



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B / 206 679 1

(22) 17.07.78

(45) 11.06.86

- (71) Technische Hochschule Ilmenau „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 4200 Merseburg, Gensaer Straße, DD
- (72) Hoppe, Hans, Prof. Dr.; Winkler, Friedrich, Dr.; Riedel, Dietrich, Dipl.-Chem.; Sachmann, Eberhard, Dipl.-Chem.; Schnegula, Eberhard; Praschma, Andrea, Dipl.-Chem., DD
- (73) siehe (72)
- (74) Technische Hochschule Ilmenau „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, 4200 Merseburg, Gensaer Straße, DD

(54) Verfahren zur Erzeugung von Aktivkohle aus Multiklonstäuben der Wirbelbett-Braunkohlenvergasung

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Produktion von Aktivkohle aus Multiklonstäuben der Braunkohlenvergasung im Wirbelbett. Das Ziel der Erfindung besteht in einer Verbesserung der Adsorptionseigenschaften durch geeignete Auswahl und Kombination von mechanischen Aufbereitungsstufen. Der Multiklonstaub wird durch eine Siebung in 3 Fraktionen zerlegt:

1. < 100 µm
2. 100–250 µm
3. > 250 µm

Die erste Fraktion wird verworfen, die 2. durch Windsichten in einen Rückstand und einen Überlauf klassiert. Der Überlauf wird mit der 3. Fraktion > 250 µm vereinigt und gemeinsam mit 25%iger Salzsäure unter Durchleiten von Luft aufbereitet. Falls mit Kohlendioxid begast wird, kann eine 10%ige Salzsäure eingesetzt werden. Das so erzeugte Produkt wird mit Wasser neutral gewaschen und anschließend getrocknet. Es ist weiter möglich, nur die gesiebten Fraktionen aufzuarbeiten, allerdings werden dadurch nicht die Produktqualitäten erreicht.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung von Aktivkohle aus Multiklonstäuben der Wirbelbett-Braunkohlenvergasung, dadurch gekennzeichnet, daß der Multiklonstaub einer Auftrennung in drei Kornfraktionen, vorzugsweise durch Siebung, unterzogen, die mittlere Fraktion durch Windsichten weiter zerlegt und der Überlauf des Windsichtens gemeinsam mit der größten Siebfraktion in bekannter Weise durch Säurewäsche von Ascheteilen befreit wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Multiklonstaub bei der Siebung in die Kornfraktion
 - < 100 µm,
 - 100 bis 250 µm und
 - > 250 µmzerlegt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Säurewäsche von einem Gas durchwirbelte Salzsäure, vorzugsweise 10%ige Salzsäure bei gleichzeitiger Begasung mit Kohlendioxid eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Pulver-Aktivkohle aus den Multiklonstäuben der Wirbelbett-Braunkohlenvergasung.

Charakterisierung der bekannten technischen Lösungen

Bei der Braunkohlenvergasung im Winkler-Generator fällt ein relativ kohlenstoffreicher Staub an, der eine spezifische Oberfläche nach BET von 400 bis 500 m²/g besitzt. Nachteilig ist der hohe Gehalt überwiegend sulfidischen Schwefels und der Ascheanteil, der einen direkten Einsatz dieses Staubes in der Adsorptionstechnik verhindert.

Die Entfernung der störenden Bestandteile kann dadurch erreicht werden, daß diese Stäube einer Säurebehandlung und einer Entschwefelung unterworfen werden. Auch eine Behandlung mit wäßrigen Alkalien wird vorgeschlagen (DDR-PS 21 209). In einem weiteren Verfahren nach GP C 01 B/196 866 werden diese sogenannten Winklerstäube, Winkleraschen oder Gemische davon und/oder die Produkte aus der Winklergaserzeugung nachgeschalteten Prozeßstufen einer Säurebehandlung unterworfen, mit Wasser gewaschen und anschließend ggf. getrocknet und vermahlen. Dadurch soll eine Aktivkohle hergestellt werden, die in den verschiedensten Einsatzgebieten wie Trinkwasseraufbereitung, chemische und pharmazeutische Industrie verwendet werden kann.

Die genannten Verfahren haben den Nachteil, daß das Ausgangsprodukt unfractioniert eingesetzt wird und dadurch höhere Aufwendungen in den vorgeschlagenen Prozeßstufen entstehen, weil zur Erzielung einer ansprechenden Aktivkohle der Ascheanteil der Ausgangsprodukte möglichst weitgehend entfernt werden muß.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die in großen Mengen anfallenden Stäube aus den Winkler-Generatoren zur Gewinnung von Adsorptionsmitteln einzusetzen bei gleichzeitiger Erhöhung der Adsorptionskapazität.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die Stäube so aufzubereiten, daß ihr Einsatz in Adsorptionsprozessen, z. B. der Wasserreinigung, möglich ist. Weiterhin sind durch Wahl einer geeigneten Technologie die Aufwendungen für den Aufbereitungsprozeß, insbesondere die Säurewäsche, erheblich zu senken. Die Untersuchungen der hinter dem eigentlichen Generator anfallenden Multiklonstäube zeigten, daß eine ausgeprägte Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes von der Korngröße des Staubes vorliegt. Daraufhin wurde der Multiklonstaub in vier Korngrößeklassen durch Siebung aufgeteilt und nach speziellen Methoden untersucht.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

Korngrößen	C-Gehalt	Jodzahl	BET-Oberfläche	Phenoladsorption
m	%	mg/g	m ² /g	mg/g bei 200 mg/l
1. ungesiebt	61,6	440	417	69,2
2. < 56	46,5	281	229	39,5
3. 56-100	56,3	546	391	59,5
4. 100-250	61,9	656	472	73,0
5. > 250	67,4	634	446	71,2

Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, als gerade die groben Siebfraktionen - entgegen den Erwartungen - eine größere Oberfläche und dadurch bedingt bessere Adsorptionseigenschaften aufweisen als die kleineren Kornklassen.

Es lag also nahe, die Korngrößenfraktionen 100-250 µm und > 250 µm zu isolieren und durch eine Säurebehandlung weiter zu verbessern. Dadurch konnten die Jodzahlen auf ca. 750 mg/g gesteigert werden; der Kohlenstoffgehalt erreichte in beiden Fraktionen 87 bis 91 %. Zweckmäßiger ist es, den gesiebten Staub vorher einer Windsichtung zu unterwerfen, da dadurch die spezifisch schweren Staubteil-

chen, die bei gleicher Größe einen höheren Gehalt an anorganischen Verunreinigungen aufweisen, abgetrennt werden können.

Die Windsichtung erbrachte bei der Kornklasse 100 bis 250 µm nach dem Waschen mit 25%iger Salzsäure eine Steigerung der Jodzahl auf 795 mg/g, der BET-Oberfläche auf 1 210 m²/g und Phenoladsorption auf 105 mg/g. Damit wurden die Werte einer guten Aktivkohle erreicht.

Ausführungsbeispiele

1. Der Multiklonstaub wird durch Siebung in 3 Fraktionen zerlegt:

- < 100 µm = 24 % verworfen
- 100-250 µm = 56 % windsichten, waschen
- > 250 µm = 20 % waschen.

Die Fraktion 100 bis 250 µm wird bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 400 l Luft in einer Glassäule von 65 mm Durchmesser und 350 mm Höhe mit eingeschlitzter G 3-Fritte 15 min gesichtet. Es werden 45 % ausgetragen, 55 % verbleiben als Rückstand - bezogen auf die Masse der ursprünglichen Fraktion. Das ausgetragene Material wird zur Fraktion 250 µm gegeben, mit 25%iger Salzsäure behandelt, anschließend mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Vom ursprünglichen Multiklonstaub werden 40 bis 45 Ma.-% als Aktivkohle erhalten.

2. Sowohl der ungesiebte Winklerstaub als auch die einzelnen Siebfraktionen werden mit 10 und 25%iger Salzsäure gewaschen. Pro kg Winklerstaub werden 5-7 kg der jeweiligen Säure benötigt. Das Gemisch wird durch Einleiten von Luft intensiv gerührt. Nach 36 Stunden Waschzeit wurde folgendes Ergebnis erhalten:

Korngr. m	Wasch- lösung	Oberflächenwerte			
		Jodzahl mg/g	Benzolads. m ² /g	BET m ² /g	Phenolads. mg/g bei 200 mg/l
Ungesich- tet	10 % HCl	599	522	496	75
	25 % HCl	646	679	674	78
100-250	10 % HCl	689	725	699	79
	25 % HCl	755	739	729	83
250	10 % HCl	684	-	1 016	72
	25 % HCl	744	-	1 045	77

Waschlösungen mit verschiedenen Gehalten an Schwefelsäure, Salpetersäure oder auch mit Natronlauge brachten schlechtere Ergebnisse als mit Salzsäure.

3. Um den möglichen Einfluß der Rührtechnologie auf die Adsorptionskapazität zu ermitteln, wurden folgende Versuche durchgeführt. Die Fraktion 100-250 µm wurde in 25%iger Salzsäure dispergiert und

- a) mit Luft
 - b) mit einem Flügelrührer
 - c) mit Stickstoff
 - d) mit Kohlendioxid
 - e) mit Kohlendioxid aber 10%iger Salzsäure
- jeweils 36 Stunden behandelt.

Folgendes Ergebnis wurde erhalten:

	Jodzahl mg/g	Benzoladsorption m ² /g	Phenoladsorption mg/g bei 200 mg/l
a	753	730	86
b	670	701	72
c	655	689	70
d	760	790	93
e	758	799	91

Aus dem Versuchsergebnis ist ersichtlich, daß die besten Ergebnisse mit CO₂-Rührung erreicht werden, dabei ist kein signifikanter Unterschied zwischen der Verwendung einer 10%igen oder 25%igen Salzsäure festzustellen. Im Vergleich zur Luftrührung sind die Ergebnisse der Versuche d und e besser, insbesondere in den Werten der Benzoladsorption. Die Werte von b und c sind deutlich schlechter.

4. In den Beispielen 3 und 4 betrugen die Waschzeiten 36 Stunden. Diese Zeit war aus Versuchen ermittelt worden, die gem. Beispiel 2 durchgeführt worden waren und bei denen zuerst nach 10 Stunden und dann alle folgenden 5 Stunden Proben entnommen wurden. Die Proben wurden auf Jodzahl und Benzoladsorption untersucht. Nach 36 Stunden änderten sich diese Kennziffern nur noch unwesentlich. Die gleichen Versuche wurden gem. Beispiel 3 e, also mit CO₂-Rührung angestellt. Bereits nach 17-19 Stunden wurden die Werte des Beispiels 3 e erreicht. CO₂-Rührung bewirkt somit nicht nur eine Einsparung von Salzsäure (Verwendung von 10%iger statt 25%iger HCl) sondern die CO₂-Rührung verkürzt auch den Waschvorgang um ca. 50 %.