(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

# PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) 207 533

Int.Cl.³ 3(51) C 01 B 31/10

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 01 B/ 2398 824 (22) 17.05.82 (44) 07.03.84

(71) siehe (72)
(72) HOPPE, HANS,PROF. DR. RER. NAT.;HUSCHENBETT, RAINER,DR. DIPL.-CHEM.;
WINKLER, FRIEDRICH,DR. DIPL.-CHEM.;DASSLER, JUERGEN,DR. DIPL.-CHEM.;DD;
WEBER, HANS,DIPL.-ING.;MOEBIUS, ROLF,DR. DIPL.-CHEM.;RIEDEL, DIETRICH,DIPL.-CHEM.;
SCHNEGULA, EBERHARD;DD;
(73) siehe (72)
(74) TH "CARL SCHORLEMMER" LEUNA-MERSEBURG BUERO F. NEUERERBEW. 4200 MERSEBURG GEUSAER STR.

## (54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSER- UND GASREINIGUNGSAKTIVKOHLEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aktivkohlen aus Aschen der Braunkohlenschwelkoksvergasung. Das Ziel der Erfindung besteht darin, eine Aktivkohle aus Winklerasche herzustellen, die den handelsüblichen Gas- und Wasserreinigungskohlen in ihrer Qualität entspricht. Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß reaktionsheiße Winklerasche bei 500 bis 900 °C gasaktiviert, abgekühlt, die Fraktion ≤ 3,15 mm ≤ 0,5 mm abgesiebt, mit verdünnter Mineralsäure behandelt, neutral gewaschen und getrocknet wird. Die Erfindung kann in Anlagen, die Korn- und Pulveraktivkohlen herstellen oder direkt im Folgeprozeß des Ascheaustrages aus dem Winklergenerator, angewandt werden.

239882 4

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Wasser- und Gasreinigungsaktivkohlen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Korn- und Pulver-Aktivkohlen aus Rückständen der Braunkohlenschwelkoksvergasung, die zur Reinigung von Wasser und/oder Abgasen eingesetzt werden können.

Charakterisierung der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß bei der Vergasung von Braunkohlenschwelkoks im Winkler-Generator relativ kohlenstoffhaltige Stäube anfallen, die über adsorptive Eigenschaften verfügen. Nachteilig ist der Gehalt überwiegend sulfidischen Schwefels sowie der Ascheanteil, der einen direkten Einsatz dieses Staubes in der Adsorptionstechnik verhindert. Eine Entfernung der störenden Bestandteile kann dadurch erreicht werden, daß diese Stäube einer Säurebehandlung und einer Entschwefelung unterworfen werden. Nach DD-WP 21 209 wird auch eine Behandlung mit wäßrigen Alkalien vorgeschlagen. In einem weiteren Verfahren nach GP C 01 B/196 866 werden diese sogenannten Winklerstäube, Winkleraschen oder deren Gemische einer Säurebehandlung unterworfen, mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet und vermahlen. Die beiden Verfahren haben den Nachteil, daß das Ausgangsprodukt unfraktioniert eingesetzt wird, wodurch höhere Aufwendungen in den vorgeschlagenen Verar-

17.MAI1982*010289

beitungsstufen entstehen, weil alle Ballaststoffe erst bei der Säurebehandlung entfernt werden können. Grundlage der im GP C 01 B/206 679 beschriebenen Methode war deshalb die mechanische Auftrennung der Winklerstäube durch Sieben und Windsichten, um das Ausgangsmaterial in oberflächenaktivere und weniger aktive Anteile zu zerlegen. Nach diesem Verfahren wird nur eine bestimmte Kornfraktion mit hohem Kohlenstoffgehalt mit Säure behandelt. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, daß es nur für Winklerstaub anwendbar ist. Da gegenwärtig verstärkte Anstrenungen unternommen werden, den Ausbrandgrad des eingesetzten Braunkohlenschwelkokses zu erhöhen, weisen die Multiklonstäube einen ständig abnehmenden Kohlenstoffgehalt auf, wodurch eine qualitätsgerechte Aktivkohle unter vertretbarem Aufwand nicht mehr hergestellt werden kann.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die in größeren Mengen vorhandene Winklerasche aus der Braunkohlenschwelkoksvergasung so aufzubereiten, daß eine geeignete Aktivkohle erzeugt wird, die als Korn- und Pulverkohle zur Wasser- und Gasreinigung verwendet werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Aktivkohle, die eine geeignete Porenstruktur für die Adsorption von Wasserinhaltsstoffen und Gasen und nahezu keine Schwefelverbindungen aufweist, aus Aschen der Braunkohlenschwelkoksvergasung (Winkleraschen) zu entwickeln.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die heißen Rückstände der Braunkohlenschwelkoksvergasung direkt nach dem Vergasungsprozeß bei etwa 500 bis 900° C in einem Luft-, Stickstoff-Luft-, Stickstoff-Sauerstoff- oder Stickstoff-Wasserdampf-Strom 10 bis 40 min nachaktiviert werden. Nach einer Abkühlung auf unter 200°C erfolgt eine Absiebung der Kornfraktion $\leq 3{,}15 \geq 0{,}5$ mm und eine Behandlung mit 2 bis 15 %iger Mineralsäure gegebenenfalls unter Durchblasen von Wasserdampf, Kohlen-

dioxid und/oder Luft. Die Säure wird abgezogen, das filterfeuchte Produkt mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Die erfindungsgemäß hergestellte Aktivkohle kann als Korn- bzw. nach dem Vermahlen als Pulverkohle eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nachfolgend an 3 Beispielen erläutert.

Vergleichsbeispiel

500 g Winklerasche werden aus dem Generator abgezogen, auf Raumtemperatur abgekühlt und fraktioniert.

Siebanalyse:

| Korngröße (mm) | Siebrückstand (%) | Jodzahl (mg/g) |
|---|---|---|
| > 3,15 | 5,2 | 225 |
| 3,15 - 1,0 | 55,3 | 478 |
| 1,0 - 0,163 | 36,4 | 454 |
| < 0,163 | 3,2 | 174 |

Nach Behandlung der Kornfraktion $\leq 3{,}15 \geq 1{,}0$ mm mit 10 %iger Salzsäure (Masseverhältnis 1:2), anschließender Wasserwäsche und Trocknung wurden folgende Werte erhalten:

| | | EPN | % EPN |
|---|---|---|---|
| Jodzahl (mg/g) | 495 | 610 | 81,1 |
| Methylenblautiter (ml) | 4,2 | 7 | 60,0 |
| Melassewert (mg) | 2030 | 1100 | 54,2 |

Ein Vergleich mit der Entfärbungskohle EPN zeigt, daß die geforderte Qualität nicht erreicht wurde.

Beispiel 1

300 g Winklerasche wurden 30 min bei 750° C mit 30 g Wasserdampf/h und 20 l Stickstoff/h aktiviert, auf Raumtemperatur abgekühlt und fraktioniert. Die Kornfraktion $\leq 3{,}15 \geq 0{,}5$ mm wurde mit 10 %iger Salzsäure (Masseverhältnis 1:2) behandelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

| | | % EPN |
|---|---|---|
| Jodzahl (mg/g) | 620 | 101,6 |
| Methylenblautiter (ml) | 7,8 | 111,4 |
| Melassewert (mg) | 1020 | 107,8 |

Damit wurde EPN-Qualität erzielt.

Beispiel 2

300 g Winklerasche wurden 30 min bei 750° C mit 20 l eines Luft-Stickstoff-Gemisches pro Stunde im Verhältnis 1 : 4 begast, auf Raumtemperatur abgekühlt und fraktioniert. Die Kornfraktion $\leq 3{,}15 \geq 0{,}5$ mm wurde mit 10 %iger Salzsäure (Masseverhältnis 1 : 2) behandelt. Nach Wasserwäsche und Trocknung ergaben sich folgende Werte:

| | | % EPN |
|---|---|---|
| Jodzahl (mg/g) | 641 | 105,1 |
| Methylenblautiter (ml) | 8,1 | 115,7 |
| Melassewert (mg) | 990 | 111,1 |

Beispiel 3

300 g aktivierte Winklerasche gemäß Beispiel 1 der Korngröße $\leq 3{,}15 \geq 0{,}5$ mm wurden mit 2 %iger Salzsäure (Masseverhältnis 1 : 2) behandelt. Nach Wasserwäsche und Trocknung ergaben sich folgende Werte:

| | | % EPN |
|---|---|---|
| Jodzahl (mg/g) | 615 | 100,8 |
| Methylenblautiter (ml) | 7,4 | 105,7 |
| Melassewert (mg) | 1080 | 101,9 |

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Wasser- und Gasreinigungsaktivkohlen gekennzeichnet dadurch, daß als Ausgangsprodukt Asche aus der Braunkohlenschwelkoksvergasung eingesetzt, bei 500 bis 900° C 10 bis 40 min mit einem Luft-, Stickstoff-Luft-, Stickstoff-Sauerstoff- oder Stickstoff-Wasserdampf-Strom nachaktiviert, nach Abkühlung auf $< 200^{\circ}$ C auf eine Kornfraktion $\leq 3{,}15$ und $\geq 0{,}5$ mm abgesiebt und mit 2 bis 15%iger Mineralsäure behandelt, anschließend neutral gewaschen und getrocknet wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Wasser- und Gasreinigungsaktivkohlen nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß die Nachaktivierung vorzugsweise bei 650 bis 800° C erfolgt.

3. Verfahren zur Herstellung von Wasser- und Gasreinigungsaktivkohlen nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß die Nachaktivierung vorzugsweise 30 min erfolgt.

4. Verfahren zur Herstellung von Wasser- und Gasreinigungsaktivkohlen nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß als Mineralsäure vorzugsweise wäßrige Salzsäure eingesetzt wird.

5. Verfahren zur Herstellung von Wasser- und Gasreinigungsaktivkohlen nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß die Aktivkohle als Korn- bzw. nach Vermahlen als Pulverkohle eingesetzt werden kann.