

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2  
Patentgesetz der DDR  
am 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

# PATENTSCHRIFT

(11) **DD 299 495 A7**

5(51) G 01 N 24/08

## DEUTSCHES PATENTAMT

---

(21)	DD G 01 N / 327 437 1	(22)	10.04.89	(45)	23.04.92
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71)	Karl-Marx-Universität, Goethestraße 3-5, O - 7010 Leipzig, DE
(72)	Graebert, Rüdiger, Dipl.-Phys.; Michel, Dieter, Prof. Dr. sc.; Siegel, Hans, Dr. rer. nat.; Windsch, Wolfgang, Prof. Dr. rer. nat., DE
(73)	Universität Leipzig, Augustusplatz 10-11, PSF 9 20, O - 7010 Leipzig; Chemieanlagenbau GmbH Leipzig/ Grimma, O - 7240 Grimma, DE

---

(54) **Verfahren zur Bestimmung des absoluten Wassergehaltes von Braunkohlen**

---

(57) Das Verfahren soll die Bestimmung einer Größe ermöglichen, die direkt proportional zur Anzahl der Protonen im Wasser der Probe ist. Es sollen Proben unabhängig von ihrer Korngröße, ihrem Aschegehalt und ihrer Schüttdichte sowie ohne eine die Probe verändernde Vorbehandlung vermessen werden können. Aus dem Signal  $G(t)$  der freien Induktion (FID) der Protonenspinresonanz wird der langsam relaxierende Anteil des FID-Signals ermittelt und daraus unter Hinzuziehung einer Eichkonstante der Wassergehalt der Probe bestimmt. Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung des absoluten Wassergehaltes von Braunkohlen.

ISSN 0433-6461

6 Seiten

**Patentanspruch:**

Verfahren zur Bestimmung des absoluten Wassergehaltes von Braunkohlen, bei dem das Signal  $G(t)$  der freien Induktion (FID) der Protonenspinresonanz bei Messung mit einem Kernspinresonanz-Impulsspektrometer von der Kohleprobe mit bekannter Masse bei Zimmertemperatur aufgenommen wird und das erhaltene Signal unter Hinzuziehung einer an Flüssigkeitseichproben bekannter Masse ermittelten Eichkonstante ausgewertet wird, gekennzeichnet dadurch, daß aus dem Signal  $G(t)$  der freien Induktion der langsam relaxierende Anteil  $p_l$  des FID-Signals entsprechend der Gleichung

$$G(t) = p_l * \exp(-t/T_{2l}) + p_k * \exp(-t^2/T_{2k}^2), (T_{2l} > T_{2k}) \quad (1)$$

ermittelt wird und daraus unter Hinzuziehung der Eichkonstante  $a$  und der Probenmasse  $m$  entsprechend der Gleichung

$$f = \frac{a * p_l}{m} * 9 \text{ (mg H}_2\text{O/mmol H)} \quad (2)$$

der Wassergehalt der Probe bestimmt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung des absoluten Wassergehaltes von Braunkohlen, wobei das gesamte Wasser in der Probe erfaßt wird.

Eine verbreitete Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes von Braunkohlen ist die gravimetrische Trocknung (TGL 9492; E. Klose, G. Seifert, Chem. Technik – Leipzig, 26 [19'4] 526). Nachteile dieser Methode sind, daß eingeschlossenes Wasser nicht entfernt werden kann und/oder daß durch Trocknungsprozesse bei höheren Temperaturen flüchtige Bestandteile des Kohlefeststoffes die Probe verlassen und die gravimetrische Bestimmung verfälschen.

Weiterhin werden chemische Methoden für die Bestimmung des Wassergehaltes von Braunkohlen eingesetzt. Insbesondere haben dabei die Karl-Fischer-Titration (TGL 20006/01) und die Xylenmethode (TGL 20006/02) Bedeutung. Eine vollständige Verdrängung des fest gebundenen, in Poren eingeschlossenen Wassers durch die chemischen Reagenzien ist jedoch nicht in allen Fällen möglich. Deshalb kann der mit chemischen Methoden bestimmte Wassergehalt zu niedrig sein.

Physikalische Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes in Braunkohlen sind kapazitive Methoden (DD 90882), die Mikrowellenspektroskopie (DD 203398), die Neutronenabsorption und die Infrarotspektroskopie (E. Johansson, J. A. Persson, C. Albano, Fuel 66 [1987] 22). Diese Methoden weisen alle jedoch mindestens einen der folgenden Nachteile auf: Abhängigkeit vom Aschegehalt, Beschaffenheit, Korngröße und/oder Dichte der Probe sowie Probleme bei der Unterscheidung der Wasserstoffkerne im Wasser und in der Kohlesubstanz.

Die kernmagnetische Resonanz bietet ebenfalls die Möglichkeit der Wasserbestimmung an Braunkohlen. Schon seit 1966 wurden stationäre Protonenspinresonanz-Messungen dafür benutzt (Fuel J. Inst. [1966] 280, Fuel 58 [1979] 770). Verfahren und Vorrichtung zur Auswertung solcher Spektren wurden von Reinhardt vorgeschlagen (DD 73407, DD 75158, DD,81981, DD 86704, Bergbautechnik 20 [1970] 29, 89, 162, 202; Exp. Techn. Physik 17 [1979] 517).

Eine komplizierte zyklische Modulation des magnetischen Feldes ist die Grundlage eines anderen Verfahrens (DE 2212047) auf der Basis der stationären Protonenspinresonanz-Methode. Das instationäre Meßverfahren der Protonenspinresonanz (NMR-Impulsspektroskopie) bildet die Grundlage eines Verfahrens zur Pflanzensamenprüfung mit anschließender Sortierung des Samens mit bestimmtem Substanzgehalt (DE 1698238).

Das unterschiedliche Relaxationsverhalten der Protonen des Wassers und von Kohlenwasserstoffen wird bei einer Methode zur Prüfung der Vinterfestigkeit von Getreidesamen (DD 205055) ausgenutzt.

Bei allen vorgestellten Methoden wird jedoch das Gesamtsignal der <sup>1</sup>H-NMR-Messung ausgewertet und auf eine genaue Analyse und Zerlegung der Protonenspin-Relaxationsfunktion bzw. des Spektrums verzichtet (z. B. unter Verwendung von Kleinrechnern oder Personalcomputern).

Die Anwendung der stationären Kernspinresonanz-Methoden ist wegen des großen Zeitaufwandes und Problemen bei der Linienzerlegung im Kernspinresonanz-Spektrum stark eingeschränkt.

Neben ausführlichen Erläuterungen zu den stationären Methoden liefert Berliner (M. A. Berliner, Feuchtemessung, Verlag Technik, Berlin, 1980) auch die Darstellung eines Verfahrens zur Wassergehaltsbestimmung auf der Grundlage der <sup>1</sup>H-NMR-Impulsspektroskopie. Dabei wird deutlich, daß zur Bestimmung des Wassergehaltes eine Separation des <sup>1</sup>H-NMR-Zeitsignals in verschiedene Komponenten notwendig ist. Das dort vorgeschlagene (Spin-Echo-) Verfahren ist jedoch auf die Wasserbestimmung an Braunkohlen nicht sofort übertragbar.

Auch in der US 4701705 werden verschiedene Verfahren zur Wasserbestimmung mit Hilfe der Messung des Zeitsignals der Protonenspinresonanz und anschließender Zerlegung dieser Zeitfunktion in verschiedene Komponenten beschrieben. Dabei wird die Gesamtamplitude, die transversale Relaxationszeit der langsamer relaxierenden Komponenten und/oder der relative Anteil dieser Komponente ausgewertet.

Da im Kohlefeststoff der Braunkohle auch Protonen enthalten sind, ist eine alleinige Verwendung der Gesamtamplitude des <sup>1</sup>H-NMR-Zeitsignals für eine Wasserbestimmung nicht ausreichend. Die transversale Relaxationszeit eignet sich nicht zur Bestimmung des Wassergehaltes, da diese Relaxationszeit neben der Abhängigkeit vom Wassergehalt auch eine Abhängigkeit von den Relaxationsmechanismen (z. B. Art und Anzahl der paramagnetischen Zentren im Feststoff) als auch von mikroskopischen Transportprozessen (z. B. Geschwindigkeit des Teilchenaustausches) und damit von der Art der Braunkohle aufweist.

Diese Arbeiten verzichten jedoch auf eine genaue Analyse des zeitlichen Verlaufs der freien Induktion (FID). Insbesondere wird die Tatsache, daß die dem Feststoff zugeordnete Komponente des FID durch eine Gaußfunktion (proportional zu  $\exp(-t^2/T_2^2)$ ) zu beschreiben ist, nicht berücksichtigt. Dadurch können bei den beschriebenen Verfahren beträchtliche systematische Fehler entstehen. Außerdem wird eine Unterscheidung des Wassers hinsichtlich der Bindungsstärke an den Kohlefeststoff und anschließender quantitativer Bestimmung der Wasseranteile nicht durchgeführt. Da die in den verschiedenen Braunkohlen vorliegende Protonenkonzentration unterschiedlich ist, trifft die in der US 4701705 verwendete einfache Proportionalität zwischen Wassergehalt und relativer Protonenzahl der langsamer relaxierenden Komponente nicht zu, so daß mit dieser Methode (unabhängig von den oben genannten Einschränkungen) eine komplizierte Eichung für jede untersuchte Braunkohle notwendig ist.

In einer Publikation von Cutmore et al. (Fuel 65 [1986] 34) wird die <sup>1</sup>H-NMR-Impulsspektroskopie zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Steinkohle angewandt. Eine Wasserbestimmung erfolgt, indem eine Korrelation zwischen den relativen Anteilen der Festsubstanz und der beweglichen Phase durch Verwendung eines Satzes verschiedener Kohleproben mit unterschiedlichem Wassergehalt ermittelt wird. Es wird keine Eichung durch geeignete Eichproben vorgenommen. Das Verfahren ist offensichtlich auf Braunkohlen nicht anwendbar, da hierbei eine Trocknung zur völligen Beseitigung des Wassers ohne Strukturveränderungen der Kohle nicht zu erreichen ist.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Bestimmung des absoluten Wassergehaltes von Braunkohlen zu schaffen, das die Bestimmung einer Größe mit geringem Fehler ermöglicht, die direkt proportional zur Anzahl der Protonen im Wasser der Probe ist. Bei der Messung soll die Kohle unabhängig von ihrer Korngröße, ihrem Aschegehalt und ihrer Schüttdichte verwendet werden können, ohne daß zuvor eine Vorbehandlung, Trocknung oder chemische Reaktion der zu untersuchenden Probe erforderlich ist.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst, indem das Signal G(t) der freien Induktion (FID) der Protonenspinresonanz bei Messung mit einem Kernspinresonanz-Impulsspektrometer von der Kohleprobe mit bekannter Masse m bei Zimmertemperatur aufgenommen wird. Das erhaltene Signal wird anschließend unter Hinzuziehung einer an Flüssigkeitseichproben bekannter Masse ermittelten Eichkonstante a ausgewertet.

Erfindungsgemäß wird hierzu aus dem Signal G(t) der freien Induktion der langsam relaxierende Anteil p<sub>l</sub> des FID-Signals ermittelt. Dabei ist zunächst zu sichern, daß die gesamte Probemasse vom Spulenvolumen erfaßt wird. Die Messung ist in Resonanz und mit möglichst kurzer Impulsbreite (kleiner als 4 µs) und Totzeit (kleiner als 10 µs) des Kernspinresonanz-Impulsspektrometers auszuführen, um eine möglichst exakte Extrapolation auf dem Zeitnullpunkt durchführen zu können. Das Signal G(t) des FID der Kohleprobe wird in zwei exponentiell abklingende Zeitverläufe zerlegt, d. h., es werden die vier Parameter p<sub>i</sub> und T<sub>2i</sub> (i = l, k) mit Hilfe der Gleichung

$$G(t) = p_l \cdot \exp(-t/T_{2l}) + p_k \cdot \exp(-t^2/T_{2k}^2), (T_{2l} > T_{2k}) \tag{1}$$

bestimmt, wobei der Zeitnullpunkt durch die Mitte des π/2-Hochfrequenzimpulses bestimmt wird.

Anschließend wird ein Vergleich mit Flüssigkeitseichproben vorgenommen, indem unter denselben Meßbedingungen (außer ggf. einer Änderung des Abstandes zwischen den Meßpunkten bei der digitalen Erfassung der Funktion G(t)) die Signale der freien Induktion dieser Eichproben aufgezeichnet und auf den Zeitnullpunkt extrapoliert werden. Aus diesen Messungen wird die Eichkonstante a, die den Quotienten aus Stoffmenge der Protonen und der daraus resultierenden Signalintensität I angibt, bestimmt:

$$a = \frac{m_E \cdot n}{I \cdot M_E}$$

Hier bezeichnen m<sub>E</sub> die Masse der Einwaage und M<sub>E</sub> die molare Masse der Eichsubstanz, n ist die Zahl der Protonen in einem Molekül der Eichsubstanz. Es wird eine Mittelung über alle Eichproben durchgeführt. Der Wassergehalt der Kohleprobe wird dann durch

$$f = \frac{a \cdot p_l}{m} \cdot 9 \text{ (mg H}_2\text{O/mmol H)} \tag{2}$$

berechnet.

Es wurde gefunden, daß für Braunkohlen zum langsam relaxierenden Anteil (Index l) des FID-Signals nur Protonen des Wassers beitragen und daß der Beitrag von beweglichen Anteilen im Kohlegerüst zum Anteil l vernachlässigbar ist.

Ferner wurde ermittelt, daß sich bei verschiedenen Proben eine bessere Anpassung mit Hilfe der nichtlinearen Ausgleichsrechnung ergibt, wenn man das Signal G(t) in drei Exponentialfunktionen

$$G(t) = p_n \cdot \exp(-t/T_{2n}) + p_m \cdot \exp(-t^2/T_m^2) + p_k \cdot \exp(-t^2/T_{2k}^2) (T_{2n} > T_m > T_{2k}) \tag{3}$$

zerlegt. Dabei sind die Anteile mit den Indizes n und m unterschiedlich beweglichen Sorten von Wassermolekülen zuzuschreiben, und es ergibt sich p<sub>l</sub> = p<sub>n</sub> + p<sub>m</sub>. Für die Bestimmung des Gesamtwassergehaltes reicht die erläuterte vereinfachte Zerlegung in zwei Exponentialfunktionen nach Gleichung (1) aus. Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgt in Abhängigkeit von der Güte der Eichproben und der Genauigkeit der Kurvenzerlegung mit einer Genauigkeit von 0,5... 1 Ma.-% bei Wassergehalten f ≤ 30 Ma.-%.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß eine Größe bestimmt werden kann, die direkt proportional zur Anzahl der Protonen im Wasser der Probe ist. Mit dem Verfahren können Proben unabhängig von ihrer Korngröße, ihrem Aschegehalt und ihrer Schüttdichte untersucht werden. Die zu untersuchenden Proben müssen nicht vorbehandelt oder getrocknet werden, so daß hierdurch mögliche Veränderungen sicher vermieden werden.

Das Verfahren wird im folgenden an einem Ausführungsbeispiel erläutert.

Zuerst wird die Masse der Kohleprobe bestimmt. Für die Eichung werden einige kugelförmige Methanolproben verwendet, denen Mangansulfat zur Verkürzung der longitudinalen Relaxationszeiten  $T_1$  zugesetzt wurde. Aus der graphischen Darstellung, in der die Masse der Eichproben über der entsprechenden Signalintensität aufgetragen wird, erhält man die Eichkonstante  $a$ . Anschließend wird das Signal  $G(t)$  der freien Induktion der Kohleproben bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Nach der rechen-technischen Auswertung nach einem Verfahren der nichtlinearen Ausgleichsrechnung, das eine Anpassung der Parameter  $T_{21}$ ,  $p_1$ ,  $T_{2k}$  und  $p_k$  (vgl. Gleichung (1)) an die Meßpunkte durchführt, kann der Wassergehalt der Kohleprobe direkt mit Hilfe von Gleichung (2) bestimmt werden.

Im folgenden soll das Verfahren an einem konkreten Beispiel dargestellt werden.

Bei Verwendung von Proberöhrchen mit einem Außendurchmesser von 10 mm und einer Füllhöhe von 4 mm beträgt die Masse der eingewogenen Kohle ca. 100 mg.

Für die Eichung werden einige kugelförmige Methanolproben verwendet, denen Mangansulfat zugesetzt wurde. Aus der graphischen Darstellung (siehe Abb. 1), in der die Masse der Eichproben über der entsprechenden auf den Zeitnullpunkt extrapolierten Signalintensität aufgetragen wird, erhält man die Eichkonstante  $a$ .

Im angegebenen Beispiel beträgt  $a = 0,1 \text{ mmol H/mm}$ , wenn man berücksichtigt, daß ein Methanolmolekül vier Protonen enthält und die molare Masse des Methanols  $M_E = 32 \text{ g/mol}$  ist.

Anschließend wird das Signal  $G(t)$  der freien Induktion der Kohleprobe aufgezeichnet (vgl. Abb. 2). Danach wird die Meßkurve  $G(t)$  rechen-technisch nach einem Verfahren der nichtlinearen Ausgleichsrechnung ausgewertet, wobei die Datenpunkte bis zum Abfallen der Zeitfunktion  $G(t)$  auf 2% der Anfangsamplitude  $G(0)$  in die Berechnung einbezogen werden. Die Auswertung liefert für die Parameter der Gleichung (1):

$$\begin{array}{ll} p_1 = 10 \text{ mm} & p_k = 50 \text{ mm} \\ T_{21} = 80 \text{ } \mu\text{s} & T_{2k} = 14 \text{ } \mu\text{s}. \end{array}$$

Jetzt kann der Wassergehalt der Kohle direkt mit Hilfe von Gleichung (2) berechnet werden, wenn für die Eichkonstante  $a$  und die Amplitude des langsamer relaxierenden Anteils  $p_1$  die oben angegebenen Werte eingesetzt werden und für die Masse der Kohleprobe  $m = 100,0 \text{ mg}$  angenommen wird:

$$\begin{aligned} f &= \frac{0,1 \text{ (mmol H/mm)} \cdot 10 \text{ mm}}{100 \text{ mg}} \cdot 9 \text{ (mg H}_2\text{O/mmol H)} \\ &= 0,09. \end{aligned}$$

Der Wassergehalt der Kohleprobe beträgt 9%.

Abb. 1 Graphische Darstellung der Eichmessungen an fünf Methanolproben. Dabei bezeichnen  $I$  die gemessene auf den Zeitnullpunkt extrapolierte Signalintensität,  $m_E$  die Masse des verwendeten Methanols und  $n_p$  die entsprechende Stoffmenge der Protonen

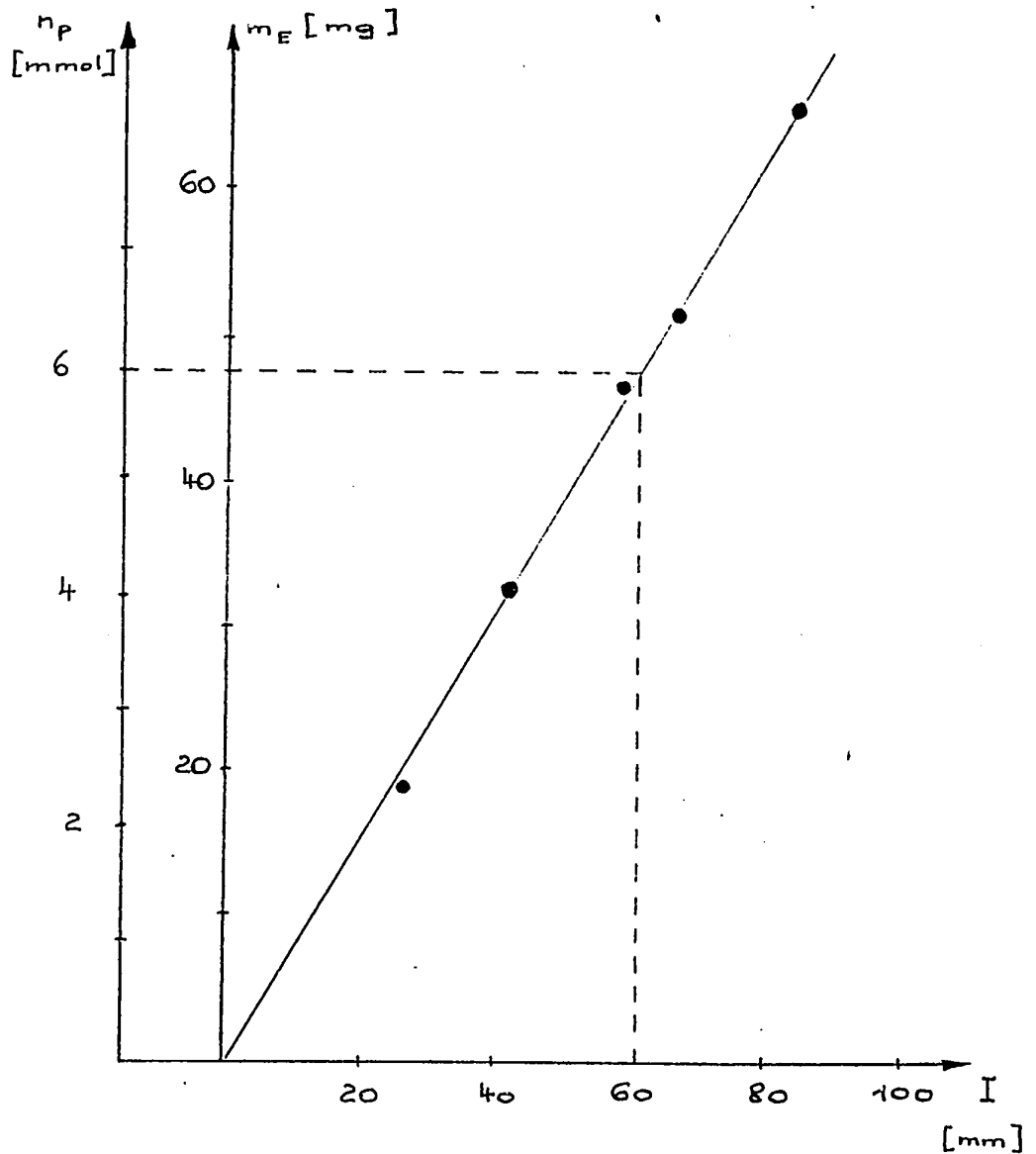


Abb.2 Schematische Darstellung des Signals  $G(t)$  der freien Induktion (FID) für eine feuchte Kohleprobe.

