



Patent
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(51) Int. Cl.⁵: C01B31/08

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 01 B / 264 875 4	03.07.84	02.10.85	31.03.94

(30) Unionspriorität:

(72) Erfinder: Heschel, Wolfgang, Dr.-Ing., 09599 Freiberg, DE; Müller, Günter, 09599 Freiberg, DE;
Lange, Günter, 09599 Freiberg, DE; Birndt, Herbert, 09600 Naundorf, DE; Klose, Erhard,
Prof. Dr.-Ing., 09599 Freiberg, DE; Naundorf, Wolfgang, Doz. Dr. sc. techn., 09599 Freiberg, DE
(73) Patentinhaber: Technische Universität Bergakademie Freiberg, 09596 Freiberg, DE

(54) Verfahren zur Herstellung abriebfester, körniger Aktivkohle

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DD 138 193 DD 160 056

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung abriebfester, körniger Aktivkohle aus aschereicher, salzhaltiger Braunkohle mit einem Aschegehalt $> 10 \text{ Ma.-%}$ und einem Alkaligehalt in der Gesamtasche $> 15 \text{ Ma.-%}$ (als Na_2O und K_2O), **dadurch gekennzeichnet**, daß die auf einen Feuchtegehalt von $< 10 \text{ Ma.-%}$ getrocknete und auf eine Körnung von $< 0,1 \text{ mm}$ mit einem Anteil von mindestens 80 Ma.-% $< 0,063 \text{ mm}$ aufgemahlene Braunkohle mit einem Preßdruck von $35\text{--}50 \text{ MPa}$ zu Formlingen verpreßt, die Formlinge auf eine Körnung $< 3 \text{ mm}$ zerkleinert, die erhaltene Körnung mit einem Preßdruck von $200\text{--}250 \text{ MPa}$ erneut zu Formlingen endverpreßt, die endverpreßten Formlinge bei einer Verkokungsendtemperatur von $500\text{--}700^\circ\text{C}$ unter Luftabschluß entgast, die entgasten Formlinge auf eine Körnung von $0,5\text{--}3 \text{ mm}$ zerkleinert und danach bei Temperaturen von $600\text{--}750^\circ\text{C}$ bei Gegenwart einer $30\text{--}50 \text{ Vol.-%}$ Wasserdampf enthaltenden sauerstofffreien Atmosphäre aktiviert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die aufgemahlene Braunkohle auf einen Feuchtegehalt von vorzugsweise $< 8 \text{ Ma.-%}$ getrocknet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die aufgemahlene Braunkohle mit einem Preßdruck von vorzugsweise 40 MPa zu Formlingen verpreßt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die entgasten Formlinge auf eine Körnung von vorzugsweise $1\text{--}3 \text{ mm}$ zerkleinert werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die entgasten und zerkleinerten Formlinge bei Temperaturen von vorzugsweise $670\text{--}730^\circ\text{C}$ und in Gegenwart einer vorzugsweise $30\text{--}35 \text{ Vol.-%}$ Wasserdampf enthaltenden sauerstofffreien Atmosphäre aktiviert werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung abriebfester, körniger Aktivkohle aus aschereicher, salzhaltiger Braunkohle für den Einsatz als Adsorptionsmittel bei der Trinkwasseraufbereitung, Abwasserbehandlung, Gas- und Abluftreinigung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind bereits Verfahren bekannt, bei denen aschereiche Braunkohlentieftemperaturkokse mit einem natürlichen Gehalt an Alkalien von über 5% bei Temperaturen bis max. 923 K (650°C) mit Wasserdampf unter Ausschluß von freiem Sauerstoff aktiviert werden (DP 645 222).

Nach DDR-WP 138 193 kommt es bei höheren Aktivierungstemperaturen ($> 700^\circ\text{C}$) zur Ausbildung von Schmelzflüssen der in der Asche enthaltenen Alkaliverbindungen und dadurch zum Zusammenbacken der Koksteilchen, wodurch eine gleichmäßige Durchaktivierung verhindert wird.

Im WP 138 193 wird daher vorgeschlagen, die Aktivierung derartiger alkali- und erdalkalireicher Kohlenstoffmaterialien unter oxidierenden Bedingungen bei einem Sauerstoffgehalt von $0,2\text{--}0,5 \text{ Vol.-%}$ in der Reaktoratmosphäre $> 973 \text{ K}$ (700°C) durchzuführen.

Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß keine abriebfeste, körnige Aktivkohle erhalten wird. Zudem bewirkt das Vorhandensein von freiem Sauerstoff eine verminderte Ausbeute und geringere Festigkeit der Aktivkohle, da es zu einem äußeren Abbrand am Kokskorn kommt.

Im WP 138 193 wird weiterhin vorgeschlagen, den bei der Pyrolyse des zu aktivierenden Einsatzmaterials zurückgewonnenen Teer als Bindemittel für die Herstellung von Formlingen zu benutzen. Das Verfahren erfordert einen hohen Aufwand (Teerabscheidung, Mischung, Formung und Pyrolyse der Formlinge).

Eigene experimentelle Untersuchungen an aschereicher, salzhaltiger Braunkohle ($12,7 \%$ Asche_{wf} mit $16,5 \%$ Gesamtalkali) haben ergeben, daß bei thermischer Behandlung bis 1273 K (1000°C) in ruhender Schüttung kein Zusammenbacken von Körnern auftritt. Daraus ergibt sich, daß ein Zusammenbacken der Körner beim Aktivierungsprozeß nur dann auftreten wird, wenn der Ascheanteil im Rohaktivat gegenüber dem C-Anteil vorherrscht.

Verfahren zur Herstellung abriebfester, körniger Aktivkohle auf Braunkohlen- bzw. Lignitbasis beinhalten die DD-Patentschriften 128 621, 142 175, 141 154, 140 241. Grundsätzlich wird hierbei der Einsatzstoff mit Säure behandelt bzw. es wird ein kohlenstoffhaltiges Bindemittel zugesetzt. Im WP 160 056 wird aschereiche, salzhaltige Braunkohle durch Imprägnierung mit Zinkchloridlösung chemisch aktiviert. Erforderlich ist ein Mehraufwand für die Imprägnierung und an Energie für die anschließende Trocknung und Rückgewinnung des Zinkchlorids.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die ökonomisch vorteilhafte Nutzung aschereicher, salzhaltiger Braunkohlen zur Herstellung einer abriebfesten, körnigen Aktivkohle.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung abriebfester körniger Aktivkohle aus aschereicher, salzhaltiger Braunkohle zu entwickeln, wobei mit bekannten Aktivierungsreaktoren hohe Ausbeuten erzielt werden sollen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß aschereiche, salzhaltige Braunkohle mit einem Aschegehalt $> 10 \text{ Ma.-%}$ und einem Alkaliegehalt in der Gesamtasche von $> 15 \text{ Ma.-%}$ (als Na_2O und K_2O) auf einen Feuchtegehalt von $< 10 \text{ Ma.-%}$, vorzugsweise $< 8 \text{ Ma.-%}$, getrocknet und anschließend auf eine Körnung $< 0,1 \text{ mm}$ mit mindestens 80 Ma.-% $< 0,063 \text{ mm}$ aufgemahlen wird. Die aufgemahlene Kohle wird mit einem Preßdruck von 35 bis 50 MPa, vorzugsweise 40 MPa, zu Formlingen verpreßt, die Formlinge anschließend auf eine Körnung $< 3 \text{ mm}$ zerkleinert und die erhaltene Körnung mit einem Preßdruck von 200–250 MPa erneut zu Formlingen endverpreßt. Die auf diese Weise erhaltenen Formlinge werden unter Luftabschluß bei einer Verkokungsendtemperatur von 500–700°C entgast, die entgasten Formlinge auf eine Körnung von 0,5–3 mm, vorzugsweise 1–3 mm, zerkleinert und danach bei Temperaturen von 600–750°C, vorzugsweise 670–730°C, bei Anwesenheit einer 30–50 Vol.-%, vorzugsweise 30–35 Vol.-%, Wasserdampf enthaltenden sauerstofffreien Atmosphäre aktiviert. Die auf diese Weise erhaltene Rohaktivkohle wird durch Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser nachbehandelt. Die Aktivierung erfolgt in bekannten Aktivierungsreaktoren, wie z.B. Etagenöfen, Drehrohröfen, Fließbett- oder Sprudelschichtöfen, Wirbelschichtöfen.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß aus aschereicher, salzhaltiger Braunkohle mit Hilfe großtechnisch beherrschbarer Verfahrensschritte eine abriebfeste, körnige Aktivkohle in guter Ausbeute erhalten wird, wobei keine Bindemittel eingesetzt werden müssen.

Ausführungsbeispiel

Salzhaltige, aschereiche Braunkohle $< 6 \text{ mm}$ folgender Zusammensetzung (Bezugsbasis wasserfrei)

fixer Kohlenstoff:	41,2 %
flüchtige Bestandteile:	46,1 %
Aschegehalt:	12,7 %
Gesamtalkalien in der Asche:	16,5 %

wurde auf einen Wassergehalt von 8 Ma.-% getrocknet und auf eine Krongröße $< 0,1 \text{ mm}$ aufgemahlen (mindestens 80 Ma.-% $< 0,063 \text{ mm}$), anschließend mit 40 MPa zu Formlingen verpreßt, diese Formlinge auf die Körnung $< 3 \text{ mm}$ zerkleinert und das Granulat mit 200 MPa erneut zu Formlingen verpreßt.

Die Zerkleinerung kann erfolgen in Rohrschwingmühlen oder hochtourig laufenden und mit Austragssieben der Öffnungsweite $\leq 0,25 \text{ mm}$ ausgerüsteten Schlägermühlen.

Die Verpressung geschieht sowohl für den Bereich bis 40 MPa (Vorverdichtung) als auch für die Hochdruckbrikettierung mit Formmulden-Walzenpressen.

Die Zerkleinerung des vorverdichteten Gutes erfolgt mit einer Scheibenmühle oder Einwalzenmühle.

Diese Formlinge wurden unter Luftabschluß nach folgendem Regime entgast:

0,4 K/min	bis 200°C
1,8 K/min	von 200–680°C
Ausstezeit:	1 h.

Vom Entgasungsrückstand wurde eine Körnung von 1–3 mm hergestellt und in der Wirbelschicht aktiviert.

Aktivierungsbedingungen

Aktivierungsgas:

Wasserdampf	35 Vol.-%,
Stickstoff	65 Vol.-% bzw.
Wasserdampf	35 Vol.-%,
Stickstoff	55 Vol.-%,
Kohlendioxid	10 Vol.-%
Aktivierungstemperatur:	973 K (700°C)
Abbrand:	45 %

Nach der Entfernung der wasser- und säurelöslichen Bestandteile und Trocknung wurde eine körnige Aktivkohle mit folgenden Parametern erhalten:

Methylenblautiter	15,5 ml/100 mg
Jodzahl	790 mg/g
BET-Oberfläche	650 m ² /g
Rohdichte	0,65 g/cm ³
Rütteldichte	0,4 g/cm ³
Aschegehalt	5,5 Ma.-%
Abriebfestigkeit	87 % (zum Vergleich Hydriffin 71: 93 Ma.-%)
Aktivatausbeute	28 Ma.-%.

Gemäß den Tabellen 1 bis 3 führen die vorzugsweise benutzten Aktivierungstemperaturen 670–730 °C zu keinen signifikanten Unterschieden in den Qualitätswerten der erzeugten Rohaktivkohle. Entsprechend der Wahl des Abbrandes sind die Kennwerte in gewissen Grenzen über die Aktivierungsdauer einstellbar.

Tabelle 1: Abbrand 30 %

Aktivierungs-Temperatur	670 °C	700 °C	730 °C
Rohdichte g/cm ³	0,860	0,850	0,855
Rütteldichte g/cm ³	0,533	0,527	0,530
MB-Titer ml/100 mg	10,8	11,3	10,5
Abriebfestigkeit %	87,5	88,0	87,6
Ausbeute %	35,5	36,5	36,0

Tabelle 2: Abbrand 40 %

Aktivierungs-Temperatur	670 °C	700 °C	730 °C
Rohdichte g/cm ³	0,765	0,775	0,775
Rütteldichte g/cm ³	0,474	0,481	0,481
MB-Titer ml/100 mg	15,0	14,2	15,0
Abriebfestigkeit %	83,5	84,0	83,5
Ausbeute %	31,0	32,0	31,5

Tabelle 3: Abbrand 50 %

Aktivierungs-Temperatur	670 °C	700 °C	730 °C
Rohdichte g/cm ³	0,685	0,700	0,690
Rütteldichte g/cm ³	0,425	0,434	0,428
MB-Titer ml/100 mg	16,8	18,0	17,2
Abriebfestigkeit %	76,5	77,5	77,5
Ausbeute %	26,5	27,5	26,7