverhalten" hindeuten. Mit Wasser als Lösungsmittel ist die freigesetzte Natriummenge bei allen untersuchten Temperaturen unabhängig von der Feststoffbeladung in der Suspension und unterliegt dem Freisetzungstyp "unbegrenzte Löslichkeit", vgl. Abbildung 5.11 (2b).

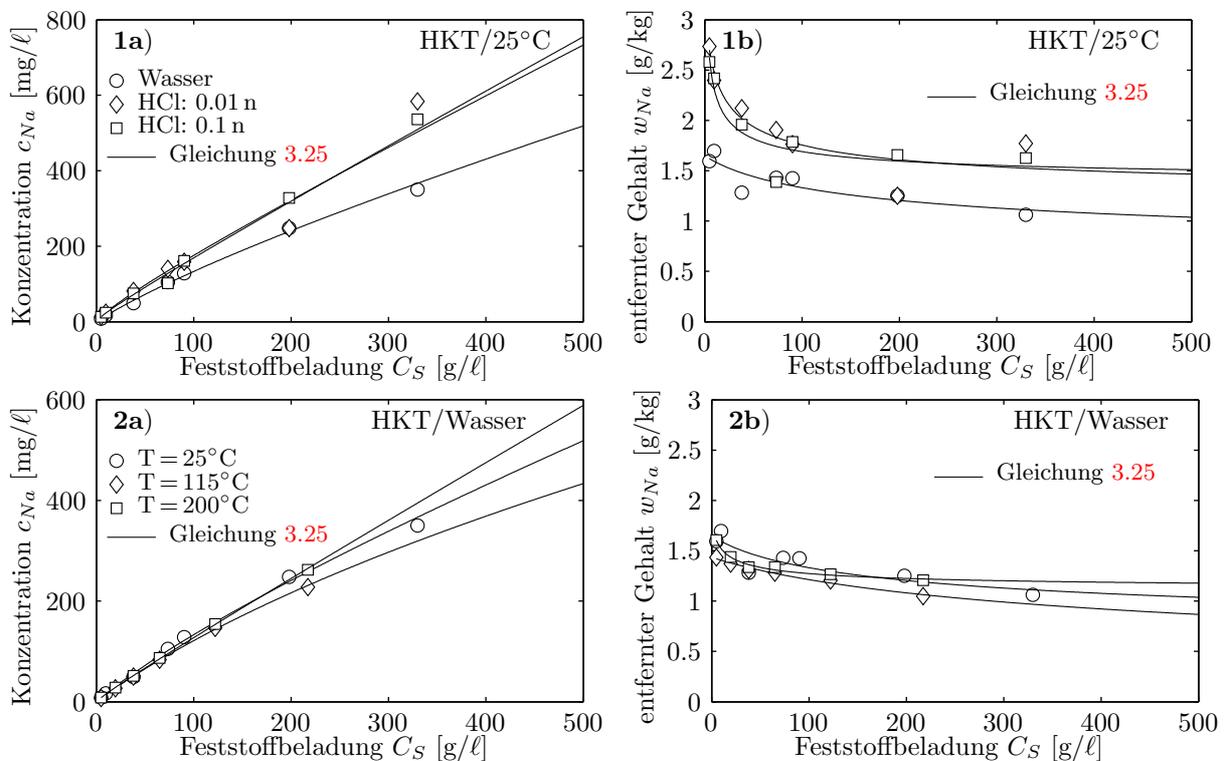


Abbildung 5.11: Natriumaustrag bei HKT-Kohle in Abhängigkeit von der Feststoffbeladung und 1) der Säurekonzentration des Lösungsmittels bei 25°C und 2) der Temperatur mit Wasser als Lösungsmittel; a) jeweils Konzentrationen in der flüssigen Phase c_{Na} und b) jeweils eluierter Gehalt w_{Na} .

Bei niedrigen pH -Werten kommt es bei geringen Feststoffbeladungen zu einem erhöhten Natriumaustrag, vgl. Abbildung 5.11 (1b). Dieses "Dissoziationsverhalten" nimmt jedoch mit zunehmender Feststoffkonzentration schnell ab und geht in den Fall "unbegrenzte Löslichkeit" über. Auffällig an den in Abbildung 5.11 (1) dargestellten Daten ist, dass es zwischen den Ergebnissen für die Demineralisierung mit 0.1 n und 0.01 n HCl-Lösung keinen Unterschied gibt, d.h., es wird in beiden Fällen die gleiche Natriummenge freigesetzt. Im Falle der Na800-Kohle als ausgeprägter Ionenaustauscher zeigen sich für diese Bedingungen dagegen deutliche Unterschiede, vgl. Abbildung 5.7.

Zusätzlich zu den Ergebnissen der experimentellen Untersuchung der Gleichgewichtslage bei der Demineralisierung von HKT sind die mit Gleichung 3.25 unter Verwendung der Modellkonstanten aus Tabelle 5.2 berechneten Gleichgewichtsdaten in Abbildung 5.11 dargestellt. Auch in diesem Fall lassen sich die Messdaten mit der Gleichung 3.25 gut beschreiben.

Die Modellkonstanten K_L für die Freisetzung von Natrium aus der HKT-Kohle sind nahezu unabhängig von der Säurestärke des Lösungsmittels und die niedrigen Werte von K_L zeigen, dass die Freisetzung von Natrium nur in sehr geringem Maße durch die Sorption an der Kohleoberfläche beeinflusst wird, vgl. auch Tabelle 5.1.

Aus den Ergebnissen der Gleichgewichtsuntersuchung für HKT-Kohle ergibt sich, dass 1.3 g/kg in rein wasserlöslicher Form in der Kohle vorliegen. Dieses entspricht 50% der gesamten löslichen Menge. Weiter sind 0.35 g/kg (14%) Natrium säurelöslich und 0.92 g/kg (36%) liegen in organisch gebundener Form vor.

Der wasserlösliche Natriumgehalt ergibt sich aus dem extrapoliertem Wert bei 1000 g/kg (entsprechend einem Anfangswassergehalt der Kohle von 50%, vgl. Abschnitt 3.2.2) und Wasser als Lösungsmittel, vgl. Abbildung 5.11. Der säurelösliche Natriumgehalt ist die Differenz zwischen dem entsprechenden extrapolierten Wert mit HCl als Lösungsmittel und den des wasserlöslichen Anteils. Der organisch gebundene Anteil ergibt sich aus der Differenz zwischen dem bei niedrigen Feststoffkonzentrationen und Säure entfernten Natriumgehalt und dem säurelöslichen Natriumgehalt.

Auch für die HKT-Kohle eignen sich die Ergebnisse der chemische Fraktionierung aus Abschnitt 5.1.2.1 nicht für eine allgemeine Beschreibung der Löslichkeit, sondern geben nur die Verhältnisse unter den speziellen Versuchsbedingungen wieder.

Wie Abbildung 5.12 zeigt, ist die Freisetzung von Calcium und Magnesium aus der HKT-Kohle, trotz des bei der chemischen Fraktionierung ermittelten hohen Anteiles an organisch gebundenen Erdalkalien, nicht durch den Freisetzungstyp "Dissoziation" beschreibbar.

Bei der Demineralisierung mit Wasser als Lösungsmittel ist der entfernte Gehalt für Calcium und Magnesium unabhängig von der Feststoffkonzentration in der Suspension, vgl. Abbildungen 5.12 (I). Dieses zeigt, dass überwiegend der bereits im Kohlewasser gelöste Anteil in die flüssige Phase der Suspension übergeht.

Lösungsmittel	$q_{Na,max}$ [g/kg]	K_L [-]	$w_{Na,\infty}$ [g/kg]
Wasser	0.4	0.05	1.3
HCl: 0.01 n	1.5	0.07	1.5
HCl: 0.1 n	1.8	0.08	1.4

Tabelle 5.2: Modellkonstanten für die Gleichung 3.25 zur Beschreibung der experimentellen Daten der Freisetzung von Natrium aus der HKT-Kohle.

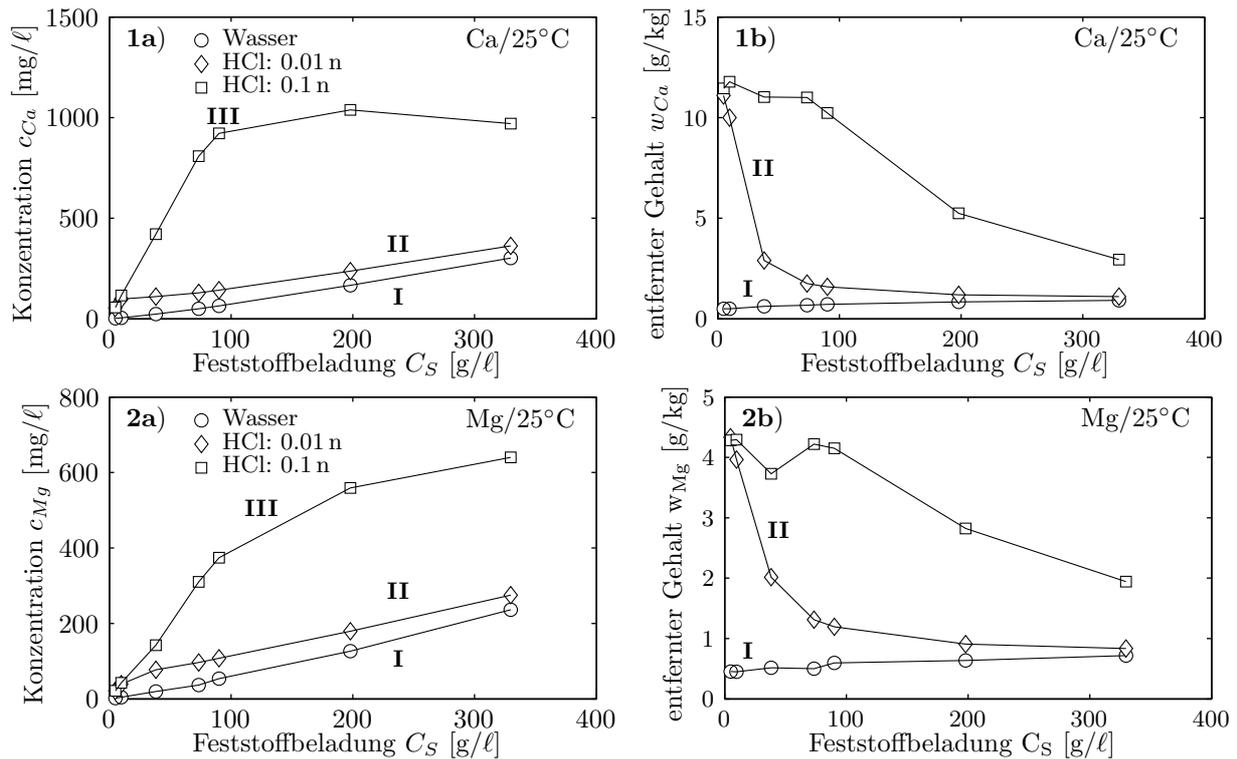


Abbildung 5.12: 1) Calcium-Austrag bei HKT-Kohle in Abhängigkeit von der Feststoffbelastung der Suspension und dem Säuregehalt des Lösungsmittels bei 25°C ; 2) Magnesiumausttrag; a) jeweils Konzentrationen in der flüssigen Phase c_{Mg} und b) jeweils eluierter Gehalt w_{Mg} .

Mit 0.01 n HCl-Lösung erfolgt bei niedrigen Feststoffbelastungen eine starke Freisetzung beider Elemente. Der Kurvenverlauf in diesem Bereich deutet auf eine "Dissoziation" der organisch gebundenen Komponenten hin. Mit steigender Feststoffbelastung ändert sich der Freisetzungstyp und in den Abbildungen 5.12 (II) ist ein linearer Anstieg der Konzentration parallel zu den Ergebnissen der Demineralisierung mit Wasser zu beobachten. Dieses zeigt, dass es sich um den Freisetzungstyp "unbegrenzte Löslichkeit" handelt.

0.1 n HCl-Lösung als Lösungsmittel bewirkt bei niedrigen Feststoffkonzentrationen eine vollständige Freisetzung von Calcium und Magnesium. Dies ist auf die Protonenkonzentration in der flüssigen Phase und die damit verbundene Verschiebung des Gleichgewichts zurückzuführen. Ab einer Feststoffkonzentration von 100 g/l sind die freigesetzten Gehalte rückläufig, vgl. Abbildung 5.12 (III).

Im Falle von Calcium kommt es zu einem Grenzwert der Calciumkonzentration von 1000 mg/l in der flüssigen Phase, vgl. Abbildung 5.12 (1a). Der scharfe Übergang und die konstante Konzentration zeigen, dass eine "begrenzte Löslichkeit" vorliegt.

Dieses hat seine Ursache im hohen Sulfatgehalt der HKT-Kohle, der auch die Ursache für ihren hohen Schwefelgehalt ist, vgl. Tabelle 4.3. Dieses wurde durch den qualitativen Sulfatnachweis mit Bariumchlorid bewiesen (Abschnitt 4.2.1. Durch das Sulfat in der flüssigen Phase fällt Calcium bei Überschreiten des Löslichkeitsproduktes als Calciumsulfat (CaSO_4) aus. Daher bildet sich bei der Verdunstung des Kohlewassers in der Kohle weiße Kristallnadeln. Wird eine Suspension dieser Kristalle mit Bariumchlorid-Lösung versetzt, so bildet sich ein neuer, feiner Niederschlag von noch schwerlöslicherem Bariumsulfat, wodurch das Sulfat in der flüssigen Phase nachgewiesen ist.

Im Falle von Magnesium ändert sich ab einer Feststoffbeladung von $100 \text{ g}/\ell$ in 0.1 n HCl -Lösung das Freisetungsverhalten, vgl. 5.12 (2a). Die Konzentration nimmt bei größeren Feststoffbeladungen weiterhin mit einer geringeren Steigung zu. Magnesium bildet mit Sulfat kein schwerlösliches Sulfat [Hol95], so dass dieses nicht zu einer Begrenzung führen kann. Eine möglicher Grund für das Abflachen der Kurve in Abbildung 5.12 (2a) ist, dass die Protonenkonzentration bei hohen Feststoffbeladungen sinkt und eine vollständiger Magnesium-Austrag nicht mehr möglich ist. In diesem Fall kommt es zur Ausbildung eines Dissoziationsgleichgewichts und damit zu einem "Abflachen" der Kurve.

LY1: Die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen für die australische Loy Yang "low ash" Kohle (LY1) unterscheiden sich deutlich von denen der rheinischen Kohlen. In Abbildung 5.13 sind die Konzentrationen in der flüssigen Phase (a) und der entfernte Natriumgehalt (b) in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration, des pH -Wertes des verwendeten Lösungsmittels und der Temperatur aufgetragen.

Abbildung 5.13 (1a) und (1b) zeigen eine Abhängigkeit des Freisetzungstyps von der Säurestärke des Lösungsmittels. Wasser als Demineralisierungsmedium führt zu einer Freisetzung von Natrium des Typs "unbegrenzte Löslichkeit". Lediglich im Bereich niedriger Feststoffgehalte sind Ansätze einer Dissoziation von organisch gebundenem Natrium zu erkennen. In 0.01 n HCl -Lösung erfolgt die Demineralisierung nach dem Mechanismus "Dissoziation", zu erkennen an der Abhängigkeit des freigesetzten Natriumgehalts von der Feststoffkonzentration. Diese Abhängigkeit besteht nicht in 0.1 n HCl -Lösung. In diesem Fall kommt es, wie mit Wasser mit $pH=7$, zu einer Freisetzung des Typs "unbegrenzte

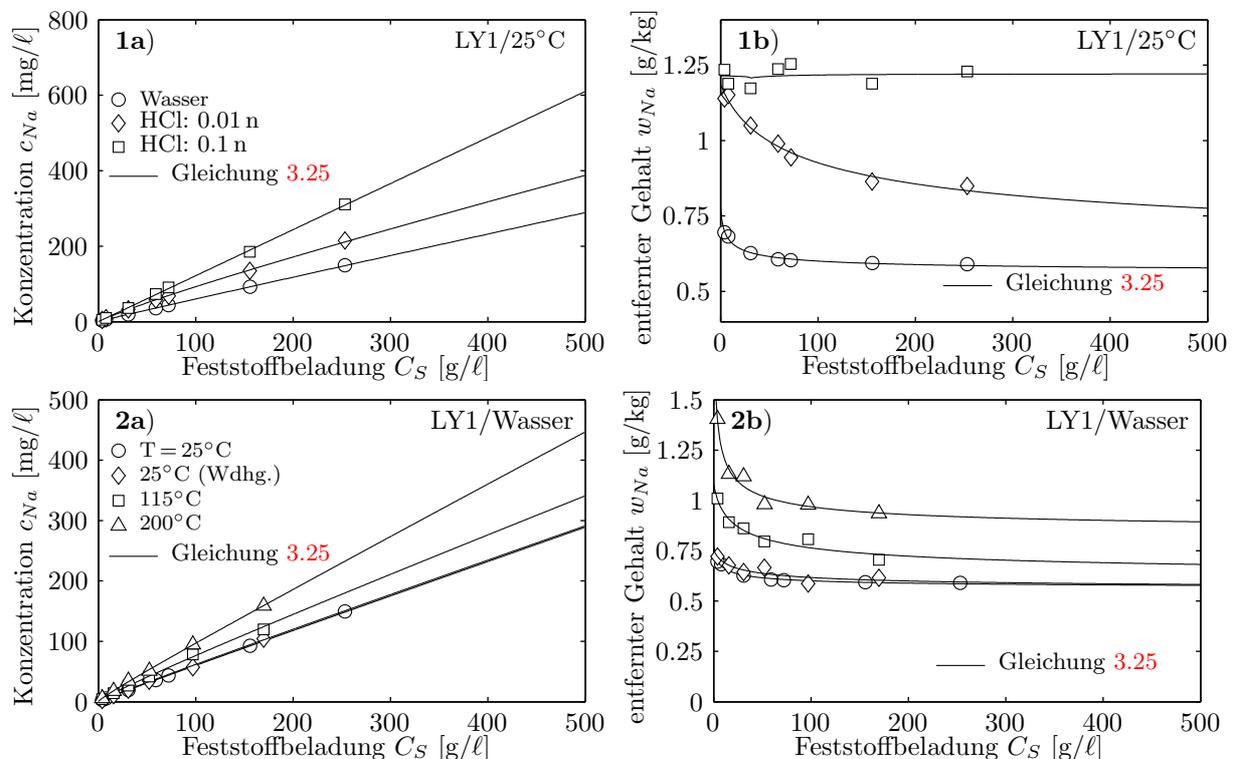


Abbildung 5.13: Natriumaustrag bei LY1-Kohle in Abhängigkeit von der Feststoffbeladung und 1) der Säurekonzentration des Lösungsmittels bei 25°C und 2) der Temperatur mit Wasser als Lösungsmittel; a) jeweils Konzentrationen in der flüssigen Phase c_{Na} und b) jeweils eluierter Gehalt w_{Na} .

Löslichkeit”.

Die Gleichung 3.24 beschreibt zutreffend die Abhängigkeit des freigesetzten Natriumgehalts aus der LY1 Kohle in Wasser und in 0.01 n HCl-Lösung. Es ergeben sich die in Tabelle 5.3 angegebenen Konstanten. In 0.1 n HCl Lösung ergibt sich ein konstanter, freigesetzter Natriumgehalt, so daß für die Beschreibung $q_{Na,max}$ ausreicht.

Lösungsmittel	$q_{Na,max}$ [g/kg]	K_L [-]	$w_{Na,\infty}$ [g/kg]
Wasser	0.2	1.0	0.57
HCl: 0.01 n	0.6	0.02	0.58
HCl: 0.1 n	1.2	-	-

Tabelle 5.3: Modellkonstanten für die Gleichung 3.25 zur Beschreibung der experimentellen Daten der Freisetzung von Natrium aus der LY1 Kohle.

Die Konstante $w_{Na,\infty}$ ist für Wasser und 0.01 n HCl-Lösung gleich. Dies zeigt, dass ca. 0.57 g/kg Natrium in der LY1-Kohle in wasserlöslicher Form vorliegen. Der deutlich kleinere Wert der Konstante K_L zeigt, dass mit 0.01 n HCl-Lösung als Demineralisierungsmedium das Dissoziationsgleichgewicht für den organisch gebundenen Natriumanteil weiter in Richtung der Desorption verschoben ist. Die Summe aus $q_{Na,max}$ und $w_{Na,\infty}$ ergibt in dem zu letzt genannten Fall einen freigesetzten Natriumgehalt von 1.2 g/kg. Dieses entspricht mit einer Differenz von 0.1 g/kg dem gesamten löslichen Natriumgehalt und zeigt, dass 0.63 g/kg organisch gebunden sind. Damit liegen in der LY1-Kohle 0.44% des Natriums in wasserlöslicher, 48% in organisch gebundener und 8% in säurelöslicher Form vor.

Die Unterschiede bezüglich der Freisetzung von Natrium bei der Demineralisierung der LY1-Kohle von den rheinischen Kohlen, insbesondere von der HKT-Kohle, deren Natriumgehalt sich in ähnlicher Weise auf die Löslichkeitsstufen verteilt, resultiert aus den geringeren Gehalten an organisch gebundenen Erdalkaliemetallen in den Loy Yang Kohlen, vgl. Abschnitt 5.1.2.1, sowie aus der Tatsache, dass Natrium dominierend ist. Außerdem ist die Summe der Gehalte aller organisch gebundenen Kationen deutlich niedriger. Hieraus ergibt sich ein für die Demineralisierung günstigeres Verhältnis von organisch gebundenen Kationen zu Protonen in der Lösung. Dies führt dazu, dass bereits ein pH -Wert von 1 ausreicht, um einen vollständigen Natriumaustrag auch für hohe Feststoffkonzentrationen zu erreichen.

Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich der Kurvenverlauf für den freigesetzten Natriumgehalt parallel zu höheren Werten, vgl. Abbildung 5.13 (2b). Eine Abnahme des Dissoziationsverhaltens, wie bei der N800-Kohle zu beobachten ist, tritt nicht auf. In Abbildung 5.13 (2a) und (2b) sind exemplarisch zwei Datenreihen der Gleichgewichtstudie bei 25°C aufgetragen. Die Übereinstimmung dieser Daten zeigt, dass die Versuche reproduzierbar sind.

Abbildung 5.14 (2) zeigt die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchung für die Freisetzung von Magnesium aus der Loy Yang-Kohle. Magnesium kommt neben Natrium in größerer Menge in der untersuchten Kohle vor, vgl. Abschnitt 5.1.2.1.

Die Abhängigkeit der Freisetzung von Magnesium vom Feststoffgehalt in der Suspension bei der Demineralisierung von LY1-Kohle entspricht der von Natrium, vgl. Abbildung 5.14. Lediglich für Wasser als Lösungsmittel ergeben die Messwerte eine Abweichung. In diesem Fall steigt der austragbare Gehalt mit zunehmender Feststoffbelastung an. Hierfür

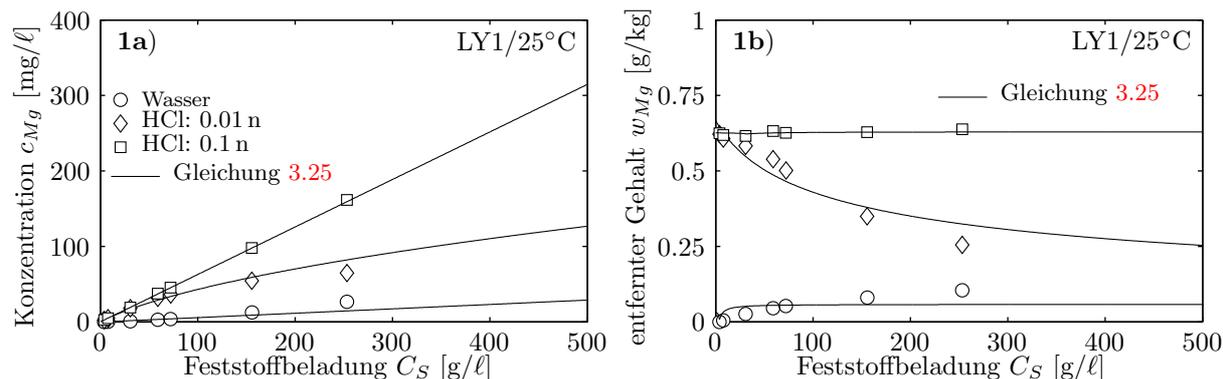


Abbildung 5.14: Magnesiumaustrag aus der LY1-Kohle in Abhängigkeit von der Feststoffbeladung in der Suspension und der Säurekonzentration bei 25°C ; a) Konzentrationen in der flüssigen Phase c_{Mg} und b) eluierter Gehalt w_{Mg} .

gibt es keine Erklärung; Ursache ist vermutlich ein Analysefehler, da die Magnesiumkonzentrationen in den unverdünnten Proben bei niedrigen Feststoffbeladungen zum Teil an der unteren Nachweisgrenze liegen.

Anders als bei den rheinischen Kohlen ist die Demineralisierung von LY1-Kohle in Bezug auf den freigesetzten Magnesiumgehalt durch die Gleichung 3.25 beschreibbar, vgl. Abbildung 5.13. Die sich ergebenden Modellkonstanten sind in Tabelle 5.4 angegeben.

Lösungsmittel	$q_{Mg,max}$ [g/kg]	K_L [-]	$w_{Mg,\infty}$ [g/kg]
Wasser	0.86	0.036	2.5
HCl: 0.01 n	0.84	0.013	3.6
HCl: 0.1 n	4.6	-	-

Tabelle 5.4: Modellkonstanten für die Gleichung 3.25 zur Beschreibung der experimentellen Daten der Freisetzung von Magnesium aus der LY1 Kohle.

Magnesium liegt in der Loy Yang Kohle überwiegend als organisch gebundenes Kation vor. Der wasserlösliche Magnesiumgehalt liegt bei ca. 10%. Die Konstante K_L hat für die Demineralisierung mit 0.01 n HCl-Lösung einen ähnlichen Wert wie der für die Freisetzung von Natrium aus der Natrium aus der LY1 und der Na800-Kohle.

LY2: Die beiden Braunkohlen aus dem Loy Yang Tagebau (LY1 und LY2) haben, trotz unterschiedlicher Wasser- und Aschegehalte, ein gleiches Demineralisierungsverhalten.

Die in Abbildung 5.15 gezeigten Ergebnisse für die Freisetzung von Natrium aus der LY2 Kohle sind qualitativ gleich denen aus Abbildung 5.13. Sie unterscheiden sich nur in der Menge an freisetzbarem Natrium.

Lösungsmittel	$q_{Na,max}$ [g/kg]	K_L [-]	$w_{Na,\infty}$ [g/kg]
Wasser	0.0357	-	-
HCl: 0.01 n	0.83	0.02	3.6
HCl: 0.1 n	0.63	-	-

Tabelle 5.5: Modellkonstanten für die Gleichung 3.25 zur Beschreibung der experimentellen Daten der Freisetzung von Natrium aus der LY2 Kohle.

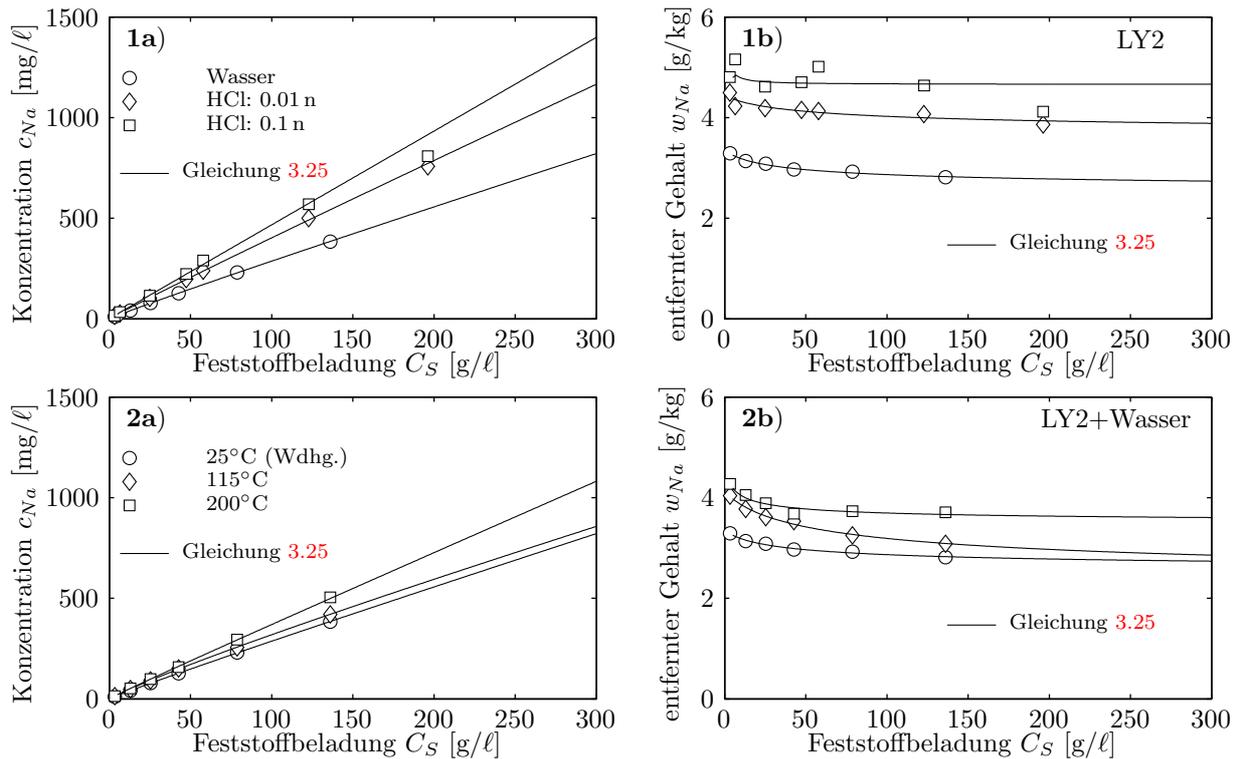


Abbildung 5.15: Natriumaustrag bei LY2-Kohle in Abhängigkeit von der Feststoffbelastung in der Suspension und 1) der Säurekonzentration des Lösungsmittels bei 25°C und 2) in Abhängigkeit von der Temperatur in Wasser; a) jeweils Konzentrationen in der flüssigen Phase c_{Na} und b) jeweils eluierter Gehalt w_{Na} .

Die Messdaten in der Abbildung 5.15 werden durch die Gleichung 3.25 gut beschrieben. Die Modellkonstanten sind in Tabelle 5.5 angegeben.

5.2 Kinetik der Demineralisierung

5.2.1 Weizenstroh

Das Ballenstroh wurde, wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, für die Kinetikversuche sortiert, zerkleinert und in Partikelklassen unterteilt. In Abbildung 5.16 ist exemplarisch für die Fraktion 10 mm das Ergebnis der fotografischen Korngrößenanalyse wiedergegeben.

Die Partikelgrößenverteilung in Abbildung 5.16 zeigt, dass die für die Kinetikversuche verwendeten Strohpartikel eine scharfe Fraktion in Bezug auf die Partikelbreite- und länge bilden. Die mittleren Größen der verwendeten Partikelfractionen sind in Tabelle 5.6 angegeben.

Die Art der Strohzerkleinerung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Feststoffstruktur der jeweiligen Partikelfraction. In Abbildung 5.17 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von den Partikelfractionen 0.25- 0.5mm (maschinell gemahlen) und 2.8-4 mm (handgeschnitten) dargestellt.

Die handgeschnittenen Fraktionen bestehen aus Fragmenten des Halmkörpers, in deren Innerem die ursprüngliche Halmstruktur unverändert erhalten ist. An den scharfen Schnittkanten ist deutlich der in Abschnitt 2.2.2 beschriebene zelluläre Aufbau des Strohhalms erkennbar.

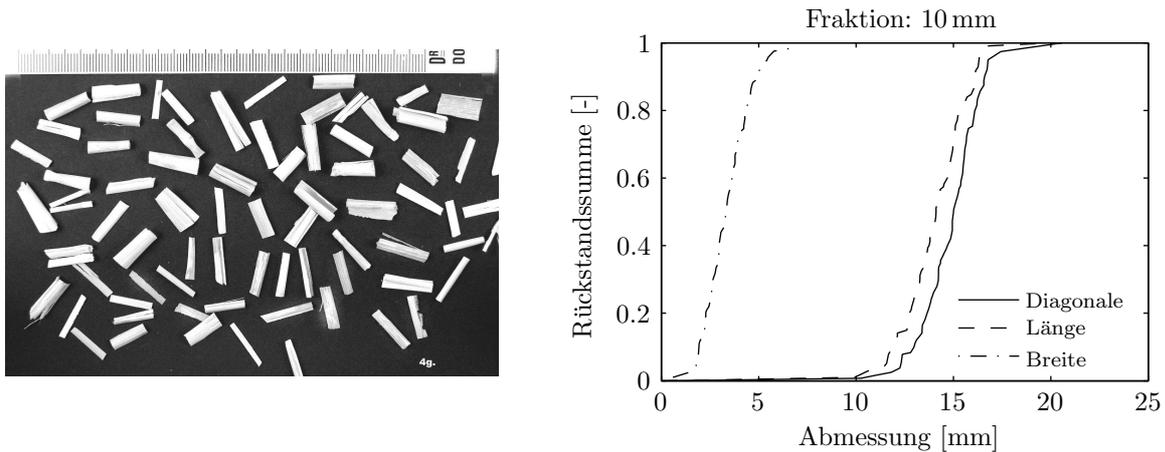


Abbildung 5.16: links: Strohfraktion 10 mm, rechts: Partikelgrößenverteilung für die Fraktion 10 mm.

Bei den maschinell gemahlten Fraktionen ist die Halmstruktur zum Teil zerstört. Insbesondere das wenig stabile Parenchymgewebe ist durch die mechanische Belastung aufgeschlossen, so dass die verbleibenden Fragmente hauptsächlich aus den faserigen Bestandteilen des Halms, d.h. den Bereichen um die Leitbündel, bestehen.

In allen Abbildungen ist die ausgeprägte Epidermis des Strohhalms mit der abschließenden Wachsschicht zu erkennen. Dieses bestätigt die Annahme, dass es bei der Demineralisierung in den Strohpunkten primär zu einem Stofftransport über die Stirnseiten kommt, vgl. Abbildung 3.16.

Mit Hilfe der MIP (**M**ercury **I**ntrusion **P**orosimetry, vgl. Abschnitt 4.2.2.3) kann die innere Struktur der Strohpunkte der einzelnen Fraktionen quantifiziert werden, vgl. Abschnitt 4.2.2.3. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildungen 5.18 dargestellt. Die Diagramme (1b) und (2b) in Abbildungen 5.18 beziehen sich auf die für die Kinetikversuche relevanten Strohfraktionen.

Der Bereich $5\text{--}80\ \mu\text{m}$ ist den Tracheiden und den Tracheen im Bereich des Xylems zuzuordnen, vgl. Abschnitt 2.2.2 Abbildung 2.9. Der für den Stofftransport durchlässige Teil des Parenchyms sind die Zellzwischenräume mit Porendurchmessern von $< 5\ \mu\text{m}$. Anhand des LDI (**L**og. **D**ifferential **I**ntrusion) in Abbildung 5.18 (1b) ist zu erkennen, dass die Partikelstruktur bei den Fraktionen 1,4-2 mm und 10 mm eine bimodale Porenradialverteilung im Bereich der Makroporen hat. Die Verteilungsmaxima liegen bei ca. $0,7\ \mu\text{m}$ und ca. $20\ \mu\text{m}$. Durch eine maschinelle Zerkleinerung (Fraktion 0,25-0,5 mm) kommt es

Fraktion* [mm]	Breite [mm]	Länge [mm]	Diagonale [mm]
0.25-1	0.09 [†]	0.9 [†]	-
0.75-1	0.2 [†]	1.4 [†]	-
1.4-2	1.6	3.8	5
2-2.8	2.5	4.8	6.5
2.8-4	3	5	8
10**	3	13	14.5

Tabelle 5.6:

Mittlere Abmessungen der für die Kinetikversuche verwendeten Partikel.

*Siebfraktionen ** Schnittmaß, vgl. Abschnitt 4.4

[†] Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen ermittelt.

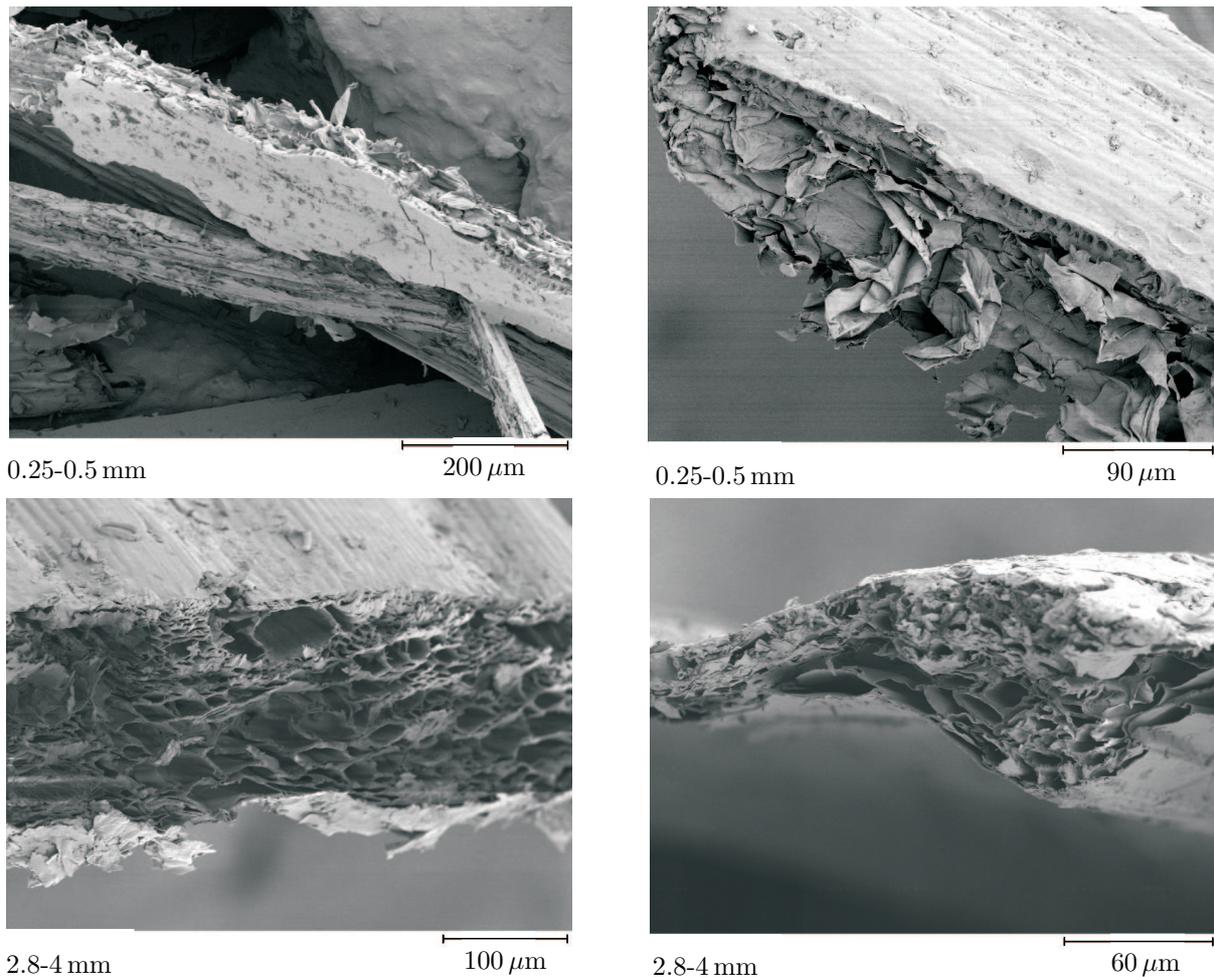


Abbildung 5.17: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Fraktionen 0.25-0.5mm (maschinell gemahlen) und 2.8-4 mm (handgeschnitten).

zum Verlust der bimodalen Porenverteilung. Diese führt zu einer Auflösung des Parenchymgewebes. Hierdurch entfällt das Maximum bei $0.7 \mu\text{m}$ in Abbildung 4.1 (2b). Die Grobstruktur, die durch das Maximum bei $20 \mu\text{m}$ charakterisiert ist, bleibt erhalten.

Die Verteilung des gesamten Porenvolumens auf Bereiche mit höherer (Bereich 1, vgl. Abbildung 3.16) und niedriger Durchlässigkeit (Bereich 2) wird durch das kummulative Porenvolumen angezeigt, vgl. Abbildung 5.18 (2b). Wird die Grenze zwischen den Bereichen mit niedriger und hoher Durchlässigkeit im Strohpartikel bei einem Porendurchmesser von $5 \mu\text{m}$ gezogen, ergeben sich die in Tabelle 5.7 angegebenen Verteilungen.

Die Daten in Tabelle 5.7 zeigen, dass der maschinelle Aufschluss zu einer Verschiebung der Verteilung in Richtung größerer Porendurchmesser führt. Dieses wird durch Abbildung 5.17 bestätigt.

Für die Beschreibung der Extraktionskinetik aus Stroh wurde in Gleichung 3.54 der Verteilungsfaktor F eingeführt. Dieser besagt, welcher Anteil der Gesamtmenge der zu extrahierenden Substanz sich im Bereich höherer Durchlässigkeit befindet. Bei einer homogenen Verteilung der zu extrahierenden Substanz über das gesamte Porenvolumen des Partikels kann der Verteilungsfaktor $F = \frac{v_i}{v_{max}}$ aus der in Abbildung 5.18 (2b) gegebenen Porenvolumenverteilung ermittelt werden.

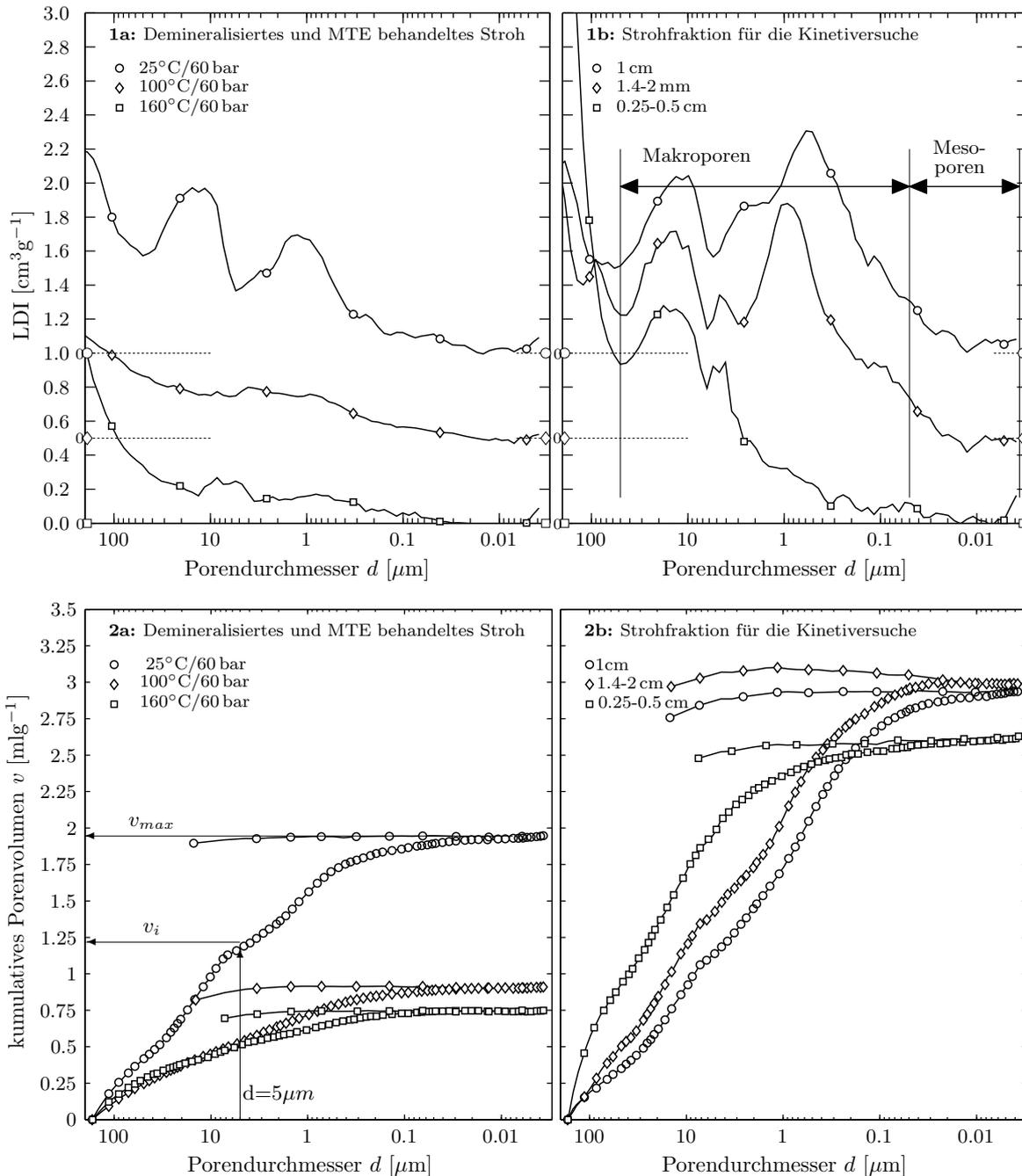


Abbildung 5.18: Darstellung der Messwerte aus der MIP von Stroh: a) Demineralisiertes und MTE behandeltes Stroh; b) Fraktion "Halme&Knoten" aus den Kinetikversuchen. In den Diagrammen der Reihe 1 ist das LDI, in den Diagrammen der Reihe 2 das kumulative Porenvolumen in Abhängigkeit von dem Porendurchmesser dargestellt.

Als Messgrößen stehen für die Auswertung der in Abschnitt 4.4 beschriebenen Kinetikversuche zum Kalium- und Chloridaustrag aus Weizenstroh die Konzentrationen an Kalium- und Chlorid in der Suspension zu den Probezeiten und die Leitfähigkeit der Suspension, welche durchgehend in Messintervallen von 1-5 aufgezeichnet wurde, zur Verfügung, vgl. Abbildung 5.19. Da nur eine begrenzte Probenzahl für die Kalium- und Chloridkonzentration zur Verfügung steht, wird für die Interpolation der Messdaten die Leitfähigkeit herangezogen.

Der Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Kaliumkonzentration kann durch

Tabelle 5.7: Verteilung zwischen den Bereichen mit niedriger und hoher Durchlässigkeit im Strohpartikel. Die Grenze wurde auf $5\ \mu\text{m}$ festgelegt, vgl. Abbildung 5.18 (2b).

Fraktion*	Bereiche mit	
	niedriger Durchlässigkeit ($d < 5\ \mu\text{m}$)	hoher Durchlässigkeit ($d > 5\ \mu\text{m}$)
0.25-1 mm	23 %	77 %
1.4-2 mm	51 %	49 %
10 mm	57 %	43 %

Polynome zweiten Grades, der Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Chloridkonzentration durch Polynome vierten Grades beschrieben werden. Die aus der Leitfähigkeit berechneten Kalium- und Chloridkonzentrationen sind in Abbildung 5.19 zusätzlich zu den entsprechenden Messwerten dargestellt. Die Übereinstimmung ist in beiden Fällen gut.

Die Umrechnung der Leitfähigkeit in die Kalium- und Chloridkonzentrationen wird für jeden Versuch individuell vorgenommen, um Abweichungen bei der Messung der Leitfähigkeit auf Grund von z.B. unterschiedlichen Temperaturkompensationsverfahren

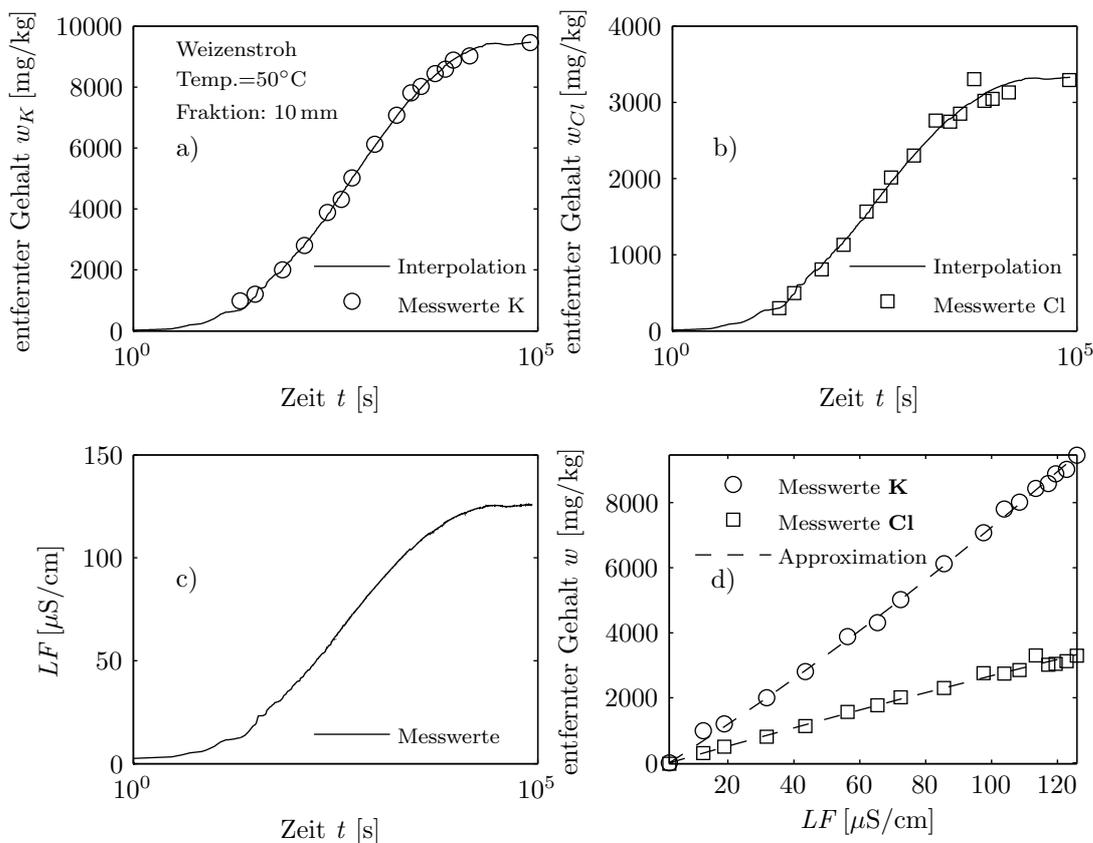


Abbildung 5.19: a) und b) Gemessene und aus der Leitfähigkeit (LF) interpolierte Kalium- und Chloridgehalte in der Suspension; c) Leitfähigkeit in der Suspension; d) Zusammenhang zwischen der LF und den Kalium und Chloridgehalten in der Suspension.

ausgleichen zu können.

Die zeitlichen Umsätze des Austrags an Kalium und Chlorid sind in den Abbildungen 5.20 und 5.21 in Abhängigkeit von der verwendeten Korngröße und der Extraktionstemperatur aufgetragen. Die der Berechnung der Umsätze zu Grunde liegenden maximalen auswaschbaren Mengen an Kalium und Chlorid ergeben sich aus den Messwerten zu den Zeiten, an denen ein stationärer Zustand erreicht wird (>10000 s).

Zusätzlich zu den experimentell bestimmten Werten sind in den Abbildungen 5.20 und 5.21 die mit dem theoretischen Modell zur diffusiven Freisetzung aus Stroh berechneten Werte dargestellt, vgl. Gleichung 3.54 (Seite 51). Das Modell wird durch die durchgezogenen Linien repräsentiert. Die experimentellen Daten werden gut durch das zweistufigen Diffusionsmodell beschrieben.

Die Demineralisierung von Stroh wird sowohl durch die Größe der untersuchten Partikel als auch durch die Extraktionstemperatur beeinflusst. In Abbildung 5.22 sind für die Partikelfraktion 10 mm die zeitlichen Umsätze der Freisetzung von Kalium und von Chlorid in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Bei dem diffusiven Stofftransport führt die Erhöhung des Diffusionskoeffizienten mit steigender Temperatur zu höheren Austragsraten, vgl. Gleichung 3.28.

Es ist im vorliegenden Fall nicht möglich, a priori den effektiven Diffusionsweg zu quantifizieren. Dieses liegt an der komplexen inneren Struktur der Strohpartikel und dem in verschiedene Richtungen möglichen Stofftransport. Aus diesem Grund wird in die Gleichung 3.54 die Zeitkonstante τ der Freisetzungskinetik eingeführt, vgl. Gleichung 5.2.

Die Zeitkonstante beschreibt sowohl das Stofftransportverhalten der mobilen Phase als

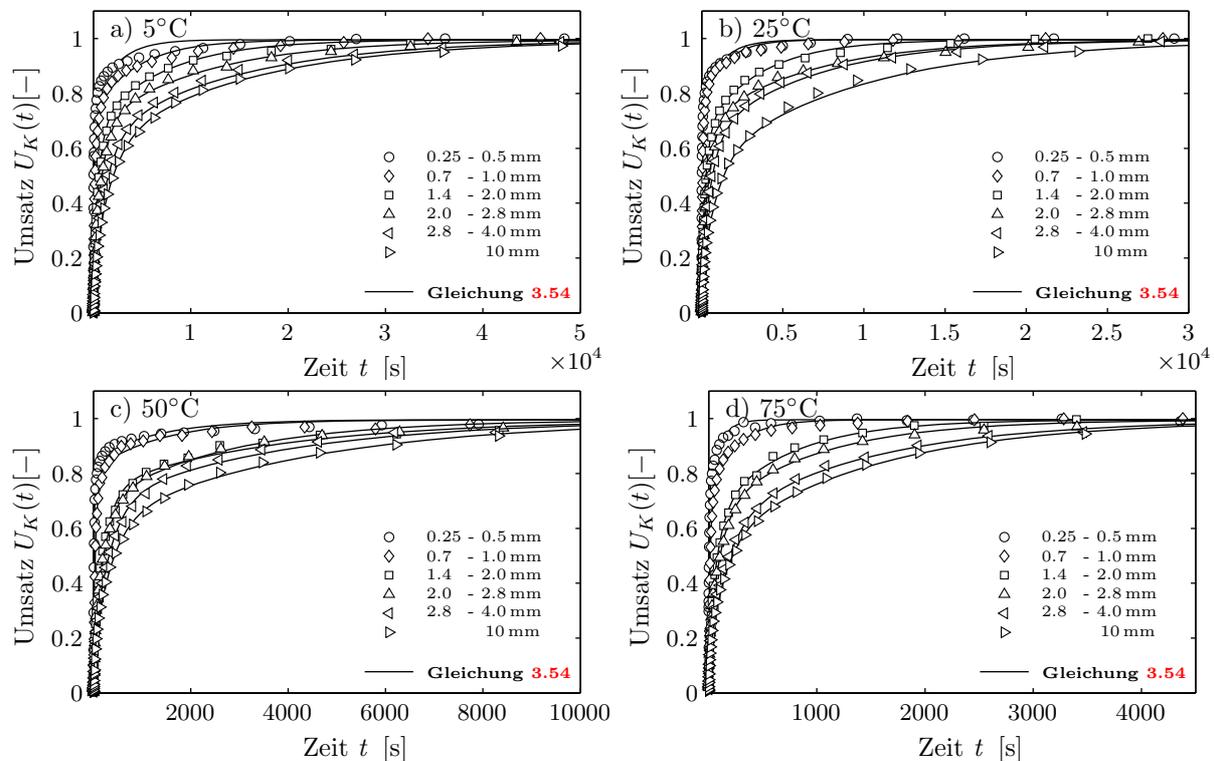


Abbildung 5.20: Umsätze des Kaliumaustrags aus Stroh bei der Demineralisierung mit Wasser in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur a) 5°C, b) 25°C, c) 50°C und d) 75°C sowie der Partikelfraktion.

auch den geometrischen Einfluss der immobilen Matrix. Bei identischer Geometrie ist somit die reziproke Zeitkonstante $1/\tau$ proportional zu dem Diffusionskoeffizienten.

$$U_{1,M}(t) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1}^2 \exp(-B_1 t \pi^2 (2n+1)^2) \quad (5.2)$$

$$U_{2,M}(t) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1}^2 \exp(-B_2 t \pi^2 (2n+1)^2)$$

$$U_{ges,M}(t) = F U_{1,M}(t) + (1-F) U_{2,M}(t) \quad \text{mit } F = \text{Verteilungsfaktor}$$

$$\frac{1}{\tau_i} = B_i = \frac{\overline{D}_i}{l_i^2} \quad \text{mit } \tau = \text{Zeitkonstante}$$

In Abbildung 5.23 sind die reziproken Zeitkonstanten $1/\tau_1$ und $1/\tau_2$ gemäß der ARRHENIUS-Gleichung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten gegen die reziproke Extraktionstemperatur $1/T$ dargestellt. τ_1 repräsentiert die Diffusion aus den Bereichen mit größeren effektiven Diffusionskoeffizienten, τ_2 die Diffusion aus den Bereichen mit niedrigeren effektiven Diffusionskoeffizienten. Abbildung 5.23 (a) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten, die die Kaliumextraktion in Abbildung 5.20 und Abbildung 5.23 (b) die die Chloridextraktion in Abbildung 5.21 beschreiben.

In allen Fällen ergeben die aus den experimentellen Daten ermittelten Zeitkonstanten in der in Abbildung 5.23 gewählten Darstellungsform Geraden, aus deren Steigung sich

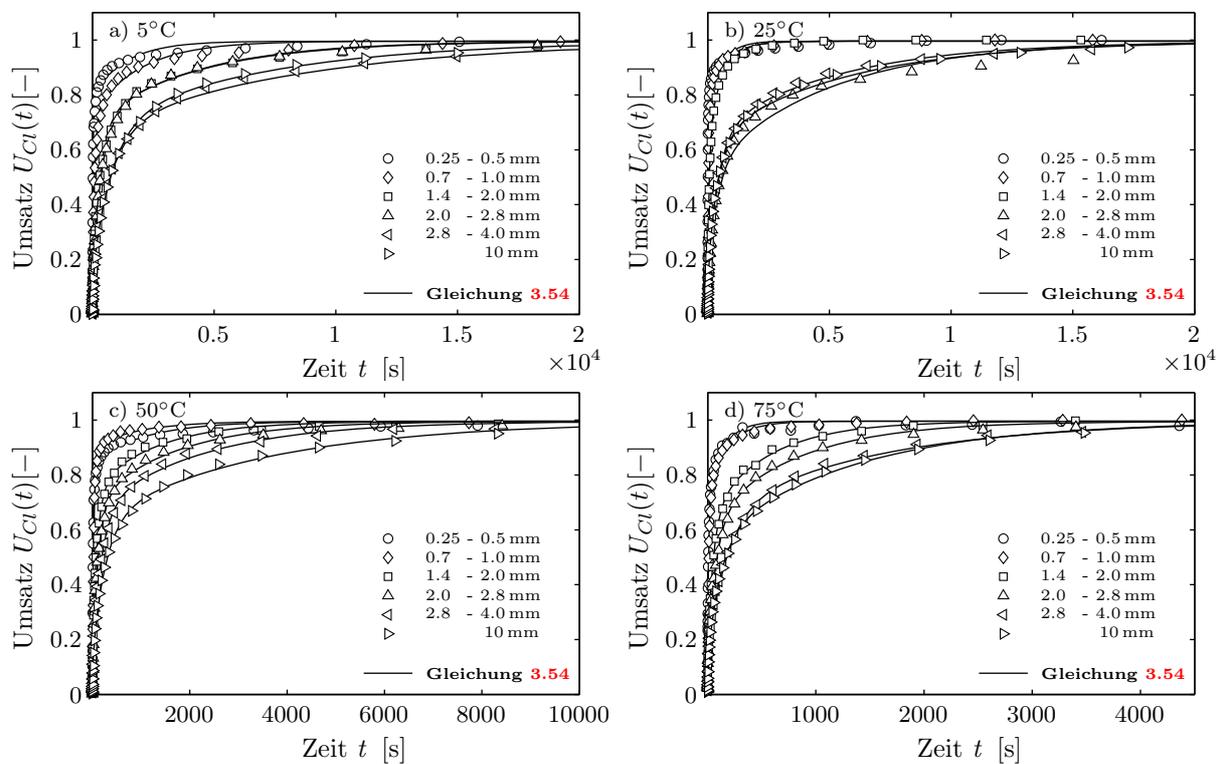


Abbildung 5.21: Umsätze des Chloridaustrags aus Stroh in Abhängigkeit von der Partikelfraktion und der Extraktionstemperatur: a) 5°C, b) 25°C, c) 50°C, und d) 75°C.

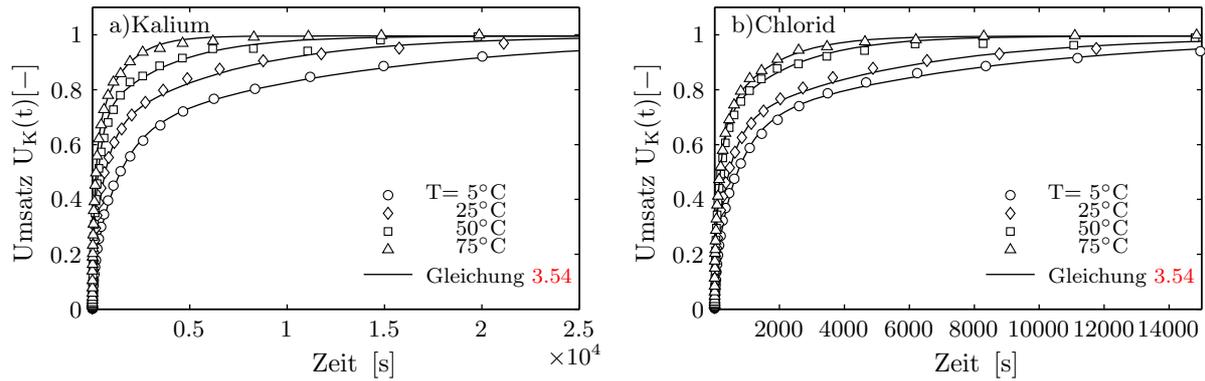


Abbildung 5.22: Umsätze des Kalium- (a) und Chloridaustrags (b) aus Stroh in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur für die Fraktion 10 mm.

gemäß Gleichung 3.28 (Seite 41) die Aktivierungsenergie der Diffusion bestimmen lässt. Die mittleren Werte für die Aktivierungsenergie der Freisetzung von Kalium und Chlorid bei der Demineralisierung von Weizenstroh sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst.

Die Aktivierungsenergien der Diffusion in Lösungen betragen 12 bis 25 kJ/mol, die in Ionenaustauschern 20 bis 40 kJ/mol [Hel95]. Die ermittelte Aktivierungsenergie stimmt somit jeweils gut mit den in der Literatur veröffentlichten Werten überein. Dies zeigt, dass es sich bei Stroh um einen Stoff mit hoher Porosität handelt. Die Aktivierungsenergie für die Bereiche mit geringer Durchlässigkeit (Bereich 2) ist größer als die für Bereiche mit höherer Durchlässigkeit (Bereich 1). Dieses ist konform damit, dass auch in Ionen-

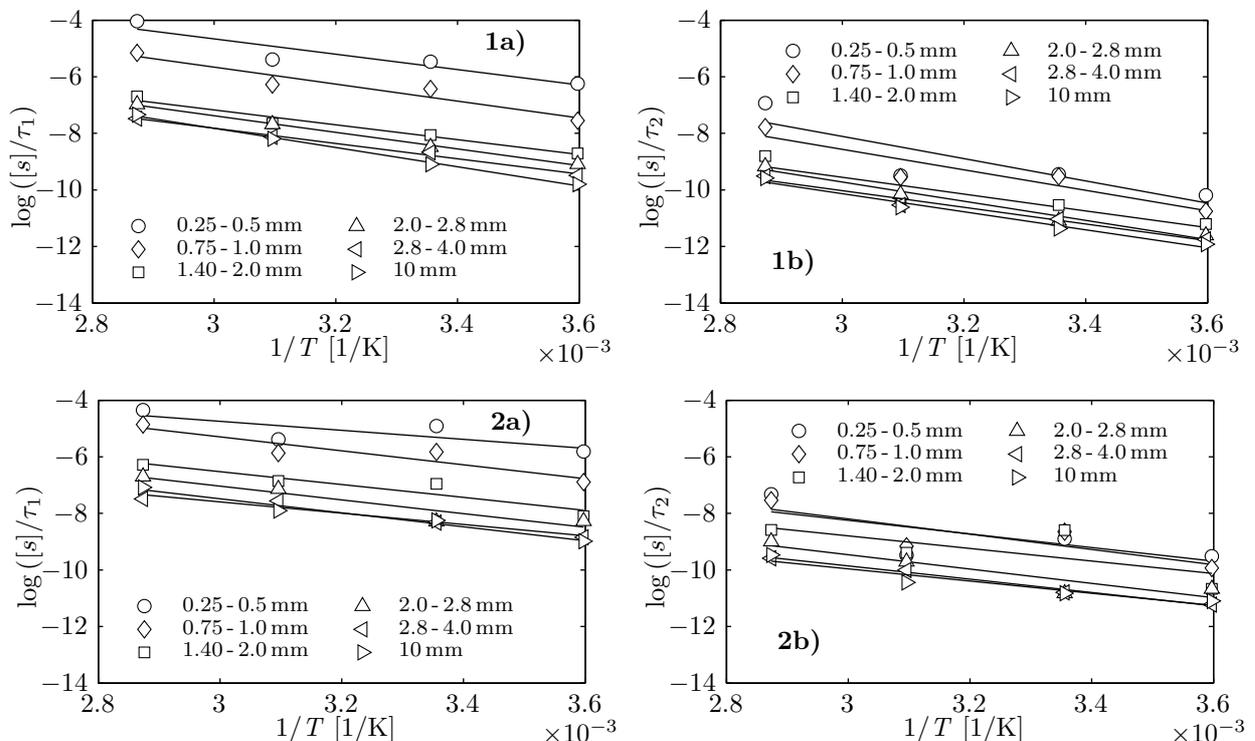


Abbildung 5.23: ARRHENNIUS-Darstellung der reziproken Zeikonstanten $1/\tau_1$ und $1/\tau_2$ für die Freisetzung von Kalium (1a und 1b) bzw. für die Freisetzung von Chlorid (2a und 2b) in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur und der Partikelgröße.

	Bereich 1 (τ_1)	Bereich 2 (τ_2)
Kalium	24 kJ/mol	27 kJ/mol
Chlorid	19 kJ/mol	21 kJ/mol

Tabelle 5.8: Aktivierungsenergien der Freisetzung von Kalium und Chlorid bei der Demineralisierung von Weizenstroh aus der Abbildung 5.23.

austauschern die Aktivierungsenergie u.A. in Abhängigkeit von der Porosität und dem Vernetzungsgrad zunimmt [Hel95].

Um zu überprüfen, ob auch die übrigen Modellparameter in Gleichung 3.54 Funktionen der Extraktionstemperatur sind, ist in Abbildung 5.24 der Verteilungsfaktor F und der maximal entfernbare Gehalt w_{max} gegen die Suspensionstemperatur bei der Demineralisierung aufgetragen.

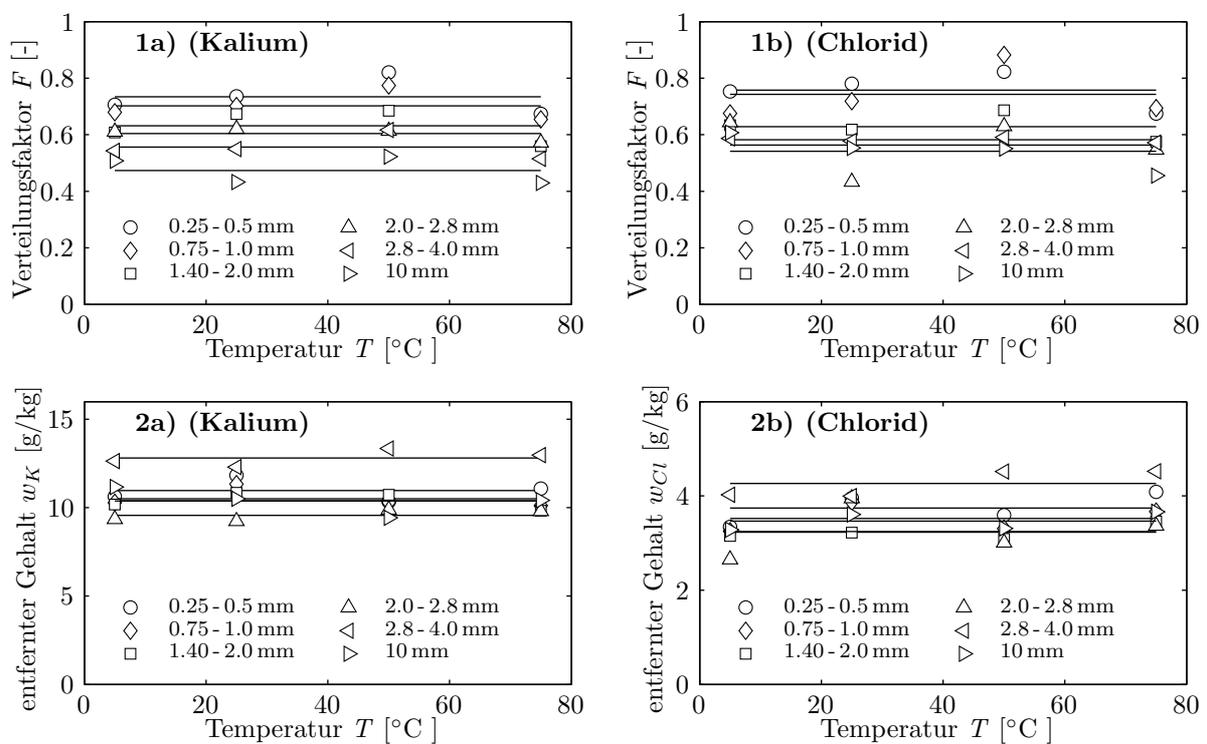


Abbildung 5.24: Abhängigkeit des Verteilungsfaktors F (Reihe 1) und des maximalen entfernten Gehalts w (Reihe 2) von der Extraktionstemperatur bei der Demineralisierung von Kalium (a) und Chlorid (b) aus Weizenstroh.

Es zeigt sich, dass der Verteilungsfaktor F und der maximal entfernbare Gehalt w_{max} in dem untersuchten Temperaturbereich 5-75°C konstant sind. Dadurch ist bestätigt, dass es in diesem Temperaturbereich zu keiner denaturierenden Plasmolyse des Gewebes kommt, so dass die Geometrie der Halmstruktur in den Strohpartikeln unverändert bleibt. Die von der Temperatur unabhängigen maximalen entfernbaren Gehalte w_{max} sind durch den in Abschnitt 5.1.1.2 gefundenen Freisetzungsmechanismus "unbegrenzte Löslichkeit" zu begründen.

Die beiden in Abbildung 5.24 dargestellten Modellparameter zeigen eine Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße \bar{x}_P ² der Fraktionen. In Abbildung 5.25 sind die über die

²Die mittlere Partikelgröße ist im weiteren die in Tabelle 5.6 aufgeführte Partikellänge

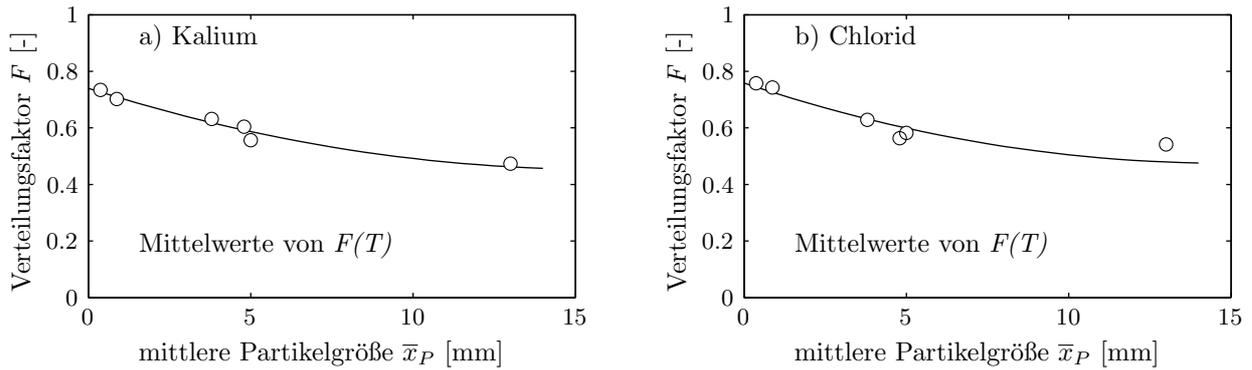


Abbildung 5.25: Abhängigkeit der über die Extraktionstemperaturen gemittelten Werte des Verteilungsfaktors F von der mittleren Partikelgröße \bar{x}_P der untersuchten Strohfraktionen.

Extraktionstemperaturen gemittelten Werte der Verteilungsfaktoren F in Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße \bar{x}_P der untersuchten Strohfraktionen dargestellt.

Sowohl die aus der Freisetzung von Kalium als auch die aus der Freisetzung von Chlorid ermittelten Verteilungsfaktoren zeigen bis zu einer bestimmten Partikelgröße eine quadratische Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße \bar{x}_P , Abbildung 5.25.

In Tabelle 5.9 sind die der Abbildung 5.25 zu Grunde liegenden Werte der Verteilungsfaktoren angegeben. Der Vergleich mit Tabelle 5.7 zeigt, dass die in den Kinetikversuchen ermittelten Werten gut mit den mittels MIP bestimmten übereinstimmen.

Fraktion [mm]	\bar{x}_P [mm]	F_K [-]	F_{Cl} [-]	F_{MIP} [-]
0.25-1	0.375	0.73	0.75	0.77
0.7-1	0.875	0.70	0.74	-
1.4-2	3.8	0.63	0.63	0.49
2-2.8	4.8	0.60	0.58	-
2.8-4	5	0.56	0.56	-
10	13	0.47	0.54	0.43

Tabelle 5.9:

Die Verteilungsfaktoren, die sich für die untersuchten Strohfraktionen aus der Freisetzung von Kalium und Chlorid ergeben. Ergänzend sind die Verteilungsfaktoren aus Tabelle 5.7 angegeben.

Beide Verteilungsfaktoren werden durch die Gleichungen 5.3 beschrieben.

$$\begin{aligned}
 \bar{x}_P < 13 \text{ mm} & \quad F = 0.74 - 0.039 \bar{x}_P + 0.0014 \bar{x}_P^2 \\
 \bar{x}_P \geq 13 \text{ mm} & \quad F = 0.47 = \textit{konst.}
 \end{aligned}
 \tag{5.3}$$

Der konstante Verteilungsfaktor ab einer Partikelgröße von ca. 13 mm ist dadurch zu erklären, dass es ab hier durch die Einkürzung in der Länge zu keinem mechanischen Aufschluss und der damit verbundenen Änderung der Partikelstruktur kommt. Demnach entspricht ein Verteilungsfaktor von ca. 0.47 der Halmstruktur des ursprünglichen Strohhalms.

In Abbildung 5.26 sind die bei den Kinetikversuchen extrahierten maximalen Gehalte an Kalium $w_{K,max}$ und Chlorid $w_{Cl,max}$ in Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße dargestellt. Dabei handelt es sich um über die Extraktionstemperaturen gemittelte Werte. Die in Abbildung 5.26 gezeigten Ergebnisse werden durch eine separat durchgeführte Bestimmung des Auswaschgleichgewichts der einzelnen Strohfraktionen bestätigt, vgl. Abbildung 5.27.

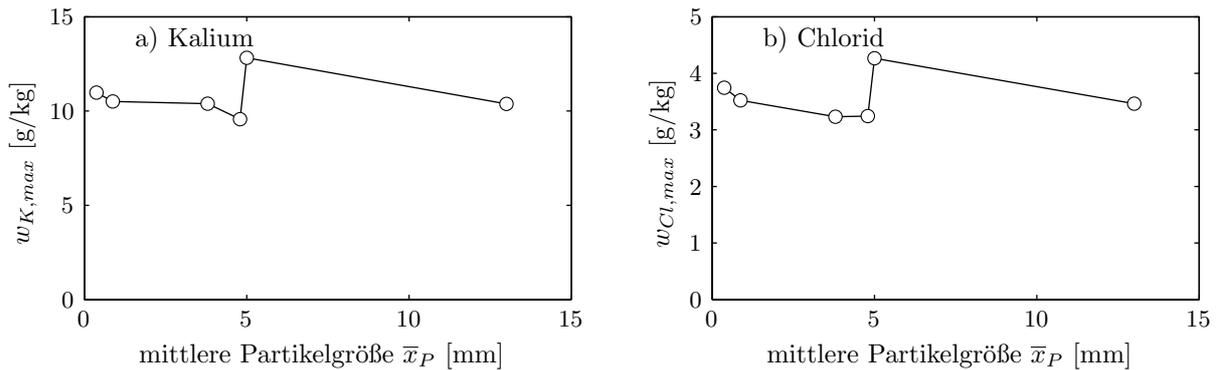


Abbildung 5.26: Abhängigkeit des bei der Demineralisierung von Stroh mit Wasser entfernbaren Gehalts von der mittleren Partikelgröße: a) Kalium, b) Chlorid.

Der Einfluss der mittleren Partikelgröße auf den freisetzbaren Gehalt an Kalium und Chlorid mit einer Unstetigkeit bei der Fraktion 2.8-4 mm wird durch die ungleichmäßige Verteilung der "Knoten" in den Fraktionen hervorgerufen. In Abbildung 5.27 (rechts) wird dieser Einfluss der Knoten auf die entfernbare Menge an Kalium und Chlorid gezeigt. Aus der Fraktion 2.8-4 mm sind ohne den Bestandteil "Knoten" ca. 10 mg/kg Kalium entfernbare. Dieses ist die Menge, die dem Strohalm zuzuordnen ist. In den separierten Knoten finden sich ca. 24 mg/kg entfernbare Kalium. Der Unterschied zwischen den Bestandteilen "Halm" und "Knoten" ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei den "Knoten" um Vegetationspunkte handelt, vgl. Abschnitt 2.2. In Abbildung 5.27 (rechts) ist weiterhin die für die Kinetikversuche verwendete Fraktion aus einem Gemisch aus "Halmen" und "Knoten" aufgeführt.

Bei der Siebung des zerkleinerten Strohs hat sich gezeigt, dass die Knoten auf Grund ihrer harten Konsistenz weitgehend unzerkleinert bleiben. Auf Grund ihrer Größe finden sie sich hauptsächlich auf dem Sieb 2.8 mm. Die Siebfractionen < 2.8 mm bestehen dagegen hauptsächlich aus Halmbruchstücken. Eine Ausnahme bildet hier die Fraktion < 1 mm, die in einer Mühle aus "Halmen" und "Knoten" hergestellt wurden. Bei der Fraktion 10 mm wurden bei der manuellen Kürzung in der Länge die Knoten entfernt.

Abschließend wird überprüft, wie die Zeitkonstanten der Demineralisierungskinetik von

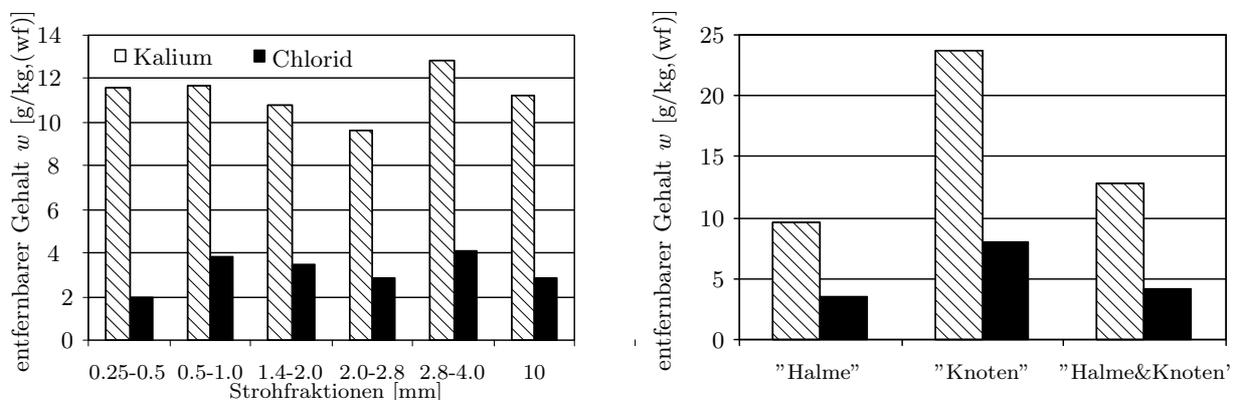


Abbildung 5.27: links: entfernbare Gehalte an Kalium und Chlorid in Abhängigkeit von der Strohfraktion bei 25°C mit Wasser als Demineralisierungsmedium; rechts: Einfluss der "Knoten" auf die entfernbaren Gehalte an Kalium und Chlorid (Fraktion 2.8-4 mm).

Stroh von der Partikelgröße der verwendeten Strohfraktion abhängt.

In Gleichung 5.4 ist die in Gleichung 3.54 eingeführte Definition der Zeitkonstanten τ in logarithmischer Form angegeben.

$$\begin{aligned}\log\left(\frac{1}{\tau}\right) &= \log\left(\frac{\bar{D}}{\bar{x}_p^2}\right) \\ \log\left(\frac{1}{\tau}\right) &= \log(\bar{D}) - 2\log(\bar{x}_p)\end{aligned}\quad (5.4)$$

Entsprechend der Gleichung 5.4 ist in Abbildung 5.28 die reziproke Zeitkonstanten $1/\tau$ gegen die mittlere Partikelgröße \bar{x}_p in doppelt-logarithmischer Form aufgetragen.

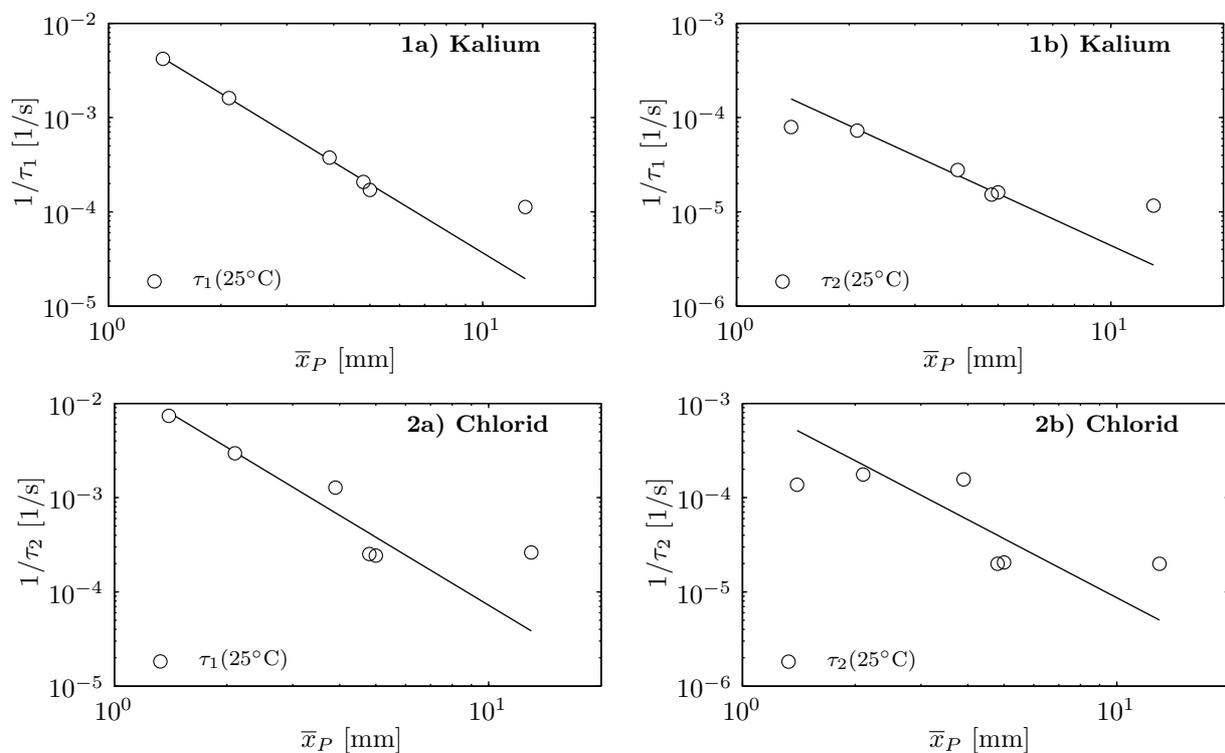


Abbildung 5.28: Logarithmische Darstellung der Abhängigkeit der reziproken Zeitkonstanten $1/\tau$ von der mittleren Partikelgröße \bar{x}_p für die Freisetzung von Kalium (a) und Chlorid (b) aus Weizenstroh bei 25°C.

Die Steigung der sich in Abbildung 5.28 ergebenden Geraden ist ca. 2. Die theoretisch aus dem diffusiven Stofftransport hergeleitete Proportionalität der Zeitkonstante und dem Quadrat der Partikelgröße wird also durch die Experimente bestätigt, vgl. Gleichung 5.4.

Aus dem linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der reziproken Zeitkonstante und der mittleren Partikelgröße nach Gleichung 5.4 ergibt sich, dass der Achsenabschnitt der Geraden in Abbildung 5.28 der logarithmische Wert des Diffusionskoeffizienten ist. Die so aus Abbildung 5.28 ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten für die Demineralisierung von Weizenstroh bei 25°C sind in Tabelle 5.10 zusammengefasst. Sie entsprechen in der Größenordnung den Werten in Wasser bei 25°C, vgl. Tabelle 3.1.

	\bar{D}_1	\bar{D}_2
	[m ² /s]	[m ² /s]
Kalium	$9.6 \cdot 10^{-9}$	$2.9 \cdot 10^{-10}$
Chlorid	$1.8 \cdot 10^{-8}$	$1.04 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 5.10:

Die aus Abbildung 5.28 ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten für die Demineralisierung von Weizenstroh bei 25°C.

Der effektive Diffusionskoeffizient ist sowohl für Kalium als auch für Chlorid in dem Bereich geringerer Durchlässigkeit um den Faktor 20-30 niedriger als in dem Bereich mit höherer Durchlässigkeit.

Zusammenfassend ergibt sich aus der Untersuchung der Kinetik der Demineralisierung von Weizenstroh, dass sich die Freisetzung von Kalium und Chlorid mit Wasser als Lösungsmittel im Temperaturbereich 5-75°C und einer mittleren Partikelgröße <15 mm durch den in Gleichung 5.2 formulierten zweistufigen Diffusionsvorgang beschreiben lässt. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Geometrie der untersuchten Strohpartikel tatsächlich durch die in Abbildung 3.16 dargestellte Modellvorstellung beschrieben wird. Der Verteilungsfaktor F und die mittlere Partikelgröße können mit Hilfe der MIP bzw. durch fotografischer Auswerteverfahren bestimmt werden. Lediglich die effektiven Diffusionskoeffizienten müssen an die experimentell ermittelten Kinetikdaten angepasst werden. Sie entsprechen jedoch größenordnungsmäßig den in der Literatur angegebenen Diffusionskoeffizienten in Wasser, so dass diese als Näherung verwendet werden können.

5.2.2 Braunkohlen

In dem Abschnitt 5.1.2.2 wurde der Einfluss der Prozessparameter auf die Lage des Gleichgewichts bei der Demineralisierung von Braunkohle diskutiert. Für die Planung eines Prozesses im Rahmen der technischen Umsetzung ist darüber hinaus die zum Gleichgewicht führende Kinetik notwendig.

Mit Hilfe der in Abschnitt 3.3.1 erläuterten Grundlagen sollen im Folgenden die Ergebnisse aus den in Abschnitt 4.4 vorgestellten Versuchen interpretiert werden. Es hat sich gezeigt, dass die Kinetik der Demineralisierung für alle untersuchten Braunkohlen mit den gleichen Modellen und Parametern beschrieben werden kann. Aus diesem Grund wird im weiteren auf die Kinetik der Demineralisierung von Na800 eingegangen und anschließend an ausgewählten Beispielen die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die LY1 und die HKT-Kohle gezeigt.

Den Einfluss der Partikelgröße und des verwendeten Demineralisierungsmediums auf die Freisetzungskinetik von Natrium aus der Na800-Kohle bei 25°C zeigt die Abbildung 5.29. Als Maß für den Natriumaustrag wird der in Gleichung 3.38 (Seite 43) definierte Umsatz U_{Na} verwendet. Die Abszissen in Abbildung 5.29 sind logarithmisch dargestellt.

Neben den durch die Symbole gekennzeichneten experimentellen Ergebnissen sind die in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Modelle zur Beschreibung der Kinetik der Demineralisierung als Linien dargestellt. Gleichung 3.37 ist die analytische Lösung der Diffusionsgleichung ohne Ladungseinfluss für eine sphärische Geometrie. Die approximative Lösung für die Diffusion aus einer Kugel nach VERMEULEN wird durch Gleichung 3.39 gegeben und Gleichung 3.45 ist die Lösung des diffusiven Stofftransports unter Berücksichtigung von Ladungseinflüssen.

Die gemessenen zeitlichen Natriumumsätze lassen sich für alle Partikelfraktionen und Demineralisierungsmedien gut durch die drei Modelle beschreiben, so dass sich in Abbildung 5.29 die Kurven nahezu decken.

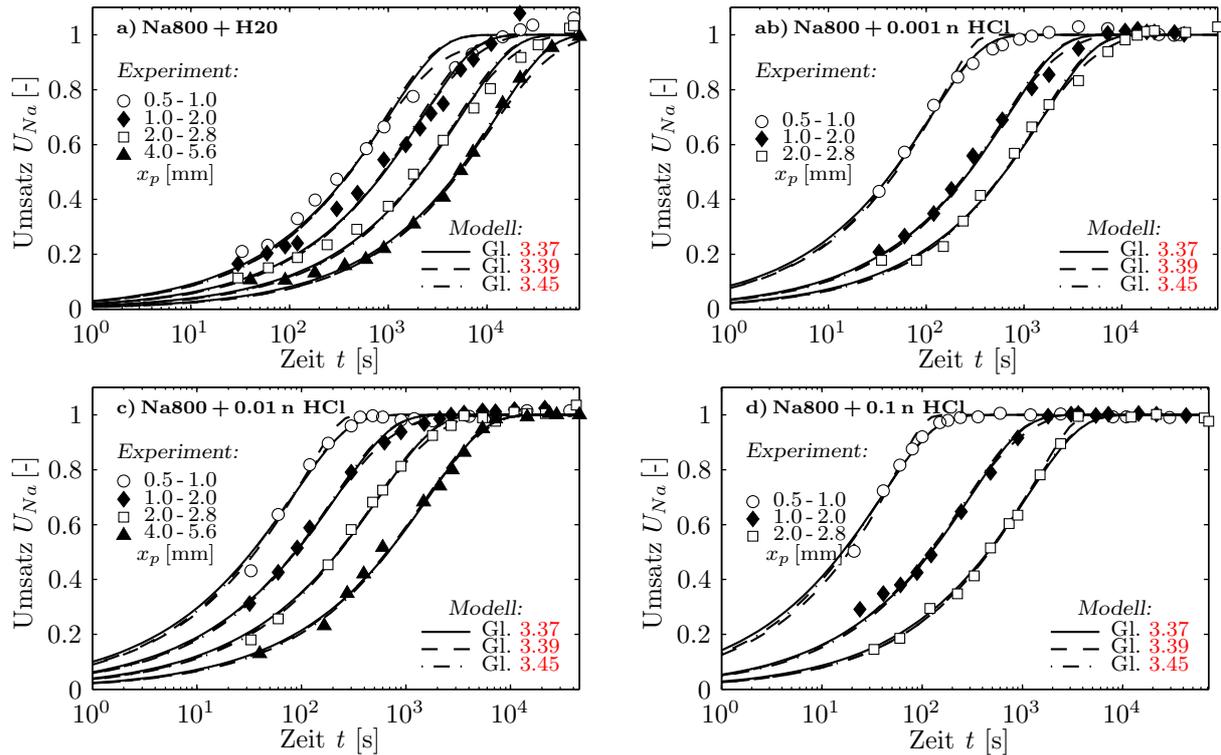


Abbildung 5.29: Zeitlicher Verlauf des Natriumaustrags aus Na800-Kohle in Abhängigkeit von der Partikelfraktion und dem verwendeten Demineralisierungsmedium: a) H_2O , b) 0.001 n HCl ($pH=3$), c) 0.01 n HCl ($pH=2$) und d) 0.1 n HCl ($pH=1$). Versuchsbedingungen: $T=25^\circ\text{C}$, $n=500 \text{ U/min}$, Einwaage: 35 g Rohkohle und $1500 \text{ ml Demineralisierungsmedium}$.

Die Übereinstimmung aller drei Modelle bedeutet, dass $\alpha = \overline{D}_A/\overline{D}_B$ in Gleichung 3.45 für die Demineralisierung von Braunkohlen den Wert $\alpha \approx 1$ annimmt. In Abschnitt 3.3.1 wurde gezeigt, dass $\alpha = 1$ die FICKSCHE Diffusion als isotropen Austausch repräsentiert. In diesem Fall sind die Geschwindigkeiten der Diffusion in und aus dem Partikel gleich groß, ein Einfluss der negativen Oberflächenladungen der Braunkohle auf den Stofftransport ist nicht nachweisbar.

Gleiches gilt für die Kinetik der Freisetzung von Calcium und Magnesium aus der Na800-Kohle mit sauren Demineralisierungsmedien, vgl. Abbildung 5.30.

Die gemessene Freisetzung von Calcium und Magnesium bei der Demineralisierung mit 0.01 n HCl und 0.1 n HCl -Lösung lässt sich ebenfalls mit guter Übereinstimmung durch die mit Gleichungen 3.37, 3.39 und 3.45 formulierten Modelle beschreiben. Für die Demineralisierung von Na800-Kohle mit Medien, die höhere pH -Werte haben, sind die Modelle jedoch nicht zutreffend. Die Kinetik der Freisetzung für diese Fälle ist in Abbildung 5.31 gezeigt.

Hier kommt es nicht zu einer stetigen Freisetzung der untersuchten Spezies, sondern die Demineralisierung erreicht ein Maximum im Bereich von 100 bis 1000s in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Nach einer anschließenden Abnahme der freigesetzten Mengen kommt es ab ca. 10000s zu einem erneuten Anstieg, wobei ein stationärer Endwert im Versuchszeitraum nicht erreicht wird. Dieses Phänomen wurde nur bei der Demineralisierung von Na800-Kohle beobachtet. Die Freisetzung von Calcium und Magnesium aus der HKT- und der LY1-Kohle hat für alle Demineralisierungsmedien die in Abbildung 5.30 gezeigte Kinetik.

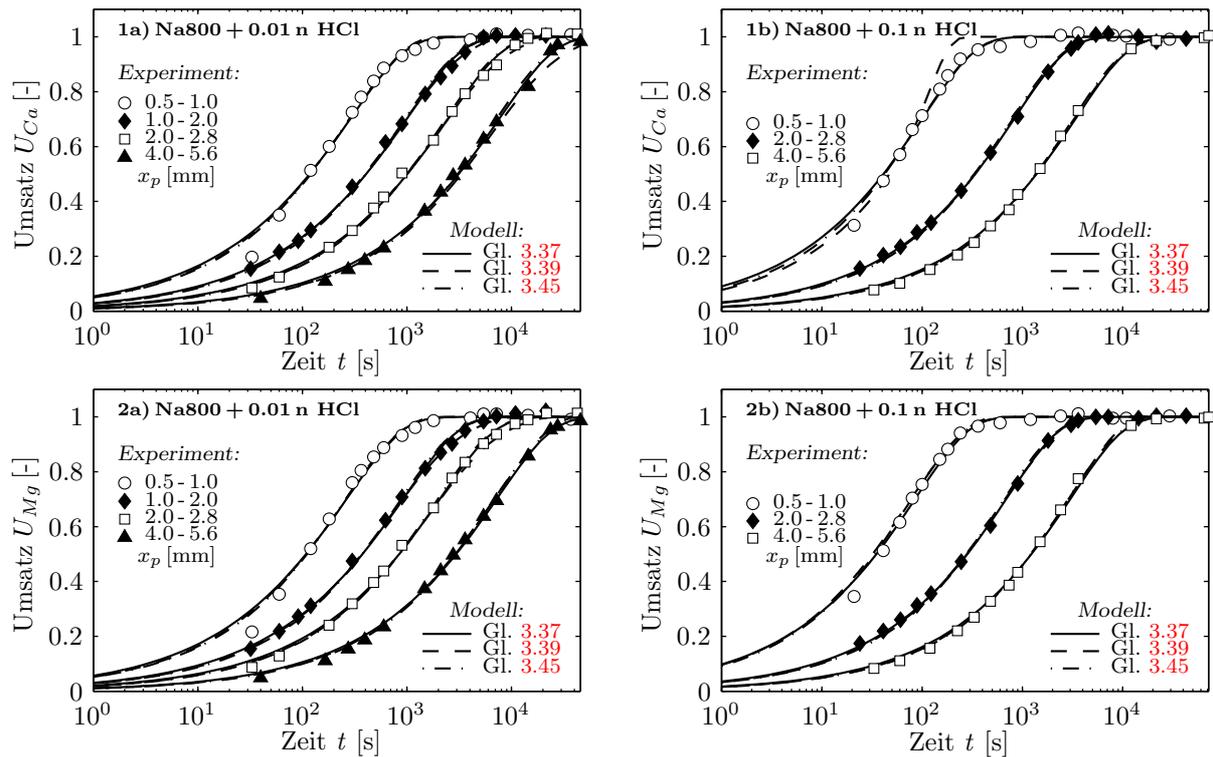


Abbildung 5.30: Zeitlicher Verlauf des Calcium- (1) und Magnesiumausstrags (2) aus Na800-Kohle in Abhängigkeit von der Partikelfraktion und dem verwendeten Demineralisierungsmedium: a) 0.01 n HCl ($pH=2$) und b) 0.1 n HCl ($pH=1$). Versuchsbedingungen: $T=25^{\circ}\text{C}$, $n=500$ U/min, Einwaage: 35 g Rohkohle und 1500 ml Demineralisierungsmedium.

Es gibt zwei mögliche Erklärungen für das beschriebene Freisetzungphänomen. Zum einen können bei Erreichen einer Grenzkonzentration in der Suspension Fällungsreaktionen ausgelöst werden, zum anderen kann eine Readsorption in Konkurrenz mit der Freisetzung stehen.

Fällungsreaktionen durch die Bildung schwerlöslicher Calcium- und Magnesiumverbindungen (Sulfate und Carbonate) sind als Ursache für die in Abbildung 5.31 gezeigte Kinetik unwahrscheinlich, da bei pH -Werten <6 gearbeitet wird und die Na800-Kohle, anders als die HKT-Kohle, einen geringen Sulfatgehalt hat, vgl. Tabelle 4.3 (Seite 59). Außerdem sind Fällungsreaktionen schnelle Vorgänge, wohingegen die Konzentrationsabnahmen in Abbildung 5.31 >500 s dauern.

Wahrscheinlicher ist eine Readsorption von Calcium- und Magnesiumionen. Zu Beginn der Demineralisierung ist die Protonenkonzentration in der Suspension hoch genug, so dass ein- und zweiwertige Ionen ausgetauscht werden können. Bei 0.001 n HCl-Lösung nimmt diese durch Austauschvorgänge stark ab, so dass mehrwertige Ionen nicht mehr ausgetauscht werden können, vgl. Abschnitt 3.1. Calcium- und Magnesiumionen haben eine stärkere Affinität zu den Carboxylgruppen der Kohle als Natriumionen. Organisch gebundenes Natrium kann dann gegen Calcium- und Magnesiumionen aus der Lösung ausgetauscht werden, sobald die Protonenkonzentration gering genug ist. Dieses erklärt den stetigen Anstieg der Natriumkonzentration, vgl. Abbildung 5.29, bei gleichzeitiger Abnahme der Calcium- und Magnesiumkonzentration.

Bisher wurde gezeigt, dass die Freisetzung von Kationen bei der Demineralisierung un-

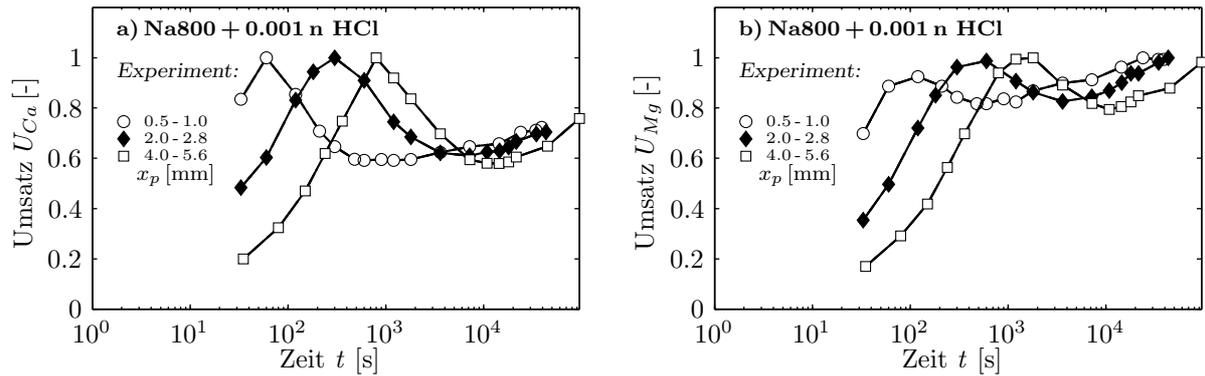


Abbildung 5.31: Zeitlicher Verlauf der Freisetzung von Calcium (a) und Magnesium (b) aus Na800-Kohle in Abhängigkeit von der Partikelfraktion mit 0.001 n HCl-Lösung ($pH=3$) als Demineralisierungsmedium.

abhängig von dem verwendeten Demineralisierungsmedium und der Partikelgröße durch die FICKSCHE-Diffusion beschrieben wird. Zur Bestätigung der Gültigkeit von Gleichung 3.37 ist es notwendig, die kinetischen Parameter auf ihre Richtigkeit hin zu überprüfen.

Bei der Auswertung von Gleichung 3.37 wird zu diesem Zweck in dem exponentiellen Term der Diffusionskoeffizient \bar{D} und der quadratische Partikelradius r_0 zu der reziproken Zeitkonstante $1/\tau$ zusammengefasst, vgl. Gleichung 5.5.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\bar{D} \pi^2}{r_0^2} \quad (5.5)$$

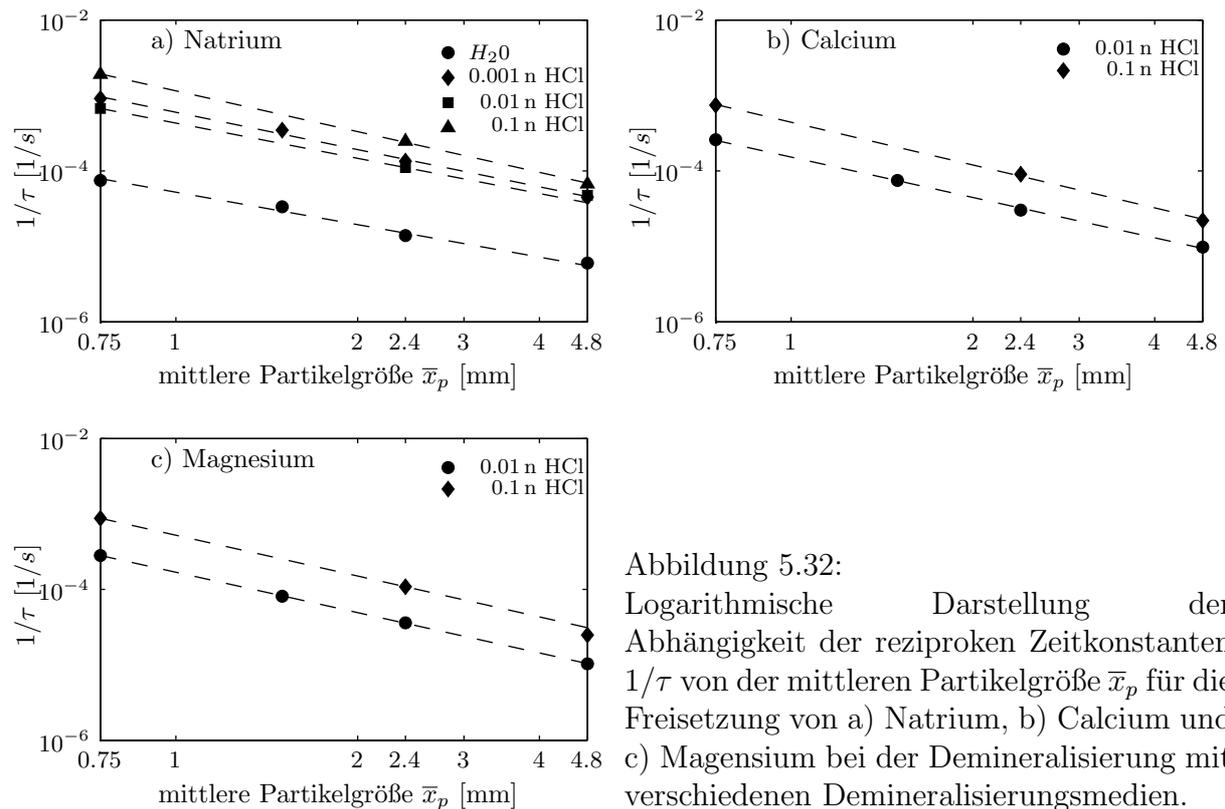
Die Gleichung 3.37 basiert auf der Annahme, dass Partikeldiffusion die Geschwindigkeit des Stofftransports bestimmt. Hieraus ergibt sich, dass die Diffusionskinetik proportional zu $1/r_0^2$ ist, vgl. Tabelle 3.3. Gleichung 5.4 zeigt, dass für den Fall, dass die Partikeldiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, sich in einer logarithmischen Auftragung der reziproken Zeitkonstanten $1/\tau$ gegen die mittlerer Partikelgröße $\bar{x}_p = 2r_0$ eine Gerade mit der Steigung -2 ergibt.

Entsprechend der Gleichung 5.4 sind in Abbildung 5.32 die reziproken Zeitkonstanten $1/\tau$ gegen die mittlere Partikelgröße \bar{x}_p in doppelt-logarithmischer Form aufgetragen. Die mittlere Steigung der sich dabei ergebenden Geraden ist -1.8, vgl. Tabelle 5.11. Dieses zeigt, dass die aus der theoretischen Herleitung des diffusiven Stofftransports resultierende Proportionalität zwischen der reziproken Zeitkonstante und dem Quadrat der Partikelgröße durch die Experimente bestätigt wird.

Tabelle 5.11: Steigung der Geraden in Abbildung 5.32.

	Natrium	Calcium	Magnesium
mittlere Steigung	-1.7	-1.9	-1.8

Aus den Zeitkonstanten, die durch Anpassung von Gleichung 3.37 an die experimentellen Daten ermittelt wurden, können die Diffusionskoeffizienten für den bei der Demineralisierung von Na800-Kohle ablaufenden Stofftransport ermittelt werden. In Tabelle 5.12 sind die Diffusionskoeffizienten für die Partikelfraktion 2-2.8 mm und der Demineralisierung bei 25°C in verschiedenen Demineralisierungsmedien angegeben.



Die ermittelten Diffusionskoeffizienten für Natrium aus Na800-Kohle mit Säuren weichen um den Faktor 100 von dem Diffusionskoeffizienten in wässriger Lösung ($1.33 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) ab. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Struktur der Rohbraunkohle vollständig mit Wasser gesättigt ist. Die Feststoffporosität entspricht deshalb etwa dem Wassergehalt [Ber00]. Für die Na800-Kohle ist $\varepsilon \approx 0.5$. Der effektive Diffusionskoeffizient für Natrium kann mit Hilfe von Abbildung 3.10 abgeschätzt werden und es ergibt ein Wert von $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Gleiches gilt auch für die Diffusionskoeffizienten von Calcium und Magnesium.

Auffällig ist, dass im Falle der Demineralisierung mit Wasser der Diffusionskoeffizient deutlich niedriger ist als bei der Demineralisierung mit sauren Medien. Dieses ist nur bei der Na800-Kohle zu beobachten. Der Grund hierfür kann eine Veränderung der Kohlestruktur durch Säuren sein, vgl. Abschnitt 5.3.2.

Die Übereinstimmung der experimentell ermittelten mit den theoretisch begründbaren Diffusionskoeffizienten bestätigen die Gültigkeit des Diffusionsmodells in Gleichung 3.37 für die Beschreibung der Kinetik der Demineralisierung.

Tabelle 5.12: Diffusionskoeffizienten für die Partikelfraktion 2-2.8 mm (Na800) und der Demineralisierung bei 25°C in verschiedenen Demineralisierungsmedien.

Demineralisierungsmedium	Natrium	Calcium	Magnesium
	$\bar{D} [\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}]$	$\bar{D} [\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}]$	$\bar{D} [\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}]$
H ₂ O	$2.0 \cdot 10^{-8}$	-	-
0.001 n HCl	$1.6 \cdot 10^{-7}$	-	-
0.01 n HCl	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$4.4 \cdot 10^{-7}$	$5.3 \cdot 10^{-7}$
0.1 n HCl	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$

In Abbildung 5.33 (a) wird gezeigt, welchen Einfluss die Extraktionstemperatur auf die Kinetik der Freisetzung von Natrium und Calcium bei der Demineralisierung von Na800-Kohle mit 0.01 n HCl-Lösung hat. In Abbildung 5.33 (b) sind die entsprechenden Diffusionskoeffizienten gemäß der ARRHENIUS-Gleichung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten gegen die reziproke Extraktionstemperatur $1/T$ aufgetragen.

Sowohl für die Freisetzung von Natrium als auch von Calcium ergeben die Diffusionskoeffizienten in der in Abbildung 5.33 (b) gewählten Darstellungsform Geraden, aus deren Steigung mit Hilfe von Gleichung 3.28 die Aktivierungsenergie der Diffusion bestimmt werden kann. Die Aktivierungsenergie ist für Natrium 27.4 kJ/mol und für Calcium 20.3 kJ/mol.

Die Aktivierungsenergien der Diffusion in Lösungen betragen 12 bis 25 kJ/mol, die in Ionenaustauschern 20 bis 40 kJ/mol [Hel95]. Die experimentell ermittelten Aktivierungsenergien stimmen somit sehr gut mit den in der Literatur veröffentlichten Werten überein und zeigen, dass es sich bei der Demineralisierung von Braunkohle um diffusiven Stofftransport handelt.

Neben den Zeitkonstanten wurden auch die stationären Endwerte der Freisetzung bei der Anpassung von Gleichung 3.37 an die experimentellen Ergebnisse bestimmt. In Abbildung 5.34 sind die stationären Endwerte für die Freisetzung von Natrium aus der Na800-Kohle in Abhängigkeit von der Partikelgröße und dem Demineralisierungsmedium dargestellt. Zum Vergleich sind die in Abschnitt 5.1.2.1 ermittelten Gehalte an wasserlöslichem, organisch gebundenem und säurelöslichem Natrium mit aufgeführt (Linien).

Mit zunehmender Säurestärke steigen die freigesetzten Natriummengen. Die Deminera-

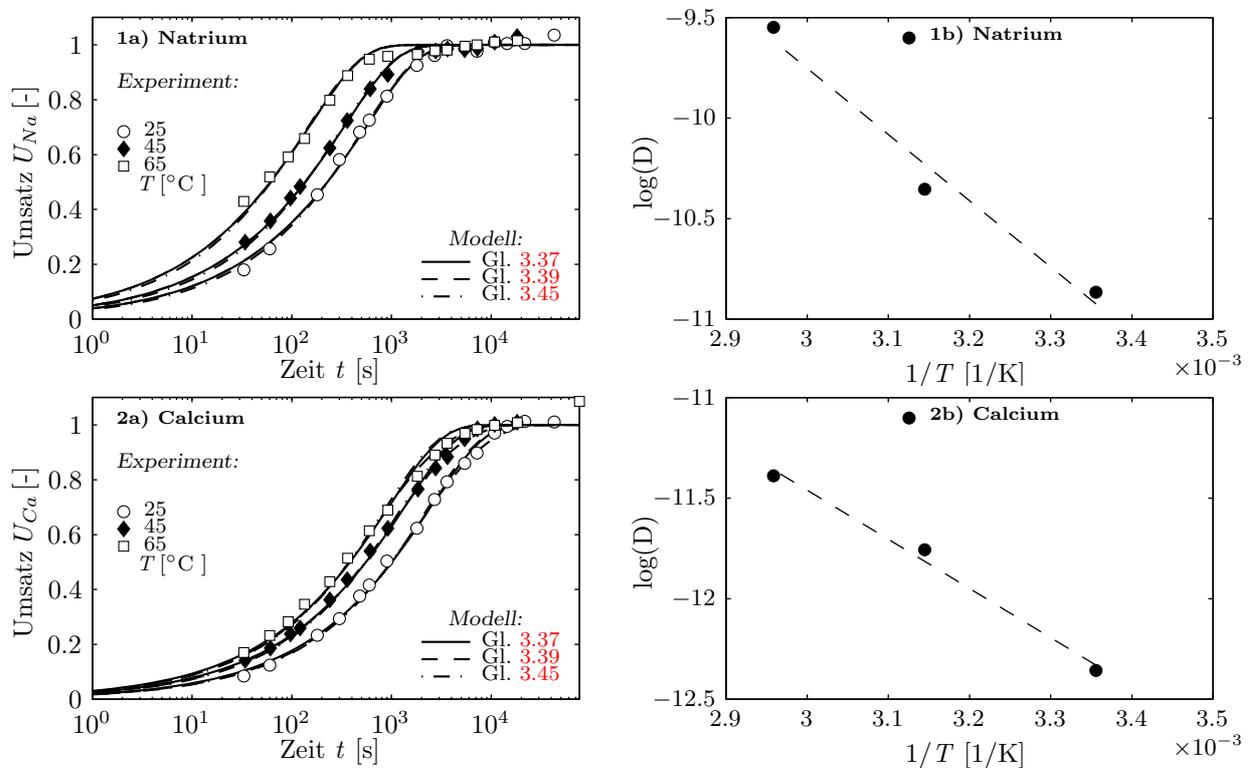


Abbildung 5.33: a) Einfluss der Extraktionstemperatur auf die Kinetiken der Freisetzung von Natrium (1) und Calcium (2) bei der Demineralisierung von Na800-Kohle mit 0.01 n HCl-Lösung, b) ARRHENIUS-Darstellung der Diffusionskoeffizienten.

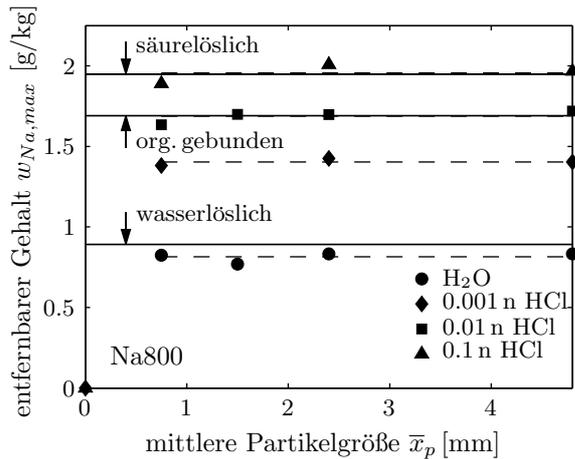


Abbildung 5.34: Die stationären Endwerte für die Freisetzung von Natrium aus Na800-Kohle in Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße \bar{x}_p und dem Demineralisierungsmedium. Als Ergänzung sind die Ergebnisse der chemischen Fraktionierung (Linien) angegeben, vgl. Abschnitt 5.1.2.1

lisierung mit 0.01 n HCl-Lösung führt zu einer vollständigen Entfernung des organisch gebundenem Natriums, wohingegen mit 0.1 n HCl-Lösung das gesamte Natrium aus der Na800-Kohle entfernt wird. Die gute Übereinstimmung der in den Kinetikversuchen ermittelten Mengen von freigesetztem Natrium mit den Ergebnissen der Gleichgewichtsuntersuchungen in Abschnitt 5.1.2.1 verifizieren sowohl die Reproduzierbarkeit der experimentellen Untersuchungen als auch die Anwendbarkeit von Gleichung 3.37 für die Beschreibung der Demineralisierungskinetik von Braunkohlen.

Bisher wurde gezeigt, welchen Einfluss die Partikelgröße und die Temperatur auf die Kinetik der Demineralisierung von Na800-Kohle haben. Mit Hilfe von Abbildung 5.35 wird überprüft, wie sich der pH -Wert des Demineralisierungsmediums auf die kinetischen Parameter Halbwertszeit $t_{0,5}$, stationärer Endwert w_{max} und reziproke Zeitkonstante $1/\tau$ auswirkt.

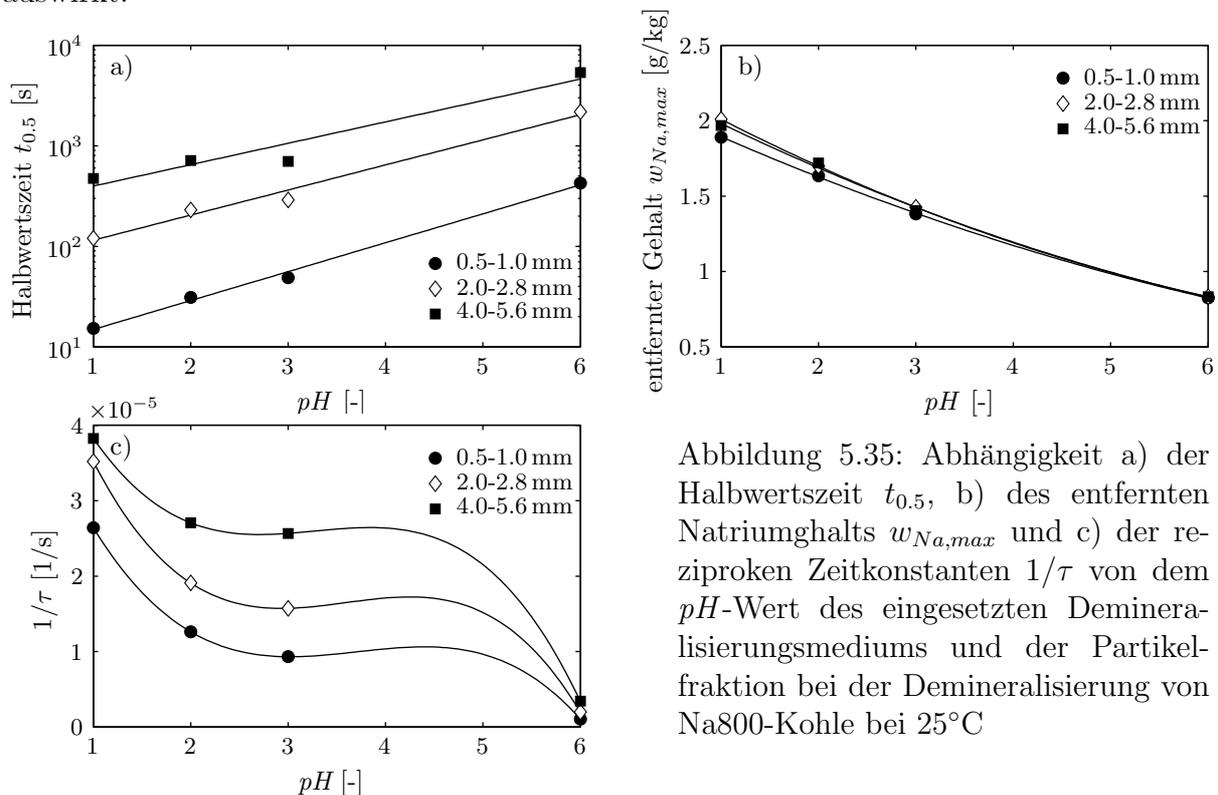


Abbildung 5.35: Abhängigkeit a) der Halbwertszeit $t_{0,5}$, b) des entfernten Natriumgehalts $w_{Na,max}$ und c) der reziproken Zeitkonstanten $1/\tau$ von dem pH -Wert des eingesetzten Demineralisierungsmediums und der Partikelfraktion bei der Demineralisierung von Na800-Kohle bei 25°C

Abbildung 5.35 (a) zeigt, dass die Halbwertszeit der Freisetzung von Natrium aus der

Na800-Kohle sowohl von der Partikelfraktion als auch von dem pH -Wert des verwendeten Demineralisierungsmediums abhängt. Die Halbwertszeit für die Demineralisierung mit 0.1 n HCl-Lösung ist im Vergleich mit der Demineralisierung in H_2O um den Faktor 100 kürzer. Der Grund hierfür ist, dass sich die reziproke Zeitkonstante umgekehrt proportional zum pH -Wert verhält, vgl. Abbildung 5.35 (c). Diese Abhängigkeit wurde nur bei der Na800-Kohle beobachtet. Der Grund hierfür kann eine Veränderung der Kohlestruktur durch Säuren sein, vgl. Abschnitt 3.3.1. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich eine zunehmende Säurestärke beschleunigend auf die Entwässerungskinetik auswirkt, da es zu einer Verfestigung der Kohlestruktur kommt, die sich positiv auf ihre Durchlässigkeit, vgl. Ergebnisse in Abschnitt 5.3.2.

Abbildung 5.35 (b) zeigt, dass sich aus der gemessenen Kinetik die gleiche Abhängigkeit der stationären Endwerte w_{max} von der Säurestärke des Demineralisierungsmediums ergibt, wie sie bei den Gleichgewichtsuntersuchungen in Abschnitt 5.1.2.1 festgestellt wurden, vgl. Abbildung 5.8. Das belegt die gute Übereinstimmung der Ergebnisse der Gleichgewichts- und der Kinetikversuche und die zutreffende Beschreibung durch Gleichung 3.37.

Durch die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Partikelgröße wurde die Gültigkeit der Annahme bestätigt, dass es sich bei der Freisetzung von Natrium aus der Na800-Kohle um einen durch Partikeldiffusion beeinflussten Vorgang handelt. Eine weitere Bestätigung liefert der in Abschnitt 3.3.1.3 beschriebene "Unterbrechungstest", vgl. Abbildung 3.14.

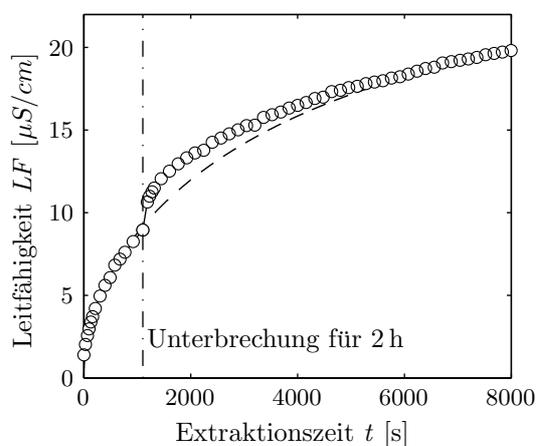


Abbildung 5.36:
Leitfähigkeit bei einem "Unterbrechungstest" bei der Demineralisierung von Na800-Kohle mit Wasser als Lösungsmittel bei 25°C und einer Partikelfraktion von 2-2.8 mm.

Eine Unterbrechung der Extraktion führt zu einem Konzentrationsausgleich innerhalb der Partikel, so dass es bei der Fortsetzung der Demineralisierung zu einer zunächst beschleunigten Freisetzung kommt, vgl. Abbildung 5.36. Nach KRESSMANN ist dieses ein Beweis für eine Stofftransporthemmung durch Partikeldiffusion.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse für die Kinetik der Demineralisierung von Braunkohlen beziehen sich auf experimentelle Untersuchungen, die mit einer Rührerdrehzahl von 500 U/min durchgeführt worden sind. In Abbildung 5.37 wird gezeigt, welchen Einfluss die Rührerdrehzahl auf die Freisetzungskinetik von Natrium, Calcium und Magnesium bei der Demineralisierung von Braunkohlen hat.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Freisetzungskinetik bei einer Rührerdrehzahl von 500 U/min und 300 U/min nur geringfügig unterscheidet. Die Ursache für die Unterschiede in den ersten 100 s ist darauf zurückzuführen, dass eine gleichmäßige Homogenisierung der

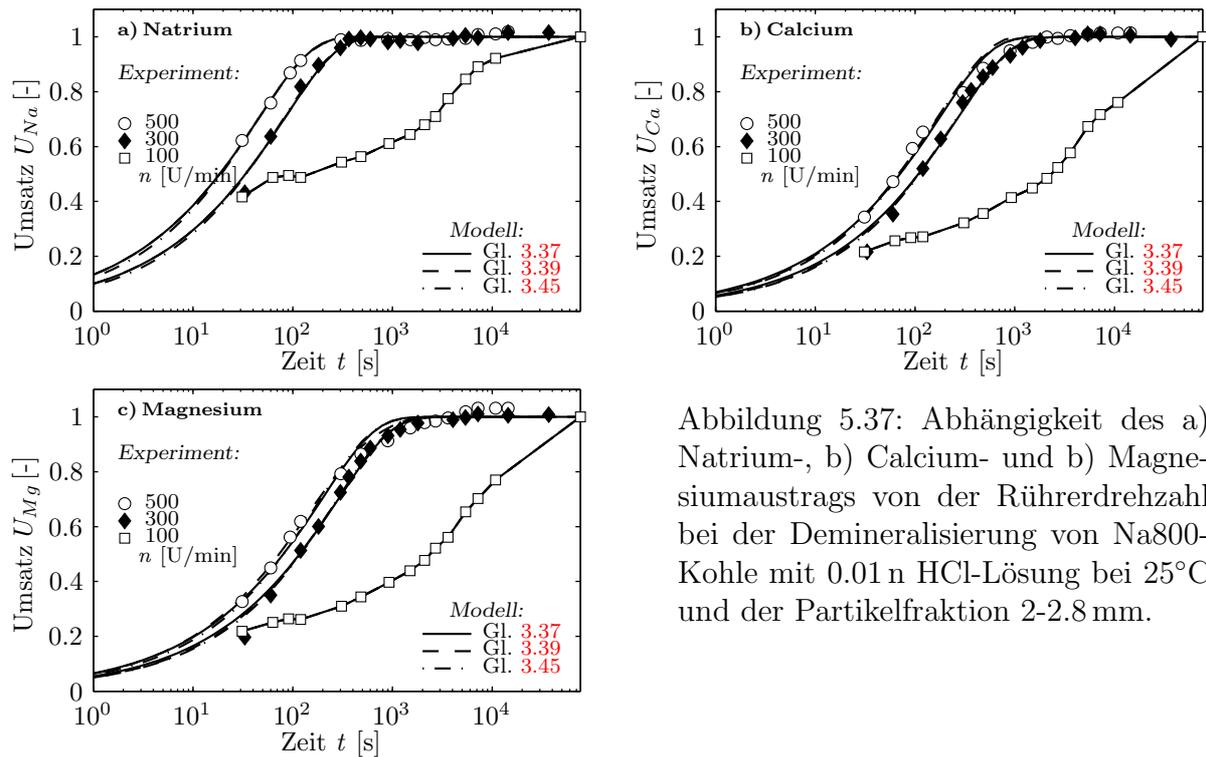


Abbildung 5.37: Abhängigkeit des a) Natrium-, b) Calcium- und b) Magnesiumaustlags von der Rührerdrehzahl bei der Demineralisierung von Na800-Kohle mit 0.01 n HCl-Lösung bei 25°C und der Partikelfraktion 2-2.8 mm.

Suspension zu Versuchsbeginn schwierig zu erreichen ist. Bei der Reduzierung der Drehzahl auf 100 U/min ändert sich die Kinetik der Demineralisierung deutlich. Ein Vergleich mit der Abbildung 3.13 zeigt, dass hier die Filmdiffusion anstelle der Partikeldiffusion den Stofftransport beeinflusst und damit Gleichung 3.37 ihre Gültigkeit verliert. Es zeigt sich, dass niedrige Rührerdrehzahlen zu längeren Halbwertszeiten führen und damit für eine technische Anwendung ohne Bedeutung sind.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse belegen, dass die Kinetik der Demineralisierung von Na800-Kohle durch Gleichung 3.37 zutreffend beschrieben wird. Den Einfluss der Partikelgröße und des verwendeten Demineralisierungsmediums auf die Freisetzungskinetik von Natrium aus der LY1-Kohle bei 25°C zeigt Abbildung 5.38. Neben den durch die Symbole

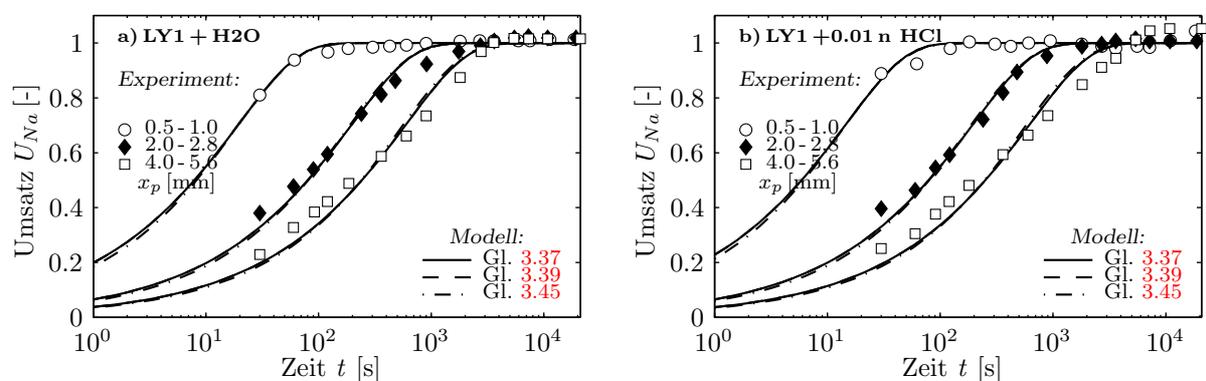


Abbildung 5.38: Zeitlicher Verlauf des Natriumaustlags aus LY1-Kohle in Abhängigkeit von der Partikelfraktion und dem verwendeten Demineralisierungsmedium: a) H_2O , b) 0.01 n HCl ($pH=2$). Versuchsbedingungen: $T=25^\circ C$, $n=500$ U/min, Einwaage: 35 g Rohkohle und 1500 ml Demineralisierungsmedium.

gekennzeichneten experimentellen Ergebnissen sind die mit Gleichung 3.37 berechneten Werte als Linien dargestellt.

Auch die Demineralisierungskinetik der LY1-Kohle wird in guter Übereinstimmung durch die Gleichung 3.37 beschrieben. Die Diffusionskoeffizienten für die Demineralisierung der LY1-Kohle lassen sich auf die gleiche Weise berechnen wie bei der Na800-Kohle beschrieben. In Tabelle 5.13 sind die Diffusionskoeffizienten für die Partikelfraktion 2-2.8 mm und der Demineralisierung bei 25°C in verschiedenen Demineralisierungsmedien angegeben.

Tabelle 5.13: Diffusionskoeffizienten für die Partikelfraktion 2-2.8 mm (LY1) und der Demineralisierung bei 25°C in verschiedenen Demineralisierungsmedien.

Demineralisierungsmedium	Natrium $\bar{D} [\frac{cm^2}{s}]$	Calcium $\bar{D} [\frac{cm^2}{s}]$	Magenesium $\bar{D} [\frac{cm^2}{s}]$
H ₂ O	$5.6 \cdot 10^{-7}$	-	-
0.001 n HCl	$4.4 \cdot 10^{-7}$	$3.8 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$
0.01 n HCl	$5.6 \cdot 10^{-7}$	$4.0 \cdot 10^{-7}$	$2.7 \cdot 10^{-7}$
0.1 n HCl	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$	$5.5 \cdot 10^{-7}$

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten für die LY1-Kohle stimmen gut mit denen der Na800-Kohle überein und bewegen sich größenordnungsmäßig im Bereich $1.1 \cdot 10^{-7} \frac{cm^2}{s}$. Entsprechende Werte ergibt die Auswertung der Demineralisierungskinetik von HKT-Kohle.

Die Übereinstimmung der experimentell und der theoretisch ermittelten Diffusionskoeffizienten bestätigt die Gültigkeit von Gleichung 3.37 zur Beschreibung der Kinetik der von Braunkohlen.

5.3 Kombinierte Demineralisierung und MTE

5.3.1 Weizenstroh

Im folgenden werden die Ergebnisse der Experimente zur kombinierten Demineralisierung und Mechanisch/Thermischen Entwässerung (DMTE) in Bezug auf die Extraktion von Kalium und Chlorid, den Verlust an Trockenmasse und den Wassergehalt des behandelten Stroh, im weiteren Produktstroh genannt, vorgestellt. Die Beschreibung der durchgeführten Experimente und der Analytik findet sich in Abschnitt 4.

In Abbildung 5.39 ist der Wassergehalt des Produktstrohs aus der DMTE in Abhängigkeit von Prozesstemperatur und Pressdruck dargestellt. Das unbehandelte Stroh (30 g) mit einem Wassergehalt von ca. 8 Gew.-% wurde bei den Versuchen in 300 g Wasser suspendiert, für 6400 s aufgeheizt und anschließend 10000 s lang mechanisch entwässert.

Durch die Demineralisierung in der Suspension nimmt das Stroh Flüssigkeit in seine Struktur auf, die es gilt, bei der anschließenden Entwässerung wieder zu entfernen. Eine Erhöhung der Entwässerungstemperatur hat bis zu einer Temperatur von 100°C einen Einfluss auf den Wassergehalt des Produktstrohs. In diesem Temperaturbereich sinkt der Wassergehalt von 40-50 Gew.-% auf 30-40 Gew.-%. Bei höheren Temperaturen kommt es

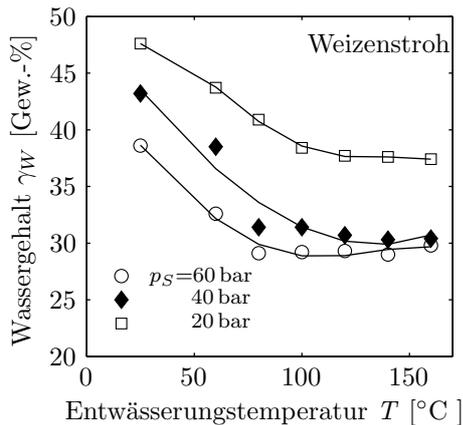


Abbildung 5.39: Wassergehalt des Produktstrohs aus der DMTE in Abhängigkeit von Entwässerungstemperatur und Pressdruck nach 10000 s Presszeit.

zu keiner weiteren Reduzierung. Ein höherer Pressdruck führt bei allen untersuchten Temperaturen zu niedrigeren Wassergehalten im entwässerten Stroh, wobei dieser Einfluss bei Konsolidierungsdrücken >40 bar nur noch gering ist.

Mit Hilfe der MIP (**M**ercury **I**ntrusion **P**orosimetry, vgl. Abschnitt 4.2.2.3) kann die Verteilung der Porendurchmesser im Stroh vor und nach der MTE untersucht werden. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 5.18 (Seite 98) dargestellt. Die Diagramme (1a) und (2a) in Abbildung 5.18 beziehen sich auf die MTE von Stroh bei 60 bar Pressdruck und 25°C, 100°C bzw. 160°C Entwässerungstemperatur.

Bei einer Entwässerungstemperatur von 25°C ist die Charakteristik der Porengrößenverteilung des kompaktierten und des unbehandelten Strohs (Abbildung 5.18 (1a), Seite 98) ähnlich. Die bimodale Verteilung im Makroporenbereich ist noch vorhanden, wobei jedoch die Bereiche mit Porendurchmessern $< 5 \mu\text{m}$ (Parenchymgewebe) an Volumen verlieren. Bei höheren Temperaturen kommt es zu einem ausgeprägten Verlust an Porenvolumen. Zwischen 100°C und 160°C ist die Änderung nur noch gering. Dieses deutet darauf hin, dass das Stroh ab 100°C bei 60 bar nicht weiter kompaktierbar ist. Deshalb ist hier eine weitergehende mechanische Entwässerung nicht möglich. Das noch verbleibende Haftwasser könnte nur durch Erhöhung des Pressdrucks oder thermisch durch Verdampfung entfernt werden.

In Abbildung 5.40 ist die Änderung des Wassergehalts bei der Entwässerung von Weizenstroh als Funktion der Zeit (Abbildung 5.40 (a)) und der Temperatur für zwei Konsolidierungsdrücke (Abbildung 5.40 (b) und (c)) dargestellt. Eine Temperaturerhöhung bis ca. 120°C führt nicht nur zu niedrigeren Endwassergehalten, sondern beschleunigt auch die Konsolidierung. Ab ca. 120°C kommt es dann zu einer Zersetzung in Folge der Denaturierung des Zellgewebes der Strohpartikel. Der Verlust an Trockensubstanz führt hier zu einem Anstieg des Wassergehalts im höheren Temperaturbereich, vgl. Abbildung 5.40 (b) und (c).

Die in Abbildung 5.40 (a) gezeigten Entwässerungskinetiken, d.h. die zeitlichen Änderungen der Wassergehalte im Feststoff während der Entwässerung, werden aus dem Wassergehalt und der Trockenmasse des Produktes sowie der zeitlichen Änderung der Höhe des kompaktierten Feststoffs berechnet. Diese Rückrechnung erfasst nicht den Trockenmasseverlust bei höheren Temperaturen auf Grund von Denaturierung, weshalb nur die Werte am Versuchsende zutreffend sind. Die Zersetzung führt zu einer scheinbar beschleunigten Wassergehaltsabnahme bei der berechneten Entwässerungskinetik. Dies ist in Abbildung 5.40 (a) deutlich an dem Abwärtstrend der Kurven bei den Temperaturen

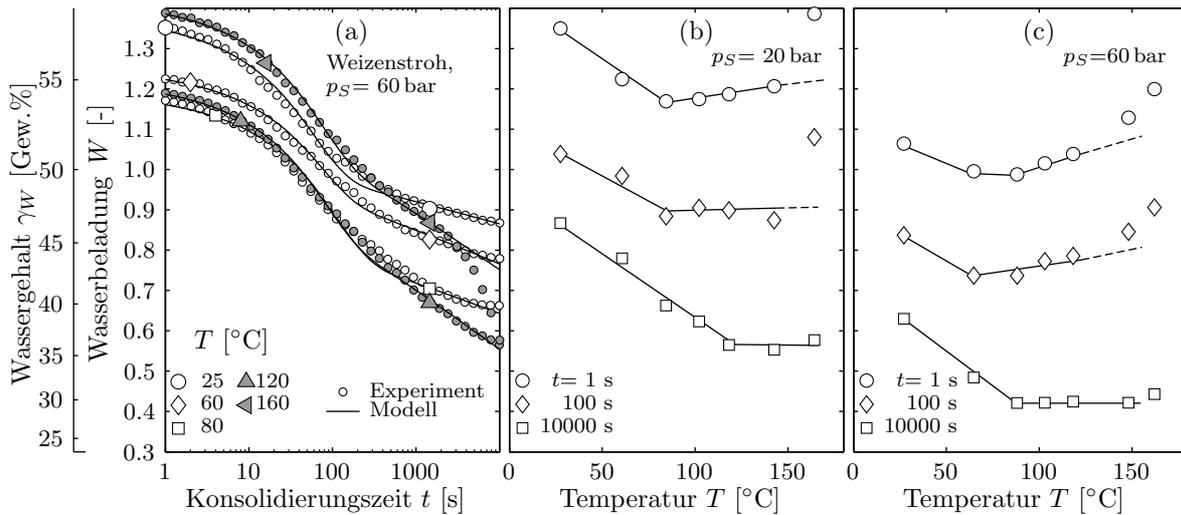


Abbildung 5.40: a) Zeitliche Änderung der Wassergehalte bei der MTE von Weizenstroh, basierend auf der Rückrechnung aus der Schichthöhenmessung (Experiment) bzw. Gleichung 3.56 (Modell). (b,c) Endwassergehalte für verschiedene Verdichtungszeiten bei 20 und 60 bar.

120°C und 160°C zu erkennen. Dieser Effekt tritt jedoch erst nach langen Konsolidierungszeiten (>1000 s) auf, so dass er für einen technischen Prozess ohne Bedeutung ist. Bereits Entwässerungszeiten von 300 bis 600 s sind ausreichend, um einen Großteil des für die Demineralisierung zugefügten Wassers zu entfernen. Für Prozesszeiten bis 1000 s wird die Entwässerungskinetik von Weizenstroh für alle untersuchten Temperaturen sehr gut durch das Konsolidierungsmodell von BERGINS beschrieben [Ber04], vgl. Gleichung 3.56 in Abschnitt 3.4.2.

Die thermische Zersetzung des eingesetzten Stroh bei hohen Entwässerungstemperaturen führt zu einem signifikanten Anstieg des Trockenmasseverlusts Δm bei der MTE, vgl. Ab-

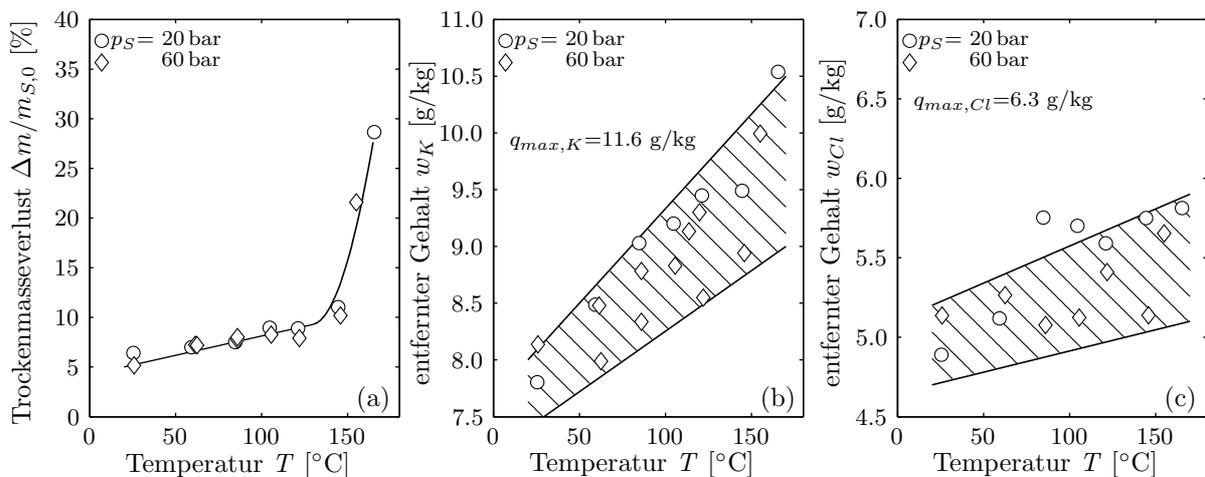


Abbildung 5.41: a) Trockenmasseverlust bei der DMTE von Weizenstroh. (b,c) entfernter Gehalt an Kalium und Chlorid in Abhängigkeit von der Entwässerungstemperatur und dem Pressdruck.

bildung 5.41 (a). Bei niedrigen Prozesstemperaturen finden sich ca. 5-10 Gew.-% der eingesetzten Feststoffmasse im Abwasser wieder. Dies ist auf den mechanischen Aufschluss des Strohs und die damit verbundene Freisetzung des zellulären Materials zurückzuführen. Ab 120°C nimmt der Masserverlust stark zu. Bei 160°C gehen ca. 30 Gew.-% des eingesetzten Strohs in die flüssige Phase über.

Der in Abbildung 5.41 (a) gezeigte Trockenmasseverlust bei der kombinierten Demineralisierung und MTE Entwässerung gibt sowohl den Verlust an organischer Substanz als auch den der anorganischen Bestandteile an, vgl. Abbildung 5.41 (b) und (c). So wird der Aschegehalt des untersuchten Weizenstrohs durch die Demineralisierung von ca. 6.4 Gew.-% auf < 4 Gew.-% (Veraschungstemperatur: 575°C) reduziert.

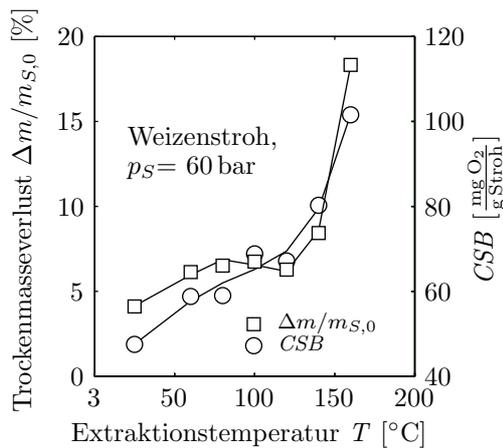


Abbildung 5.42:

Zusammenhang zwischen dem Trockenmasseverlust und dem CSB-Wert im Abwasser bei der DMTE von Weizenstroh.

Tabelle:

CSB-Konzentrationen in dem DMTE Abwasser.

T [°C]	25	60	100	160
CSB [$\frac{\text{mg O}_2}{\ell}$]	3066	3491	4462	6588

In Abbildung 5.42 ist der Trockenmasserverlust Δm und der auf die Masse des eingesetzten Strohs bezogene CSB (**C**hemische **S**auerstoff **B**edarf), der durch die Strohbehandlung in das Waschwasser eingebracht wird, dargestellt.

Der CSB -Wert als Maß für die bei der Demineralisierung freigesetzten, im Wasser gelösten organischen Verbindungen ist proportional zu dem Trockenmassenverlust. Die Belastung des Abwassers mit CSB -Werten bis zu $7000 \frac{\text{mg O}_2}{\ell}$ ist hoch, vgl. Tabelle in Abbildung 5.42. Der damit verbundenen Verlust an eingesetztem Brennstoff bedeutet eine deutliche Verschlechterung des Wirkungsgrads des gesamten Energiewandlungsprozesses, vgl. Abschnitt 2.2.

Für die Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit der organischen Stoffe im Abwasser aus der Strohbehandlung sind in Tabelle 5.14 die Analyseergebnisse einer HPLC-Untersuchung in Bezug auf Kohlenhydrate angegeben. Zusätzlich wurden die Proben nach Zugabe von Schwefelsäure (Endkonzentration H_2SO_4 : 4%) im Autoklav ($T=125^\circ\text{C}$, $t=20$ min) aufgeschlossen. Durch diese Behandlung werden Zuckerpolymeren (Oligosaccharide) in Monomere umgewandelt, so dass sie mittels HPLC bestimmt werden können.

Durch die Zersetzung der Zellulose und anderer Bestandteile des Weizenstrohs finden sich Abbauprodukte im Abwasser wieder, wobei sich mit steigender Prozeßtemperatur durch die thermische Spaltung deren Menge erhöht.

Neben der organischen Fracht hat das Abwasser aus der DMTE-Entwässerung einen hohen Salzgehalt. Abbildung 5.41 (b) und (c) zeigt die bei der DMTE entfernten Gehalte an Kalium und Chlorid, die mit dem Wasser aus dem Prozess ausgetragen werden.

Steigende Extraktionstemperaturen führen zu einem Anstieg der Gehalte an Kalium und Chlorid im Abwasser. Bei 50°C werden bis zu 75% des wasserlöslichen Kaliums entfernt, bei 160°C über 90% sind, vgl. Abbildung 5.41.

Tabelle 5.14: HPLC-Analyse des Abwassers aus der DMTE

	T_{MTE}	Konzentrationen in mg/ℓ				
		Glucose	Xylose	Mannitol	Arabinose	Succinat
Probe 1	160°C	0.099	0.269	0.172	0.310	0.000
Probe 2	60°C	0.034	0.000	0.000	0.143	0.131
Probe 3	25°C	0.000	0.013	0.000	0.136	0.216
Probe 1*	160°C	1.158	1.899	0.336	0.923	0.039
Probe 2*	60°C	0.279	0.373	0.031	0.142	0.272
Probe 3*	25°C	0.233	0.319	0.032	0.126	0.167

* Nach saurem Aufschluss.

In Abschnitt 5.2.1 wurde gezeigt, dass die Freisetzung von Kalium und Chlorid bei der Demineralisierung von Weizenstroh durch den Mechanismus der "unbegrenzten Löslichkeit" beschrieben werden kann. Mit Hilfe von Gleichung 3.11 ist es möglich, die Gehalte an Kalium und Chlorid in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Produktstrohs zu berechnen, die in einer einstufigen Wäsche aus dem Stroh entfernbar sind. In Abbildung 5.43 werden die theoretischen Gleichgewichtsisothermen für die Temperaturbereiche $<100^\circ\text{C}$ und $>100^\circ\text{C}$ mit den experimentell ermittelten Werten für die Freisetzung von Kalium aus Weizenstroh bei der DMTE verglichen. Hierfür ist die entfernte Kaliummenge gegen den Endwassergehalt des Produktes aufgetragen. Eine eingehendere Erläuterung dieser Darstellungsform wird in Abschnitt 5.3.2 gegeben.

Abbildung 5.43 zeigt, dass sich bei Entwässerungstemperaturen $<100^\circ\text{C}$ die experimentell bestimmten Mengen an entfernten Kalium der Gleichgewichtsisotherme für den unteren Temperaturbereich nähern, bei Entwässerungstemperaturen $>100^\circ\text{C}$ der für den oberen Temperaturbereich. Die unterschiedlich großen Mengen an entferntem Kalium bei ähnlichen Endwassergehalten sind darauf zurückzuführen, dass sich die Demineralisierung nach der Aufheizphase noch nicht im Gleichgewicht befindet. Mit steigender Entwässerungstemperatur wird jedoch, wie in Abschnitt 5.1.1 gezeigt, der Austrag von

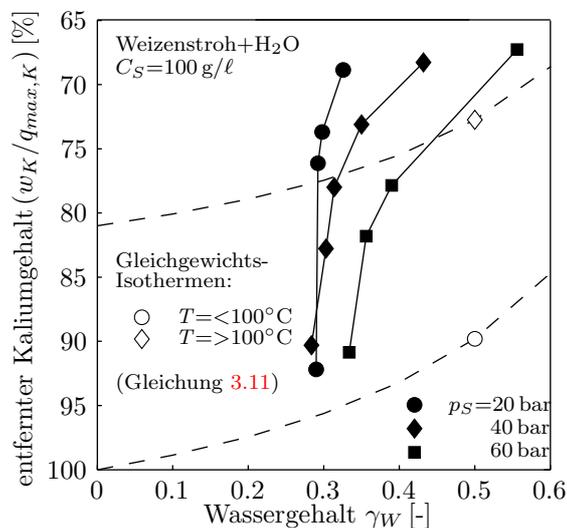


Abbildung 5.43: Vergleich der theoretischen Gleichgewichtsisothermen mit den experimentell bestimmten Werten für die Freisetzung von Kalium aus Weizenstroh bei der DMTE.

Kalium aus Stroh beschleunigt, so dass bei höheren Temperaturen während der Aufheizphase ein höherer Umsatz erreicht wird.

Abbildung 5.43 zeigt, dass durch eine einstufige Strohwäsche eine vollständige Kaliumentfernung nicht zu realisieren ist, da dieses eine vollständige Entwässerung erfordern würde. Aus diesem Grunde sind Demineralisierungsgrade von 90-95% bei einer technischen Strohdemineralisierung realistisch.

Das bei der DMTE anfallende Abwasser ist auf Grund seiner organischen und anorganischen Fracht ein Wertstoff, der durch den Einsatz geeigneter Technik genutzt werden könnte. In einer biochemischen Umwandlung kann die Organik in dem Abwasser z.B. in einem anaeroben Prozess in methanreiches Biogas umgewandelt werden. Durch eine Methangärung kann im Gegensatz zur Alkoholgärung ein sehr weites Spektrum von Verbindungen wie Kohlenhydrate, Eiweiße, Fette und komplexe organische Verbindungen abgebaut werden. Das entstehende Biogas besteht zu rund zwei Dritteln aus Methan und einem Drittel aus Kohlendioxid. Im Methan ist noch über 90% der Energie des abgebauten Ausgangsmaterial vorhanden.

Anaerobe Prozesse eignen sich für Substrate mit CSB-Konzentrationen von $>2 \text{ (g O}_2\text{)/}\ell$. Dieses ist bei dem Abwasser aus der kombinierten Demineralisierung und MTE bei allen Temperaturen der Fall. Ein mögliches Problem für einen anaeroben Prozess ist die hohe Salzfracht im Abwasser. Diese Hemmstoffe erfordern ggf. eine Adaption der verwendeten Bakterien an die speziellen Bedingungen. Eine anaerobe Prozesswasseraufbereitung wurde bereits erfolgreich zur Aufbereitung von Prozessabwasser aus der Mechanisch/Thermischen Behandlung von Braunkohle [Ber01] in einer Herdofenkoks- Festbettbiologie demonstriert. In diesem Fall ist jedoch die Gasproduktionsrate auf Grund der hohen Gehalte an Huminsäuren und Lignin für eine Nutzgasproduktion zu gering. Bei Stroh als Einsatzstoff ist die Zusammensetzung des Abwassers für eine Fermentation günstig und es können Abbauleistungen von $>70\%$ und eine Methanproduktion von $0.2\text{-}0.3 \frac{\text{m}^3}{\text{kg CSB}}$ erwartet werden [KH01].

Durch die Verbrennung des Biogases zusammen mit dem demineralisiertem Stroh ist es möglich, den Wirkungsgradverlust eines Kraftwerks mit integrierter Strohwäsche um ca. 1 Prozentpunkt zu reduzieren. Der Einsatz der MTE anstelle einer thermischen Trocknung führt zu einer weiteren Reduzierung um ca. 1.5 Prozentpunkte im Vergleich zum konventionellen Strohwäscheverfahren, vgl. Abschnitt 2.2.4. In Summe ist ein Wirkungsgradverlust von 2-2.5% zu erwarten, der jedoch durch die beim Einsatz von demineralisiertem Stroh möglichen höheren Verbrennungs- und Dampftemperaturen ausgeglichen



Abbildung 5.44:
Vergleich von Strohpellets aus der MTE bei verschiedenen Temperaturen.

werden kann.

Die Schlempe aus einem Biogasfermenter, der mit den Abwässern aus der Strohwäsche betrieben wird, enthält viel Kalium und Chlorid. Diese kann, ggf. in aufkonzentrierter Form, als Dünger zurück auf die landwirtschaftlich genutzten Flächen ausgebracht werden, so dass der Nährstoffkreislauf wieder geschlossen wird [JMB01].

In Abbildung 5.44 wird das Produktstroh aus der MTE bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Ab einer Entwässerungstemperatur von 80°C kommt es unter anderem durch das Erweichen von Lignin und Wachsen zur Ausbildung von stabilen Presskörpern. Die Mechanismen der Pelletierung von Biomasse und die Abhängigkeit der Pelletqualität von den Prozeßparametern werden ausführlich von WILD et. al dargestellt [WBSH06].

Durch die Kombination von Demineralisierung und MTE erfährt Weizenstroh somit nicht nur eine Aufwertung seiner Verbrennungseigenschaften, sondern auch eine Steigerung seiner Energiedichte.

5.3.2 Braunkohlen

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur kombinierten Demineralisierung und MTE (DMTE) von Braunkohlen dargestellt. Zuerst wird auf die Entwässerung und die mechanischen und strukturellen Eigenschaften der Braunkohle eingegangen. Dabei wird die Frage beantwortet, ob eine Behandlung von Braunkohle mit sauren Medien zu einem veränderten Entwässerungsverhalten führt und einen Einfluss auf die Feststoffeigenschaften der Braunkohle hat. Anschließend werden die Einflüsse der untersuchten Versuchsparameter auf die erzielten Demineralisierungsgrade aufgezeigt.

Entwässerungsverhalten und Feststoffstruktur

In Abbildung 5.45 sind die erreichbaren Endwassergehalte der untersuchten Braunkohlen nach der MTE in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur und den verwendeten Demineralisierungsmedien für eine Konsolidierungszeit von 10000 s und einem Feststoffdruck von 60 bar dargestellt. Als Demineralisierungsmedien wurden H₂O, 0.01 n ($pH=2$) und 0.1 n ($pH=1$) HCl-Lösung verwendet. Die Versuche zur kombinierten Demineralisierung und MTE, die Analysemethoden und die untersuchten Braunkohlen wurden in Abschnitt 4 beschrieben.

Alle Braunkohlen zeigen die gleiche Abhängigkeit des Endwassergehaltes von der Prozesstemperatur. Bis 200°C nimmt der Wassergehalt bei der MTE ab. Das Demineralisierungsmedium hat dabei in keinem Fall einen Einfluss auf den Endwassergehalt.

Die Abbildungen 5.46 und 5.47 zeigen den zeitlichen Verlauf der Wasserbeladung bzw. des Wassergehalts während der Konsolidierung von Braunkohleproben bei einem Feststoffdruck von 60 bar und Entwässerungstemperaturen von 25-200°C mit H₂O, 0.01 n und 0.1 n HCl-Lösung als Demineralisierungsmedium. Abbildung 5.46 bezieht sich auf die Versuche mit europäischen Braunkohlen (HKT, Na800 und GK), Abbildung 5.47 auf australische Braunkohlen (LY1, LY2 und BM). Die Endwassergehalte nach 10000 s entsprechen denen in Abbildung 5.45.

Zur weitergehenden Erläuterung der in den Abbildungen 5.46 und 5.47 gewählten Darstellungsform sei auf Abbildung 3.18 in Abschnitt 3.4.1 verwiesen. Die Zeitskalierung ist so gewählt, dass bei $t=0$ der maximale Pressdruck erreicht ist.

Bei der Belastung der Kohle erfolgt in der ersten Konsolidierungsphase zunächst ein Lastenausgleich durch einen Druckanstieg in der Porenflüssigkeit. Der daraus resultierende Druckgradient setzt die Flüssigkeit in Bewegung und führt zu einem Wasseraustrieb. Wird die Belastung aufrechterhalten, schließt sich die zweite Konsolidierungsphase an. Hierbei gibt die Feststoffstruktur der Last nach und beginnt zu kriechen. Die zweite Konsolidierungsphase zeichnet sich in den Abbildungen 5.46 und 5.47 durch den linearen Kurvenverlauf bei größeren Konsolidierungszeiten aus und wird charakterisiert durch die Steigung C_α , auch zweiter Konsolidierungskoeffizient genannt.

Zusätzlich zu den Messwerten (Symbole) sind in den Abbildungen 5.46 und 5.47 die Ergebnisse des Konsolidierungsmodells von BERGINS (Gleichung 3.56) als Linien dargestellt. Die experimentell bestimmten Daten werden sowohl in der ersten als auch in der zweiten Konsolidierungsphase zutreffend durch das Modell beschrieben.

Deutlich ist in den Abbildungen 5.46 und 5.47 zu erkennen, dass die Wasserbeladungen für alle Kohlen zu Beginn der Konsolidierung mit zunehmender Temperatur sinkt. Dieses ist auf die thermische Entwässerung der Braunkohlen während der Aufheizphase zurückzuführen.

Ein Vergleich der zeitlichen Änderungen der Wassergehalte der untersuchten Braunkohlen für die verschiedenen Demineralisierungsmedien zeigt, dass es bei der HKT, der GK und der LY1-Kohle zu keiner Veränderung der Entwässerungskinetik kommt. Eine Veränderung ist nur bei der Na800, der LY2 und BM-Kohle festzustellen. Bei diesen Kohlen kommt es bei Temperaturen von $<100^\circ\text{C}$ zu einer deutlichen Veränderung im Bereich der ersten Konsolidierungsphase. Besonders bei der Na800 Kohle verschwindet der erste Konsolidierungsbereich mit zunehmender Säurestärke fast vollständig und das Krie-

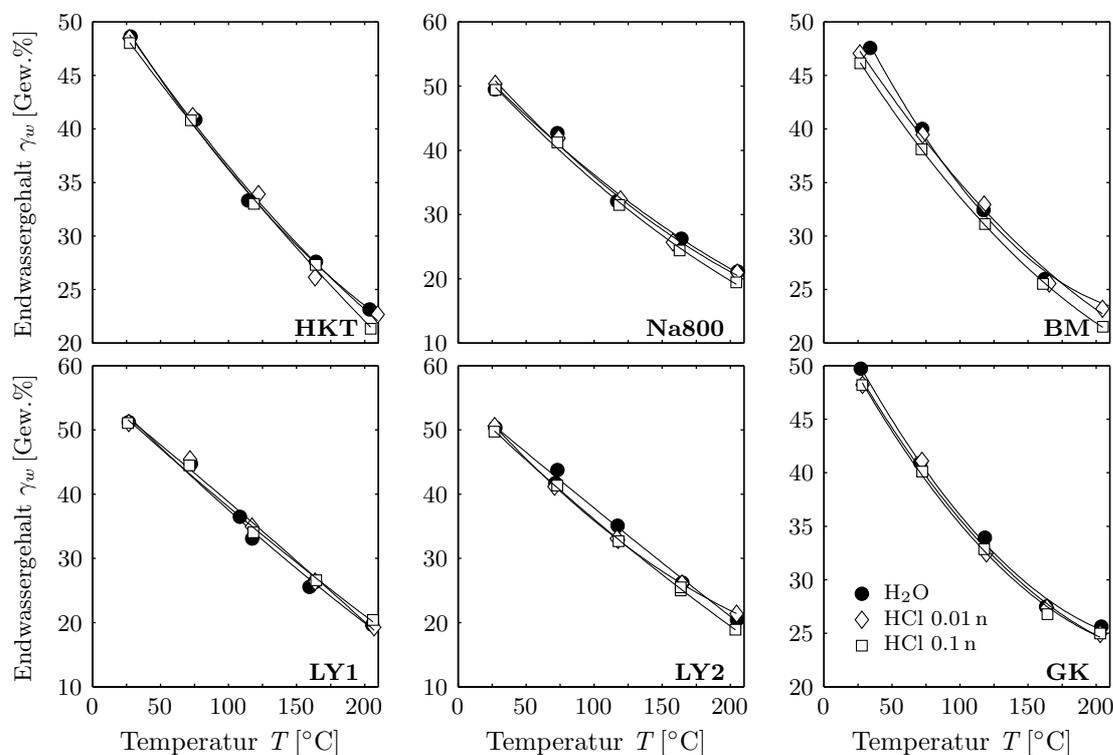


Abbildung 5.45: Erreichbare Endwassergehalte γ_w der untersuchten Braunkohlen nach der MTE als Funktion der Prozesstemperatur für unterschiedliche Demineralisierungsmedien für eine Konsolidierungszeit von 10000 s und einem Feststoffdruck von 60 bar.

chen setzt früher ein. Bei der BM und der LY2-Kohle ist diese Tendenz auch feststellbar, jedoch nicht so wie bei der Na800-Kohle ausgeprägt.

Wie sich eine Behandlung mit sauren Medien auf die Kriechfähigkeit der Braunkohlen in der zweiten Konsolidierungsphase auswirkt, zeigt ein Vergleich der Konsolidierungskoeffizienten C_α in Abbildung 5.48.

Die mit Gleichung 3.56 aus den in Abbildungen 5.46 und 5.47 dargestellten Messdaten berechneten Konsolidierungskoeffizienten C_α zeigen für alle untersuchten Braunkohlen ein Maximum bei 115°C. Dieses ist nach BERGINS typisch für die Konsolidierung während der Mechanisch/Thermischen Entwässerung von Braunkohlen [Ber03].

Die Zunahme von C_α mit der Temperatur bis 115°C ist auf die steigende Beweglichkeit

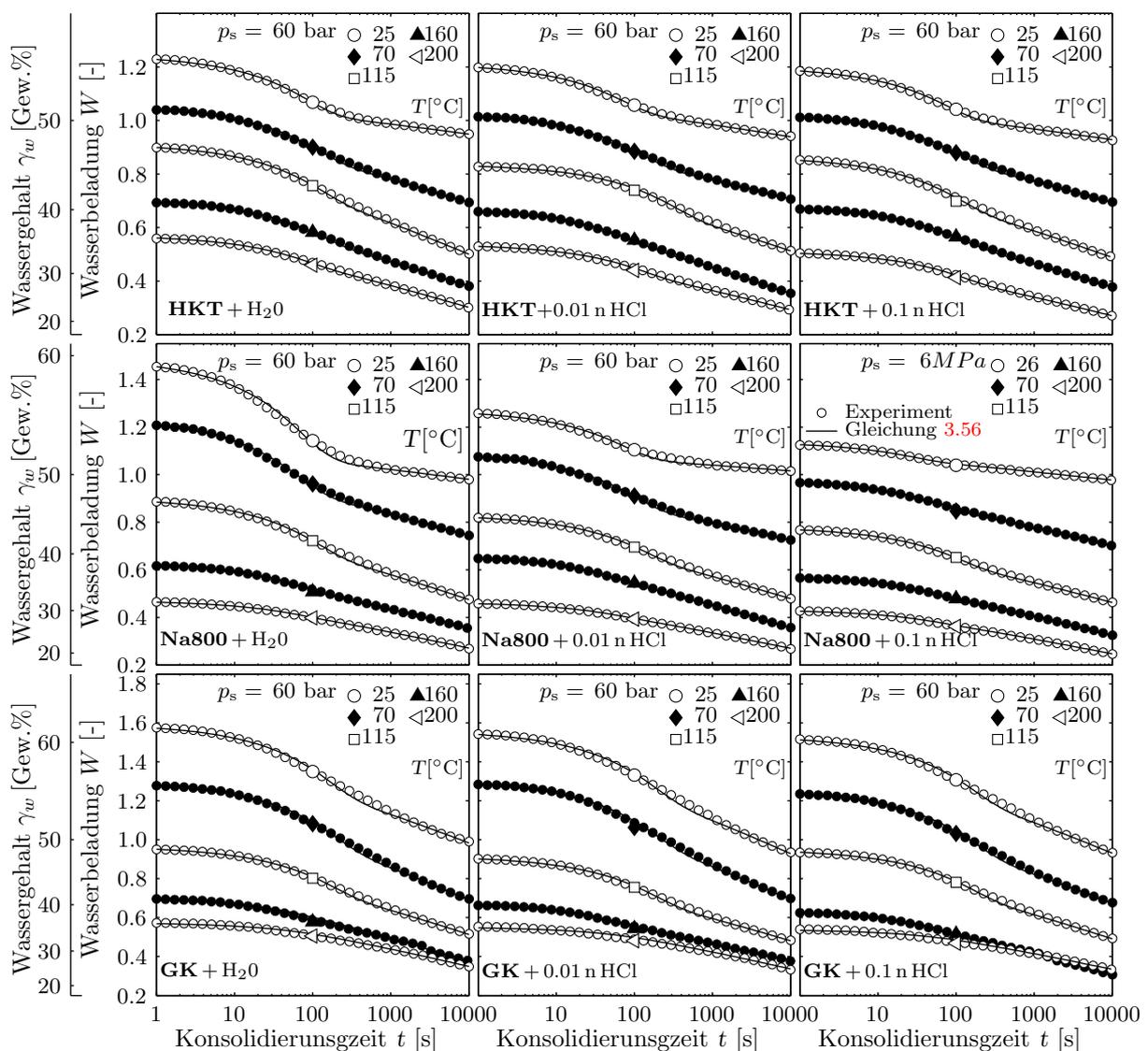


Abbildung 5.46: Zeitliche Verläufe der Wasserbeladung W bzw. des Wassergehalts γ_w während der Konsolidierung der Braunkohlen europäische Braunkohlen HKT, Na800 und GK bei 60 bar Feststoffdruck und Entwässerungstemperaturen von 25-200°C nach der Demineralisierung mit H₂O, 0.01 n ($pH=2$) und 0.1 n ($pH=1$) HCl-Lösung.

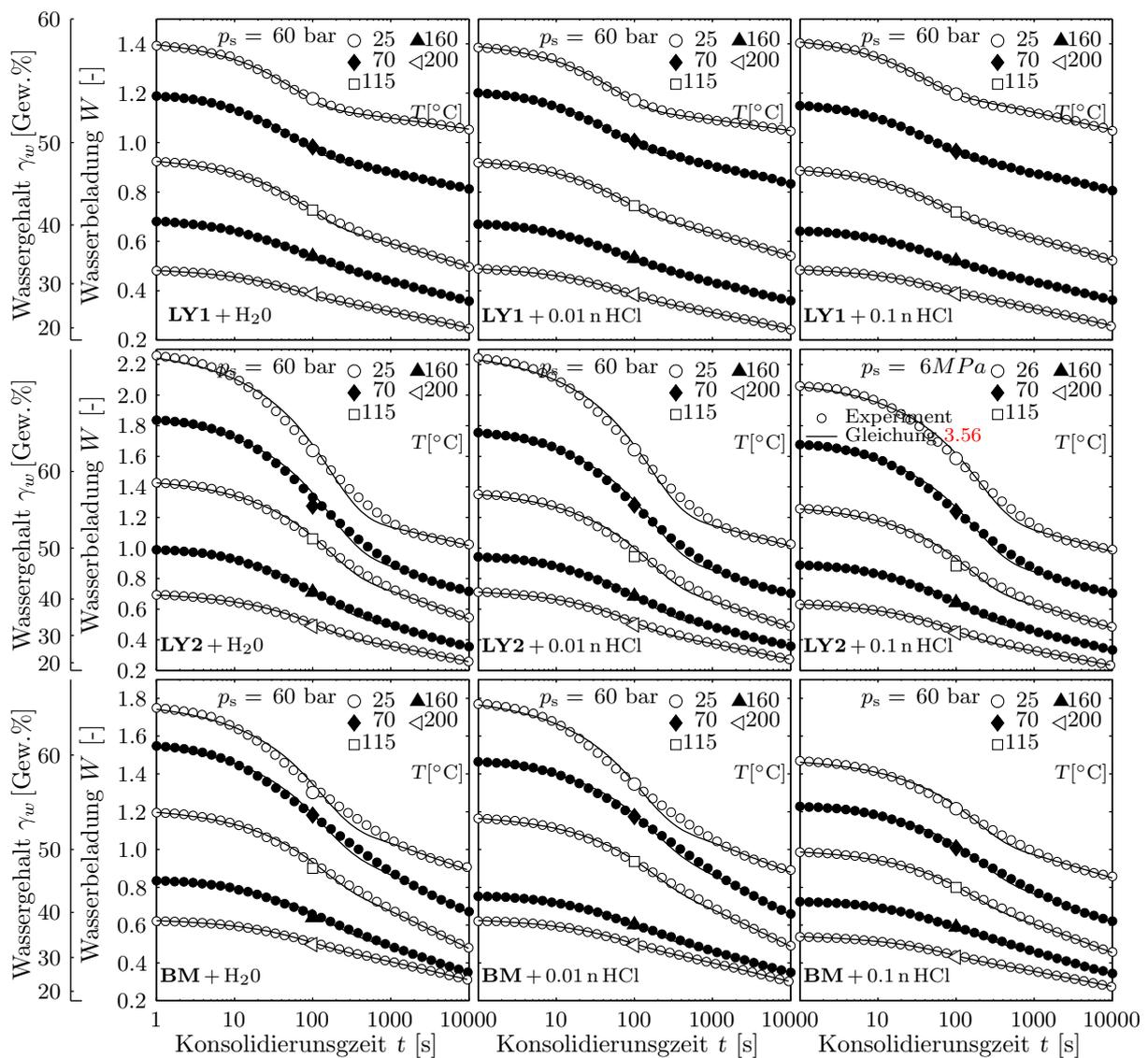


Abbildung 5.47: Zeitliche Verläufe der Wasserbeladung W bzw. des Wassergehalts γ_w während der Konsolidierung der australische Braunkohlen LY1, LY2 und BM bei 60 bar Feststoffdruck und Entwässerungstemperaturen von 25-200°C nach der Demineralisierung mit H₂O, 0.01 n ($pH=2$) und 0.1 n ($pH=1$) HCl-Lösung.

der an der Deformation beteiligten Teilchen zurückzuführen. Oberhalb von 115°C wird die Struktur der Braunkohle durch die thermische Entwässerung verändert und durch die einsetzende Schrumpfung und Hydrophobierung die Konsolidierung immer stärker behindert. Außerdem sind neben dem Endzustand der Verdichtung auch die Anfangsbedingungen temperaturabhängig [Ber00, Ber03].

Die Behandlung aller untersuchten Braunkohlen mit Säuren vor der Verdichtung führt bei allen Temperaturen zu niedrigeren Konsolidierungskoeffizienten, wobei das charakteristische Maximum bei 115°C erhalten bleibt.

Die Makrostruktur der Braunkohle wird als Netzwerk von Huminsäuren angesehen, wobei das in der Kohle vorhandene Wasser eine kontinuierliche Phase innerhalb der Matrix bildet. Die in Huminsäuren vorhandenen funktionellen Gruppen können sowohl in ihrer

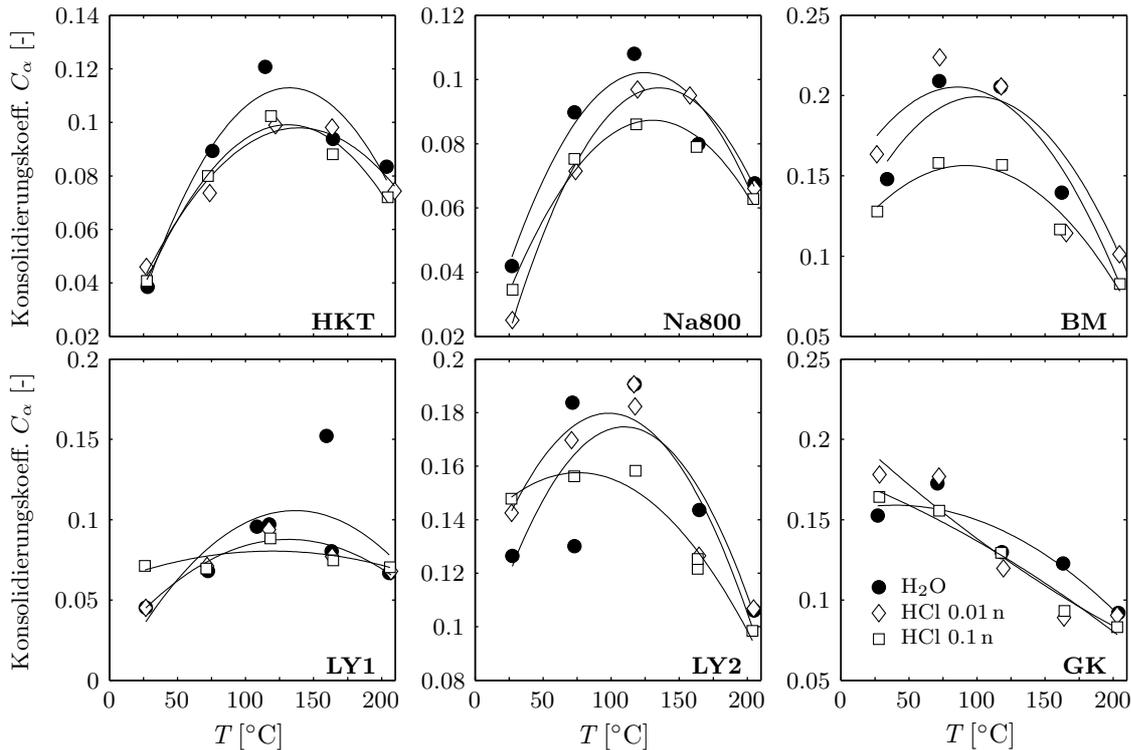


Abbildung 5.48: Vergleich der Konsolidierungskoeffizienten C_α für die zweite Konsolidierungsphase bei der Verdichtung der untersuchten Braunkohlen, vgl. Abbildung 5.46 und 5.47.

Säureform als auch in der Salzform vorliegen. Es ist bekannt, dass die Konstitution von Braunkohle in starkem Maß vom pH -Wert des umgebenden Mediums abhängt und dass Braunkohle durch eine pH -Erhöhung peptisiert werden kann [Boe01]. Hierdurch geht die gelartige Feststoffstruktur der Rohkohle in ein Sol über. Monovalente Alkalimetalle wirken in Braunkohle vernetzungshemmend und spalten Makromoleküle in kleinerer, besser lösliche Moleküle, wohingegen die Anwesenheit von mehrwertigen Kationen und Protonen die Aggregation zu größeren Molekülverbänden fördert. Dieses ist auf die unterschiedlichen Fähigkeiten zurückzuführen, intermolekulare Brücken (z.B. Wasserstoffbrücken) bzw. bei mehrwertiger Kationen komplexe Bindungen einzugehen.

Es ist deshalb zu erwarten, dass Kohlen mit einem hohen Gehalt an organisch gebundenem Natrium bei Kontakt mit Wasser mehr Huminsäuren freisetzen und daher wegen der geringeren Gelierung eine "weichere" Struktur besitzen. Das gleiche gilt für Braunkohlen, deren Porenwasser einen hohen natürlichen pH -Wert hat. Eine Behandlung dieser Kohlen führt zu einer stärkeren Vernetzung der Huminsäuremoleküle und damit zu einer höheren mechanischen Stabilität der Braunkohlestruktur. Dieses hat einen gegenteiligen Effekt auf die erste und die zweite Konsolidierung. Die erste Konsolidierung wird durch die Aushärtung der Braunkohlestruktur begünstigt. Das Porenwasser kann so besser abfließen und der geringere Gehalt an freien Huminsäuremolekülen wirkt sich positiv auf die Durchlässigkeit der Feststoffmatrix aus. Andernseits hat die stärker verknüpfte Braunkohlestruktur einen höheren Widerstand gegenüber Deformation, was sich in einem kleinerem Konsolidierungskoeffizienten ausdrückt. Bei allen Braunkohlen beginnt bei Entwässerungstemperaturen $> 115^\circ\text{C}$ die thermische Zersetzung, d.h. die funktionellen Gruppen werden von der organischen Kohlesubstanz abgespalten und auf Grund der größeren Beweglichkeit der Moleküle werden intermolekulare Bindungen und Brücken gespalten. In diesen Fällen hat eine vor-

hergehende Behandlung mit Säuren keinen Einfluss mehr auf die Entwässerungskinetik da die thermischen Effekte überwiegen.

In Tabelle 5.15 sind für die untersuchten Braunkohleproben die Mengen an organisch gebundenem Natrium, ihre pH -Werte in Wasser und der Einfluss des pH -Wertes der verwendeten Demineralisierungsmedien auf die erste und zweite Konsolidierung angegeben.

Tabelle 5.15: Einfluss des pH -Wertes des Demineralisierungsmediums auf die erste und zweite Konsolidierung von Braunkohlen.

Kohle	organisch gebundener Natriumgehalt	pH in Wasser	sinkende pH -Werte:	
			1. Konsolidierung	2. Konsolidierung C_α
Na800	1 g/kg	6	↓	↓
BM	5.3 g/kg	4.75	↘	↓
LY2	1.3 g/kg	4.3	↘	↓
HKT	0.1 g/kg	4.9	kein Einfluss	kein Einfluss
LY1	0.4 g/kg	3.7	kein Einfluss	kein Einfluss
GK	0.06 g/kg	7	kein Einfluss	kein Einfluss

Die Werte in Tabelle 5.15 bestätigen, dass sowohl die Menge des organisch gebundenen Natriums als auch der pH -Wert der Braunkohlen einen entscheidenden Einfluss auf die erste Konsolidierung bei Temperaturen $< 115^\circ\text{C}$ hat. Die Na800 Kohle hat sowohl einen hohen Gehalt an organisch gebundenen Natrium als auch einen pH -Wert, der auf eine hohe Dissoziation der Huminsäuren hinweist. Beides führt zu einer starken Beschleunigung der ersten Konsolidierungsphase, vgl. Abbildung 5.46. Die LY2- und die BM-Kohle haben zwar ebenfalls einen hohen Gehalt an organisch gebundenen Natrium, ihre pH -Werte sind jedoch niedriger. Dieses führt dazu, dass der Einfluss des pH -Wertes des Demineralisierungsmediums nicht so stark ausgeprägt ist wie bei der Na800-Kohle.

Die LY1- und HKT-Kohle haben wegen ihres niedrigen Natriumgehalts und niedrigen pH -Werts in Wasser bereits im Rohzustand stark gelierte Feststoffstrukturen, so dass hier die Säurestärke des Demineralisierungsmediums keinen Einfluss auf die erste Konsolidierungsphase hat. Eine Ausnahme bildet die GK-Kohle. Trotz ihrer hohen pH -Werte in Wasser hat eine Behandlung mit sauren Medien keinen Einfluss auf ihr Konsolidierungsverhalten. Dieses ist auf ihren sehr hohen Gehalt an organisch gebundenem Calcium zurückzuführen, da Calciumionen stark vernetzend wirken.

In Abbildung 5.49 ist der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) bezogen auf die Trockensubstanz (TS) der MTE-Abwässer der untersuchten Braunkohlen als Funktion der Entwässerungstemperatur für die verwendeten Demineralisierungsmedien halblogarithmisch dargestellt. Der CSB ist ein Maß für die oxidierbaren, vor allem organische, Substanzen in Abwässern.

Die CSB -Werte der MTE-Abwässer hängen vor allem mit der thermischen Zersetzung der organischen Kohlebestandteile zusammen, wobei die Zersetzungsprodukte teilweise gasförmig austreten, größtenteils aber gelöst im Abwasser vorliegen. DUNNE und AGNEW [DA92] fanden, dass trotz der großen Menge an Zersetzungsprodukten 98% der in der Kohle enthaltenen chemischen Energie erhalten bleibt, da hauptsächlich sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen, also hochoxidierte C-Atome, abgespalten werden. Allerdings

führen die geringen Mengen freigesetzter, höhermolekularer Kohlenstoffverbindungen im Abwasser dazu, dass oberhalb von 230°C arbeitende Prozesse wie das Fleißnerverfahren (thermische Entwässerung von Braunkohlen) technisch nicht zu realisieren sind, da die Anlagen stark verschmutzen und die Abwasseraufbereitung hohe Kosten verursachen würde.

Die gemessenen *CSB*-Gehalte im Abwasser stimmen gut mit den von WILD und BERGINS veröffentlichten Werten überein [WBS04, WQCS02, Ber00].

Bei einer Entwässerungstemperatur von 200°C ist die Abwasserbelastung bei allen untersuchten Kohlen mit einem *CSB* von 10000-15000 $\left[\frac{\text{mg O}_2}{\text{g TS}}\right]$ sehr hoch.

Bei der Entwässerung der Na800- und der BM-Kohle kann der störende Austrag von organischen Substanzen durch Einsatz von saurem Demineralisierungsmedien deutlich herabgesetzt werden. Das bestätigt, dass es nur bei diesen Kohlen zu einer Verfestigung der organischen Matrix bei der Demineralisierung kommt.

Es hat sich gezeigt, dass die Demineralisierung mit sauren Medien einen Einfluss auf die Entwässerungseigenschaften und den Verlust an organischer Substanz bei der MTE haben kann und zwar abhängig von den Eigenschaften der eingesetzten Braunkohle. Mit Hilfe der Abbildungen 5.50 und 5.51 soll geklärt werden, wie sich eine Behandlung mit sauren Medien auf die Porenstruktur der MTE-behandelten Kohle auswirkt. Hierzu sind die Ergebnisse der MIP (Mercury Intrusion Porosimetrie, vgl. Abschnitt 4.2.2.3) als LDI (Log. Differential Intrusion) dargestellt.

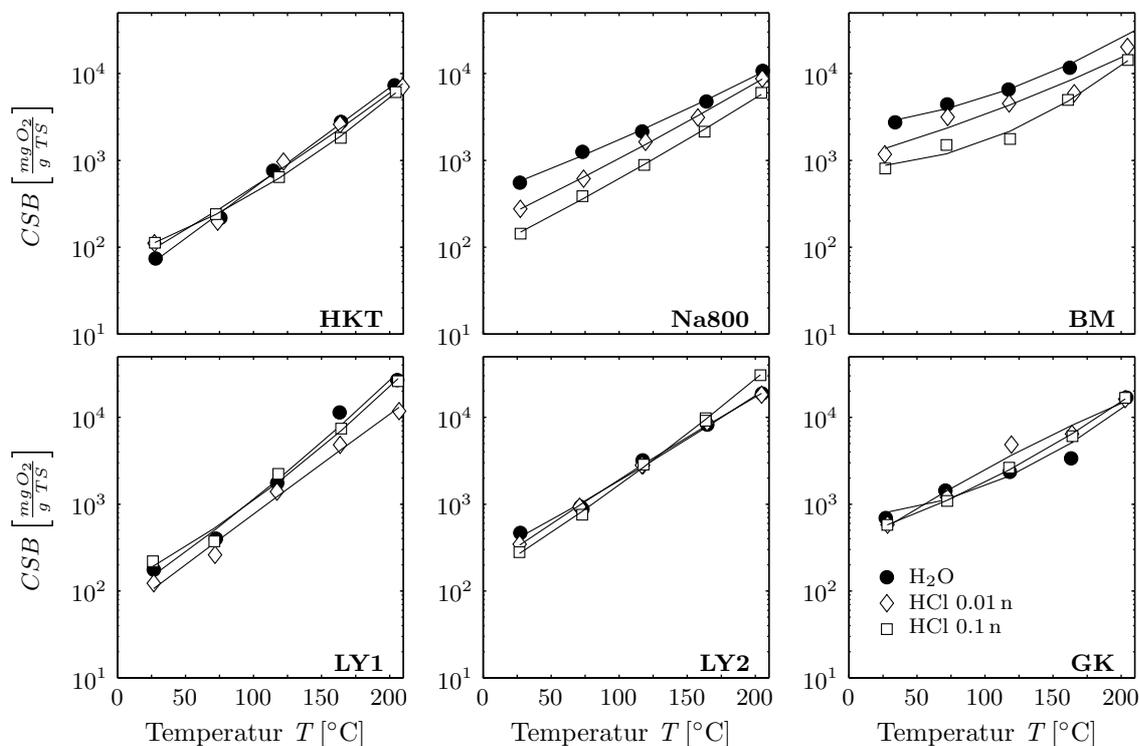


Abbildung 5.49: Die organischen Belastungen der MTE-Abwässern der untersuchten Braunkohlen als Funktion der Entwässerungstemperatur für verschiedene Demineralisierungsmedien.

In den Abbildungen 5.50 und 5.51 sind die LDI für die untersuchten Braunkohlen als Funktion des Porendurchmessers bei verschiedenen Entwässerungstemperaturen und Demineralisierungsmedien dargestellt.

Wie in Abbildung 5.50 zu sehen ist, hat das LDI bei beiden LY-Rohbraunkohlen im Bereich der Makroporen bei $0.5 \mu\text{m}$ ein charakteristisches Maximum. Höhere Entwässerungstemperaturen führen zu einer signifikanten Abnahme des Volumens im Bereich der Makroporen. Das LDI-Maximum nimmt dabei ab und verschiebt sich in Richtung Mesoporen, d.h. hin zu kleineren Porendurchmessern. Dieses kann dadurch erklärt

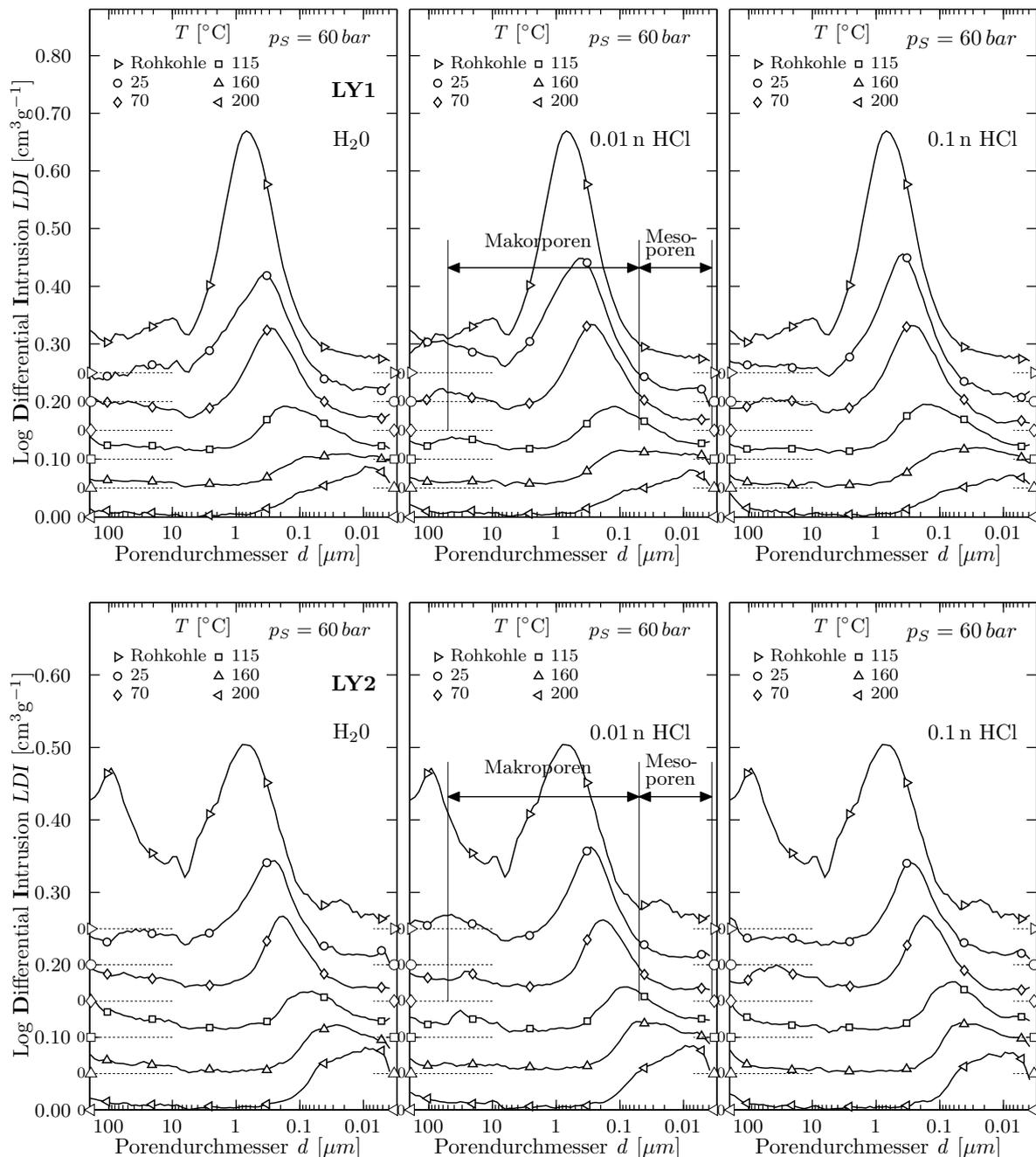


Abbildung 5.50: Abhängigkeit der mit der MIP erhaltenen LDI-Werte von dem Porendurchmesser für verschiedene Entwässerungstemperaturen und Demineralisierungsmedien bei LY1 und LY2-Braunkohlen.

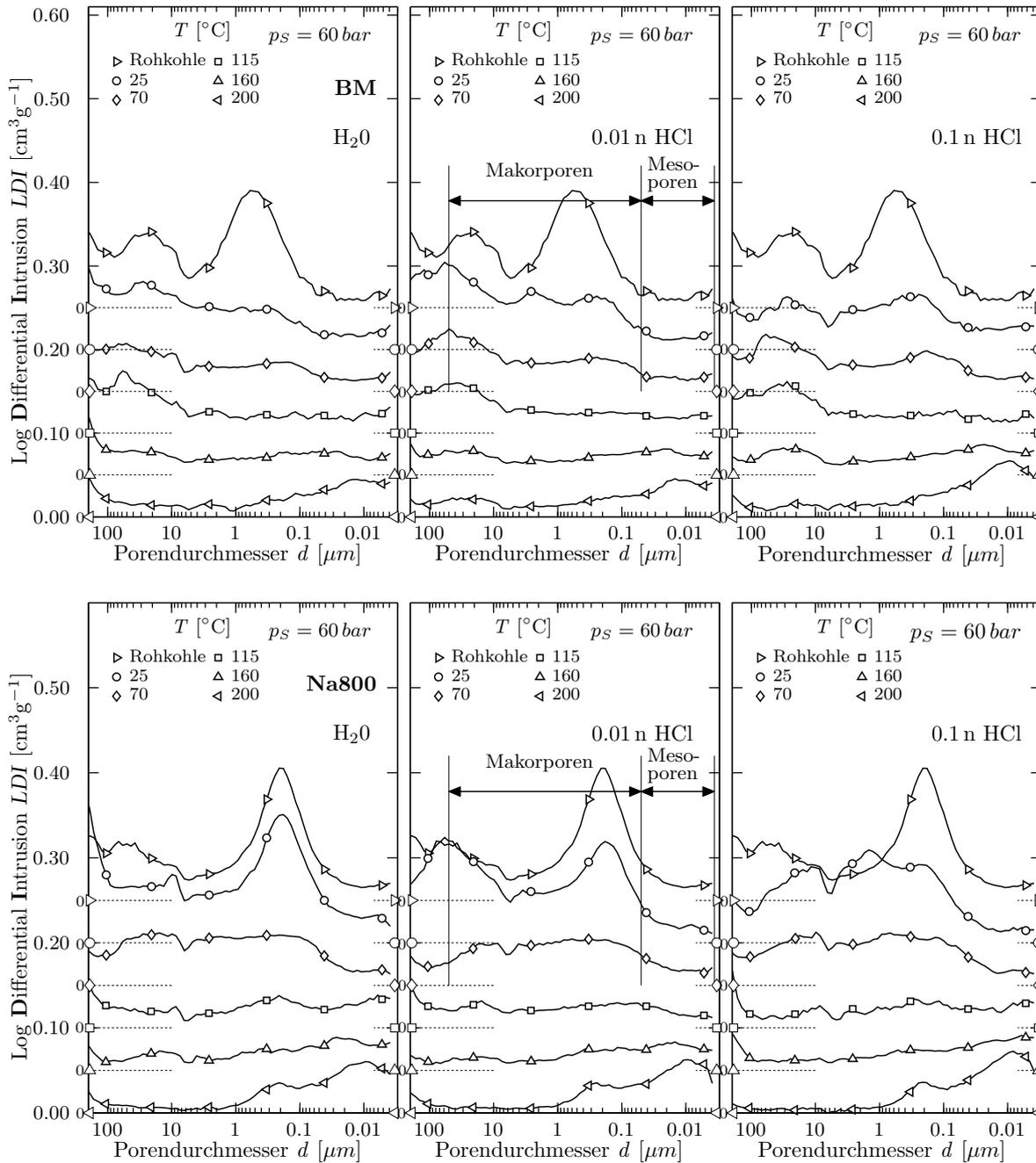


Abbildung 5.51: Abhängigkeit der mit der MIP erhaltenen LDI-Werte von dem Porendurchmesser für verschiedene Entwässerungstemperaturen und Demineralisierungsmedien bei BM und Na800-Braunkohlen.

werden, dass sich durch die Kompression und die damit verbundene Verkleinerung des Porenvolumens sich aus den Makroporen zum Teil Mesoporen bilden, vgl. Hulston et al. [HBCS04, HBCS05]. Bei beiden Kohlen kommt es erst bei hohen Temperaturen infolge der Zersetzung der organischen Matrix zu einem weitgehenden Zusammenbruch der porösen Struktur. Die Demineralisierung mit sauren Medien hat bei beiden Kohlen keinen Einfluss auf die Porosität.

In Abbildung 5.51 ist zu sehen, dass das LDI der unbehandelten BM-Kohle ebenfalls ein charakteristisches Maximum im Bereich der Makroporen bei $0.5 \mu\text{m}$ hat. Bei der Na800-

Kohle tritt dieses Maximum im Bereich von $0.2 \mu\text{m}$ auf. In der BM-Kohle kommt es bereits durch die mechanische Entwässerung bei 25°C zu einem weitgehenden Verlust des Volumens im Makroporenbereich, bei der Na800-Kohle tritt dieses ab einer Temperatur von 70°C auf. Auch bei diesen Kohlen ist ein Einfluss der Demineralisierung nicht erkennbar.

Es zeigt sich, dass der auf elektrostatischen Brückenbildungen basierende Effekt der Verfestigung der Kohlestruktur bei der Na800- und die BM-Kohle keinen Einfluss auf die Porosität der entwässerten Kohlen hat. Dieses wird auch dadurch bestätigt, dass die Endwassergehalte unabhängig vom Demineralisierungsmedium sind und nur durch die MTE-Prozeßparameter Druck und Temperatur beeinflusst werden. Daher sind keine Änderungen der inneren Oberflächen und der Feststoffdichten nach einer Demineralisierung mit sauren Medien feststellbar.

Demineralisierungseffekt

Die Zusammenhänge zwischen den aus den untersuchten Braunkohlen extrahierten Mengen Natrium in Abhängigkeit von der Temperatur und den verwendeten Demineralisierungsmedien sind in Abbildung 5.52 dargestellt. Die Ordinate ist logarithmisch dargestellt.

Es zeigt sich, dass bei allen untersuchten Braunkohlen die entfernte Menge Natrium mit zunehmender Prozesstemperatur und Säurestärke zunimmt.

Die bisherigen Veröffentlichungen zum Thema Freisetzung von Anorganika aus Braunkohle bei der MTE beschränken sich auf eine Diskussion von Ergebnissen, wie sie in Abbildung 5.52 dargestellt sind [WQCS02, HBCS05]. Es hat sich gezeigt, dass eine Interpretation allein auf dieser Grundlage nicht möglich ist, da es bei der MTE von Kohlesuspensionen

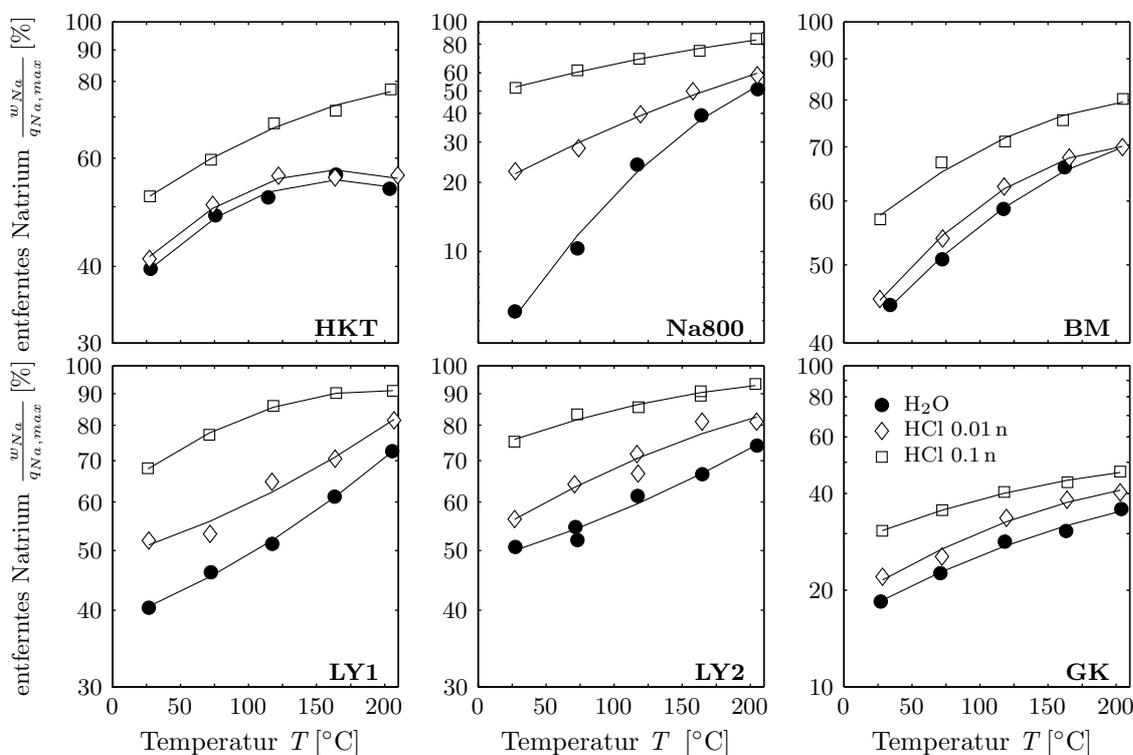


Abbildung 5.52: Die bei kombinierter Demineralisierung und MTE erreichte Reduzierung des Natriumgehaltes in den untersuchten Braunkohlen in Abhängigkeit von der Entwässerungstemperatur und den verwendeten Demineralisierungsmedien.

zu einer Überlagerung mehrerer die Freisetzung beeinflussender Vorgänge kommt. Zum einen kann die Demineralisierung in Suspensionen, wie in Abschnitt 3.1 gezeigt, nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen und zum anderen kommt es zu einem gemeinsamen Austrag der gelösten Komponenten mit dem Kohlewasser während der Entwässerung. Zusätzlich ist nicht zu unterscheiden, ob die Freisetzung auf Grund von Ionenaustausch, Lösungsvorgängen oder durch thermische Abspaltung organisch gebundener Komponenten erfolgt.

In Abschnitt 5.1.2.2 wurde gezeigt, dass es möglich ist, die Gleichgewichtslage bei der Demineralisierung von Braunkohlen mit Hilfe der in Abschnitt 3.1 hergeleiteten Zusammenhänge zu beschreiben. Hierfür wurden exemplarisch vier Braunkohlen analysiert und die für die Beschreibung der Gleichgewichtslage benötigten Konstanten ermittelt. Dabei wurde der Einfluss der Temperatur und des Demineralisierungsmediums auf die Gleichgewichtslage berücksichtigt.

Für ein besseres Verständnis der bei der DMTE ablaufenden Vorgänge und zu Berechnung der freigesetzten Mengen an anorganischen Komponenten werden im Folgenden unter Zuhilfenahme der Erkenntnisse aus Abschnitt 5.1.2.2 die in Abbildung 5.52 dargestellten Ergebnisse exemplarisch für die Na800- und LY1-Kohle ausgewertet und interpretiert. Es hat sich gezeigt, dass die Ergebnisse für alle untersuchten Kohlen gültig sind.

Der Austrag von Natrium bei der Demineralisierung in wässrigen Suspensionen erfolgt für alle untersuchten Braunkohlen nach dem Freisetzungstyp "Dissoziation" und wird durch die Gleichung 5.1 beschrieben. Diese korreliert den freigesetzten Natriumgehalt w_{Na} mit der Feststoffbeladung der Suspension C_S unter der Voraussetzung, dass das Produkt frei von der flüssigen Phase ist, d.h. dass $\gamma_W = 0$ ist. Abbildung 5.45 zeigt, dass dies bei der kombinierten Demineralisierung und MTE $\gamma_W > 0$ ist. Deshalb ist es notwendig, Gleichung 5.1 durch Gleichung 3.25 zu ergänzen, so dass sich ein funktioneller Zusammenhang zwischen der Menge an entferntem Natrium w_{Na} , der Feststoffbeladung C_S und dem Wassergehalt des Produktes γ_W ergibt.

In Abbildung 5.53 ist für die Demineralisierung der Na800-Kohle mit Wasser dargestellt,

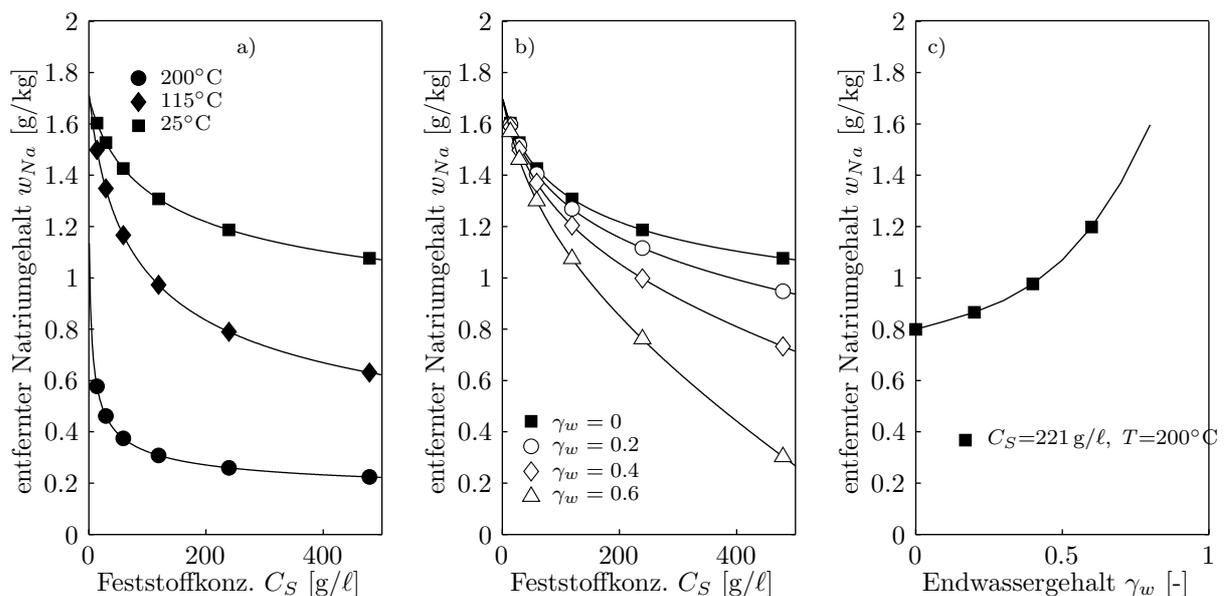


Abbildung 5.53: Übertragung der Ergebnisse aus den Gleichgewichtsversuchen (Abschnitt 5.1.2.2) auf die DMTE

wie die Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche (vgl. Abschnitt 5.1.2.2) auf die DMTE übertragen werden können.

In Abbildung 5.53 (a) sind die mit Gleichung 5.1 berechneten Gleichgewichtsisothermen für die Freisetzung von Natrium aus der Na800-Kohle in Suspensionen mit Wasser als Demineralisierungsmittel in Abhängigkeit von der Feststoffbeladung C_S und der Prozesstemperatur dargestellt. In diesem Fall wird von einem Wassergehalt der Kohle nach der Demineralisierung $\gamma_W = 0$ ausgegangen. Auf Grundlage der Gleichgewichtsisothermen in Abbildung 5.53 (a) ist in Abbildung 5.53 (b) die Gleichgewichtsisotherme für 200°C in Abhängigkeit von der Feststoffbeladung C_S und dem Wassergehalt γ_W der behandelten Kohle dargestellt. Die Umrechnung der Gleichgewichtsisothermen erfolgt mit Gleichung 3.25. In Abbildung 5.53 (c) ist die aus Abbildung 5.53 (b) resultierende Gleichgewichtsisotherme für 200°C und einer konstanten Feststoffbeladung $C_S=221 \text{ g/l}$ in Abhängigkeit von dem Endwassergehalt dargestellt. Die Umrechnung der anderen Gleichgewichtsisothermen in Abbildung 5.53 (a) erfolgt auf gleichem Weg. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.54 zu sehen.

Aus Abbildung 5.45 ist bekannt, dass der Endwassergehalt der DMTE-behandelten Kohlen mit zunehmender Prozesstemperatur abnimmt. Mit Hilfe der Gleichgewichtsisothermen kann ermittelt werden, welche Menge an Natrium in Abhängigkeit vom Endwassergehalt der Kohle und der Prozesstemperatur bei der Demineralisierung freigesetzt wird. Die sich ergebenden Punkte in Abbildung 5.54 (a) bilden eine Arbeitslinie, die die Demineralisierung beschreibt. Diese Arbeitslinie setzt jedoch voraus, dass sich die Demineralisierung im Gleichgewicht befindet.

Zusätzlich zu den Informationen, die die Freisetzung von Natrium aus der Na800-Kohle im Gleichgewichtszustand beschreiben, sind in Abbildung 5.54 (a) die Ergebnisse aus der DMTE von Na800-Kohle und Wasser als Demineralisierungsmedium dargestellt. Die veränderliche Prozessgröße ist wiederum die Prozesstemperatur. Aus der Menge an noch

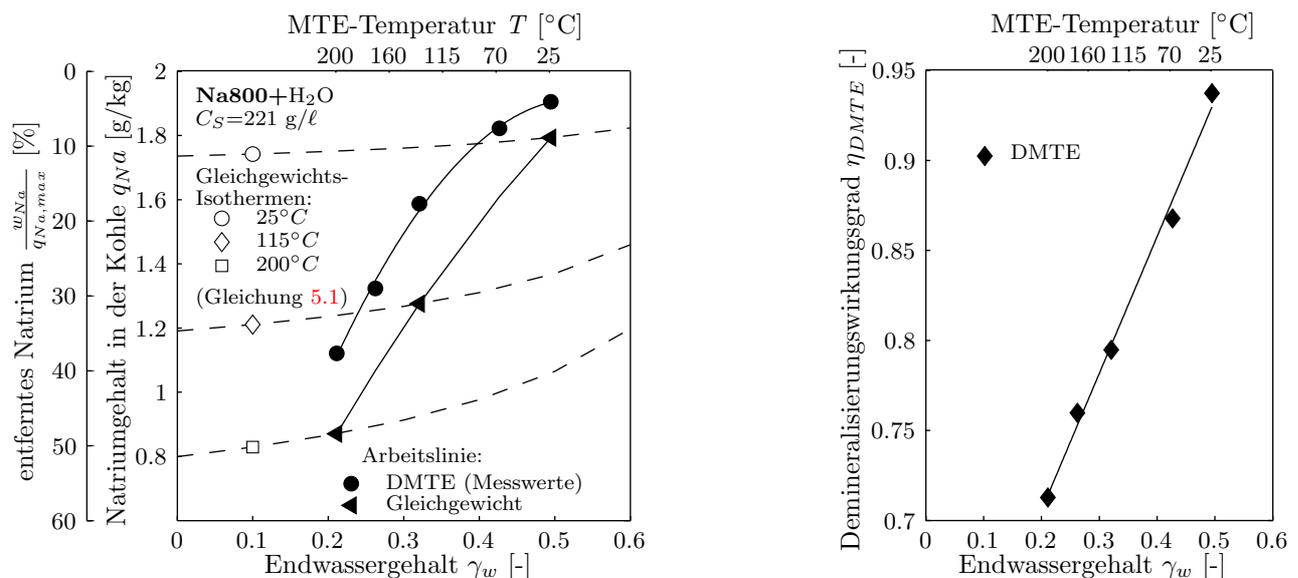


Abbildung 5.54: a) Zusammenhang zwischen dem Endwassergehalt und der entfernten Menge an Natrium aus der Na800-Kohle bei der DMTE mit Wasser als Demineralisierungsmittel: Vergleich der Gleichgewichtsisothermen mit den Versuchsergebnissen. b) Der Demineralisierungswirkungsgrad bei der DMTE von Na800-Kohle.

in der Kohle verbleibendem Natrium q_{Na} und dem Endwassergehalt ergibt sich eine Arbeitslinie für die DMTE (DMTE-Arbeitslinie).

Der Vergleich der Gleichgewichts- mit der DMTE-Arbeitslinie zeigt, dass bei der DMTE unter allen Prozeßbedingungen weniger Natrium freigesetzt wird als im Gleichgewicht zu erwarten ist. Der Grund dafür ist die kürzere Kontaktzeit zwischen Kohle und Demineralisierungsmittel. Die Abweichung vom Gleichgewichtszustand kann durch den Demineralisierungswirkungsgrad η_{DMTE} quantifiziert werden. Dieser wird in Gleichung 5.6 definiert.

$$\eta_{M,DMTE} = 1 - \frac{q_{M,DMTE} - q_{M,GGW}}{q_{M,GGW}} \quad (5.6)$$

$q_{M,GGW}$ ist die Menge der Spezies M, die in der Kohle verbleibt, wenn die Demineralisierung den Gleichgewichtszustand erreicht hat. Am Ende der DMTE verbleibt die Menge $q_{M,DMTE}$ in der Produktkohle.

Der Demineralisierungswirkungsgrad in Abhängigkeit vom Endwassergehalt für die DMTE von Na800-Kohle mit Wasser ist in Abbildung 5.54 (b) angegeben.

Bei der DMTE von Na800-Kohle mit Wasser als Demineralisierungsmedium sinkt der Demineralisierungswirkungsgrad linear von 93% bei 25°C auf 72% bei 200°C. Der Grund für die Temperaturabhängigkeit ist, dass die Freisetzung von Natrium mit steigender Temperatur zunehmend auf der thermischen Zersetzung der sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen der Kohle beruht. Die thermische Zersetzung in Braunkohle ist kein spontaner Prozess, so dass bei längeren Verweilzeiten der Natriumaustrag höher wird.

Welchen Einfluss die thermische Zersetzung bei der DMTE auf die Freisetzung von Natrium hat, soll mit Hilfe von Abbildung 5.55 geklärt werden. In dieser Abbildung werden die

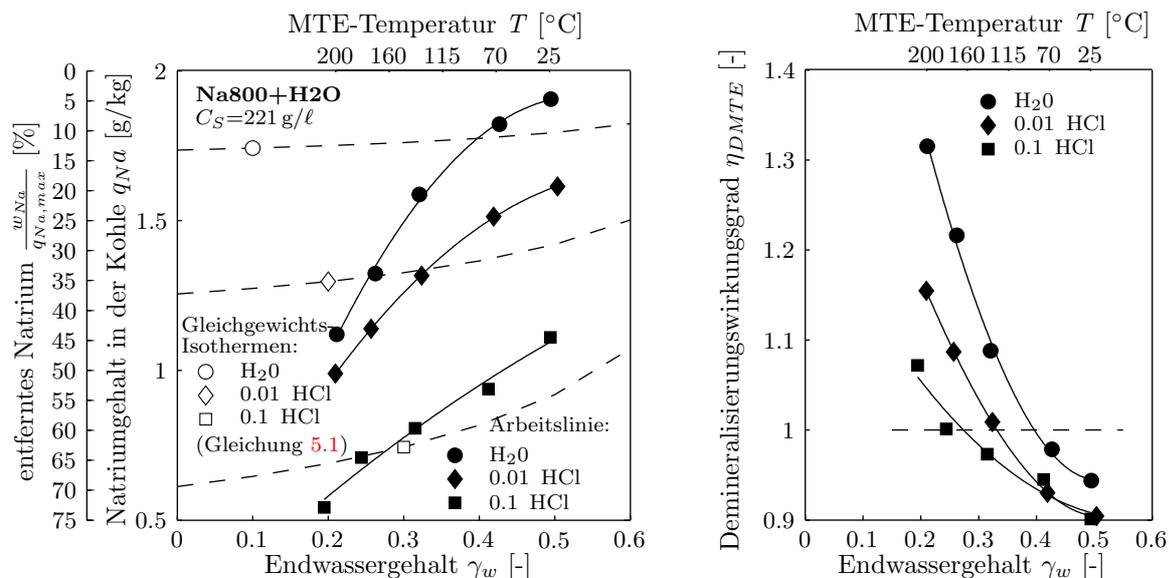


Abbildung 5.55: a) Zusammenhang zwischen dem Endwassergehalt und der entfernten Menge an Natrium aus der Na800-Kohle bei der DMTE in Abhängigkeit von dem Demineralisierungsmittel: Vergleich der Gleichgewichtsisothermen (25°C) mit den Versuchsergebnissen. b) Der Demineralisierungswirkungsgrad bei der DMTE von Na800-Kohle bezogen auf die Gleichgewichtsisothermen bei 25°C .

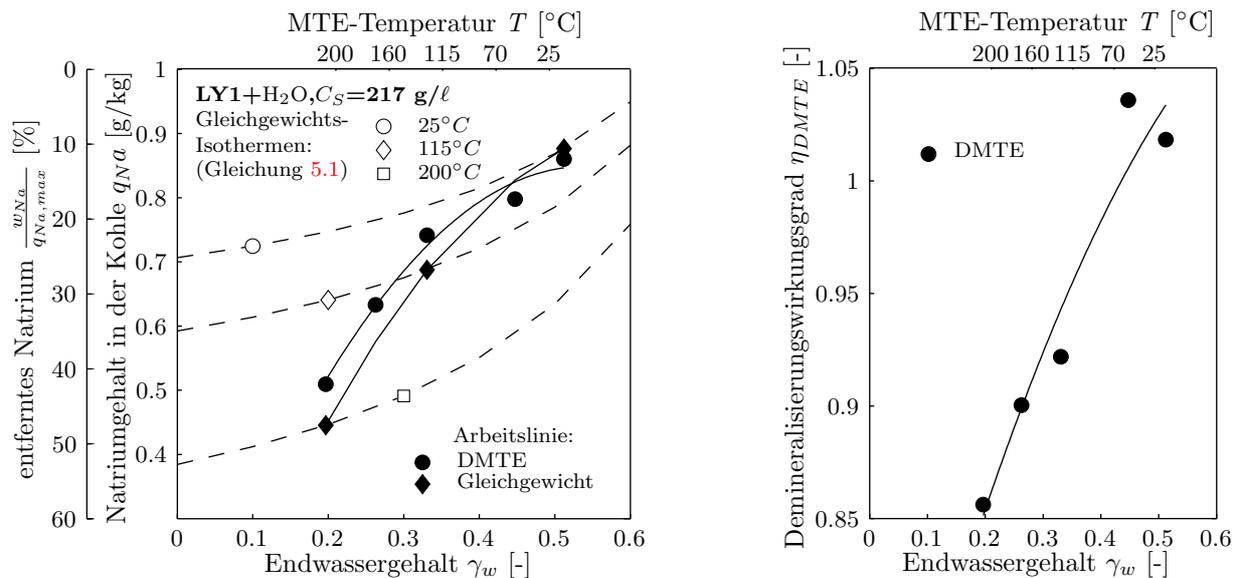


Abbildung 5.56: a) Zusammenhang zwischen dem Endwassergehalt und der entfernte Menge an Natrium aus der LY1 Kohle bei der DMTE mit Wasser als Demineralisierungsmittel: Vergleich der Gleichgewichtsisothermen mit den Versuchsergebnissen. b) Der Demineralisierungswirkungsgrad bei der DMTE von LY1-Kohle.

Gleichgewichtsisothermen für die Demineralisierung von Na800-Kohle mit H_2O , 0.01 n HCl und 0.1 n HCl bei 25°C mit den Ergebnissen der DMTE-Versuche, bei denen die gleichen Demineralisierungsmedien verwendet wurden, verglichen. Die Darstellungsform entspricht der in Abbildung 5.54.

Für die Interpretation der Ergebnisse wird angenommen, dass es bei 25°C zu keiner thermischen Zersetzung der Kohlestruktur während der Demineralisierung kommt. Durch den Vergleich mit den Gleichgewichtswerten bei 25°C kann abgeschätzt werden, welchen Einfluss thermische Effekte auf die freisetzbare Menge bei der DMTE haben.

Der Demineralisierungswirkungsgrad, bezogen auf die Gleichgewichtswerte bei 25°C, beträgt für alle verwendeten Demineralisierungsmedien bei Prozesstemperaturen <115°C ca. 90-95%, was dem Demineralisierungswirkungsgrad der mechanischen Entwässerung entspricht. Ab Prozesstemperaturen >115°C setzt zusätzlich zu der mechanischen die thermische Entwässerung ein. Hiermit ist in allen dargestellten Fällen eine Zunahme des Demineralisierungswirkungsgrades auf über 100% verbunden, da es zu einem zusätzlichen Austrag von Kohlewasser und darin gelöster Verbindungen kommt. Die Zunahme des Demineralisierungswirkungsgrades fällt mit steigendem pH -Wert des Demineralisierungsmediums geringer aus. Der Grund hierfür ist, dass der Austausch von organisch gebundenen Natriumionen gegen Protonen aus dem Demineralisierungsmedium den thermischen Effekt überlagert. In Gegenwart von Wasser findet der Ionenaustausch nur in geringem Umfang statt, wodurch die thermische Zersetzung der funktionellen Gruppen zu einer deutlichen Steigerung der freigesetzten Natriummenge führt. Anders ist dieses bei der Behandlung der Na800-Kohle mit sauren Demineralisierungsmedien. Im Falle der Behandlung mit 0.1 n HCl-Lösung findet bereits bei 25°C ein vollständiger Ionenaustausch statt und die in der Kohle verbleibende Natriummenge hängt nur noch von dem Endwassergehalt der behandelten Kohle ab, vgl. Gleichgewichtsisotherme für 0.1 n HCl in Abbildung 5.55. Die Abweichung zwischen den Gleichgewichtswerten und den Ergebnissen aus der DMTE ist durch die unterschiedlichen Reaktionszeiten zu erklären.

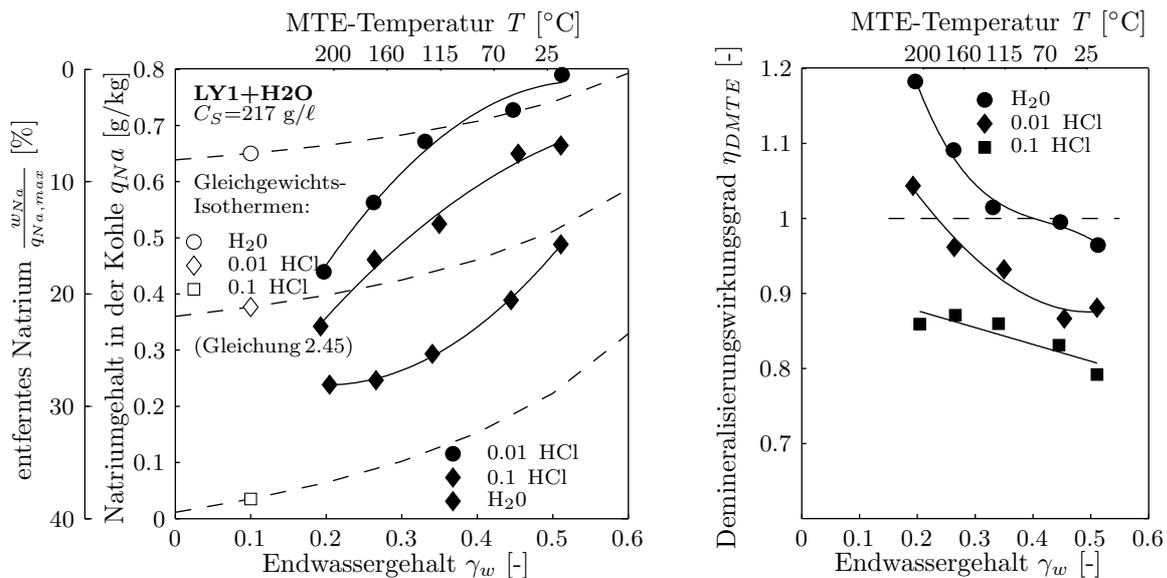


Abbildung 5.57: a) Zusammenhang zwischen dem Endwassergehalt und der entfernten Menge an Natrium aus der LY1-Kohle bei der DMTE in Abhängigkeit von dem Demineralisierungsmittel: Vergleich der Gleichgewichtsisothermen (25°C) mit den Versuchsergebnissen. b) Der Demineralisierungswirkungsgrad bei der DMTE von LY1-Kohle bezogen auf die Gleichgewichtsisothermen bei 25°C.

In der Abbildung 5.56 werden die Ergebnisse der DMTE von LY1-Kohle und Wasser als Demineralisierungsmedium mit den zugehörigen Gleichgewichtsisothermen verglichen. Die Umrechnung der Ergebnisse aus Abschnitt 5.1.2.2 erfolgte dabei wie in Abbildung 5.53 gezeigt.

Der Demineralisierungseffekt bei der DMTE von LY1-Kohle mit Wasser lässt sich für alle Prozesstemperaturen sehr gut durch die Ergebnisse aus Abschnitt 5.1.2.2 beschreiben. Die Demineralisierungswirkungsgrade sind höher als für die DMTE von Na800-Kohle und nehmen ebenfalls linear mit der Temperatur ab.

In Abschnitt 5.1.2.2 wurde gezeigt, dass in Wasser als Demineralisierungsmedium Natrium aus der LY1-Kohle nach dem Freisetzungstyp "unbegrenzter Löslichkeit" ausgetragen wird. Dieses erklärt die gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus den DMTE und den Gleichgewichtsversuchen. Das Natrium liegt in diesem Fall schon im Kohlewasser gelöst vor und kann damit effektiv durch die MTE entfernt werden.

Welchen Einfluss die thermische Zersetzung bei der DMTE auf die Freisetzung von Natrium aus LY1-Kohle hat, wird mit Abbildung 5.57 gezeigt. In dieser Abbildung werden die Gleichgewichtsisothermen für die Demineralisierung von LY1-Kohle mit H₂O und 0.1 n HCl bei 25°C mit den Ergebnissen der DMTE Versuche, bei denen die gleichen Demineralisierungsmedien verwendet wurden, verglichen.

Die Natriumfreisetzung bei der DMTE von LY1-Kohle zeigt qualitativ den gleichen Verhalten wie bei der Na800-Kohle, vgl. Abbildung 5.55, wobei die Steigerung des Demineralisierungseffektes durch die thermische Zersetzung geringer ausfällt als bei der Na800-Kohle. Der Grund hierfür ist, dass der Gehalt an organisch gebundenem Natrium deutlich geringer ist und dass es bei der LY1-Kohle zu einer erhöhten Entwässerung bei der MTE kommt. Hiermit ist verstärkter Austrag an im Kohlewasser gelösten Komponenten verbunden.

Weitere Aufschlüsse über die Vorgänge bei der DMTE lassen sich anhand des pH -Wertes des anfallenden Abwassers gewinnen, vgl. Abbildung 5.58.

Bei den untersuchten Braunkohlen zeigen sich zwei grundsätzlich Abhängigkeiten der pH -Werte von der Entwässerungstemperatur und dem Demineralisierungsmedium.

In dem ersten Fall tritt ein pH -Maximum bei einer Entwässerungstemperatur bei ca. 115°C auf unabhängig von der Säurestärke des eingesetzten Demineralisierungsmediums auf. Lediglich bei 0.1 n HCl ist es zum Teil wegen des hohen Protonenüberschusses nicht feststellbar. Der Grund für diese Verläufe ist, dass der Umsatz des Ionenaustausches im Bereich bis 100°C nur gering, zwischen 100°C und 200°C jedoch stark zunimmt. Hiermit ist ein zunehmender Protonenverbrauch verbunden, erkennbar an dem Anstieg des pH -Wertes. Der Anstieg des pH -Wertes wird außerdem verstärkt, da es durch die zunehmende Entwässerung zu einer Verdünnung der Suspension kommt. Neben der Einbindung der Protonen ist ein zweiter Vorgang zu beobachten. Durch die thermische induzierte Abspaltung von Huminsäuren und die thermische Zersetzung funktioneller Gruppen, d.h. der Bildung von sauren Gasen wie CO_2 , nimmt der Anstieg des pH -Wertes ab und Temperaturen ab 115°C führen zu einer Ansäuerung des Abwassers [WBS04].

Im zweiten Fall werden keine oder nur wenige Protonen durch Ionenaustausch der wässrigen Phase entzogen und es kommt für Wasser als Demineralisierungsmedium zu einer stetigen Abnahme des pH -Wertes wegen der thermischen Zersetzung. Bei sauren Demineralisierung findet keine bzw. nur eine geringe Änderung des pH -Wertes statt, da die Protonenkonzentration bereits hoch ist.

Der erste Fall ist bei der Na800- der BM- und der GK-Kohle zu beobachten. In Abschnitt 5.1.2.1 wurde nachgewiesen, dass diese Braunkohlen einen hohen Gehalt an organisch gebundenen Kationen und somit ionenaustauschende Eigenschaften haben. Der zweite

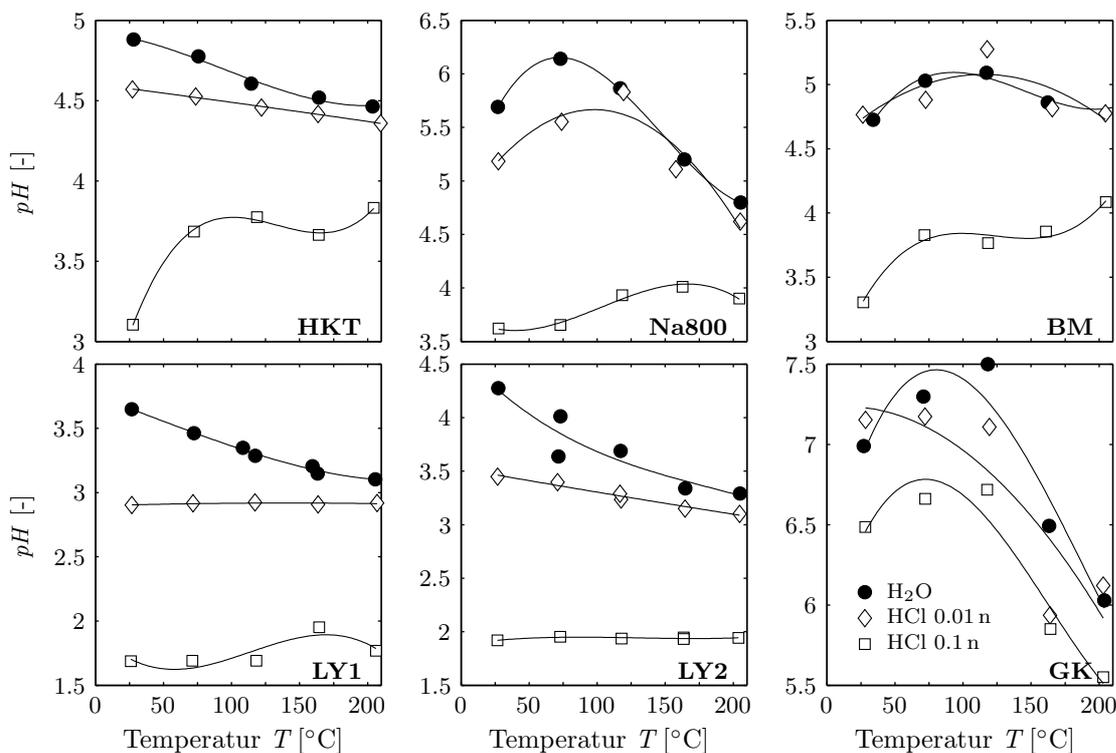


Abbildung 5.58: pH -Werte der Abwässer aus der DMTE als Funktion der Entwässerungstemperatur und dem Demineralisierungsmedium.

Fall tritt bei der LY1- und der LY2-Kohle sowie bei der HKT-Kohle auf. Diese drei Kohlen zeichnen sich durch einen geringen Gehalt an organisch gebundenen Kationen aus, so dass bei der Demineralisierung nur ein geringer Protonenverbrauch zu beobachten ist.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Demineralisierung und die Mechanisch/Thermische Entwässerung (MTE) von Braunkohlen und Weizenstroh als Biobrennstoff untersucht.

Für eine technische Umsetzung der Idee der kombinierten Demineralisierung und Mechanisch/Thermischen Entwässerung (DMTE) ist eine genaue Kenntnis der ablaufenden Vorgänge in den Einzelschritten und in ihrer Kombination in Bezug auf die Abhängigkeit von den Prozessbedingungen erforderlich, und zwar insbesondere der Kinetik und der Mechanismen der Freisetzung von anorganischen Komponenten. Schwerpunkte der Arbeit sind daher die Bestimmung und Modellierung der Kinetik und des Gleichgewichts der Demineralisierung von Braunkohlen und Weizenstroh in Abhängigkeit von den verfahrenstechnisch relevanten Parametern. Weiterhin wird die Beeinflussung der Feststoffe durch die Demineralisierung in Hinblick auf ihre Entwässerbarkeit und den Demineralisierungseffekt in dem kombinierten Prozess untersucht.

Die Untersuchungen führen zu folgenden Ergebnissen:

- **Gleichgewicht der Demineralisierung:** Es konnte gezeigt werden, dass sich bei der Demineralisierung von Weizenstroh ein Gleichgewicht des Typs "unbegrenzte Löslichkeit" einstellt, bei den untersuchten Braunkohlen wurde ein Gleichgewicht des Typs "Dissoziation" festgestellt. Für diese beiden experimentell nachgewiesenen Fälle wurden Gleichgewichtsmodelle entwickelt, die eine theoretische Beschreibung in Abhängigkeit von verfahrenstechnisch relevanten Größen ermöglichen. Wegen der heterogenen Natur von Braunkohlen und der Vielzahl der am Austausch beteiligten Komponenten ist eine Beschreibung des Gleichgewichtstyps "Dissoziation" durch das Massenwirkungsgesetz sehr komplex. Daher wurde ein Modell auf Grundlage des LANGMUIR-Ansatzes formuliert, das neben einer mathematischen Vereinfachung auch die bei Braunkohlen beobachteten Adsorptionsvorgänge im Bereich der Stern-Helmholtz-Schicht berücksichtigt. Sowohl für Weizenstroh als auch für Braunkohlen wurden die theoretischen Modelle durch die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen bestätigt.
- **Kinetik der Demineralisierung:** Die Kinetik der Demineralisierung von Braunkohle und Weizenstroh in wässrigen Suspensionen kann mit Hilfe der FICKSCHEN-Diffusion beschrieben werden. Für Braunkohlen ist die Annahme einer sphärischen Partikelgeometrie zutreffend, wohingegen bei zerkleinertem Weizenstroh von der Geometrie einer Platte ausgegangen werden muss. Die mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie ermittelten Porendurchmesserverteilungen der untersuchten Proben ergaben, dass für Braunkohlen ein einstufiges Diffusionsmodell anzunehmen ist. Für Weizenstroh ist dieses jedoch durch die bimodale Verteilung der Porosität nicht zutreffend, weshalb für die Kinetik der Demineralisierung von Weizenstroh ein zwei-stufiges Diffusionsmodell entwickelt wurde. Durch experimentelle Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Kinetik der Freisetzung anorganischer Komponenten, vornehmlich der Alkalien, sowohl für Braunkohlen als auch für Weizenstroh mit den aufgestellten Modellen gut beschrieben werden können und es wurden die kinetischen Parameter ermittelt. Eine Überprüfung dieser Parameter bestätigt ihre Gültigkeit sowie die Tatsache, dass sie mit theoretischen Werten gut übereinstimmen. Für

die Demineralisierung von Braunkohle konnte weiter gezeigt werden, dass sich deren elektrostatische Besonderheiten nicht nachweislich auf die Kinetik auswirken, so dass die Anwendung der für syntetische Ionenaustauscher entwickelten kinetischen Modelle auf Grundlage der NERNST-PLANCK-Gleichung nicht notwendig ist.

- **Kombinierte Demineralisierung und Mechanisch/Thermische Entwässerung (DMTE):** Die Versuche zur DMTE ergaben für Braunkohlen, dass eine chemische Vorbehandlung keinen Einfluss auf den Endwassergehalt hat. Es wurde nachgewiesen, dass es bei der Demineralisierung von Braunkohlen mit einem hohen Gehalt an organisch gebundenen, einwertigen Kationen und Säuren als Demineralisierungsmedien bei niedrigen Prozesstemperaturen zu einer Beschleunigung der ersten Konsolidierungsphase durch die Peptisierung der Kohlestruktur kommt. Unter technisch relevanten Bedingungen wurde dieser Effekt jedoch nicht beobachtet. Durch die DMTE von Braunkohlen gelingt eine effiziente Reduzierung der anorganischen Bestandteile. Ein Vergleich mit den für die Demineralisierung von Braunkohle gefundenen Gleichgewichtsisothermen zeigt, dass der Gleichgewichtszustand trotz kurzer Verweilzeiten und hoher Feststoffbeladungen bei der DMTE weitgehend erreicht wird. Dieses ermöglicht es, den bei der DMTE erreichbaren Demineralisierungsgrad aus dem Endwassergehalten und den Ergebnissen der Gleichgewichtsuntersuchungen zu berechnen. Die DMTE von Weizenstroh zeigte, dass bei 60 bar Feststoffdruck der kleinste erreichbare Endwassergehalt 30 Gew.-% ist. Eine weitere Reduzierung erfordert einen höheren Pressdruck oder eine thermische Trocknung. Durch die DMTE ist eine effektive Entfernung von Kalium und Chlorid aus Weizenstroh möglich und es kann ein Demineralisierungsgrad bis zu 96%, begrenzt durch das Demineralisierungsgleichgewicht, erreicht werden. Das Abwasser aus der DMTE von Weizenstroh enthält neben einer hohen Konzentration an Kalium und Chlorid auch organische Abbauprodukte aus der thermischen Zersetzung. Die Abwasseranalyse zeigte, dass sich das anfallende Abwasser für die Produktion von Biogas in einem anaeroben Prozess eignet.

A Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
a	Aktivität	-
A	pre-exponentielle Arrheniuskonstante	-
b	Partikelbreite (Stroh)	mm
C_S	Feststoffbeladung (Suspension)	g/l
C_e	modifizierter Konsolidierungskoeffizient	-
C_α	Koeffizient der zweiten Konsolidierung	-
c_M	Konzentration der Spezies M in der fl. Phase	mg/l
c_M^*	Grenzkonzentration der Spezies M	mg/l
\bar{c}_M	Konzentration der Spezies M im Feststoff	mg/l
d	Porendurchmesser	mm
\bar{d}_v	mittlerer volumenspezifischer Porendurchmesser	mm
D_M	Diffusionskoeffizient der Spezies M	cm ² s ⁻¹
\bar{D}_M	effektiver Diffusionskoeffizient der Spezies M	cm ² s ⁻¹
e	Porenzahl	-
E	Aktivierungsenergie	kJ mol ⁻¹
F	Verteilungsfaktor (Stroh)	-
F	Konstante (Braunkohle)	-
i	Zahl der Oberflächen (Konsolidierung)	-
J_M	Stromdichte der Spezies M	mol/(m ² s)
k_s, k_d	Geschwindigkeitskonstante der Sorption und Desorption	-
K	Trennfaktor	-
K_{AB}	Gleichgewichtskonstante	-
K_L	Langmuir-Konstante	-
l	Länge	mm
l_0	Länge des Strohhpartikels	mm
m	Masse	kg
p	Druck	bar
p_S^∞	Verdichtungsdruck	bar
pH	pH -Wert	-
pK_a	pK_a -Wert	-
q_M	Gehalt der Spezies M in der festen Phase	g/kg
$q_{M,max}$	maximale Kapazität der festen Phase	g/kg
r	Radius	mm
r_0	Partikelradius	mm
r	Reaktionsgeschwindigkeit	-
R	Gaskonstante	J mol ⁻¹ K ⁻¹
s	Dicke	mm
S	spezifischer Oberfläche	m ² /kg
t	Zeit	s
$t_{1/2}$	Halbwertszeit	s
T	Temperatur	K
$U(t)$	zeitlicher Umsatz	-
u_M	Proportionalitätsfaktor	-

Symbol	Bedeutung	Einheit
V_i	Volumenänderung (MIP)	mm ³
v_i	spezifische Volumenänderung (MIP)	mm ³ /g
$V_{F,ges}$	gesamtes Flüssigkeitsvolumen	m ³
$V_{F,zu}$	zugeführtes Flüssigkeitsvolumen	m ³
w_M	Elementgehalt der Spezies M	g/kg
x_A	Aschezusammensetzung	-
z	elektrochemische Valenz	-
z_A, z_B, z_M	ionische Ladungen	-

Griechische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	\bar{D}_A/\bar{D}_B	-
ε	Porosität	-
γ_A	Aschegehalt	-
γ_W	Wassergehalt	-
ρ	Dichte	g/m ³
λ	Wirkungsgrad	-
κ^{-1}	Stern-Helmholtz Schichtdicke	mm
κ	Kompressibilität	-
τ	Zeitkonstante	s
τ	dimensionslose Zeit	-
Δ	Differenz	
δ	Filmdicke	mm
F	Faraday-Konstante	
φ	elektrisches Potential	
σ	Oberflächenspannung	N/m
ϑ	dimensionslose Zeit	-

Indizierungen und Abkürzungen

Symbol	Bedeutung
A	Asche
BM	Bowmans-Braunkohle
A,B,C	Ionen des Spezies A,B,C
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DMTE	Demineralisierung und Mechanisch/Thermische Entwässerung
e	Ende
el	elektrisch
eop	end of primary
eq	Gleichgewicht
F	Flüssigkeit, Lösungsmittel
FAAS	Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie
ges	gesamt
GK	Braunkohle aus Griechenland
HKT	Hambach-Braunkohle
LF	Leitfähigkeit

Symbol	Bedeutung
LDI	Logarithmic Differential Intrusion
LY	Braunkohle aus Loy Yang
M	Kationen der Spezies M
max	maximal
min	minimal
MIP	Mercury Intrusion Porosimetry
MTE	Mechanisch/Thermische Entwässerung
Na800	Hambach-Braunkohle
0	Anfang
org	organisch
TS	Teckensubstanz

B Literaturverzeichnis

- [All68] D. J. Allardice, *The water in brown coal*, Dissertation, University of Melbourne, 1968.
- [All91] D. J. Allardice, *Kap. 3: The water in brown coal*, The science of Victorian brown coal [Dur91] (R. Durie, Hrsg.), 1991, 151–246.
- [ASJ42] G. Agde, H. Schürenberg und R. Jodl, *Untersuchungen über die Kolloidstruktur der erdigen Braunkohlen*, Braunkohle **41** (1942) 5/6, 5–48+65–69.
- [BAM47] B. G. E. Boyd, A. W. Adamson und L. S. Myers, *The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. kinetics*, J. Am. Chem. Soc. **69** (1947) 2836–2848.
- [Bar41] R. M. Barrer, *Diffusion in and through solids*, MacMillan, Cambridge, 1941.
- [BB89] P. J. Banks und D. R. Burton, *Press dewatering of brown coal: Part 1: Exploratory studies*, Drying Technology **7** (1989) 3, 443–475.
- [BBO42] F. R. Boucher, J. C. Brier und J. O. Osburn, *Extraction of oil from a porous solid*, Trans AIChE **38** (1942) 967–993.
- [BBS98] C. Bergins, S. Berger und K. Strauss, *Verfahrenstechnik der Mechanisch/Thermischen Entwässerung*, Aufbereitungs-Technik **39** (1998) 58–70.
- [BBS+99] S. Berger, C. Bergins, K. Strauss, F. Bielfeldt, R. Elsen und M. Erken, *Mechanical/thermal dewatering of brown coal*, VGB PowerTech **79** (1999) 44–49.
- [Ber00] C. Bergins, *Mechanismen und Kinetik der Mechanisch/Thermischen Entwässerung von Braunkohle*, Dissertation, Fachbereich Chemietechnik der Universität Dortmund, 2000.
- [Ber01] S. Berger, *Entwicklung und technische Umsetzung der Mechanisch/Thermischen Entwässerung zu Einsatz als Vortrocknungsstufe in braunkohlegefeuerten Kraftwerken*, Dissertation, Fachbereich Chemietechnik der Universität Dortmund, 2001.
- [Ber03] C. Bergins, *Kinetics and mechanism during mechanical/thermal dewatering of lignite*, Fuel **82** (2003) 355–364.
- [Ber04] C. Bergins, *Mechanical/thermal dewatering of lignite. part 2: A rheological model for consolidation and creep process*, Fuel **83** (2004) 3, 267–276.
- [BGA00] P. A. Brown, S. A. Gill und S. J. Allen, *Metal removal from wastewater using peat*, Water Research **34** (2000) 16, 3907–3916.
- [BHSC05] C. Bergins, J. Hulston, K. Strauß und A. Chaffee, *Mechanical/thermal dewatering of lignite. part 3: Physical properties and pore structure of mte treated coals*, Fuel **submitted** (2005).
- [BJ03] R. Baker und B. M. Jenkins, *Feasibility of collecting naturally leached rice straw for thermal conversion*, Biomass & Bioenergy **submitted** (2003).
- [BKP82] D. N. Baria, W. R. Kube und L. Paulson, *Reduction in ash fouling potential of lignite by ion exchange*, AIChE Symposium series **78** (1982) 219, 54–63.
- [Boe01] M. Boehlmann, *Braunkohle-organisches Kolloid mit komplexem anorganischen Inventar*, Dissertation, Fachbereich Chemietechnik der Universität Dortmund, 2001.
- [BR76] K. M. Bowling und H. W. Rottendorf, *Canadian patent ca 1000223: Demineralisation of brown coal*.
- [BS99] C. Bergins und K. Strauss, *Aufbereitung von Reststoffen und Biomasse mit dem MTE-Verfahren zur energetisch effizienten Verwertung in Energieanlagen*, VDI-Berichte, 1495, 1999, 581 – 592.

- [BSS04] C. Bergins, K. Strauß und J. Sigg, *Beneficial effects of the combination of mechanical/thermal dewatering and dry lignite fired power stations*, VGB Power Tech **84** (2004) 1/2, 60–65.
- [Bui36] A. S. K. Buisman, *Results of long duration settlement tests*, Proceedings of the first International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, 1, 1936, 103–106.
- [Cra75] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [CS78a] J. R. Carmier und S. R. Siemon, *Colloidal structure of victorian brown coals. 2. roadshaped particles in brown coals*, Fuel **57** (1978) 693–696.
- [CS78b] J. Carmier und S. Siemon, *Colloidal structure of victorian brown coals. 1. alkaline digestion of brown coal*, Fuel **57** (1978) 1978, 693–696.
- [DA92] D. Dunne und J. Agnew, *Thermal upgrading of low-grade, low-rank south australian coal*, Energy Sources **14** (1992) 169–181.
- [DU75] R. Dousse und E. Ugstad, *Anwendung der Fest-Flüssig-Extraktion für die Herstellung von Fruchtsaft*, Lebensm.-Wiss. u. -Technol. **8** (1975) 6, 255–264.
- [Dur91] R. Durie, *The science of victorian brown coal: Structure, properties and consequences for utilization*, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1991.
- [EBRV05] K. El-Belghiti, Z. Rabhi und E. Vorobiev, *Kinetic model of sugar diffusion from sugar beet tissue treated by pulsed electric field*, Journal of the Science of Food and Agriculture **85** (2005) 213–218.
- [EFC60] A. J. Ernst, Y. Fournal und T. F. Clark, *Rice straw for bleached paper*, Tappi Journal **43** (1960) 1, 49–43.
- [Els99] R. O. Elsen, *Wirkungsgradsteigerung durch effiziente Braunkohletrocknung*, Brennstoff Wärme Kraft **51** (1999) 5/6, 78–85.
- [FFR51] H. Franck, C. Freitag und J. Röder, *Entaschung von Braunkohle*, Energietechnik **1** (1951) 6, 162–166.
- [FHT01] M. Förster, K. Hannes und R. Telöken, *Combined cycle power plant with pressurized pulverized coal combustion (ppcc): State of development*, VGB PowerTech (2001) 9, 30–35.
- [FJ98] D. Frohne und U. Jensen, *Systematik des Pflanzenreichs*, Wiss. Verl.-Ges., Stuttgart, 1998.
- [Fle26] H. Fleissner, *Die Trocknung Stückiger Braunkohle*, Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch **74** (1926) 3, 104–109.
- [FLW87] J. Fohl, W. Lugscheider und F. Wallner, *Entfernung von Wasser aus Braunkohle, Teil 1: Grundlagen und Trocknungsverfahren*, Braunkohle **39** (1987) 3, 46–57.
- [FNR01] FNR, *Energetische Nutzung von Stroh, Ganzpflanzengetreide und weitere halmgutartiger Biomasse*, Gülzower Fachgespräche, Band 17, Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Gülzow, 2001.
- [FNTP05] M. Förster, F. Neumann, R. Telöken und Pavone, *Druckkohlenstaubfeuerung: aktueller Fortschritt des kohlebasierten GuD-Prozesses in Richtung Gasturbinenverträglichkeit und Stand des Entwicklungsprojektes*, VGB PowerTech **6** (2005).
- [GM79] J. Godwin und S. E. Manahan, *Interchange of metals and organic matter between water and subbituminous coal or lignite under simulated coal slurry pipeline conditions*, Environmental Science & Technology **13** (1979) 9, 1100–1104.
- [GNW72] H. Gan, S. Nandi und P. Walker, *Nature of the porosity in american coals*, Fuel **51** (1972) 272–277.

- [Gro78] R. Gross, *Wasser- und Mineralhaushalt der Pflanzen; Stofftransport*, Deutsches Institut für Fernstudien an der Universität Tübingen, Tübingen, 1978.
- [HBCS04] J. Hulston, C. Bergins, A. L. Chaffee und K. Strauß, *Comparison of physico-chemical properties for various lignites treated by mechanical thermal expression*, Proceedings of the 21. Pittsburgh Coal Conference (2004).
- [HBCS05] J. Hulston, C. Bergins, A. Chaffee und K. Strauß, *Comparison of physico-chemical properties of various lignites treated by mechanical/thermal expression*, Proceedings of the 21st Annual International Pittsburgh Coal Conference: Coal - Energy and the Environment, Osaka, Japan, 2005.
- [HDMK05] P. Henderson, C. Davis, M. Montgomery und A. Karlsson, *In situ fireside corrosion testing of superheater material with coal, wood and straw fuels for conventional and advanced steam temperatures*, VGB PowerTech **6** (2005) 53–59.
- [Hei04] T. Heinzl, *Ascheseitige Probleme bei der Mitverbrennung von Biomasse in Kohlenstaubfeuerungen*, Dissertation, Universität Stuttgart, 2004.
- [Hel95] F. Helfferich, *Ion exchange*, Dover, New York, 1995.
- [HKKW96] R. Heitmüller, D. Kallmeyer, K. Kückelhaus und W. Wick, *Neue Braunkohleblöcke mit hohem Wirkungsgrad bei RWE Energie AG*, VDI-Berichte **1280** (1996) 77–90.
- [HM87] J. Hüttinger und A. W. Michenfelder, *Molecular structure of a brown coal*, Fuel **66** (1987) 1164–1165.
- [HM05] U. Hohmann und G. Mohr, *Hochtemperaturkorrosion in Biomassekesseln*, VGB PowerTech **6** (2005) 47–52.
- [HNT97] K. Hannes, F. Neumann, W. Thielen und M. Pracht, *Kohlenstaub Druckverbrennung*, VGB Kraftwerkstechnik **77** (1997) 5, 293–400.
- [Hol95] E. Holleman, A.F. und Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1995.
- [HP58] F. Helfferich und M. S. Plesset, *Ion exchange kinetics. a nonlinear diffusion problem*, Journal of Chemical Physics **28** (1958) 3, 418–424.
- [IMM96] J. Ibarra, E. Munoz und R. Moliner, *FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process*, Organic Geochemistry **24** (1996) 6–7, 725–735.
- [JBM98] B. M. Jenkins, L. Baxter und T. Miles, *Combustion properties of biomass*, Fuel Processing Technology **54** (1998) 17–46.
- [JMB01] B. Jenkins, J. Mannapperuma und R. Baker, *Reverse osmosis of a biomass leachate for water and material recovery*, 5th International Biomass Conference of America, Orlando, 2001.
- [KH01] M. Kaltschmitt und H. Hartmann, *Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren*, Springer, Heidelberg., 2001.
- [KJSDJ98] N. Knudsen, P. Jensen, B. Sander und K. Dam-Johansen, *Biomass for energy and industry: Possibilities and evaluation of straw pretreatment*, 10th European Conference and Technology Exhibition, Würzburg (K. e. al, Hrsg.), 1998.
- [KK49] T. R. E. Kressman und J. A. Kitchener, *Cation exchange with a synthetic phenol-sulphonat resin*, Discussion of the Faraday Society **7** (1949) 90–104.
- [KKZ+01] R. Korbee, J. Kiel, M. Zevenhoven, B. J. Skrifvars, P. A. Jensen und F. J. Frandsen, *Investigation of biomass inorganic matter by advanced fuel analysis and conversion experiments*, UEF Conference: Power Production in the 21st Century- Impacts of Fuel Quality and Operations, Snowbird, USA, 2001.
- [KM47] R. Kunin und R. J. Myers, *Rates of anion exchange in ion-exchange resins*, J. Am. Chem. Soc. **51** (1947) 1111–1131.

- [KN78] H. Krug und W. Naundorf, *Zum Phänomen der Entstehung fester Braunkohlebriquets, Teil 1: Theoretische Betrachtungen*, Neue Bergbautechnik **8** (1978) 11, 647–653.
- [Koe98] W. Koelle, *Wasseranalysen richtig beurteilt*, Willey-VCH, Weinheim, 1998.
- [Kut95] U. Kutschera, *Kurzes Lehrbuch der Pflanzenphysiologie*, Quelle & Meyer Verlag, Wiesbaden, 1995.
- [KW97] D. Kallemeyer und W. Wick, *Entwicklungsschritte zum trockenkohlebefeuernten kraftwerk*, VGB Kraftwerkstechnik **77** (1997) 4,.
- [Laq80] K. Laqua, *Emissionsspektroskopie*, Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, B5, 1980.
- [Les22] R. Lessing, *The desintegration of coal by acids*, The Colliery Guardian **124** (1922) 1211–1212.
- [LG52] A. Lissner und W. Göbel, *Bestimmung des Alkaligehaltes on Salzkohlen*, Schriftenreihe des Verlages Technik Berlin **4** (1952) 82–89.
- [LG65] A. Lissner und W. Göbel, *Untersuchung zur Bestimmung der Aschemengen, der organsich-gebundenen Metalle und des Mineralstoffgehaltes von Braunkohlen*, Freiburger Forschungshefte **A376** (1965) 19–40.
- [Lis50] A. Lissner, *Chemische Aufbereitung von Salzkohlen*, *Berbau und Eneregie* **3** (1950) 10, 321–325.
- [LKB99] U. Lüttge, M. Kluge und G. Bauer, *Botanik*, Willey-VCH Verlag, Weinheim, 1999.
- [LR79] H. Lehmann und L. Richter, *Werkstoffe der Papierverarbeitung*, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1979.
- [LT56] A. Lissner und A. Thau, *Die Chemie der Braunkohle, Band 1: Wissenschaftlicher Teil*, VEB Wilhelm Knapp Verlag, Halle, 1956.
- [Mar86] H. Marschner, *Mineral nutrition of higher plants*, Academic Press, London, 1986.
- [MBB⁺95] T. Miles, L. Baxter, R. Bryers, B. M. Jenkins und L. Oden, *Alkali deposits found in biomass power plants: a preliminary investigation of their etent an nature*, Tech. report, National Renewable Energy Laboratory, Golden, 1995.
- [MM55] J. S. Mackie und P. Mears, *Proc. Roy. Soc.* **232** (1955) 498.
- [NK97] J. Neumann und H. Kautz, *Auswertung der internationalen Literatur zur Hochtemperaturkorrosion in Kohle- und Müllkraftwerken*, VGB Kraftwerkstechnik **77** (1997) 4, 74–80.
- [OF97] J. E. Oakey und I. R. Fanton, *Hot gas cleaning- materials and performance*, *Materials at High Temperature* **14** (1997) 3, 337–345.
- [OK44] J. O. Osburn und D. L. Katz, *Structure as a varriable in the application of diffusion theory to extraction*, *Trans AIChE* **40** (1944) 511–531.
- [ONG⁺97] J. Ozaki, Y. Nishiyama, P. J. Guy, G. J. Perry und D. J. Allardice, *Role of carboxyl groups in the disintegration of brown coal briquettes by water sorption*, *Fuel Processing Technology* **50** (1997) 1, 57–68.
- [Os92] G. Osborn, *Review of sulphur and chlorine retention in coal-fired boiler deposits*, *Fuel* **71** (1992) 131–142.
- [PBK81] L. E. Paulson, D. N. Baria und W. R. Kube, *A possible solution for reducing cost of ash fouling in burning low rank coal*, ASME paper 81-WA/FU-1, 1981.
- [PG91] S. Pintsch und H. W. Gudenau, *Alkalienheißreinigung beim GUD-Prozeß-Teil1: Kenntnisstand der Literatur*, VGB Kraftwerkstechnik **71** (1991) 1, 42–47.

- [PG96] A. Povitsky und Y. Goldman, *Coal-fired gas turbine and ash separation system*, *Fuel* **75** (1996) 5, 551–559.
- [PHF58] M. S. Plesset, F. Helfferich und J. N. Franklin, *Ion exchange kinetics: A nonlinear diffusion problem. 2. particle diffusion controlled exchange of univalent and bivalent ions*, *Journal of Chemical Physics* **29** (1958) 1, 1064–1069.
- [Put05] T. Puttkamer, *Charakterisierung biogener Festbrennstoffe*, Dissertation, Universität Stuttgart, 2005.
- [RDON99] R. Riedel, J. Dahl, I. Obernberger und M. Narodoslawsky, *Corrosion in fire tube boilers of biomass combustion plants*, China International Corrosion Control Conference '99, Beijing, 1999, paper Nr. 109.
- [Ric65] R. Rickles, *Liquid-solid-extraction*, *Chem. Engng.* **72** (1965) 6, 157–172.
- [RQMK84] D. J. Readett, K. B. Quast, D. E. Mulcahy und I. B. Ketteridge, *Modelling the leaching of nacl from bowmans lignite*, *Extractive Metallurgy / Aus. I. M. M.*, 1984, 103–109.
- [SBB⁺96] K. Strauss, S. Berger, C. Bergins, F. B. Bielfeldt, M. Erken und M. Hoffmann, *Mechanisch/Thermische Entwässerung als Vortrocknungsstufe für braunkohlegefeuerte Kraftwerke*, VDI Berichte, 1280, 1996, 165–174.
- [SBB01] K. Strauss, C. Bergins und M. Böhlmann, *Beneficial effects of the integration of a mte plant into a brown coal fired power station*, VGB/EPRI Conference: Lignites and Low Rank Coals, Wiesbaden, 2001.
- [SBW03] K. Strauss, C. Bergins und T. Wild, *Mechanical/thermal dewatering—a new process for the utilisation of lignite for power generation*, 5th International Symposium on Coal Combustion, Nanjing (X. Xu, Hrsg.), 2003, 112–115.
- [Sch72] H. N. S. Schafer, *Factors affecting the equilibrium moisture contents of low-rank coals*, *Fuel* **51** (1972) 4–9.
- [Sch95] H. H. Schobert, *Lignites of north america*, *Coal Science and Technology*, 23, 1995.
- [Sch03] S. Schneider, *Potenziale regenerativer Energien in Deutschland*, Die Stellung der Biomasse im Vergleich zu anderen erneuerbaren Energieträgern aus ökologischer, ökonomischer und technischer Sicht (H. Hartmann und M. Kaltschmitt, Hrsg.), Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe, Landwirtschaftsverlag, Münster, 2003.
- [SE67] R. Stewart und D. Evans, *The bonding of water to brown coal*, *Fuel* **46** (1967) 263–274.
- [SG86] G. C. So und M. D. G., *Kinetic of oil extraction from canola (rapeseed)*, *Can. J. Chem Eng.* **64** (1986) 80–86.
- [SHSDJ00] B. Sander, N. Henriksen, A. Skriver und K. Dam-Johansen, *Emissions, corrosion and alkali chemistry in straw-fired combined heat and power plants*, 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, 2000, 1–5.
- [SL37] H. Sustmann und R. Lehnert, *Über die mineralische Beimengungen der Kohle und deren Beseitigung*, *Brennstoff Chemie* **18** (1937) 353–372.
- [Sla91] M. J. Slater, *The principles of ion exchange technology*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1991.
- [Smo93] D. Smoot, *Fundamentals of coal combustion*, *Coal Science and Technology* 20, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [SS90] M. Steinberg und K. Schofield, *The chemistry of sodium with sulfur in flames*, *Prog. Energy Combust. Sci.* **16** (1990) 311–317.

- [SS00] V.N. Shevkoplyas und V.I. Saranchuk, *The impregnation effect on low and middle rank coals structure reorganization and their behavior during pyrolysis*, *Fuel* **79** (2000) 5, 557–565.
- [Str02] E. Strasburger, *Lehrbuch der Botanik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2002.
- [Sus37] H. Sustmann, *Versuche über die Entfernung der mineralischen Bestandteile von Braunkohle mit Säuren und das kohlechemische Verhalten nahezu aschefreier Braunkohlen*, *Braunkohle* **36** (1937) 15/16, 226–231/244–252.
- [TCW97] *Wheat as a paper fiber source*, Tech. report, The Clean Washington Center, 1997.
- [Thr96] G. Throm, *Grundlagen der Botanik*, Quelle und Meyer, Wiesbaden, 1996.
- [TP61] K. Terzaghi und R. B. Peck, *Die Bodenmechanik in der Baupraxis*, Springer-Verlag, Berlin, 1961.
- [TSL03] D.N. Thompson, P.G. Shaw und J. Lacey, *Post-harvest processing methods for reduction of silica and alkali metals in wheat straw*, *Applied Biochemistry and Biotechnology* **105–108** (2003) 205–218.
- [TZ01] L. Taiz und E. Zeiger, *Physiologie der Pflanzen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2001.
- [Ver53] T. Vermeulen, *Theory for irreversible and constant-pattern solid diffusion*, *Industrial and Engineering Chemistry* **45** (1953) 8, 1664–1670.
- [VG97] A. Vetter und R. G., *Erfahrungen mit Strohheizwerken in Jena und Schkölen – Anbau, Aufbereitung und Verfeuerung*, *Biomasse zur Wärme- und Stromversorgung im kommunalen Umfeld*, Leipzig, 1997, 240 ff.
- [WBS04] T. Wild, C. Bergins und K. Strauss, *Demineralisierung von Braunkohle in Kombination mit der Mechanisch/Thermischen Entwässerung*, *Chemie Ingenieur Technik* **76** (2004) 11, 1715–1720.
- [WBSH06] T. Wild, C. Bergins, K. Strauss und G. von Haas, *Physical properties of wood pellets from a novel pelletizing process*, *International Journal of Global Energy Issues Special Edition on Innovations in Energy Systems* (2006) submitted.
- [Wie96] K. Wieck-Hansen, *Parameters influencing straw quality important for burning in boilers*, *Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe* **6 (Biomasse als Festbrennstoff)** (1996) 75–88.
- [WL95] J. Wang und R. Leithner, *Konzept und Wirkungsgrade kohlegefeuerter Kombianlagen*, *Brennstoff Wärme Kraft* **47** (1995) 1/2,.
- [Wol83] E. Wolfrum, *Physikalische und chemische Kenndaten von Kohlenstäuben*, *Braunkohle* **35** (1983) 9, 324.
- [WQCS02] T. Wild, Y. Qi, A. Chaffee und K. Strauss, *Analysis of organic and inorganic contents in product water from a novel low-rank coal dewatering process*, 19th Annual International Pittsburgh Coal Conference Proceedings, Pittsburgh, PA, USA, 2002, 23–26.
- [WSR91] Y. Woskoboenko, W. Stacy und D. Raisbeck, *Kap. 4: Physical structure and properties of brown coal*, *The science of Victorian brown coal* [Dur91] (R. Durie, Hrsg.), 1991, 151–246.
- [Zel86] J. Zerkowski, *Kohleverbrennung - Brennstoff, Physik und Theorie, Technik*, VGB - Kraftwerkstechnik GmbH, Essen, 1986.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Thomas Wild
Anschrift	Malvenweg 106 48163 Münster
Geburtsdatum	29. April 1974
Geburtsort	Gießen
Familienstand	verheiratet
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

August 1980 – Juli 1985	Grundschule Alten-Buseck, Odenthal und Blecher
August 1985 – Mai 1994	Gymnasium im Schulzentrum Schlebusch Abschluß: Abitur

Grundwehrdienst

Juli 1994 – Juni 1995	in Melrichstadt und Köln
-----------------------	--------------------------

Studium

Oktober 1995 – Juni 2001	Universität Dortmund Studiengang: Chemietechnik Abschluß: Diplom-Ingenieur
--------------------------	--

Berufstätigkeit

August 2001 – August 2005	Wissenschaftlicher Angestellter Lehrstuhl Energieprozeßtechnik und Strömungsmechanik Fachbereich Chemietechnik, Universität Dortmund
seit Oktober 2005	Angestellter bei RWE-Power

Dortmund 2006