

HELSA-WERKE  
Helmut Sandler GmbH & Co KG

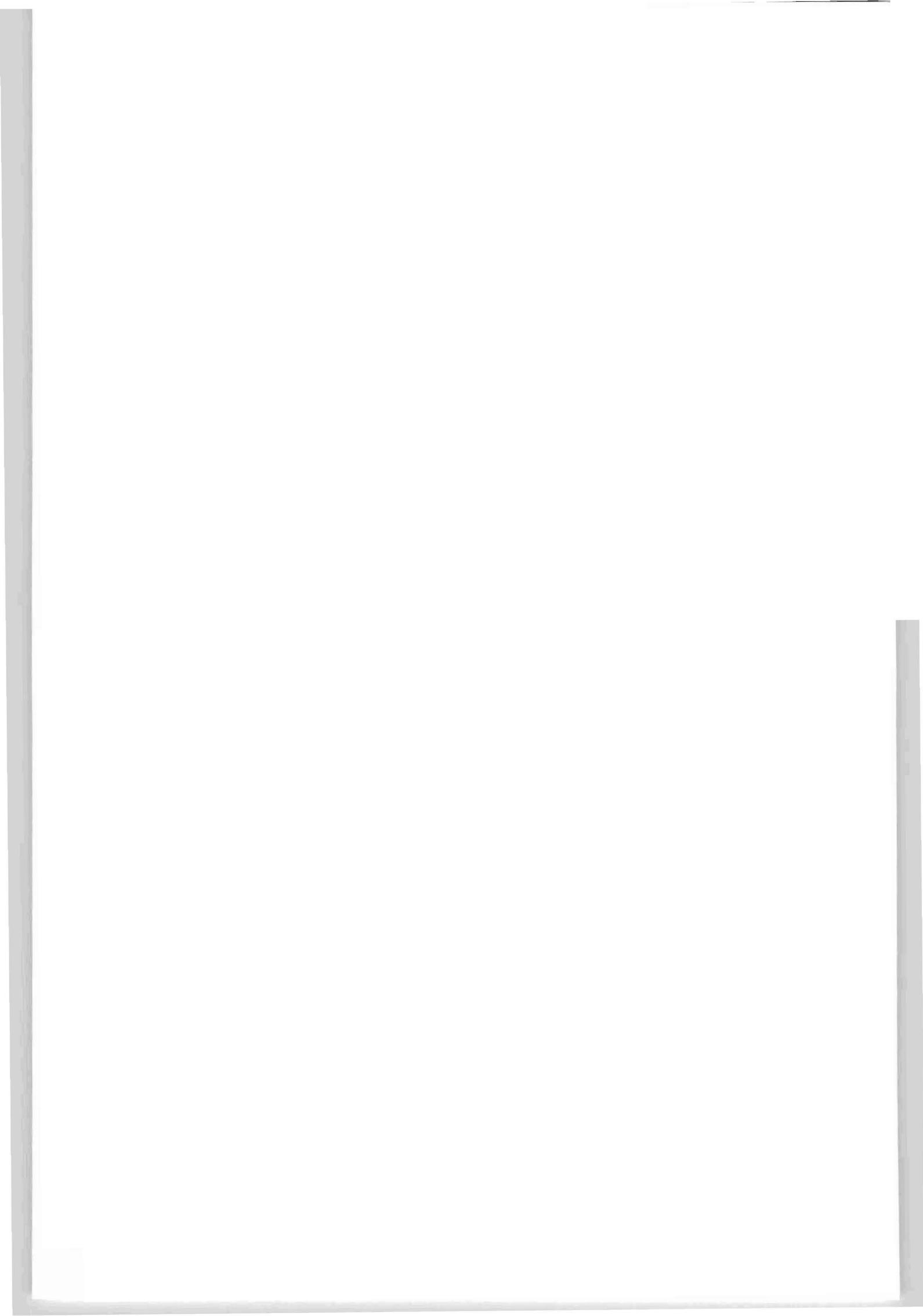
# **Innovatives Verfahren zur Herstellung von Kugelaktivkohle „Tailored Activated Carbon Types“ (TACT's) – Entwicklung einer halbtechnischen Anlage**

Abschlußbericht über ein Entwicklungsprojekt, gefördert unter  
dem Az: 11919 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr. rer. nat. Peter Brückner & Dipl.-Ing. Hubert Tschiersch

Gefrees im März 2002



**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>11919</b>	Referat	<b>21/0</b>	Fördersumme	<b>880.612,00 DM</b>
<b>Antragstitel</b>	Innovatives Verfahren zur Herstellung von Kugelaktivkohle "Tailored Activated Carbon Types" (TACT's) - Entwicklung einer halbtechnischen Anlage				
<b>Stichworte</b>	Verfahren; Aktivkohle				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
<b>24 Monate</b>	<b>01/1999</b>	<b>01/2001</b>	<b>keine</b>		
Zwischenberichte:	alle 6 Monate Kurzbericht				
<b>Bewilligungsempfänger</b>	<b>Helsa Werke</b> <b>Helmut Sandler GmbH &amp; Co. KG</b> Bayreuther Str. 11 95482 Gefrees			Tel	<b>09254/80385</b>
				Fax	09254/80400
				Projektleitung	Dr. Brückner
				Bearbeiter (Controlling)	Frau Schörner
<b>Kooperationspartner</b>	TU Bergakademie Freiberg, Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Freiberg Umwelttechnik Freiberg GmbH, Freiberg				

### **Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens**

Innovative Weiterentwicklung und halbtechnische Erprobung einer neuartigen (patentierten) Verfahrenstechnologie zur Erzeugung von Hochleistungs-Aktivkohle, nämlich von Tailored Activated Carbon Types mit für ausgewählte Anwendungen günstigeren Parametern und zu geringeren Herstellungskosten (Ressourcenschonung). Basis dafür ist eine im Labormaßstab realisierte Herstellungstechnologie, die es gilt, in den technischen Maßstab zu überführen. Die bereits im Labormaßstab produzierten Muster tragen aufgrund ihrer besseren Qualität und Leistungsparameter in Verbindung mit der neuen Technologie direkt und indirekt zur Entlastung der Umwelt bei.

### **Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

Das Verfahren basiert auf einem neuartigen Reaktortyp, mit dem es möglich ist, Polymere in einer mechanisch bewegten Schicht kontinuierlich zu verkoken und vorzuaktivieren. Der Reaktor ist so konstruiert, daß ein ausreichender Gas-Feststoff-Kontakt bei annähernd gleicher Verweilzeit der Feststoffpartikel im Reaktionsraum gegeben ist.

Für den Nachaktivierungsprozeß wird ebenfalls ein neuentwickeltes Reaktorsystem genutzt. Es vereint die Vorteile einer Wanderschicht mit den Vorzügen der Wirbelschicht. Das innovative Element besteht darin, durch Form und Größe der Einbauten eine lokal begrenzte Fluidisation zu erzeugen, ohne die Vorteile der Wanderschicht aufgeben zu müssen.

Außer den apparatetechnischen Neuentwicklungen liegt dem Vorhaben die im Labormaßstab realisierte Idee zugrunde, über Sulfonierung Einfluß auf die Qualität der Aktivkohle zu nehmen. Ausgangsstoff ist ein kostengünstiges Polymer, das bei der Ionenaustauscherproduktion anfällt.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Die im Labormaßstab angewendeten verfahrenstechnischen Lösungen sind aus mehreren Gründen nicht auf den halbtechnischen Maßstab und demzufolge den technischen Maßstab übertragbar. Entgegen der ursprünglichen Lösungskonzeption, die eine kontinuierliche Betriebsweise der Komponenten Pyrolyse und Aktivierung vorsah, wurde festgestellt, daß es erforderlich ist, diese Prozeßschritte im Batchbetrieb durchzuführen. Eine erste Auslegung für diese Komponenten ist erfolgt.

Der für die Herstellung der halbtechnischen Anlage (Pilotanlage) erforderliche Aufwand wurde bei der Projektplanung erheblich unterschätzt. Dadurch ergaben sich bei der Projektbearbeitung erhebliche Termin- und Kostenprobleme.

Die Verfahrensentwicklung im Labormaßstab war zum Zeitpunkt des Projektstartes nicht vollständig abgeschlossen. Das hatte negative Auswirkungen auf die Projektdurchführung.

Auf Grund der äußerst korrosiven Prozeßatmosphäre kristallisierte sich im Laufe der Projektarbeit die Werkstoffwahl für Reaktoren als zentrales Problem heraus. Bis zum Projektende konnte das Problem nicht erfolgreich gelöst werden.

Die Vermutung, daß durch den Prozeßschritt Sulfonierung die Porenstruktur der Aktivkohle gezielt beeinflußt werden kann, wurde bestätigt.

Die im Rahmen des Entwicklungsvorhabens hergestellten Musterkohlen weisen einen zu geringen Korndurchmesser auf. Der Korndurchmesser ist von entscheidender Bedeutung für wichtige Einsatzgebiete der Kugelkohle. Eine Vergrößerung des Korndurchmessers erfordert weitere aufwendige Versuche und hat unter Umständen Auswirkungen auf die Auslegung der Anlagenkomponenten. Die Beschaffung der erforderlichen Ausgangsmaterialien ist schwierig.

Es wurde festgestellt, daß die Qualität der Ausgangsprodukte, trotz gleicher Spezifikation, unterschiedlich in Abhängigkeit von der Bezugsquelle ist. Diese Tatsache erfordert eine Variation der Verfahrensparameter bei der Prozeßdurchführung.

Als erste Anlagenkomponente wurde die Sulfonieranlage hergestellt und erprobt. Die hierfür erforderlichen Aufwendungen betragen etwa das Dreifache der Planungswerte bei Projektstart. Während der Erprobungsphase wurde eine erheblich höhere Korrosion am Reaktor festgestellt, als auf Grund von durchgeführten Materialtests vorhergesagt. Dieser Sachverhalt hatte drastische Auswirkungen auf die Nutzungsdauer der Komponente und wirkte sich negativ auf die Qualität des Sulfproduktes aus. Aus diesen Gründen ist die Sulfonieranlage in der vorliegenden Form für das Verfahren nicht zu verwenden.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

### **Fazit**

Die Projektziele konnten nicht erreicht werden.

Prinzipiell ist das entwickelte Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von Hochleistungsadsorptionen geeignet.

Bedingt durch die bestehenden technischen Probleme sind weitere umfangreiche Untersuchungen erforderlich, bevor man eine prozeßsichere technische Anlage herstellen kann.

Auf Grund der eingetretenen Projektsituation sah sich der Bewilligungsempfänger gezwungen, das Projekt nicht fortzusetzen und zu beenden.

# Inhaltsverzeichnis

Seite

<b>Verzeichnis von Bildern und Tabellen .....</b>	<b>3</b>
<b>Verzeichnis von Begriffen und Definitionen .....</b>	<b>4</b>
<b>I. Zusammenfassung .....</b>	<b>5</b>
<b>II. Einleitung .....</b>	<b>7</b>
1.0 Zur Planung der gesamten Pilotanlage .....	7
1.1 Aufgabenstellung .....	7
1.2 Erste allgemeine Aussagen zur geplanten Produktionsanlage .....	8
<b>III. Hauptteil .....</b>	<b>12</b>
1.0 Zur Pilotanlage .....	12
1.1 Zur Sulfonieranlage SULFA .....	12
1.2 Konzeption/Pflichtenheft .....	12
1.2.1 Zum Vergleich von verschiedenen Reaktorprinzipien .....	12
1.2.2 Materialtests – Beschichtungen .....	15
1.2.3 Zum erarbeiteten Pflichtenheft "SULFA im Pilotmaßstab" .....	19
1.3 Zur anlagentechnischen Umsetzung des Pflichtenhefts .....	20
1.4 Herstellung verschiedener Aktivkohletypen .....	25
1.4.1 Wie erreicht man die Aktivkohlequalität? .....	25
1.4.2 Zu drei reproduzierbaren Sulfonierversuchen .....	25
1.4.3 Wie stellt man harte Kohlen her? .....	29
1.5 Zur Zukunft der Pilot-SULFA .....	30
1.6 Konzeptionen zur Herstellung von Aktivkohle .....	31
1.7 Variante A - Kombinierte Pyrolyse und Aktivierung .....	31
1.7.1 Zum Pflichtenheft .....	32
1.7.2 Vergleichende verfahrenstechnische Untersuchungen .....	35
1.8 Variante B - Paddelwelle und Wirbelschicht .....	36
1.8.1 Nochmalige Werkstofftests .....	36
1.8.2 Pyrolyse und Aktivierung - gekoppelte Betriebsweise .....	37
1.8.3 Pflichtenheft Pilot-KPA .....	38
1.8.4 Pflichtenheft Pilot-Aktivierungsreaktor (NAR) .....	39
1.8.5 Unabhängige Prüfung der Pflichtenhefte .....	40
1.9 Variante C - Pyrolyse und Aktivierung im Drehrohfen .....	41
1.9.1 Voruntersuchungen zum Erstellen des Pflichtenhefts .....	41
1.10 Abgasbehandlung .....	43
1.10.1 Thermische Nachverbrennung (TNV) .....	43
1.10.2 Abgasbehandlungsanlage (ABA) .....	44
1.11 Aktueller Stand der Auslegung KPA / .....	45

IV. Fazit.....	47
V. Literaturverzeichnis.....	51

## Verzeichnis der Anlagen

	Seitenzahl
- Verfahrensschema der Pilotanlage Auslegung für 1 kg/h TACT AA 05 Meßstellen und Mengenströme Entwicklungsstand 10 / 99	A1 – A3
- Anlagenschema Sulfonieranlage	A4
- Konstruktionsentwurf Variante A: Pyrolyse-Aktivierungs-Anlage (Prozeßschritt in einem Modul)	A5 – A6
- Konstruktionsentwurf Variante C: Komponente Wirbelschichtreaktor (NAR)	A7 – A10
- Konstruktionsentwurf B: Gekoppelt arbeitende Pyrolyse-Aktivierungs-Anlage	A11
- Thermische Nachverbrennung (TNV) Meß- und Regelgrößen	A12
- Verfahrensschema Abgasreinigungsanlage (ABA)	A13

## Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Seite

<b>I. Zusammenfassung</b> .....	<b>5</b>
<b>II. Einleitung</b> .....	<b>7</b>
Bild 1.1 Kugelförmige Aktivkohlen mit unterschiedlichen Eigenschaften.....	8
Bild 1.2 Verfahrensfließbild und Mengenströme der Pilotanlage.....	9
Bild 1.3 Anlagenschema einer Produktionsanlage.....	11
<b>III. Hauptteil</b> .....	<b>12</b>
Tabelle 1.2.1 Vergleich von Reaktorvarianten für die Sulfonierung .....	13
Tabelle 1.2.2 Recherche nach einem korrosionsbeständigen Werkstoff .....	17
Tabelle 1.2.3 Laboruntersuchungen.....	20
Bild 1.3: Sulfonieranlage .....	24
Tabelle 1.3 - Zur Standzeit der SULFA .....	25
Tabelle 1.4.2 A - Zu den Emissionen und der Abproduktentsorgung an der SULFA.....	27
Tabelle 1.4.2 B - Zum Vergleich der Aktivkohleparameter .....	28
Bild 1.7.1 Baugliedplan Kontinuierliche-Pyrolyse-Anlage.....	34
<b>IV. Fazit</b> .....	<b>47</b>
<b>V. Literaturverzeichnis</b> .....	<b>51</b>

## Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung der Abkürzung</b>
ABA	Abgasbehandlungsanlage
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BK-Ausgang	Brennkammerausgang
BT	Bedienerterminal
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
Fa. UTF	Firma Umwelttechnik Freiberg GmbH
GLW	Gas/Luft-Wärmetauscher
IEC	Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen der technischen Universität Freiberg
IEV	Institut für Energie und Verfahrenstechnik Bremerhaven
KPA	Kontinuierliche Pyrolyseanlage
LUV0	Luftvorwärmer
MSR-Technik	Meß- Steuer- und Regelungstechnik
NAR	Nachaktivierungsreaktor
SiC-Keramik	Siliziumcarbid - Keramik
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
SR	Sorptionsreaktor
SULFA	Sulfonieranlage
SZG	Saugzuggebläse
TACT	Tailored Activated Carbon Types
TA-Luft	Technische Anleitung Luft
TNV	Thermische Nachverbrennung
TU BAF	Technische Universität Bergakademie Freiberg
WK	Wasserkühlung
WSR	Wirbelschichttrinne
WT	Wärmetauscher
WT	Wärmeträger
WÜ	Wärmeübertrager

## I. Zusammenfassung

Die wesentliche Zielsetzung des Förderprojektes bestand darin, eine Pilotanlage herzustellen mit der ein im Labormaßstab entwickeltes Verfahren zur Herstellung von Kugelaktivkohlen aus einem synthetischen Ausgangsstoff im halbtechnischen Maßstab durchgeführt werden kann. Sie sollte die Zwischenstufe zwischen der Laborfertigung und der Verfahrensübertragung auf eine technische Produktionsanlage darstellen und es sollte die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nachgewiesen werden.

Die Pilotanlage ist entsprechend der erforderlichen technologischen Verfahrensschritte, die bei der Herstellung der Kugelaktivkohle eingehalten werden müssen, in vier Komponenten untergliedert: Sulfonieranlage (SULFA), Pyrolyseanlage (KPA), Aktivierreaktor (NAR) und Apparatechnik zur Behandlung der entstehenden Abprodukte (TNV und ABA).

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

- Die SULFA wurde erstellt und von der TU BAF erprobt. Während der Erprobung stellte sich heraus, daß die Anlage aufgrund der erheblichen Korrosion im Reaktor in der vorliegenden Ausführung nicht weiter eingesetzt werden kann.
- Für die KPA und den NAR wurden Konzepte erarbeitet, die mehrfach geändert werden mußten. Durch die Einbeziehung eines unabhängigen Instituts, des IEV, wurden Schwachstellen in der Konzeption erkannt. Letzte Versuche und Modellrechnungen ergaben, daß die geforderten Bedingungen (hohe Verweilzeiten bei gleichzeitig kleinem Spektrum) nur mit einem Batchbetrieb gewährleistet werden können. Eine hierfür zweckmäßige verfahrenstechnische Lösung wurde erarbeitet.
- Die effiziente und umweltfreundliche Behandlung der Abprodukte ist bei einer industriellen Nutzung des Verfahrens zu beachten. Eine Lösung besteht darin, daß man die schwefelhaltigen Abprodukte in Schwefelsäure umwandelt, die dann wieder dem Sulfonierprozeß zugeführt werden kann.
- Die Verfahrensbedingungen, die bei den einzelnen Prozeßschritten auftreten, stellen hohe Anforderungen an die Apparatechnik. Dieses liegt an den erforderlichen vergleichsweise hohen Prozeßtemperaturen sowie an der äußerst aggressiven Atmosphäre (konzentrierte  $H_2SO_4$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ). Diese Tatsache wurde bei der Projektbearbeitung unterschätzt. Die Werkstoffproblematik ist bis heute noch nicht abschließend gelöst. Sie spielte insbesondere bei der SULFA eine große Rolle und führte dazu, daß diese Anlage stillgelegt werden mußte.
- Während der Sulfonierung wird die Porenstruktur der herzustellenden Aktivkohle vorgeprägt. Damit verfügt man mit diesem Prozeß über einen wichtigen Freiheitsgrad, mit dem die adsorptiven Eigenschaften der herzustellenden Produkte gezielt beeinflußt werden können. Das ist vorteilhaft, da man mit maßgeschneiderten Aktivkohlen in der Lage ist, weitere Anwendungsgebiete für Hochleistungsaktivkohle zu erschließen.
- Es sind weitere umfangreiche Aufgaben sowohl zur Verfahrensoptimierung als auch zur Auslegung der Verfahrenstechnik zu lösen, um eine prozeßsichere Anlage errichten zu können.

Die Zielstellung des Projektes konnte insgesamt nicht erreicht werden.

Das Vorhaben wurde von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt unter dem Aktenzeichen AZ 11919 gefördert.

Es waren folgende Partner am Projekt beteiligt:

- Die Helsa-Werke waren der Bewilligungsempfänger. Es handelt sich um ein mittelständisches Unternehmen in dessen Auftrag das innovative Verfahren entwickelt wurde. Die Helsa-Werke waren an der Entwicklung beteiligt und wollten die Ergebnisse industriell nutzen.
- Die TU BAF war der Verfahrensentwickler und verantwortete die Auslegung der verfahrenstechnischen Komponenten und die Übertragung der Laborergebnisse auf die Pilotanlage.
- Die UTF GmbH war für die Herstellung der Anlagenkomponenten verantwortlich.

Trotz der Tatsache, daß die ehrgeizigen Ziele des Förderprojektes nicht erreicht wurden, sind eine Anzahl von wichtigen Erkenntnissen und Ergebnissen erarbeitet worden, die im Falle einer weiteren Bearbeitung des Vorhabens genutzt werden können. Das Projektteam ist nach wie vor davon überzeugt, daß es sich bei dem entwickelten Verfahren um eine wirtschaftlich interessante Alternative zur Herstellung von kugelförmigen Aktivkohlen handelt.

Der aktuelle Entwicklungsstand hätte ohne die Durchführung des Förderprojektes nicht erreicht werden können. Daher bedanken sich die Helsa-Werke, der Bewilligungsempfänger, bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, insbesondere bei Herrn Dr. Lefèvre, für die jederzeit hilfreiche und kompetente Zusammenarbeit.

## II. Einleitung

### 1.0 Zur Planung der gesamten Pilotanlage

Die zu errichtende Pilotanlage sollte ein Zwischenschritt bei der technischen Realisierung der im Labormaßstab entwickelten und erprobten Verfahrenstechnologie zur Herstellung von Hochleistungsaktivkohlen (TACT's) darstellen. Dieser Schritt war notwendig, um in der Lage zu sein, die im Labor gewonnenen Erkenntnisse möglichst risikoarm auf eine technische Anlage übertragen zu können. Außerdem mußte die Verfahrensentwicklung fortgesetzt werden. Die vorgeschlagene Technologie basiert hierbei auf umfangreichen Laborversuchen, die am Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen der TU Bergakademie Freiberg (TU BAF) durchgeführt worden sind.

### 1.1 Aufgabenstellung

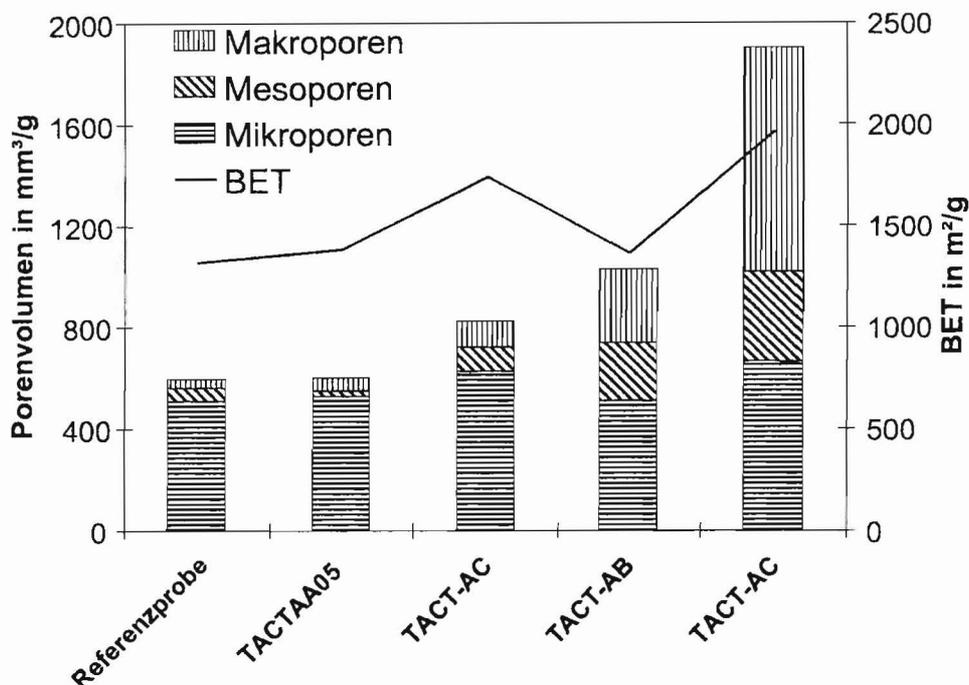
Bei der vorgeschlagenen Technologie handelt es sich um die Herstellung von Aktivkohle aus Polymeren mit aromatischen Kernen, insbesondere aus Styrol-Divinylbenzen-Copolymeren. Hierbei umfaßt das Verfahren folgende Schritte:

- A. Sulfonieren des Polymers mit konzentrierter Schwefelsäure
- B. Pyrolysieren
- C. Aktivieren des erhaltenen Pyrolysekokes mit Wasserdampf

Ein besonderer Vorteil des im Labormaßstab entwickelten Verfahrens [PAT97] liegt darin, daß das sulfonierte Polymer nach dem erfolgten Verfahrensschritt A direkt für die Pyrolyse verwendbar ist, ohne daß es von der überschüssigen Schwefelsäure abfiltriert wird und gewaschen werden muß. Der Prozeß zeichnet sich weiterhin dadurch aus, daß die Gesamtausbeute an erhaltener Aktivkohle vergleichsweise hoch ist. Besonders bemerkenswert ist es, daß durch Variation der Reaktionsbedingungen, insbesondere während des Verfahrensschrittes A, Aktivkohlen mit unterschiedlichen Eigenschaftsprofilen gezielt hergestellt werden können (Bild 1.1). Außerdem hat man durch die Verwendung des synthetischen Rohstoffs "Copolymer" die Gewähr, daß man Aktivkohle mit spezifischen Eigenschaften reproduzierbar herstellen kann.

Bild 1.1

## Kugelförmige Aktivkohlen mit unterschiedlichen Eigenschaften



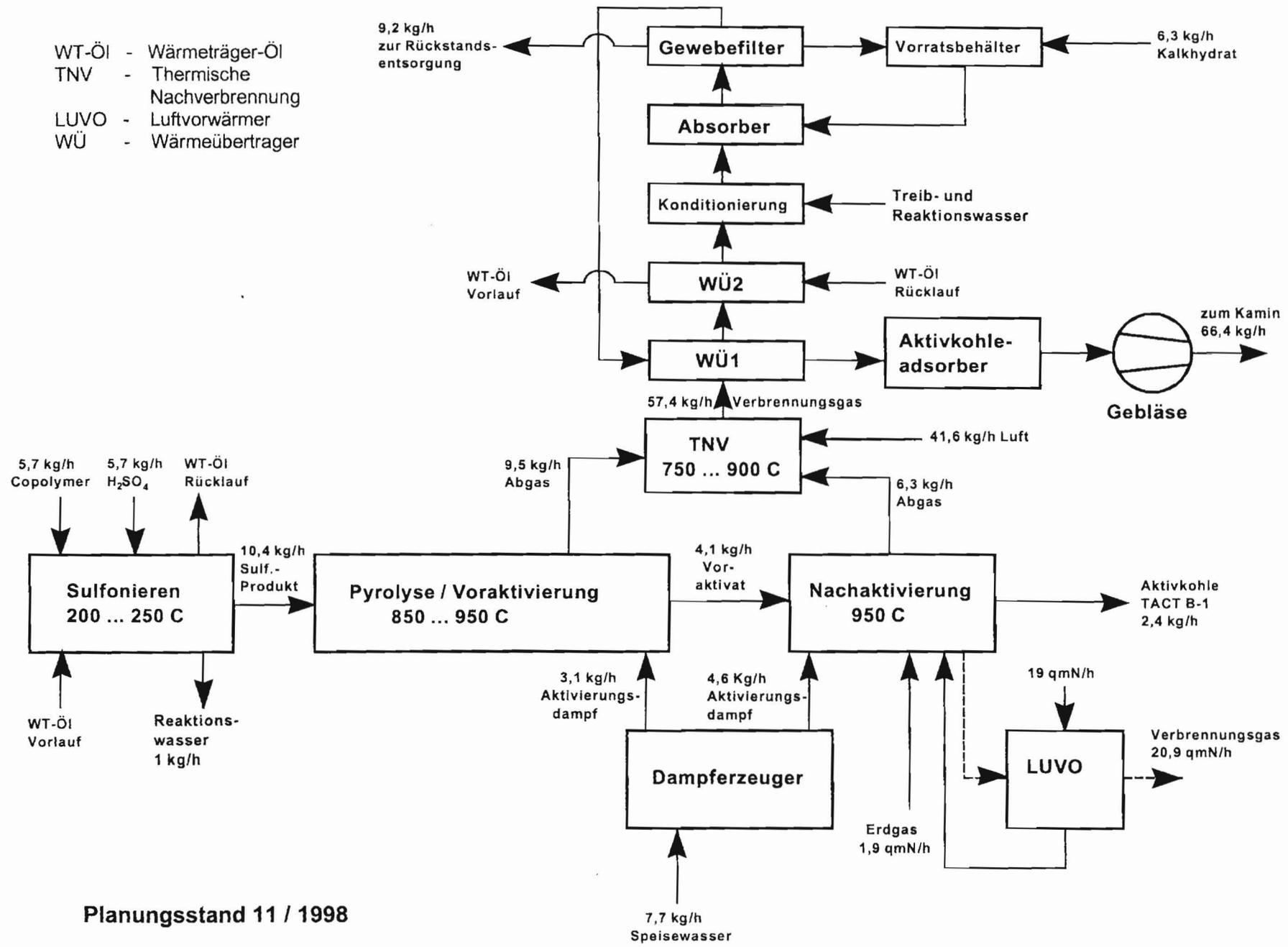
Im Bild 1.1 sind kugelförmige Aktivkohlen mit unterschiedlichen Eigenschaften dargestellt, die mittels des vorgeschlagenen Verfahrens im Labor hergestellt worden sind. Hierbei diente eine japanische Hochleistungsaktivkohle auf Basis Pech als Referenzprobe.

Insbesondere die vergleichende Betrachtung der Mikro- und Mesoporenanteile ist für die Beurteilung der adsorptiven Eigenschaften von großer Bedeutung. Durch die Möglichkeit der gezielten Beeinflussung der Porenvolumina und -radien hat man ein großes Potential, um Hochleistungsaktivkohlen für den jeweiligen Einsatzfall herzustellen, wobei man die einzusetzende Polymerqualität und die Sulfonierbedingungen beachten muß.

## 1.2 Erste allgemeine Aussagen zur geplanten Produktionsanlage

Das folgende Verfahrensfliessbild (Bild 1.2) zeigt die für das innovative Verfahren erforderlichen Anlagenkomponenten sowie die durchsatzabhängigen Mengenströme.

Bild 1.2 Verfahrensfliessbild und Mengenströme der Pilotanlage



Planungsstand 11 / 1998

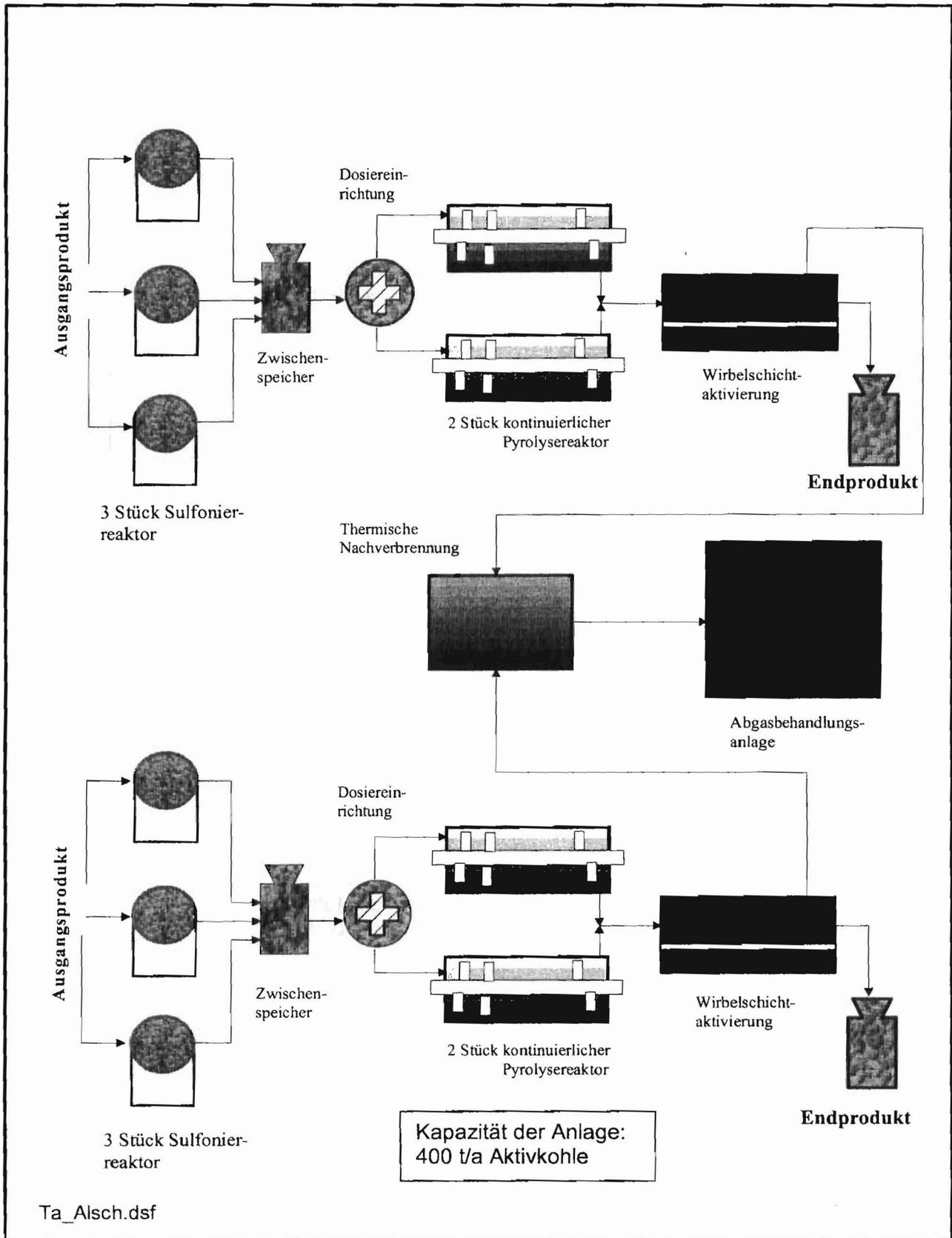
Demnach sind eine Sulfonieranlage (**SULFA**), eine Pyrolyseanlage (**KPA**) sowie ein Aktivierofen (**NAR**) die zentralen Elemente der Pilotanlage. Bei den einzelnen Prozessschritten entstehen Abprodukte, die entsprechend sowohl in der thermischen Nachverbrennung (**TNV**) als auch in der Abgasbehandlung (**ABA**) beseitigt werden müssen.

Das Prinzip der Abgasbehandlung für die Pilotanlage beruht auf der Sorption des anfallenden  $\text{SO}_2$  an festen Sorptionsmitteln. Für die vergleichsweise geringen Mengen an Abprodukt, die beim Betreiben der Pilotanlage entstehen, stellt dieses Prinzip eine kostengünstige Variante dar. Bei der späteren technischen Anlage soll das  $\text{SO}_2$  im Kreislauf gefahren werden und zu Schwefelsäure aufgearbeitet werden [HEL97].

Die Auslegung der technischen Anlage erfolgt auf der Basis geplanter Produktionsmengen von 400 t/a. Dabei müssen insbesondere die Mengen an freigesetztem Schwefeldioxid und entstehendem Schwefelwasserstoff, gemäß den gesetzlichen Bestimmungen der TA-Luft, abgeschieden und/oder umgewandelt werden. Das Anlagenschema verdeutlicht eine mögliche Konfiguration bereits genannter Prozessstufen für eine Produktionsanlage (Bild 1.3)

Bild 1.3

Anlagenschema einer Produktionsanlage



### **III. Hauptteil**

#### **1.0 Zur Pilotanlage**

#### **1.1 Zur Sulfonieranlage SULFA**

Bei diesem Prozeßschritt wird einem gelförmigen Styren-Divinylbenzen-Copolymer 100 bis 200 Masseprozent konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, wobei sich die Prozentangabe auf die Menge des eingesetzten Copolymers bezieht. Dieses Gemisch wird im Labor in einem rotierenden Glaskolben auf maximal 250 °C mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 20 K/min erwärmt und 10 bis 20 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Ab 140°C springt die exotherme Reaktion an. Durch die Freisetzung der Reaktionswärme kommt es zu einem unkontrollierten Temperaturanstieg. Während der Reaktion wird Wasserdampf und Schwefeltrioxid freigesetzt. Außerdem verdunstet ein Teil der Schwefelsäure. Das genannte Dampfgemisch muß während der Sulfonierung ständig abgeführt werden, wobei im Kolben ein Unterdruck von etwa 500 mbar herrscht. Nach einer bestimmten Aufheiz-, Halte- und Abkühlzeit wird der Kolben entleert und das Sulfprodukt in einen Vorratsbehälter gegeben.

Wenn man aus Styren-Divinylbenzen-Copolymer Aktivkohle herstellen möchte, muß es zunächst unschmelzbar und damit verkokbar gemacht werden. Die Sulfonierung ist ein weit verbreiteter Prozeß, um dieses Ziel zu erreichen, weil hierbei Sulfonsäuregruppen in die Polymermatrix eingebunden werden.

Für folgende Bedingungen muß die SULFA ausgelegt sein:

- einen Durchsatz von 12 kg Copolymer pro Stunde
- definierte Aufheiz-, Halte- und Abkühlzeiten
- definierte und verschiedene Temperaturprofile
- eine Prozeßüberwachung
- eine automatisierte Prozeßsteuerung mit hoher Flexibilität

#### **1.2 Konzeption/Pflichtenheft**

Die genannten Aufgaben stellten eine hohe Anforderung dar, da beim Arbeiten mit konzentrierter Schwefelsäure bei den geforderten Bedingungen insbesondere mit starken Korrosionserscheinungen an den mit den Einsatzstoffen in Kontakt kommenden Ausrüstungsteilen zu rechnen war. Daher werden im folgenden verschiedene mögliche Reaktoren verglichen, die durchgeführten Materialtests aufgeführt, um dann das erarbeitete Pflichtenheft zu erläutern.

##### **1.2.1 Zum Vergleich von verschiedenen Reaktorprinzipien**

Trotz umfangreicher Recherchen (Tabelle 1.2.1) wurde keine industrielle Ausrüstung gefunden, die die Anforderungen in vollem Umfang erfüllt. Aus diesem Grund entschied sich das Projektteam für einen Reaktor, der mit der Bauweise eines Betonmischers vergleichbar ist, und in eigener Regie aufzubauen war. Leider stellte es sich im Verlaufe des Projekts heraus, daß die positiven Gesichtspunkte überbewertet und die Anforderungen unterschätzt worden sind. Außerdem überschritt man bereits während des Eigenbaus der SULFA deutlich die geplanten Kosten, so daß schon aus diesem Grunde an eine zusätzliche Emaillierung des Reaktors nicht gedacht werden konnte.

**Tabelle 1.2.1 Vergleich von Reaktorvarianten für die Sulfonierung**

Variante	Beschreibung des Verfahrens	Positive Gesichtspunkte	Negative Gesichtspunkte	Kosten, Bewertung und Bemerkungen
Rotationsverdampfer (RVD)	Behandlung der Mischung aus Schwefelsäure und Copolymer in einem rotierenden Verdampferglaskolben. Hierbei ist der Glaskolben gekerbt, damit die Wärmeübertragung verbessert wird.	einfache Technik, die sich im Labormaßstab bewährt hat.	Der maximale Durchsatz beträgt nur 2 kg Copolymer/h; vergleichsweise schneller Verschleiß der Glasteile	37.000,- DM  Der gewünschte Copolymerdurchsatz beträgt mindestens 5,5 kg/h.  Wegen der ungenügenden Skalierbarkeit wird diese Variante verworfen.
Konustrommtrockner (120 l)	In einem sich drehenden Konustromtmischer soll die Reaktion von Schwefelsäure mit dem Copolymer stattfinden.	Der erforderliche Copolymerdurchsatz ist gewährleistet.  Bewährte Technik aus der chemischen Industrie, und zwar für das Trocknen von Mischungen, die mechanisch vermengt werden sollen.	keine Garantie für Korrosionsbeständigkeit;  Es ist unklar, wie der Konustrommtrockner auf den gewünschten Temperaturbereich von 150 – 250 °C aufgeheizt werden kann. Es liegen keine Erfahrungen im Labormaßstab für dieses Verfahrensprinzip vor.	48.000,- DM für die Standardausführung  Wegen dem Korrosionsproblem und der mangelnden eigenen Erfahrung wird diese Variante verworfen.

**Tabelle 1.2.1 (Fortsetzung): Vergleich von Reaktorvarianten für die Sulfonierung**

Variante	Beschreibung des Verfahrens	Positive Gesichtspunkte	Negative Gesichtspunkte	Kosten, Bewertung und Bemerkungen
Stationärer bzw. stehender Reaktor mit Mischer	Stehender Reaktor mit entsprechendem Mischwerkzeug	Die Werkstoffe (Emaille und Glas) sind für die Korrosionsproblematik geeignet.	Schlechte Vermischung;  Anbackgefahr an der Reaktorwand;  vergleichsweise teuer	53.000,- bis 106.000,- DM;  Aufgrund der negativen Gesichtspunkte wird auch dieses Verfahren verworfen, um mit einer eigenen Konstruktion einen besseren und preiswerteren Reaktor zu errichten.
Eigenbau eines Reaktors	Der Reaktor ist hiermit ein Fallmischer mit entsprechenden Einbauten.	Ein Scale-up bis zum Produktionsmaßstab ist möglich.  Im weitesten Sinne wird das Prinzip des Rotationsverdampfers verwirklicht, dessen Prinzip sich im Labormaßstab bewährt hat.	Ein Material, das korrosionsbeständig ist, ist im Moment nicht bekannt.  Ob der Behälter emailliert werden kann, ist auch noch unklar.  Der Eigenbau kann vergleichsweise kostengünstig durchgeführt werden.	<b>Aufgrund der positiven Gesichtspunkte wird sich für diese Variante entschieden.</b>

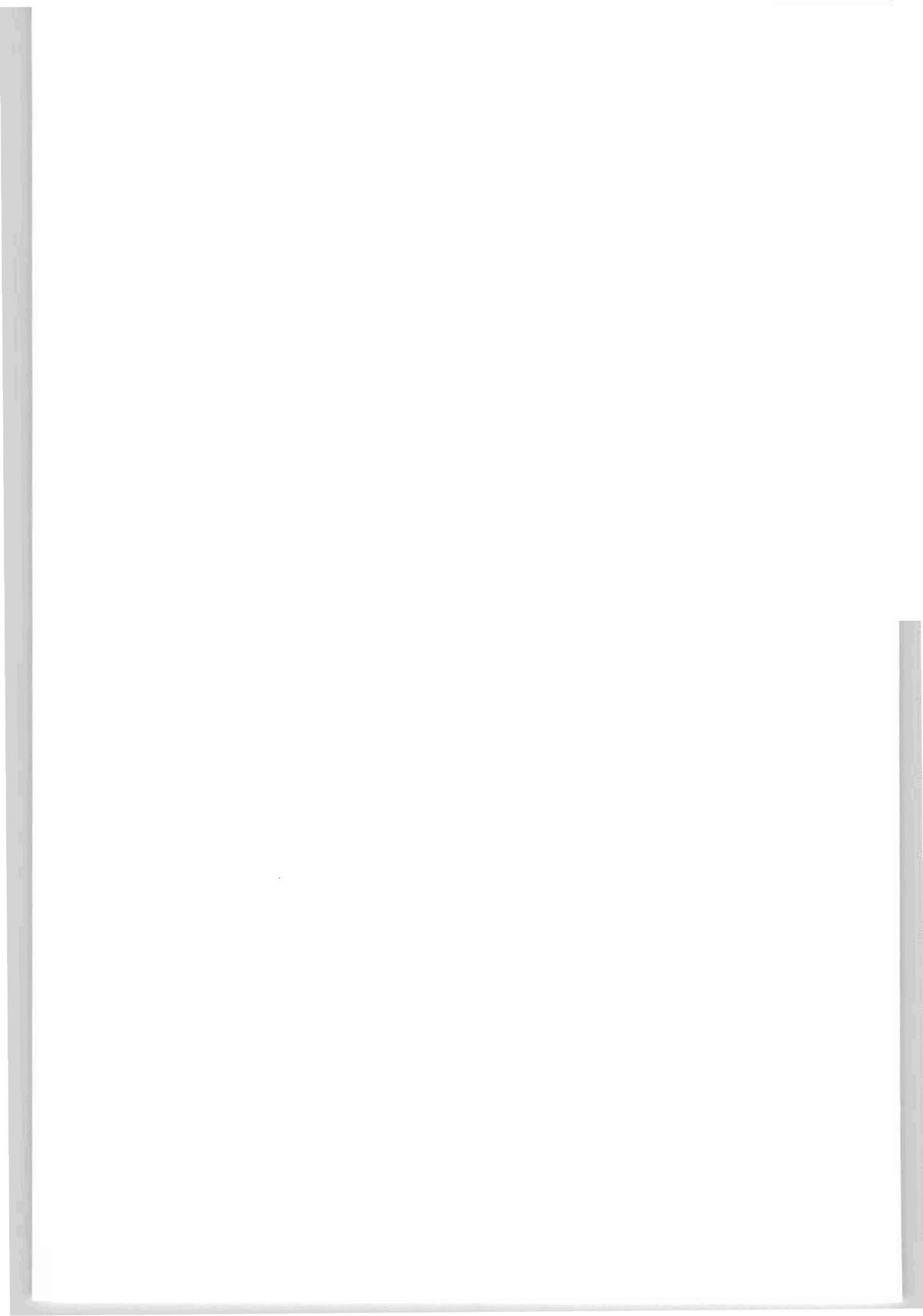
### 1.2.2 Materialtests – Beschichtungen

Die Aufgabe bestand in der Suche nach einem geeigneten Werkstoff, der für folgende Bedingungen geeignet ist:

Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure bei 230° C, die maximal zwei Stunden bei dieser Temperatur durchgeführt wird.

Die Recherche nach einem korrosionsbeständigen Werkstoff ergab zunächst, daß ein Spezialstahl mit der Werkstoff-Nr. 1.4591 (Kurzbezeichnung des Werkstoffs: X 1 CrNiMoCuN 33 32 1) eingesetzt werden kann (Tabelle 1.2.2). Die recherchierte jährliche Abtragsrate von 0,33 mm ist zwar vergleichsweise hoch, doch überzeugt die gute Verarbeitbarkeit dieser Stahllegierung für den Reaktorbau. Daher entschied man sich für X 1 CrNiMoCuN 33 32 1.

Emaillie wurde aufgrund der Temperatur- und Stoßempfindlichkeit nicht in Betracht gezogen (Tabelle 1.2.2). Natürlich ist Gold zu teuer und das Fertigen von Reaktoren aus siliziumlegierten Sondergußeisen ist nicht möglich (Tabelle 1.2.2).



**Tabelle 1.2.2 Recherche nach einem korrosionsbeständigen Werkstoff**

Werkstoff	Zur chemischen Zusammensetzung	Bewertung und Bemerkungen
Nichtrostender Stahl: "W.-Nr. 1.4591, Nicrofer® 3033" (X1CrNiMoCuN33-32-1)	Austenitische Chromlegierung: Ni = 31,5 %; Cr = 33,0 %; Cu = 0,8 %; Mo = 1,3 % sowie N = 0,5 %.	Bei 240°C beträgt der jährliche Abtrag 0,33 mm <sup>a</sup> und an den Schweißnähten 0,41 mm <sup>a</sup> , hervorragend geeignet für die Apparatechnik bzw. für den Reaktorbau; ausgezeichnete Beständigkeit gegen Loch-, Spalt- und Spannungsrißkorrosion; hohe mechanische Eigenschaften, verbunden mit sehr guter Duktilität, Zähigkeit und Warmfestigkeit.
Emaille	Glasartiger dünner Überzug auf Gebrauchsgegenstände, die aus Eisenblech, Stahl oder Gußeisen bestehen. Die Emaille besteht aus Schmelzgemischen von Silikaten, Boraten und Fluoriden der glasbildenden Elemente (bes. von Na, K, Pb und Al), die bei verhältnismäßig niedriger Temperatur erstarren. Man verwendet Cobalt- und Nickeloxide, um die Haftung der Grundemaille auf dem Metall zu verbessern.	Der jährliche Abtrag beträgt 0,1 mm <sup>a</sup> , damit ist Emaille vollständig beständig. Emaille ist hitzebeständig bis 400°C und säureresistent.  Folgender Nachteil → Man darf 120 K als Temperaturdifferenz nicht übersteigen, die aber zwischen Heiz- und Kühlmedium auftritt.  Emaille ist außerdem wegen ihrer Sprödigkeit sehr schlag- und stoßempfindlich: bei starkem Stoß zerbricht Emaille. Emaillieren von Stahl ist machbar.
Polytetrafluorethylen (PTFE)	Homokette des Kohlenstoffs: — (CF <sub>2</sub> — CF <sub>2</sub> ) — .	Schmelztemperatur = 327°C, als Polymer sehr wärmebeständig, chemikalienbeständig, widerstandsfähig gegen Oxidation, schlecht brennbar, Nachteil: Bei 250°C ist die thermische Belastungsgrenze erreicht!

<sup>a</sup> Das plattenförmige Material ist dann vollständig beständig, wenn die jährliche Korrosionsrate  $\leq 0,11$  mm ist!

**Tabelle 1.2.2 Recherche nach einem korrosionsbeständigen Werkstoff (Fortsetzung)**

Werkstoff	Zur chemischen Zusammensetzung	Bewertung und Bemerkungen
Siliziumlegierte Sondergußeisen	Roheisen, welches sich vom schmiedbaren Eisen durch einen höheren Gehalt von Kohlenstoff unterscheidet. (Eisenkohlenstofflegierungen mit über 1,7% C.) Der Bruch ist hellgrau. Sammelbegriff für Eisen-Gußwerkstoffe, deren Eigenschaften vor allem durch die Unterschiede in der Gefüge- und Graphit-Ausbildung liegen Si begünstigt die Graphitausscheidung im Gußeisen (Grauguß).	Gußeisen ist weder schmiedbar, noch schweißbar, da es ohne vorhergehende Erweichung plötzlich schmilzt.  Die maximale Abtragungsgeschwindigkeit beträgt 0,13 mm/a <sup>a</sup> .
Gold	Au; gelblich glänzend	Sehr korrosionsfestes und teures Edelmetall (→ Währungsmetall!). Au ist aber weich und nicht gebrauchsfest.  Galvanische Au-Überzüge erfordern porenfreie Trägerwerkstoffe, deren Oberfläche metallisch rein sein muß. Als Trägerwerkstoffe kommen nur Kupfer und Messing in Frage, so daß auch Goldüberzüge vergleichsweise teuer sind.
Tantal	Ta; weißgrauglänzendes, hartes, sehr zähes Metall	Ta ist chemisch sehr widerstandsfähig gegen Säuren und Laugen. Es handelt sich um ein vergleichsweise teures Metall.  Die maximale Abtragungsgeschwindigkeit beträgt aber bei 250°C 0,74 mm/a <sup>a</sup> . Ta ist damit nicht ausreichend korrosionsbeständig!

<sup>a</sup> Das plattenförmige Material ist dann vollständig beständig, wenn die jährliche Korrosionsrate  $\leq 0,11$  mm ist!

### 1.2.3 Zum erarbeiteten Pflichtenheft "SULFA im Pilotmaßstab"

Am 26.04.99 wurde das Lastenheft zum Reaktionssystem Sulfonierung von allen Kooperationspartnern im Projekt bestätigt. Es beinhaltet 14 Seiten, so daß im folgenden nur einige wichtige und wesentliche geforderte Eigenschaften genannt werden.

Gefordert war ein Batchbetrieb, wobei folgende Durchsatzmengen pro Charge realisiert werden sollten: 20 - 30 kg Styren-Divinylbenzen-Copolymer sowie 32 – 48 kg konzentrierte Schwefelsäure. Das Herzstück der Anlage bildet der 237 Liter große Reaktor, der sich mit maximal 30 Umdrehungen pro Minute drehen läßt. Er wird elektrisch indirekt beheizt, wobei an der Außenwand maximal 350°C anliegen, um die geforderten 230 bis 250°C im Reaktionsgemisch einstellen zu können.

Die Zeitdauer für eine Charge darf 2 Stunden betragen, wobei für das Aufheizen und das Halten der Reaktionstemperatur 90 Minuten sowie für das Abkühlen auf Temperaturen kleiner als 100°C 30 Minuten zu veranschlagen sind. Gutes Durchmischen soll mit Hilfe eines sich drehenden Doppelkonusreaktors mit eingebauten Mischhilfen erreicht werden.

Die Fertigung des Doppelkonusreaktors hat mit der bereits genannten Sonderlegierung mit der Werkstoff-Nr. 1.4591 zu erfolgen. Wichtige Nebenaggregate der Anlage sind hierbei:

- ein Schwefelsäuretank
- Schwefelsäuredosierung
- Rückkühleinrichtung mit Kondensatabscheider
- spezielle Transportbehälter für Copolymer und Sulfprodukt, die an die SULFA angedockt werden können
- Wägeeinrichtung für die Ermittlung der Mengenbilanz.

Wie hoch ist die Anzahl möglicher Chargen mit der SULFA, wenn sie aus der nichtbeschichteten und nichtrostenden Stahllegierung mit der Werkstoff-Nr. 1.4591 besteht?

**Tabelle 1.2.3 Laboruntersuchungen**

Merkmal	Einheit	Basis: experimentelle Untersuchung im Labor	Basis: Auftreten von zusätzlicher Korrosion an Nähten und durch Lochfraß
Materialabtrag nach 6000 h <sup>a</sup>	mm	4,4	6,0 <sup>c</sup>
Dauer für den Abtrag von 1,0 mm starken Material	h	1.363,6	1.000,0
Chargenzahl <sup>b</sup>	/	1.168	857

<sup>a</sup>Es war geplant, die SULFA pro Kalenderjahr 6000 h zu betreiben.

<sup>b</sup>Hierbei wurde davon ausgegangen, daß vom Material insgesamt 1,0 mm abgetragen werden dürfen.

<sup>c</sup>Dieser Wert wurde geschätzt.

Die Tabelle 1.2.3 zeigt die auf der Grundlage von Materialtests und Literaturdaten ermittelte Anzahl möglicher Chargen mit der Sulfonieranlage (SULFA), wenn sie aus der nichtbeschichteten und nichtrostenden Stahllegierung mit der Werkstoff-Nr. 1.4591 (Kurzbezeichnung des Werkstoffs: X 1 CrNiMoCuN 33 32 1) gefertigt wird. Der korrosive Angriff der konzentrierten Schwefelsäure erfolgt hierbei bei Wandtemperaturen von 230 bis 320°C und dauert pro Sulfoniercharge 70 min.

Wenn man demnach die SULFA-Wände deutlich stärker als 1 mm ausführt, dürfen mindestens 850 Chargen gefahren werden, bevor der Reaktorbehälter ausgewechselt werden muß. Diese Zahl würde es erlauben, den SULFA-Behälter auf Verschleiß zu fahren. Wie im Kapitel 1.3 noch geschildert wird, ist die tatsächlich auftretende Korrosionsrate um eine Größenordnung höher, so daß die in der Tabelle 1.2.3 prognostizierte Chargenzahl nicht zutrifft. So kann man die Pilot-SULFA nur für maximal 50 Chargen benutzen. Damit darf das geplante Verschleißprinzip bei der SULFA schon aus Kostengründen – die Auswechslung eines SULFA-Reaktorgefäßes kostet etwa 50.000,- DM – nicht für eine technische Produktionsanlage umgesetzt werden.

### 1.3 Zur anlagentechnischen Umsetzung des Pflichtenhefts

Die Pilot-SULFA ist diejenige Komponente, die im Rahmen des DBU-Projektes als einzige vollständig aufgebaut und in Betrieb genommen worden ist. Ihre Realisierung basiert auf den ausgearbeiteten Unterlagen, die von der TU BAF erarbeitet worden sind.

Das Pflichtenheft vom 24.06.99 ist die letzte Fassung, die komplett die verfahrenstechnischen Anforderungen enthält (siehe Punkt 1.2.3). Der Anlagenbauer, die

Firma Umwelttechnik Freiberg (UTF), konstruierte und erstellte die Pilot-SULFA auf der Grundlage dieses Pflichtenhefts.

Diese Anlagenkomponente wurde für eine Durchsatzmenge von maximal 30 kg Styren-Divinylbenzen-Copolymer pro Charge konzipiert, die erforderlich ist, um die ursprünglich geplante Kapazität der gesamten Pilotanlage zu erreichen, die mit 5 kg Aktivkohle/h festgelegt worden war. Es wurde bereits im März 99 begonnen, erste Bestandteile der Pilot-SULFA zu bauen, damit die geplanten Meilensteine eingehalten werden konnten. Trotzdem verzögerte sich der Aufbau aus Gründen, die im folgenden erläutert werden.

Bereits im Juli 99 wurde erkannt, daß die Korrosion, mit der insbesondere im Reaktor der Pilot-SULFA zu rechnen war, von entscheidender Bedeutung ist.

Im Pflichtenheft wurde als Werkstoff für den Reaktor der speziell legierte Stahl mit der Werkstoff-Nr. 1.4591 (Kurzbezeichnung des Werkstoffs: X 1 CrNiMoCuN 33 32 1) vorgegeben, der vergleichsweise sehr teuer ist. Mittels Labortests stellte es sich aber heraus, daß ein korrosiver Abtrag bei den benötigten Prozeßbedingungen stattfindet. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Herstellung der SULFA unterbrochen, um nach einer geeigneten Beschichtung des Reaktors zu suchen.

Eine Polytetrafluorethylen (PTFE) - Spezialbeschichtung der Fa. Gutbrod erwies sich zunächst als geeignet. Ein nochmaliger Test, der von den Helsa-Werken gefordert wurde und unter realen Sulfonierbedingungen durchzuführen war, verlief dagegen negativ.

Außerdem wurden noch zwei andere polymere Beschichtungen, die von der Fa. Buser vorgeschlagen worden sind, getestet. Diese Untersuchungen lieferten gleichfalls negative Ergebnisse. Somit muß eingeschätzt werden, daß bei den vorliegenden Sulfonierbedingungen legierte Sonderstähle nicht mit einer organische Schutzschicht vor Korrosion geschützt werden können.

Die TU BAF wurde daraufhin beauftragt, die tatsächlich zu erwartenden Abtragraten für den unbeschichteten Werkstoff 1.4591 zu ermitteln (siehe Tabelle 1.2.3). Das Fazit der Untersuchungen war, daß man mit dieser Sonderlegierung in der Lage ist, einen Sulfreaktor zu fertigen, mit dem mindestens 850 Chargen produzierbar sind. Hierbei wird freilich vorausgesetzt, daß die Wandstärke deutlich stärker als 1,0 mm ist.

Das Projektteam entschloß sich daher, den Reaktor aus dem unbeschichteten Werkstoff herzustellen. Diese Festlegung wurde auch unter Berücksichtigung des zu diesem Zeitpunkt schon erreichten Standes bei der Fertigung der Pilot-SULFA und den bereits bestehenden erheblichen Verzögerungen im Meilensteinplan gefällt.

Eine weitere wichtige Erkenntnis der Recherche war, daß man die geplante Produktionsanlage aus einem anderen Werkstoff herstellen muß. Wie noch ausgeführt wird, zeigte sich bei dem Probetrieb der Anlage, daß die ermittelten Werte für die Abtragate erheblich von den bei der Erprobung gemessenen Werten abwich, was gravierende Auswirkungen zur Folge hatte.

Am 20.04.00 wurde der mechanische Anlagenteil zur Erprobung der Funktionsabläufe der TU BAF zur Verfügung gestellt (ohne Temperaturregelung und Kühlsystem). Ab diesem Zeitpunkt wurde ein Trainee-Programm zur Einarbeitung und zum Einfahren der Anlage absolviert. Festgestellte Mängel und Veränderungen im Prozeßablauf wurden operativ vom Hersteller, der UTF, beseitigt sowie entsprechend neu programmiert.

Man markierte vor dem Einbau des Reaktors in die SULFA Meßpunkte auf dessen Wand, an denen die Wanddicke des Reaktors mit Hilfe eines Ultraschall Impuls-Ercho-Verfahrens ermittelt wurde. Damit bestand die Möglichkeit, den tatsächlichen Reaktorabtrag, der durch die Korrosion verursacht wird, in regelmäßigen Intervallen zu kontrollieren.

Am 29.06.00 wurde die Anlage von Helsa und der TU BAF abgenommen und der TU BAF zur Nutzung im Rahmen des Projektes übergeben. Während der Abnahme wurden die Pflichtenheftvorgaben auf ihre Einhaltung geprüft und zwei Sulfonierzyklen im Realbetrieb durchlaufen. Es stellte sich heraus, daß die Pflichtenheftvorgaben vom Anlagenbauer ordnungsgemäß realisiert wurden. Das TU BAF-Team stellte beim Einfahren der Anlage fest, daß die abgeschätzte Abkühlzeit am Ende des Sulfonierzyklus erheblich überschritten wird. Dieses hat Auswirkungen auf den Durchsatz der Anlage, so daß vereinbart wurde, nach der Anlagenerprobung eine technische Änderung vorzunehmen.

Von diesem Zeitpunkt an wurde die SULFA mit zeitweisen Unterbrechungen anlagentechnisch unter Prozeßbedingungen erprobt.

Während der verfahrensmäßigen Erprobung traten z. T. geringfügige Störungen auf, die vom Hersteller kurzfristig behoben wurden. Als schwerwiegende Mängel wurden an der SULFA festgestellt:

- Unzureichende Kühlung des Reaktors am Ende des Sulfonierzyklus
- starke Korrosion am Reaktorbehälter
- das Absauggebläse ist nicht für den Einsatzfall geeignet (korrosive Prozeßdämpfe führen zum Ausfall des Ventilators)
- mechanischer Verzug des Reaktorbehälters durch die thermische Belastung, der zu einer Schwergängigkeit des Antriebes führte (Lager wurde vom Hersteller umgebaut).

Auf Wunsch des Verfahrensentwicklers wurden Änderungen bzw. Erweiterungen des Steuerprogrammes vorgenommen, um den Prozeß zu optimieren, so wurde z. B. eine zusätzliche Haltezeit in der Aufheizphase eingebaut.

Von der Firma UTF wurde der Anteil Steuerungstechnik als Unterauftrag an die Firma Tränkner Automatisierungstechnik vergeben. Die Steuerung der Anlage, die Temperaturregelung und die Meßdatenerfassung erfolgt mittels einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) mit Bedienerterminal (BT). Über das BT werden die Eingabe von Soll- und Istwerten sowie die Darstellung von Störungsmeldungen und Betriebszuständen realisiert. Alle mechanischen Bewegungen an der SULFA werden durch Endschalter überwacht und die Funktion durch eine Schrittkettenüberwachung kontrolliert.

In den Abarbeitungsschritten können die interessierenden Prozeßkennwerte parametrisiert werden, so daß sich ein flexibler Prozeßablauf zusammenstellen läßt. Zur Erfassung der Materialmengen ist in die Austragsstation ein Wägesystem integriert.

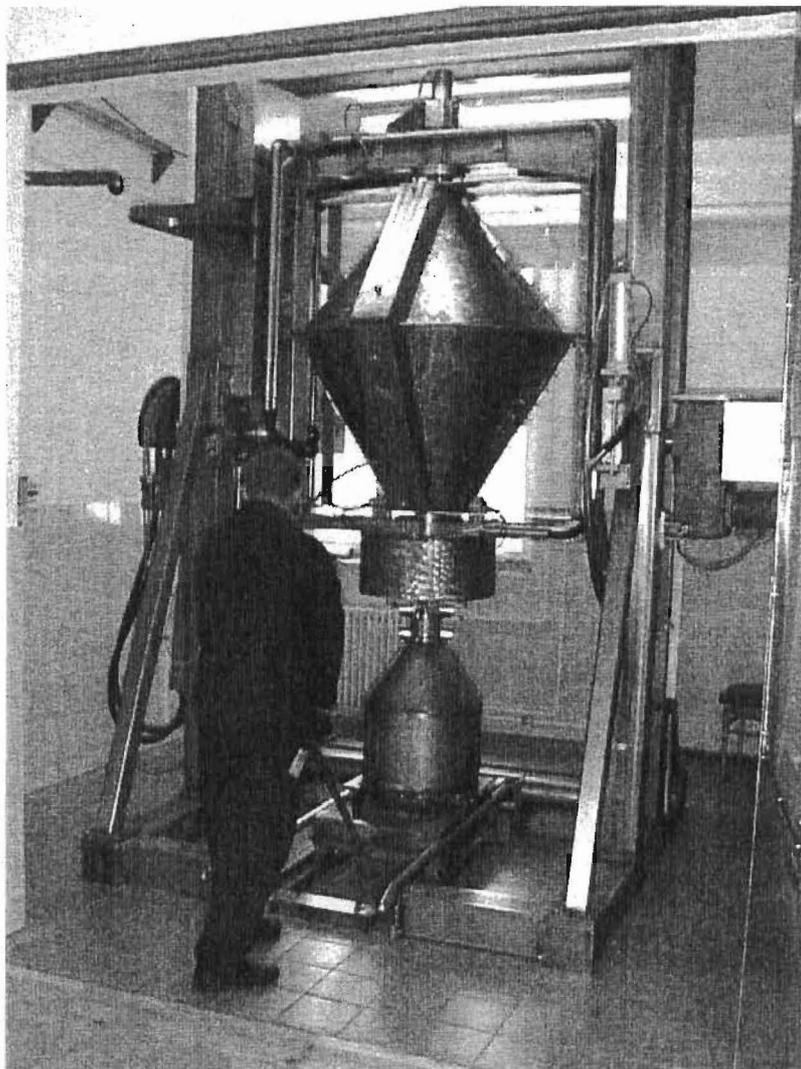
Die SPS ist mit einer Schnittstelle ausgestattet, über die die Kopplung mit einem übergeordneten Rechner erfolgt. Über diese Schnittstelle werden in Echtzeit alle erforderlichen Meßdaten während des Sulfonierzyklus zum Rechner übertragen und dort mit einem speziellen Programm erfaßt, ausgewertet und archiviert.

Bei dem Reaktor handelt es sich um einen Doppelkonusmischer, der indirekt elektrisch beheizt wird.

Die Ausgangsstoffe Copolymer und konzentrierte Schwefelsäure werden dosiert (mittels Waage bzw. Dosierpumpe) in den Reaktor eingebracht.

Das Copolymer und das Sulfprodukt werden in speziellen Transportbehältern gelagert, die an den Reaktor angedockt werden können und durch Schwerkraft in den jeweiligen Positionen des Reaktors entleert bzw. befüllt werden. Die Schwefelsäure wird über einen Dosierkopf zugeführt, der gleichfalls mit dem Reaktor verbunden werden kann. Über den Dosierkopf erfolgt gleichzeitig die Absaugung der entstehenden Schwefelsäuredämpfe. Die heißen Dämpfe werden in einem Glaswärmekühler gekühlt und das Kondensat in einem geeigneten Behälter aufgefangen. Die abgekühlten Gase werden nach Luftbeimischung ins Freie abgeleitet.

**Bild 1.3: Sulfonieranlage**



Im Bild 1.3 ist dargestellt, wie ein Werker von der TU BAF einen Transportbehälter entfernt, der gerade mit Sulfprodukt gefüllt worden ist. Während der Erprobungsphase der SULFA wurden von der TU BAF insgesamt 23 Chargen Sulfprodukt unter Prozeßbedingungen hergestellt.

Der Reaktor wurde 88 Stunden betrieben. Ein Reproduzierbarkeitsversuch gemäß der Vorgabe von den Helsa-Werken sah vor, daß mindestens 10 Chargen mit gleichen Parametern aufeinanderfolgend produziert und ausgewertet werden. Er konnte aus mehreren Gründen nicht mehr durchgeführt werden.

Auf Grund der relativ kurzen Betriebszeit und des intervallmäßigen Einsatzes der Anlage konnte keine verlässliche Aussage zu der Verfügbarkeit und Prozeßsicherheit der Pilot-SULFA getroffen werden. Außerdem stellte es sich heraus, daß die im Pflichtenheft vorgegebenen Standzeiten für den Reaktor nicht erreicht werden (Tabelle 1.3)

**Tabelle 1.3 - Zur Standzeit der SULFA**

Parameter	Vorgaben / Auslegungswerte	IST- Stand
Korrosion Reaktor (Werkstoffabtrag)	maximal 4 mm pro Jahr bzw. maximal 4 mm pro 6000 Betriebsstunden	44 mm pro Jahr <sup>a</sup>
Standzeit des Reaktors	Worst case: 600 Chargen  Best case: 5.333 Chargen	Standzeit entsprechend der Messung <sup>a</sup> : 44 Chargen

<sup>a</sup> Kontrollmessung: 0,64 mm nach 28 Chargen

Nachdem auch noch die Korrosionsproblematik hinsichtlich Auswirkung auf das Sulfprodukt offensichtlich geworden war (siehe Punkt 1.4), wurden weitere geplante Versuche nicht mehr durchgeführt, und die SULFA wurde stillgelegt. Mit anderen Worten, die Anlage konnte für das Herstellen von Sulfprodukten, die für die Herstellung von kugelförmiger Aktivkohle geeignet sind, nicht weiter genutzt werden.

## 1.4 Herstellung verschiedener Aktivkohletypen

### 1.4.1 Wie erreicht man die Aktivkohlequalität?

Es wurden aufgrund der zahlreichen Laborversuche Produkt-Lastenhefte für vier Aktivkohletypen aufgestellt. Hierbei sind zwei Typen mikroporös und die beiden anderen weisen ausgeprägte Bereiche für Mikro- als auch Mesoporen auf. Im folgenden wird zunächst auf die Reproduzierbarkeit der Pilot-SULFA eingegangen. Um aus den erhaltenen Sulfprodukten Aktivkohle vom Typ TACTAA05 (siehe Bild 1.1) herzustellen, wurden sie jeweils in gleicher Art und Weise im Labor zunächst pyrolysiert und anschließend aktiviert.

Im zweiten Abschnitt wird verstärkt auf die mechanischen Eigenschaften der Aktivkohle eingegangen, die mit dem TACT-Verfahren erzielbar sind. Mechanisch stabile Aktivkohlekugeln werden insbesondere für die adsorptiven Innenliner von C-Schutzanzügen benötigt, wie sie von vielen Armeen in der Welt verwendet werden.

### 1.4.2 Zu drei reproduzierbaren Sulfonierversuchen

Die drei Versuche SU 22, SU 30 und SU 31 wurden durchgeführt, um festzustellen, ob man Sulfprodukte mit reproduzierbaren Eigenschaften erhält, wobei gleichzeitig mit den Erzeugnissen verglichen werden sollte, die im Labor hergestellt worden sind.

Bei den Sulfonierversuchen, bei denen die Sulfprodukte SU 22, SU 30 und SU 31 hergestellt wurden, blieben die folgenden Verfahrensparameter konstant:

- Menge Styren-Divinylbenzen (8 %)-Copolymer = 15 kg
- Menge an konzentrierter Schwefelsäure = 30 kg
- Aufheizrate a zwischen 50 und 100°C = 3,7 K/min
- Aufheizrate b zwischen 120 und 150°C = 9,0 K/min
- Reaktionstemperatur = 195 °C
- Haltezeit = 20 Minuten
- Abkühlphase I zwischen 195 und 154°C = 1,3 K/min
- Abkühlphase II zwischen 150 und 100°C = 1,8 K/min

Da es nur in ungenügendem Maße möglich ist, die erhaltenen Sulfprodukte unmittelbar zuverlässig zu charakterisieren, wurde aus den Sulfprodukten SU 22, SU 30 und SU 31 Aktivkohle hergestellt. Die Herstellung der Aktivkohle erfolgte im Labor, da die Komponenten Pilot-KPA und Pilot-NAR nicht installiert waren.

Das Team hatte sich vorgenommen, bei den Reproduzierbarkeitsversuchen die Parameter der Aktivkohletype TACTAA05 einzustellen. Diese Type ist beispielsweise für den Einsatz in C-Schutzanzügen geeignet.

Die Untersuchung der Aktivkohle, die aus den oben angeführten Versuchschargen hergestellt worden sind, ergab aufschlußreiche Resultate (siehe Tabelle 1.4.2 B). Für die Herstellung der Aktivkohle TACTAA05 aus den genannten Sulfprodukten – also auch aus den entsprechenden Sulfprodukten, die im Labor hergestellt worden sind - wurden im Labor folgende Bedingungen bei der Pyrolyse und Aktivierung realisiert: a) Das Sulfprodukt wurde bei 750° C mit einer Haltezeit von 10 Minuten pyrolysiert, um dann den erhaltenen Koks im Bereich von 900 bis 960° C mit Wasserdampf bis zu einem Abbrand von 50 % zu aktivieren. Die Aufheizgeschwindigkeiten betragen bei der Pyrolyse als auch der Aktivierung jeweils 10 K/min.

Beim Vergleich der wichtigsten Lastenheftanforderungen (siehe Tabelle 1.4.2. B) zeigen sich deutliche Abweichungen.

Bei diesen Versuchen traten als Abprodukt ein schwefelsäurehaltiges Kondensat und als Abgas SO<sub>2</sub> auf (Tabelle 1.4.2 A), wobei die maximale Dauer eines Batchversuches 25 Stunden beträgt.

**Tabelle 1.4.2 A - Zu den Emissionen und der Abproduktentsorgung an der SULFA.**

Art der Emission bzw. der Entsorgung	Einheit	
Kondensat	kg	2,8
Konzentration der Schwefelsäure im Kondensat	%	2,4
Neutralisation: Bedarf an 40 %-iger Natronlauge	kg	0,15
Abgas (maximal 8,0 Vol-% Schwefeldioxid)	kg	5,8

**Tabelle 1.4.2 B - Zum Vergleich der Aktivkohleparameter**

Aktivkohleparameter	Soll-Vorgabe gemäß dem Lastenheft für TACTAA05	Istwert	OK?
Spezifische BET-Oberfläche in m <sup>2</sup> /g	1150 ± 100	1100 ± 30	JA
Füllichte in g/cm <sup>3</sup>	0,59 ± 0,04	0,48 ± 0,02	NEIN
Gesamtes Porenvolumen in mm <sup>3</sup> /g	520 ± 40	710 ± 40	NEIN
Anteil der Makroporen (r <sub>p</sub> > 25 nm) in %	2-5	4	JA
Anteil der Mesoporen (3,8 nm ≤ r <sub>p</sub> < 25 nm) in %	9-11	31	NEIN
Anteil der Mikroporen (r <sub>p</sub> < 3,8 nm) in %	84 - 89	65	NEIN
Mittlerer arithmetischer Kugeldurchmesser in mm	0,43 ± 0,04	0,36	NEIN

Die Tabelle 1.4.2 B zeigt den Soll/Ist-Vergleich der Parameter für die Aktivkohle vom Typ TACT AA 05. Die Sollvorgaben basieren auf reproduzierbaren Untersuchungen im Labormaßstab. Die Ist-Parameter wurden erhalten, indem die aus den Sulfchargen SU 22, SU 30 und SU 31 hergestellten Aktivkohlen untersucht wurden.

Übereinstimmung besteht also nur für die Werte der spezifischen BET-Oberfläche und dem Anteil an Makroporen. Die anderen Parameter sind für die sorptive Leistungsfähigkeit der Aktivkohle TACTAA05 ungleich wichtiger. Damit ergibt sich, daß sich die Sulfprodukte der SULFA von denen unterscheiden, die im Labor hergestellt worden sind, obwohl die Prozeßbedingungen vergleichbar sind.

Wie sind die Unterschiede in den wesentlichen Aktivkohleparametern erklärbar? Bereits im Kapitel 1.3 wurde auf die unerwartet hohe Korrosionsrate, die beim Sulfonieren in der SULFA auftritt, hingewiesen. Damit sind Fremdbestandteile im Sulfprodukt, insbesondere Eisen, aber auch Nickel, Chrom, Kupfer und Molybdän zu erwarten. Die Aktivkohle TACTAA05 wurde erhalten, indem die Sulfprodukte SU 22, SU 30 und SU 31 pyrolysiert und anschließend mit Wasserdampf aktiviert worden sind.

Eine wesentliche Rolle bei der technischen Durchführung der Gasaktivierung mit Wasserdampf, insbesondere bei der Herstellung geformter Aktivkohlen, spielt die katalytische Beschleunigung dieses Reaktionsschrittes [Kie80]. Es ist bekannt, daß über die Verwendung von Verbindungen des Eisens eine Beschleunigung der Dampfaktivierung des Koks stattfindet [Kie80].

Wenn man diesen Sachverhalt berücksichtigt, lassen sich die aufgetretenen Abweichungen in den Aktivkohleparametern erklären. Der katalytische Einfluß bei der Aktivierung bewirkt zunächst, daß der äußere Abbrand am Kokskorn verstärkt wird. Daher hat die Aktivkohle, die aus den Sulfprodukten hergestellt worden ist, einen deutlich kleineren mittleren Kugeldurchmesser. Nun ist aber die Füllichte der hergestellten Kohle noch mehr gefallen als der mittlere Kugeldurchmesser. Bereits diese Tatsache weist darauf hin, daß man auch im Koksinneren die Abbrandprozesse verstärkt bzw. beschleunigt hat.

Das verstärkte Abbrennen im Koksinneren während des Aktivierens hat einen erheblichen Einfluß auf die Verteilung der Porenvolumina, was insbesondere bei der vergleichenden Betrachtung der Mikro- und Mesoporen zum Ausdruck kommt. Hier treten erhebliche Abweichungen auf, und da für die sorptive Leistungsfähigkeit der Aktivkohle insbesondere die Mikro- und Mesoporen wichtig sind, hat man aus den Rohstoffen SU 22, SU 30 und SU 31 nicht TACTAA05 hergestellt, sondern eine modifizierte Aktivkohletype.

Man erkennt außerdem an dem erhöhten Gesamtporenvolumen eindeutig den Zusammenhang zur katalytischen Beschleunigung der Aktivierung. Damit stört die Korrosion beim Sulfonieren. Unter diesen Bedingungen ist es nicht möglich, identische Ergebnisse, wie beim Sulfonieren im Labor zu erzielen.

#### **1.4.3 Wie stellt man harte Kohlen her?**

Eine wichtige Zielsetzung des Projektes bestand darin, kugelförmige Aktivkohle herzustellen, die in C-Schutzanzüge eingesetzt werden kann. Diese Anzüge besitzen einen adsorptiven Innenliner, der im Prinzip aus einer einlagigen Schicht Aktivkohle besteht. Beim leistungsschwächsten C-Schutzanzug verwendet man Kugelkohlen mit einem mittleren Durchmesser von 0,44 mm. Die SULFA-TACT's hatten aber - hervorgerufen durch den schnelleren Abbrand - nur noch einen Durchmesser von 0,38 mm. Damit hatte man um 11,6 % kleinere Kugeln als die leistungsschwächsten Aktivkohlen. Die japanische Referenzkohle vom Typ SAR0 hat einen mittleren Durchmesser von 0,53 mm. Das bedeutet, unsere SULFA-TACT-Kohle hat diesen Zielwert um 28,3 % verfehlt. Bei einer einlagigen Kohlebeschichtung vervielfacht sich natürlich dieser Mangel an Aktivkohlemasse, der niemals mit noch so einer bemerkenswerten Porenstruktur kompensiert werden kann. Wenn man kleinere Aktivkohlekugeln verwendet, erreicht man das geforderte Auflagengewicht nicht, was im wesentlichen bedeutet, daß die geforderte Adsorptionskapazität nicht erreicht werden kann. Damit ist die geschilderte beschleunigte Aktivierung des SULFA-Koks ein erheblicher Mangel: Man kann somit mittels der in der Pilot-SULFA hergestellten Aktivkohle keine leistungsgerechten Verbundmaterialien für den C-Schutz zur Verfügung stellen, wobei vorausgesetzt ist, daß von gleichen Ausgangsmaterialien ausgegangen wird.

An kugelförmige Aktivkohle, die für C-Schutzanzüge einsetzbar ist, werden hohe mechanische Anforderungen gestellt. Daher wurde für die mechanische Härte folgender Test durchgeführt: Die Einzelkugel wird mit einem Gewicht belastet. Wenn die Kugel bis zu einem Gewicht  $\leq 550$  g in Takt bleibt, ist diese Aktivkohletype für C-Schutzanzüge geeignet.

Es wurde ermittelt, daß die Sulfonierbedingungen einen entscheidenden Einfluß auf die mechanische Härte haben. Wenn das Sulfprodukt nicht vollständig durchsulfoniert ist, entstehen Versinterungen, Kugelbruch bzw. Hohlkugeln. Hierbei haben die Hohlkugeln einen Hohlraum, der bis zu 60 % des gesamten Kugelvolumens einnehmen kann. Bei den genannten Versuchen zur Reproduzierbarkeit, also bei den Versuchen SU 22, SU 30 und SU 31, wurde diese Forderung nach Durchsulfonierung erfüllt. Die erhaltenen Vollkugeln wiesen auch die geforderte mechanische Härte auf.

Um mechanisch stabile Vollkugeln für den C-Schutz bereitstellen zu können, sind folgende Aufgaben zu lösen:

- A. Der Einfluß der Korrosion beim Sulfonieren muß beseitigt werden.
- B. Es müssen Vollkugeln mit einem Durchmesser hergestellt werden, die einen Durchmesser von  $\geq 0,53$  mm aufweisen. Dieses ist prinzipiell möglich, wenn Copolymerisate mit einem größeren Durchmesser verwendet werden. Es ist aber dann darauf zu achten, daß die Sulfonierung vollständig abläuft, so daß keine Versinterungen und Hohlkugeln auftreten. Dieses wird mit hoher Wahrscheinlichkeit veränderte Prozeßparameter erfordern
- C. Der katalytische Effekt bei der Aktivkohleherstellung, der durch die Korrosion in der SULFA bewirkt wird, muß beseitigt werden.

Zur Lösung der Aufgaben sind weitere Untersuchungen und eine Modifizierung des Verfahrens erforderlich.

## 1.5 Zur Zukunft der Pilot-SULFA

Die Untersuchungen an der Pilot-SULFA wurden aufgrund der bereits nach kurzer Betriebszeit aufgetretenen Korrosion sowie die dadurch bewirkten katalytischen Effekte, die insbesondere beim Aktivieren des Pyrolysekokes auftreten, aus anlagen- und verfahrenstechnischen Gründen abgebrochen. Die SULFA, welche mit hohen Kosten und großem Aufwand errichtet worden ist, darf für weitere Untersuchungen, die für die Entwicklung des Herstellverfahrens notwendig sind, nicht verwendet werden. Damit wurde ein Meilenstein im Projekt erreicht, der schon für sich allein, die Frage nach dem Abbruch des Projektes aufwarf.

Es sind nur zwei Alternativen möglich: Die SULFA erhält eine korrosionsfeste Auskleidung, beispielsweise aus Emaille oder Glas. Hierbei muß aber beachtet werden, daß das Auskleiden aufwendig hinsichtlich der Kosten und der erforderlichen Baumaßnahmen ist. Außerdem ist diese Maßnahme mit einem beträchtlichen Risiko behaftet, da die beiden vorgeschlagenen Werkstoffe bei der thermischen Belastung Risse bilden können. Die andere Alternative besteht darin, die SULFA für verfahrenstechnische Ausbildungsmaßnahmen zu nutzen und für die Sulfonierung ein neues Aggregat aufzubauen. Hierzu hat das Projektteam konkrete Vorstellungen.

## 1.6 Konzeptionen zur Herstellung von Aktivkohle

Die Bedingungen, die bei der Herstellung der kugelförmigen Aktivkohle auf der Basis der Sulfonierung von Styren-Divinyl-Copolymeren eingehalten werden müssen, erforderten, daß bei allen Anlagenkomponenten die Frage der Korrosion beachtet werden mußte. Leider konnte dieses Problem bei der Pilot-SULFA nicht gelöst werden (siehe Punkte 1.2 bis 1.5).

Es stellte sich heraus, daß die Pyrolyse und die Aktivierung – die beiden Prozesse, die nach der Sulfonierung folgen - nicht in der zunächst geplanten anlagentechnischen Variante realisierbar sind. Die Korrosion war auch hier ein wichtiger Faktor, der bei der Planung des Förderprojektes in ungenügendem Maße berücksichtigt, jedoch vor der Herstellphase erkannt wurde. Im folgenden werden die erarbeiteten Konzepte in chronologischer Reihenfolge erörtert, wobei der Schwerpunkt auf der KPA und dem NAR liegt. Hierbei ist die Variante C das jüngste Ergebnis der Verfahrensentwicklung, die der Mittelempfänger für umsetzbar hält. Da aber die TU BAF, die für die Verfahrensentwicklung verantwortlich war, ihre Mitarbeit am 31.12.2000 beendete, konnte bis zum heutigen Zeitpunkt kein endgültiges Pflichtenheft mehr auf der Basis der Variante C erarbeitet werden.

## 1.7 Variante A - Kombinierte Pyrolyse und Aktivierung

Während eines Entwicklungsprojektes zum Thema "Herstellung von kugelförmiger Aktivkohle", das die Helsa-Werke bei der TU BAF in Auftrag gegeben hatten und das vor dem Beginn des DBU-Förderprojektes gestartet und als begleitende Maßnahme fortgesetzt worden war, wurden auch anlagentechnische Untersuchungen im Labormaßstab durchgeführt, die im Ergebnis prinzipiell geeignete Ausrüstungen sowohl für die Pyrolyse als auch die Aktivierung ergaben. Die umfangreichen theoretischen Arbeiten und die durchgeführten Kaltversuche lieferten das Gerüst für die Umsetzung in eine Anlagenkomponente, die als kontinuierliche Pyrolyseanlage (KPA) bezeichnet wurde. Zur Bestätigung der erzielten Ergebnisse und für die Herstellung von Pyrolysekoks in kleineren Mengen wurde eine Labor-KPA hergestellt. Sie bildete zunächst eine Vorstufe für die Auslegung der entsprechenden Pyrolyseanlage, die eine wichtige Komponente der im Rahmen des DBU-Förderprojektes zu errichtenden Pilotanlage darstellt.

Bei den Laboruntersuchungen bestätigte es sich, daß man den neu konzipierten und kontinuierlich arbeitenden sogenannten Paddelwellenreaktor nutzen kann, um das Sulfprodukt im ersten Reaktorabschnitt zu pyrolysieren und im zweiten Abschnitt den zwischenzeitlich entstandenen Koks zu aktivieren, wenn die notwendigen Randbedingungen eingestellt werden. Damit hätte man eine elegante Möglichkeit, Aktivkohle aus dem Sulfprodukt herzustellen, bei der nur ein kontinuierlicher Reaktor notwendig ist, in dem während eines Durchlaufes pyrolysiert und aktiviert wird.

Zweifelsfrei besitzt diese Variante wesentliche Verfahrensvorteile, und zwar hinsichtlich Qualität und Wirtschaftlichkeit. Diese Laborerfahrungen waren vielversprechend, so daß die TU BAF ein Pflichtenheft "Pilot-KPA" auf der Grundlage der geschilderten Verfahrensweise erarbeitete. Es wurde besonderer Wert auf die Einhaltung des kritischen Prozeßparameters "einheitliche Verweilzeit" gelegt. Hierbei geht es im wesentlichen um die Wechselwirkung zwischen dem physikalisch-chemischen Ablauf und dem Transportprozeß. Sie bestimmt die Durchmischung und die Verweilzeit im Prozeßraum bei kontinuierlicher Betriebsweise und muß beim Übertragen auf industrielle Maßstäbe beachtet werden. So ist eine Verweilzeit von mindestens 3 Stunden erforderlich, wobei das Verweilzeitspektrum eng zu halten ist.

Da man das in der SULFA hergestellte Zwischenprodukt, das Sulfprodukt, im ersten Schritt pyrolysieren muß, ergibt sich aufgrund der gegebenen Prozeßbedingungen (siehe Punkt II) eine verfahrenstechnische Herausforderung. Es muß nämlich bei etwa 750°C mit einer korrosiv wirkenden Gasatmosphäre, die SO<sub>2</sub> enthält, umgegangen werden. Wenn nun auch noch im Reaktor gleichzeitig die Aktivierung des Pyrolyseproduktes durchgeführt wird, die im Bereich 850 bis 930 °C realisiert werden muß, wird noch eine andere schwefelhaltige Reaktionskomponente, nämlich H<sub>2</sub>S, freigesetzt. Die Möglichkeit, daß auch dieses Gas mit der Reaktorwand reagiert, mußte bei der Auslegung beachtet werden.

Durch die Pyrolyse in einer sauerstofffreien Gasatmosphäre entsteht aus dem Sulfprodukt ein poröser fester Koks, wobei neben SO<sub>2</sub>, Wasserstoff, wenig C-haltige Gase, kondensierbare Kohlenwasserstoffe und Wasser freigesetzt werden. Die Menge des freiwerdenden SO<sub>2</sub> hängt von der Schwefelbindungsform im Sulfprodukt ab (Verhältnis Sulfonsäure-/Sulfogruppen). Bei der sich anschließenden Aktivierung des Kokses handelt es sich um eine selektive partielle Kohlenstoffvergasung mittels Dampf/CO<sub>2</sub>- Gemischen. Hierbei wird freiwerdendes SO<sub>2</sub> sofort zu H<sub>2</sub>S reduziert.

Auch das H<sub>2</sub>S wirkt im Bereich von 850 bis 930°C extrem korrosiv. Intensive Recherchen ergaben, daß andere Anlagenhersteller für diese Prozeßbedingungen keine befriedigende Lösung gefunden haben.

#### 1.7.1 Zum Pflichtenheft

Basierend auf den Ergebnissen der Laborentwicklung wurde im Rahmen des Förderprojektes ein Pflichtenheft für eine "Kontinuierliche Pyrolyseanlage" erstellt, mit der man das in der SULFA hergestellte Zwischenprodukt während eines Prozeßschrittes pyrolysieren und aktivieren kann, so daß schließlich kugelförmige Aktivkohle als Austragsgut erhalten wird.

Eine wesentliche Forderung der Helsa-Werke für die Auslegung aller Anlagenkomponenten der Pilotanlage war es, daß alle verfahrenstechnischen Lösungen auf eine Produktionsanlage mit einer Kapazität von 400 Jahrestonnen Aktivkohle übertragbar sind. Der im Förderprojekt verantwortliche Partner für die Verfahrensentwicklung, die TU BAF, legte daher hauptsächlich aus diesem Aspekt für die Pilot-KPA eine kontinuierliche Betriebsweise fest. Hierbei wurde als Durchsatzleistung eine max. Einsatzmenge an Sulfprodukt von 20 l/h zugrunde gelegt.

Auf der Grundlage von zahlreichen Laboruntersuchungen wurde ein sogenannter Paddelwellenreaktor konstruiert, der den Verfahrensbedingungen am besten entsprach. Er besteht im wesentlichen aus einem liegenden Reaktorrohr mit einer darin befindlichen drehbar gelagerten Welle. Über den Umfang und die Länge der Welle verteilt, sind Misch- und Transportelemente für das Einsatzgut, sogenannte Paddel, angebracht. Im Ein- und Auslaufteil des Rohres besitzt die Welle jeweils eine Transportschnecke.

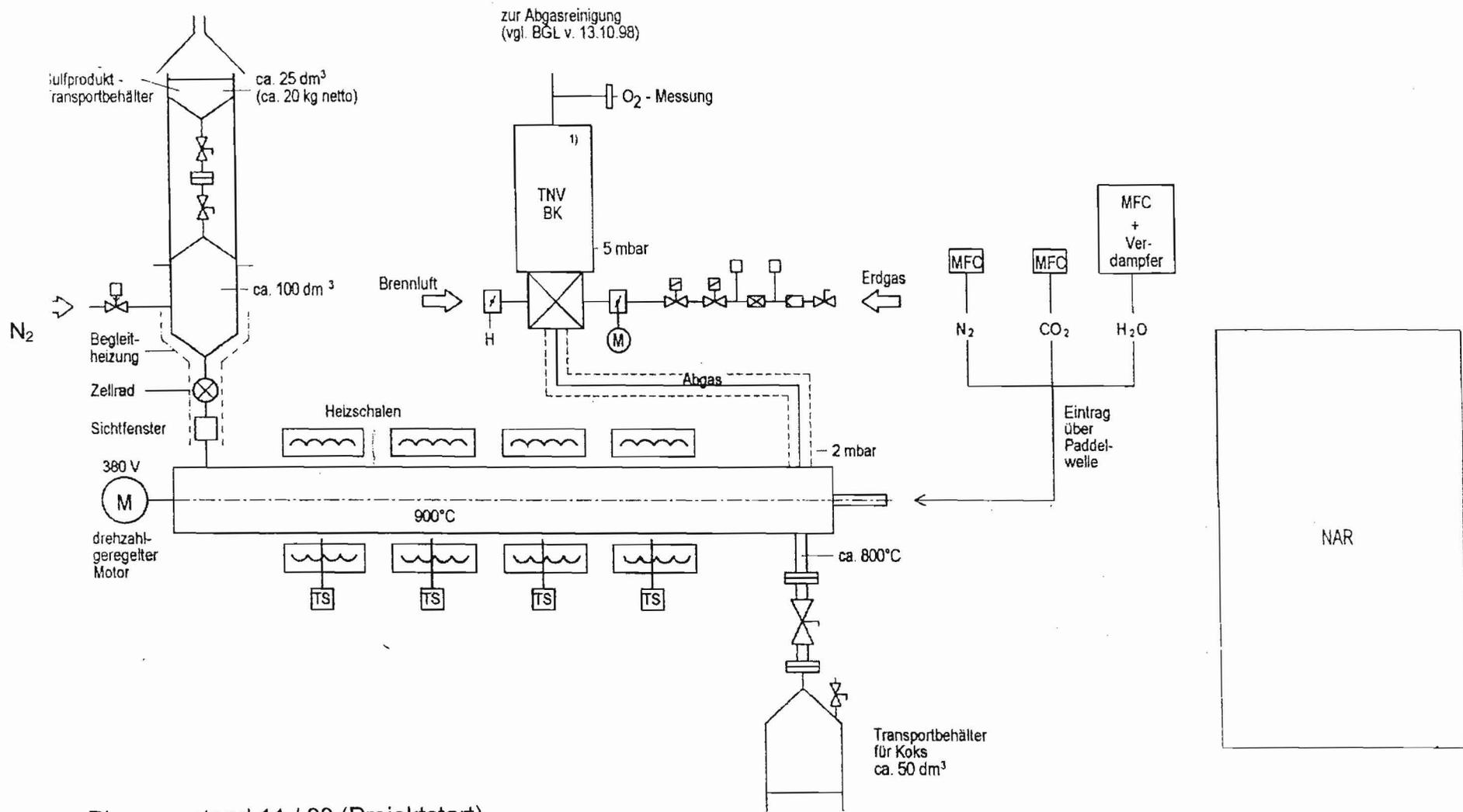
Die Misch- und Transportpaddel haben die Aufgabe, die Feststoffpartikel des Einsatzgutes durch den Reaktor zu transportieren und dabei für eine ausreichende Durchmischung sowie einen guten Feststoff-Gaskontakt zu sorgen, ohne jedoch dabei das Verweilzeitspektrum für den Feststoff zu verbreitern. In Kaltversuchen konnte bestätigt werden, dass es durch eine entsprechende konstruktive Gestaltung und Anordnung der Paddel gelingt, die Durchmischung der Partikel zonenweise spezifisch einzustellen. Darüber hinaus wird durch die zur Wellenachse geneigt angeordnete Transportpaddel

die Gasströmung verwirbelt, wodurch eine Beschleunigung des Stoffübergangs erfolgt.

Die Auslegung der Pilot-KPA (Variante Paddelwelle) ist durch folgende weitere Hauptmerkmale gekennzeichnet (siehe Bild 1.7.1 und Konstruktionsentwurf im Anhang A5):

- Variable Drehzahlregelung der Paddelwelle
- Feststoffverweilzeiten bis zu 3 Stunden
- einstellbare Aufheizraten von  $< 35$  K/min
- Einsatz von hitzebeständigem (bis  $1000^{\circ}\text{C}$ ) und gegenüber  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  resistentem Material
- Zuführungsmöglichkeiten von Spülgas und Wasserdampf über die Welle und von außen
- gasdichter Bunker mit Dosiersystem für das Einsatzgut sowie gasdichtes Austragssystem
- Zufuhr von Kissengas in Bunker und Auffangbehälter
- elektrisch beheizter Reaktor, wobei die außen liegende Heizung in mehrere getrennt regelbare Heizzonen unterteilt ist
- Temperaturmeßstellen am Beginn und Ende jeder Heizzone
- sichere Ableitung der Abgase
- Möglichkeit der Teilverbrennung der Pyrolysegase im Reaktor
- Bereitstellung von Reaktorspülgas mittels erdgasbetriebener Brennkammer, Kühlung bzw. Konditionierung durch Wasserdampfeinspritzung
- MSR-Technik zur Erfassung, Regelung und Visualisierung der Prozeßparameter (Temperatur, Druck, Dosiermenge, Gasmengen)
- Meßdatenerfassung mittels Rechner

**Bild 1.7.1 Baugliedplan Kontinuierliche-Pyrolyse-Anlage**



Planungsstand 11 / 98 (Projektstart)

Als Konstruktionsanforderungen für den eigentlichen Reaktor sind folgende Abmaße vorgegeben:

- Gesamtlänge ca. 4,0 m
- Durchmesser innen ca. 0,5 m
- Mischpaddel 50 Stück
- Transportpaddel 50 Stück
- Spaltmaß Paddel / Reaktorwand (3 ±1) mm

Im Rahmen einer detaillierten Prüfung des vorgelegten Pflichtenheftes wurde deutlich, daß die Vorgaben zwar als Verfahrensanforderungen optimal sind, sich jedoch nur schwer konstruktiv umsetzen lassen. Dieses gilt insbesondere für die Reaktorabmaße unter Berücksichtigung der Prozeßbedingungen. Die Fa. UTF, die im Rahmen des Projektes für die Herstellung der Anlagenkomponenten zuständig war, sah sich nicht in der Lage, die gestellten Anforderungen anlagentechnisch umzusetzen. So mußte aufgrund der hohen Temperaturen mit einem Verzug des Reaktorrohres bzw. der Paddelwelle gerechnet werden, der einen störungsfreien Betrieb der Pilot-KPA unmöglich macht. Um dieses Problem zu umgehen, wurde auch die Möglichkeit einer Modulbauweise der Ausrüstungen erörtert. Der Reaktor sollte in dieser Variante in Einzelsegmente von etwa 0,8 m Länge untergliedert werden, die in geeigneter Weise miteinander verbunden werden sollten.

Auch diese Variante wurde schließlich vom Projektteam als im Rahmen des Projektes nicht umsetzbar und als nur eingeschränkt auf eine technische Anlage übertragbar eingestuft. Daher verwarf das Projektteam trotz mehrfacher zeitaufwendiger Überarbeitung der Konzeption diesen Lösungsansatz zur Herstellung der KPA/NAR-Anlage. Außerdem war aufgrund des mehrfachen Ausfalls der Labor-KPA deutlich geworden, daß man keinen geeigneten Werkstoff hatte, um dem gleichzeitigen korrosiven Angriff von H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> zu begegnen.

### 1.7.2 Vergleichende verfahrenstechnische Untersuchungen

Parallel zur Auslegung der Anlagenkomponenten "Kontinuierliche Pyrolyse (Pilot-KPA)" und "Nachaktivierungsreaktor (NAR)" wurden verfahrenstechnische Untersuchungen mittels der Labor-KPA, die in Sonderstahl ausgeführt war, durchgeführt, um theoretische Annahmen zum Verweilzeitverhalten zu prüfen. Für diese Arbeiten wurde diese Ausrüstung unter anderem auch über zwei Wochen in einem Dauerbetrieb gefahren. Es zeigte sich, daß trotz der Verwendung des hitzebeständigen und legierten Stahls 1.4841 (Kurzbezeichnung des Werkstoffs: X 15 CrNiSi 25 20) und einer Beschichtung der Paddelwelle nur vergleichsweise geringe Standzeiten der Ausrüstungen erreicht werden, die für einen technischen Betrieb nicht akzeptabel sind. Speziell bei Temperaturen > 700 °C kam es im Reaktorrohr zu einer starken Korrosion, die zum mehrfachen Ausfall der Labor-KPA führte. So konnten im Rahmen von zwei durchgeführten Kampagnen lediglich Standzeiten von ca. 250 Betriebsstunden (bei Prozeßbedingungen) erreicht werden. Es trat ein hoher Verschleiß an der Paddelwelle auf, so daß sie erneuert werden mußte. Auf Grund ihres vergleichsweise komplexen Aufbaus war die Reparatur bzw. Neuanfertigung bereits für die Laborausrüstung zeit- und kostenaufwendig.

Diese Sachverhalte führten zu der Erkenntnis, daß die Werkstofffrage bei dem entwickelten Verfahren zur Herstellung von kugelförmiger Aktivkohle die zentrale Problematik bei der Herstellung der Anlagentechnik darstellt und im Verlaufe der Projektbearbeitung bisher unterschätzt wurde.

Um diese gravierenden Probleme zu lösen, wurden als weitere Arbeitsschritte festgelegt:

- Überarbeiten des vorgelegten Pflichtenheftes der KPA und des NAR
- Überprüfen der Verfahrensdurchführung mit dem Ziel des "Entschärfens" der kritischen Prozeßverhältnisse
- Durchführen einer umfangreichen Werkstoffrecherche mit anschließendem Werkstofftest unter prozeßnahen Bedingungen

## 1.8 Variante B - Paddelwelle und Wirbelschicht

Nach dem Abarbeiten der unter Punkt 1.7.2 genannten Maßnahmen wurden folgende Schlußfolgerungen durch das Projektteam gezogen:

- Die Prozeßschritte Pyrolyse und Aktivierung sind nur in getrennten Anlagenkomponenten durchführbar. Unter dieser Voraussetzung werden die Anforderungen an die Anlagentechnik entschärft und die Verfahrensdurchführung gestaltet sich einfacher (Entkopplung der beiden Prozeßschritte, Gasführung). Es ist aber von Nachteil, daß das Einsatzgut länger in den beiden Anlagen verweilen muß und einer erhöhten Belastung ausgesetzt ist.
- Der ursprünglich vorgesehene Werkstoff 1.4841 (Kurzbezeichnung des Werkstoffs: X 15 CrNiSi 25 20) ist für die Herstellung des Reaktors und der Paddelwelle bei Temperaturen > 600°C nicht verwendbar.
- Um den geplanten Kostenrahmen für die Komponenten nicht drastisch zu überschreiten, sind Einschränkungen bei der aufwendigen MSR-Technik und eine Verringerung des Stoffdurchsatzes, der durch die beiden Anlagenkomponenten der Pilotanlage gehen soll, erforderlich. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß eine Übertragbarkeit der Komponenten auf eine technische Anlage trotzdem gegeben bleibt.

Die Variante B sieht vor, die Pyrolyse in einem Paddelwellenreaktor und die Aktivierung in einer Wirbelschichtanlage durchzuführen.

### 1.8.1 Nochmalige Werkstofftests

Es wurde ein Testprogramm für die Ermittlung eines geeigneten Werkstoffes für den Reaktor gestartet. Im Ergebnis der Werkstoffrecherchen wurden folgende Werkstoffe für einen Test ausgewählt:

- 1.4871 (Kurzbezeichnung des Werkstoffs: X 53 CrMnNiN 21 9)
- 1.4762 (Kurzbezeichnung des Werkstoffs: X 10 CrAl 24)
- 2.4889 (Kurzbezeichnung des Werkstoffs: X 5 NiCr 28 FeSiCe)
- 1.4742 (Kurzbezeichnung des Werkstoffs: X 10 CrAl 18)
- eine SiC-Keramik

Aus den aufgeführten Werkstoffen wurden Segmente angefertigt, mit denen die Paddelwelle der Laborausüstung bestückt wurde. In der Labor-KPA, dem Paddelwellenreaktor, sind diese Materialien 650 Stunden lang bei 600 °C getestet worden. Es wurde 170 Stunden lang Sulfprodukt pyrolysiert und 480 Stunden lang ein Warmhaltebetrieb aufrechterhalten.

Man konnte keine offensichtliche Schädigung an den Segmenten feststellen. Auch die Ausmessung der Paddelsegmente ergab, daß nach der erwähnten Versuchsdauer kein signifikanter Materialabtrag stattgefunden hat.

Weitergehende Untersuchungen (höhere Temperaturen) wurden an verschiedenen SiC-Keramiken, jedoch nicht unter praxisnahen Bedingungen, vorgenommen.

Nach diesen Versuchen und einer Diskussion mit den Werkstoffherstellern wurde folgendes Fazit für den Einsatz von SiC-Keramik gezogen:

1. SiC-Verbundwerkstoffe sind vergleichsweise so teurer, daß sie für den Einsatz in einer technischen Anlage nicht in Frage kommen
2. Die getesteten Keramiken sind nicht poredicht. Aus diesem Grund ist eine Verwendung für ein Pyrolyserohr und eine Aktivieranlage kritisch zu betrachten.
3. Die Oberfläche der Materialien muß versiegelt sein, da bei freigelegtem Fasergerüst eine Materialveränderung festgestellt wurde. Eine Abrasion kann beim geplanten Einsatz nicht ausgeschlossen werden, wodurch vermutlich die Oberfläche der Materialien geschädigt wird.
4. Es gibt Konstruktionsvarianten für den Reaktor der KPA, die prinzipiell mit SiC-Verbundwerkstoffen realisiert werden können.
5. Der Werkstofftest wurde nicht unter praxisnahen Prozeßbedingungen im Bereich > 650°C durchgeführt, da die TU BAF, der Verfahrensentwickler, nicht über entsprechende Möglichkeiten verfügte.

Aufgrund der bei den Punkten 1. bis 3. aufgeführten Tatsachen wurde davon Abstand genommen, die SiC Keramik in der KPA oder dem NAR einzusetzen. Der Verfahrensentwickler empfahl daraufhin, daß man für die Pilot-KPA einen metallischen Werkstoff verwenden kann, wobei aber die Temperaturen nicht größer als 600 °C sein dürfen. Hierbei muß aber mit einer deutlichen Erhöhung der Verweilzeit gerechnet werden, da man im Labor festgestellt hatte, daß die Pyrolyse bei Temperaturen zwischen 650 bis 700 °C in effektiver Art und Weise durchführbar ist.

### **1.8.2 Pyrolyse und Aktivierung - gekoppelte Betriebsweise**

Auf Grund der Ergebnisse, die beim nochmaligen Werkstofftest erzielt worden sind, mußte das Verfahrenskonzept geändert werden. Die wesentlichen Probleme, die damit zusammenhängen, konnten dadurch gelöst werden, daß man sich entschloß, die beiden Prozesse Pyrolyse und Aktivierung strikt getrennt voneinander durchzuführen.

Nach der technischen Auslegung wurden separate Pflichtenhefte für die Anlagenkomponente KPA (Pyrolyse) und die Anlagenkomponente Nach-

Aktivierungsreaktor (NAR) erstellt. Beim NAR bezieht sich dann die Vorsilbe "Nach" darauf, daß die Aktivierung **nach** der Pyrolyse durchgeführt wird.

Darüber hinaus ist es für die Verfahrensdurchführung zweckmäßig, die Prozeßschritte Pyrolyse und Aktivierung direkt zu koppeln, das heißt es erfolgt keine Ausschleusung und Abkühlung des Kokses nach der Pyrolyse. Die wesentlichen Gründe hierfür sind:

- Keine Verringerung der Reaktivität des Pyrolysekokes
- keine zusätzliche mechanische und thermische Belastung des Kokses
- minimale Durchlaufzeiten

Aus diesen Gründen wurden zunächst Pflichtenhefte für komplex kontinuierlich arbeitende Komponenten erarbeitet, wobei die KPA über eine Ankopplungsstufe mit dem NAR verbunden wurde. Der in der KPA hergestellte Koks wird bei dieser Variante kontinuierlich dem NAR zugeführt. Die Prüfung der Realisierbarkeit ließ jedoch wesentliche Grenzen der Machbarkeit erkennen:

- Der Raum, in dem diese komplexe Anlagenanordnung aufgestellt werden sollte, ließ einen Aufbau in der geplanten Weise nicht zu, da die zur Verfügung stehende Raumhöhe von 5 m nicht ausreichend war.
- Die direkte Kopplung der Stufen KPA/NAR ließ betriebstechnische Schwierigkeiten erwarten, die beispielsweise im Falle von Störungen innerhalb einer Anlagenkomponente auftreten.
- Der gekoppelte Betrieb verkompliziert die verfahrenstechnischen Anforderungen (u. a. Betrieb der Anlage, An- und Abfahrregime, Produktüberwachung, Entkopplung der Gasströmungen) und wirkt sich nachteilig auf eine konstante Produktqualität aus.

Daher wurde festgelegt, die beiden Stufen auch verfahrenstechnisch zu entkoppeln, d. h. man muß zwei getrennte Anlagenkomponenten erstellen. Der Koks wird nach der Pyrolyse aus der KPA ausgeschleust und zwischengelagert. Die Aktivierung erfolgt zeitversetzt und losgelöst von der Pyrolyse.

Die Pflichtenhefte für diese Realisierungsvariante wurden im Oktober 99 fertiggestellt.

### **1.8.3 Pflichtenheft Pilot-KPA**

Die Auslegung der Pilot-KPA (Pflichtenheft vom 27.10.99) unterscheidet sich in folgenden wesentlichen Punkten von der Variante A (siehe Punkt 1.7) :

- Es erfolgt keine Aktivierung in der Pilot-KPA
- die maximale Prozeßtemperatur beträgt 750°C
- die Verweilzeit (bei Prozeßtemp.) beträgt mindestens 40 min
- die Zugabemenge des Sulfproduktes beträgt maximal 8 kg/h
- die Pilot-KPA hat eine Gesamtlänge von 1.80 m
- die Länge der paddelbesetzten Zone beträgt 1.50 m
- der Außendurchmesser des Reaktorrohrs beträgt 0,30 m
- 78 Misch- sowie 26 Transportpaddel sind notwendig
- der MSR-Aufwand wurde deutlich verringert

Es mußte festgestellt werden, daß die Werkstoffproblematik, insbesondere bei der vorgesehenen Temperatur von 750°C, auch für diese Auslegung nicht abschließend geklärt werden konnte. Die Pyrolyse wird bei Temperaturen zwischen 600 bis 650 °C durchgeführt.

#### 1.8.4 Pflichtenheft Pilot-Aktivierungsreaktor (NAR)

Als Reaktor für die Aktivierung des KPA-Kokses wurde vom Verfahrensentwickler, der TU BAF, eine **kontinuierliche Wirbelschichttrinne (WSR)** vorgesehen. Diese Ausrüstung zeichnet sich durch eine annähernd gleiche Verweilzeit für alle Kokspartikel und folglich eine gleichbleibende Produktqualität auch im kontinuierlichen Betrieb aus. Nachteilig bei Wirbelschichten, die bei Temperaturen größer als 800 °C betrieben werden müssen, ist das vergleichsweise schockartige Aufheizen des Kokses, was zu einem Kornbruch führen kann. Um dieses Problem zu umgehen, wird der Koks in einer entsprechend gestalteten Eintragszone von Raumtemperatur auf etwa 700 °C aufgeheizt.

Für die Erzeugung des Aktivierungs- und Wirbelmediums dient eine mit Erdgas beheizte Brennkammer. Wirbelrinne und Brennkammer bilden eine bauliche Einheit, wobei sie strömungsmäßig durch einen Gasverteiler (Anströmboden) miteinander gekoppelt werden sollten. Das Verbrennungsgas der Brennkammer wird mit Dampf angereichert.

Die Aktivierung des Kokses erfolgt im Bereich von 810 bis 860 °C. Obwohl keine Versuchsanlage zur Erprobung der Lösungskonzeption vorlag, sollte der NAR der Pilotanlage als kontinuierliche WSR aufgebaut werden. Man entschied sich trotzdem für diese Variante, da die TU BAF mit Labor-Wirbelschichtanlagen Erfahrungen gesammelt hatte, die verbliebenen Projektmittel einen Aufbau einer Versuchsanlage nicht zuließen und der Zeitverzug im Meilensteinplan bereits beachtlich war.

Die Pilot-WSR wurde für einen stündlichen Durchsatz von 1 kg kugelförmiger Aktivkohle ausgelegt.

Die WSR besteht gemäß der Auslegung durch die TU BAF aus folgenden Hauptkomponenten:

- Kokszuführungssystem mit Dosiereinrichtung und Aufheizzone (bis 700 °C),
- Wirbelschichttrinne:
  - Hochtemperaturreaktor: für die Prozeßtemperatur gilt, daß mind. 850 °C und maximal 1000 °C reproduzierbar einstellbar sind
  - Rinnenkörper mit einstellbarer Neigung
  - Anströmboden, der in 5 gleich große Segmente unterteilt ist, wobei die Segmente durch höhenverstellbare Wehre getrennt sind; Material: poröse Quarz- oder Keramikplatte; gasdichte Segmente
  - Abgas wird zur thermischen Nachverbrennung (TNV) abgeführt; Möglichkeit zur Luftfeinblasung und zur Einstellung eines Unterdruckes im Reaktor
  - Regulierung der Wirbelschichthöhe durch eine geeignete mechanische Austragsvorrichtung

- Brennkammer:
  - erdgasbetrieben, wobei ein Luftfaktor von 0,9 bis 1,0 erreicht werden muß
  - die maximale Temperatur beträgt 1100°C
  - ein thermischer Wirkungsgrad von > 60 % muß sich einstellen
  - die Möglichkeit für das Zudosieren von Wasserdampf oder Wasser muß bestehen
- Austragssystem für das Aktivat:
  - höhenverstellbares Austragsrohr, das in die Wirbelschicht hineinragt und mit einem Auffangbehälter verbunden ist
  - Probeentnahmevorrichtung
  - Aktivatkühlung

### 1.8.5 Unabhängige Prüfung der Pflichtenhefte

Der Mittelempfänger, die Helsa-Werke, nahm im August 1999 Kontakt mit einem unabhängigen Institut auf, das über langjährige Erfahrungen auf dem Gebiet von Hochtemperaturprozessen verfügt. Es handelte sich um das Institut für Energie- und Verfahrenstechnik in Bremerhaven (IEV). Der Kontakt kam im Rahmen der Vorplanungen zu der TACT-Produktionsanlage zustande. Es war von Beginn an klar, daß die Projektpartner – die TU BAF und UTF – aufgrund ihrer begrenzten Kapazitäten nicht als Hersteller für die Produktionsanlage in Frage kommen.

Für die durchzuführenden Vorplanungsarbeiten für eine Produktionsanlage waren aber nun zuverlässige Daten notwendig, die man mit der Pilotanlage bereits bis zu diesem Zeitpunkt hatte gewinnen wollen. Diese Datenquelle war freilich aufgrund des Standes im Meilensteinplan, der Kostenentwicklung im DBU-Förderprojekt und der damit zusammenhängenden finanziellen Probleme, die insbesondere zwischen den Projektpartnern bestanden, nicht vorhanden. Außerdem waren die Helsa-Werke hinsichtlich des Verfahrenskonzeptionen verunsichert, da sowohl zwischenzeitlich erhebliche Probleme bei der Realisierung der Pilot-SULFA aufgetreten waren als auch mehrere verfahrenstechnische Konzepte verworfen bzw. erheblich verändert werden mußten. Es kam noch hinzu, daß die Frage nach dem geeigneten Werkstoff nicht gelöst war.

Die Helsa-Werke beauftragten daher das IEV zunächst mit einer unabhängigen Stellungnahme zu dem bisher vorliegenden Konzept zur Verfahrenstechnik der Pilotanlage.

In einer ersten grundsätzlichen Einschätzung des IEV wurden folgende Hinweise zu den Komponenten KPA und NAR gegeben:

- Bei einer Maßstabsvergrößerung ist grundsätzlich die geometrische Ähnlichkeit der Komponenten zu beachten. Eine Ähnlichkeitsanalyse ergibt, daß elektrisch beheizte Komponenten nicht auf brennstoffbeheizte Komponenten übertragbar sind. Eine elektrisch beheizte Ausführung kommt aber für eine technische Anlage aus verfahrenstechnischen und betriebswirtschaftlichen Gründen nicht in Betracht.
- Die Ausbildung der KPA in Rohrform ist aus verschiedenen Aspekten ungünstig.

- Als apparatetechnisch kritisch wurde eingeschätzt, daß man mehrere Thermolemente und Gaszuführungslanzen über Drehdurchführungen in die Pilot-KPA einbringen wollte.
- Die Auswahl eines geeigneten Werkstoffes wird als sehr entscheidend bewertet. So sind die bisher in Betracht gezogenen Werkstoffe nach der Einschätzung des IEV nicht für die KPA geeignet.
- Der Aufwand an Meß- und Regeltechnik wird als zu hoch eingeschätzt. Dies verkompliziert den Betrieb der Ausrüstung und verursacht einen erheblichen Kostenaufwand.
- Im NAR sollte auf eine Direkteinspritzung von Wasser verzichtet werden.
- Es wird bezweifelt, daß ein zuverlässiger Betrieb der Wirbelschichttrinne für die geplanten Durchsätze der Pilotanlage mit der erstellten Konstruktion (eine Brennkammer) und dem in Frage kommenden Einsatzgut realisierbar ist. Man muß hierbei mit Problemen bei der Gasverteilung sowie mit der Möglichkeit rechnen, daß sich der Anströmboden zusetzt.
- Für einen Produktionsbetrieb der Ausrüstungen ist es zweckmäßig, wenn beide Anlagenkomponenten eine ähnliche Konstruktion aufweisen. Der Betrieb der Produktionsanlage gestaltet sich in diesem Fall einfacher.
- Für die Ausführung der Komponenten ist anzustreben, einfachere Konstruktionslösungen zu verwenden.

Auf Grund dieser, aus der Sicht des Mittelempfängers im wesentlichen begründeten, Einwände wurde die Konzeption der KPA und des NAR nochmals zur Diskussion gestellt. Der für die Herstellung der Ausrüstungen verantwortliche Projektpartner, die UTF, befürwortete diese Vorgehensweise, da für die zu diesem Zeitpunkt eventuell zum Einsatz kommenden SiC-Verbundwerkstoffe einfache Konstruktionen erforderlich sind.

## **1.9 Variante C - Pyrolyse und Aktivierung im Drehrohrföfen**

### **1.9.1 Voruntersuchungen zum Erstellen des Pflichtenhefts**

Unter Berücksichtigung der im Punkt 1.8.5 aufgeführten Aspekte wurde zwischen den Projektpartnern abgestimmt, daß Versuche im Labormaßstab zur Einsetzbarkeit eines modifizierten Drehrohres für die Pyrolyse und die Aktivierung durchgeführt werden.

Das hinreichend bekannte Drehrohrprinzip zeichnet sich hierbei durch seine einfache und robuste Konstruktion aus und läßt sich relativ kostengünstig herstellen.

Aus terminlichen Gründen wurde vereinbart, daß die Auslegungsversuche parallel durch die TU BAF und das IEV Bremerhaven auszuführen sind.

Die Ergebnisse der Versuche wurden gegenseitig ausgetauscht und im Projektteam erörtert. Folgende Feststellungen und Entscheidungen wurden abschließend getroffen:

- Ein mit speziellen Einbauten versehenes Drehrohr ist für die Prozeßstufen Pyrolyse des Sulfproduktes und Aktivierung des Pyrolysekokes einsetzbar. Der Aufbau der Drehrohre kann für beide Komponenten weitgehend übereinstimmen. Die ermittelten Korrelationen und Modellgleichungen, die für den von der TU BAF entwickelten "Paddelwellenreaktor" gelten, können aber nicht unmittelbar auf dieses Drehrohrprinzip übertragen werden.
- Das mit den speziellen Einbauten versehene Drehrohr verfügt hinsichtlich Durchsatz und Füllgrad über Vorteile gegenüber dem "Paddelwellenreaktor".
- Unter der Voraussetzung der getrennten Durchführung der Prozeßschritte Pyrolyse und Aktivierung kann der Reaktor in einer metallischen Ausführung hergestellt werden. Ein geeigneter Werkstoff ist auszuwählen und zu testen.
- Im Reaktor ist ein Gegenstrom-Wärmetransport zu realisieren.
- Der Reaktor wird mit einer Innenheizung ausgestattet (Dieses Prinzip ist auf eine technische Anlage übertragbar.). Eine elektrische Stützheizung zur Kompensation von Wärmeverlusten ist zweckmäßig.
- Die Vorgaben zu den einzustellenden Temperaturprofilen über die Drehrohlänge sind einzuhalten.
- Das Drehrohr ist so auszulegen, daß trotz der hohen Verweilzeiten von etwa 5 Stunden der gewünschte Prozeß nach einem Durchlauf abgeschlossen ist.

Zur weiteren Vorgehensweise wurde vereinbart:

- Die TU BAF erstellt ein Pflichtenheft, das auf den getroffenen Festlegungen basiert und im wesentlichen die Verfahrensanforderungen enthält. Hierbei sollen Hinweise zur anlagentechnischen Umsetzung nur dann gegeben werden, wenn sie zwingend notwendig sind.
- Der Verfahrensentwickler, die TU BAF, wünscht weitergehende Versuche und Aussagen zu der Drehrohrauslegung des IEV erforderlich (Wärmebilanz, Temperaturprofile bei Innenheizung, konstruktive Möglichkeiten zur Verringerung der Temperaturbelastung des Gutes am Eintrag und Austrag).
- Das IEV führt die gewünschten Versuche und Modellrechnungen auf der Basis der Vorgaben eines Vorlastenheftes durch.

Im Rahmen der von der TU BAF geforderten Untersuchungen wurden durch das IEV einige der vorgegebenen Prozeßparameter in Frage gestellt. Die Grundsatzentscheidung, daß beide Drehrohre kontinuierlich zu betreiben sind, mußte deswegen nochmal geprüft werden. Ausgehend von der für die Produktionsanlage geplanten Kapazität von 400 Jahrestonnen Aktivkohle und bei Berücksichtigung der verfahrenstechnischen und betriebswirtschaftlichen Bedingungen ergeben sich nämlich Vorteile bei einem diskontinuierlichen Betrieb der Drehrohre. Damit wäre man in der Lage, beide Prozeßschritte trotzdem im Pilotmaßstab durchzuführen, und

zwar getrennt und nacheinander. Außerdem wurde festgelegt, daß das Drehrohr nach dem vom IEV vorgestellten Prinzip ausgelegt wird

Leider wurde ein entsprechendes Pflichtenheft nicht mehr erarbeitet, da die TU BAF ihre Mitarbeit am DBU-Projekt am 31.12.00 beendete.

## 1.10 Abgasbehandlung

### 1.10.1 Thermische Nachverbrennung (TNV)

Sowohl bei der Pyrolyse (Pilot-KPA) als auch der Aktivierung (Pilot-NAR) entstehen Abgase. Darüber hinaus werden beim Verkoken des Sulfproduktes kondensierbare Kohlenwasserstoffe (Teer) freigesetzt. Eine Verbrennung von Bestandteilen, die sich im Abgas befinden, erfolgt in der Anlagenkomponente Thermische Nachverbrennung (TNV). Mit der Nachverbrennung kann auf die aufwendige Kühlung und Abscheidung der vorhandenen kondensierbaren Komponenten (Teer-Wasser-Emulsionen) verzichtet werden.

Basierend auf den Pflichtenheften der Anlagenkomponenten Pilot-KPA und Pilot-NAR gemäß der Variante B (siehe Punkt 1.8) wurde eine TNV ausgelegt. Mittels eines Brenners wird das Prozeßgas vollständig umgesetzt und im Bedarfsfall wird ein Stützfeuer zugeschaltet. Hierzu wird Erdgas verwendet. Wenn bei 850°C eine Verweilzeit von 2 s eingehalten wird, ist ein vollständiger Ausbrand der Abgase gewährleistet.

Die Solltemperatur wird hierbei über eine Brennkammerregelung konstant gehalten, und die Luftmenge zur TNV ist für diese Prozeßbedingungen einzustellen.

Ein entsprechendes Pflichtenheft wurde erstellt (Stand 16.11.99), wobei es sich auf eine gesamte Pilotanlage bezieht, wie sie im Oktober 1999 konzipiert war.

Wesentliche Vorgaben für die TNV im Pflichtenheft sind:

Gaseintrittstemperatur:	500 – 650°C
Prozeßgasmenge:	18 – 25 m <sup>3</sup> /h
SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S:	3,3 – 5 Vol-% (f)
Verbrennungstemperatur:	850 °C
Verweilzeit:	≥ 2 s
Rauchgasmenge aus TNV:	35 – 60 m <sup>3</sup> /h
Gas-Temperatur am BK-Ausgang:	850°C
SO <sub>2</sub> :	1,6 – 2,4 Vol-% (tr)

Da die Auslegung der TNV abhängig von den anfallenden Prozeßgasen ist, wurde das Erarbeiten eines angepaßten Pflichtenheftes bis zur endgültigen Entscheidung über die Realisierungsvarianten der Komponenten Pilot-KPA und Pilot-NAR zurückgestellt.

### **1.10.2 Abgasbehandlungsanlage (ABA)**

Das aus der TNV austretende Rauchgas muß vor dem Ableiten ins Freie gekühlt und vom SO<sub>2</sub> gereinigt werden.

Die Konzeption der geplanten technischen Anlagenkomponente ABA sieht vor, einen geschlossenen Schwefelsäurekreislauf aufzubauen. In diesem Fall würde aus dem im Rauchgas enthaltenen SO<sub>2</sub> durch geeignete katalytische Verfahren konzentrierte Schwefelsäure gewonnen werden, die erneut im Sulfonierprozeß eingesetzt werden kann.

Für die Pilotanlage kommt dieses Verfahren aus verschiedenen Gründen (Aufwand, anfallende Menge Rauchgas, Prozeßbeeinflussung) nicht in Betracht. So ist für die Pilotphase vorgesehen, die SO<sub>2</sub>-Abscheidung mittels eines Sorptionsmittels zu verwirklichen, wobei die entsprechenden Vorgaben der TA-Luft berücksichtigt werden müssen. Als geeignete Sorbentien kommen hierfür ein Kalkgranulat oder Aktivkohle/Aktivkoks in Betracht.

Von dem Verfahrensentwickler, der TU BAF, wurde hierfür eine aufwendige Abgasbehandlungsanlage (ABA) konzipiert und ausgelegt. Ein Pflichtenheft wurde vorgelegt (Stand 27.10.99).

#### **Die Hauptbestandteile der ABA sind (siehe auch Anlage A 13)**

##### **Gas/Luft- Wärmetauscher (GLW)**

Vor dem GLW soll das Rauchgas von 900 °C auf < 700 °C durch einen Luftquench abgekühlt und gleichzeitig der O<sub>2</sub>-Anteil im Rauchgas eingestellt werden. Innerhalb des GLW erfolgt durch Luft eine Abkühlung des Rauchgases auf < 120 °C, wobei durch Unterschreitung des H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Taupunktes saures Kondensat anfallen kann.

##### **Wasserkühlung (WK)**

Die Abkühlung auf < 50°C erfolgt mit Kühlwasser. Anfallendes saures Kondensat soll abgeleitet und mittels NaOH neutralisiert werden.

##### **Sorptionsreaktor (SR)**

Vor dem Eintritt in den SR wird das Rauchgas mittels Begleitheizung erwärmt (Gasfeuchte ca. 85% eingestellt). Der SR ist ein Festbettreaktor mit zwei Kammern, die wechselweise benutzt werden. Das beladene Sorptionsmittel soll mit Waschwasser regeneriert werden.

##### **Saugzuggebläse (SZG)**

Das SZG erzeugt den Unterdruck für die Gesamtanlage und fördert das gereinigte Rauchgas ins Freie. Durch den Zusatz von warmer Zusatzluft (Warmluft vom GLW) soll das Rauchgas weiter verdünnt, Konzentrationsspitzen abgebaut und eine weitere Kondensation verhindert werden.

Die konzipierte ABA-Variante ist mit einer relativ aufwendigen und umfangreichen MSR-Technik ausgestattet. Die Gesamtkosten der Ausrüstung betragen nach einer Abschätzung des Anlagenbauers, der UTF, ca. 98.000 DM.

Diese Auslegung der Komponente war nach Auffassung der Helsa-Werke zu aufwendig und einem Technikumsbetrieb der Pilotanlage nicht angepaßt. Daher wurde auch dieses Konzept vom IEV, dem unabhängigen Gutachter, bewertet. Das IEV bestätigte die Einschätzung der Helsa-Werke. So wurde vom IEV vorgeschlagen, eine Anordnung zur Abgasreinigung einzusetzen, die aus einer Quenche und einem nachgeschalteten Gegenstromwäscher besteht. In der Quenche soll Wasser zur Kühlung der Abgase eingespritzt werden. Der Wäscher ist eine Gegenstrom-Füllkörperkolonne, wobei die Füllkörperpackung von oben über eine Düse mit alkalischem Wasser berieselt wird. Das aus dem Wäscher austretende Wasser hat  $\text{SO}_2$ -Gehalte von ca. 400-1000  $\text{mg/m}^3$ . Hierbei soll das benötigte alkalische Wasser aus preiswerter Natronlauge erzeugt werden. Die vorgeschlagene MSR-Technik ist einfach und wesentlich weniger aufwendig als diejenige, die von der TU BAF vorgeschlagen wurde.

Nach Aussage des IEV wird mit diesem Konzept in Kraftwerksanlagen, bei denen höhere  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen bzw. -Mengen im Abgas auftreten, der von der TA-Luft geforderte Entschwefelungsgrad erreicht.

Ein Vergleich der beiden Varianten zeigt, daß die IEV Variante sowohl in den Herstellkosten (ca. 50% gegenüber TU BAF) als auch in den Unterhaltskosten für die geplante Betriebsweise der Pilotanlage erhebliche Vorteile aufweist.

Da die detaillierte Auslegung der ABA aber ebenfalls abhängig von den verfahrenstechnischen Parametern und Durchsätzen der Komponenten KPA und NAR ist, wurde aus diesem Grunde die endgültige Auslegung der Anlagenkomponente zurückgestellt.

### 1.11 Aktueller Stand der Auslegung KPA /

Diese Frage nach dem aktuellen Stand kann auf der Grundlage des ausführlichen Gutachtens des IEV beantwortet werden. So wurden im Rahmen dieser Ausarbeitung sowohl die Vorgaben und die Entwicklungsergebnisse bei der Produktentwicklung als auch die von der TU BAF für die beiden Anlagenkomponenten KPA und NAR vorgelegten Pflichtenhefte bewertet. Durch verfahrenstechnische Untersuchungen und Laborversuche wurden die von der TU BAF vorgegebenen Prozeßvorgaben überprüft.

Das IEV bestätigte, daß die Pyrolyse und die Aktivierung vergleichsweise lange Verweilzeiten erfordern. So betragen die effektiven Behandlungszeiten bei Prozeßtemperatur für die Pyrolyse ca. 30 min. und für die Aktivierung ca. 5 Stunden. Außerdem muß das Aufheizen des Einsatzgutes auf Prozeßtemperatur jeweils sehr sanft, d. h. mit Geschwindigkeiten zwischen 2,5 und 5 K/min erfolgen, um das Gut nicht zu schädigen.

Mit diesen Zeitvorgaben benötigt man für die aufeinanderfolgenden Schritte Pyrolyse und Aktivierung **etwa 16 Stunden**. Diese Dauer läßt sich durch geeignete Maßnahmen, z.B. durch eine begrenzte Zwischenabkühlung und Optimierung der Abkühlgeschwindigkeit nach der Aktivierung, in einem gewissen Umfang (ca. 1 bis 2 Stunden) verkürzen.

Das IEV kommt auf Grund der benötigten Prozeßdauer zu der Schlußfolgerung, daß man das Sulfprodukt nur jeweils diskontinuierlich pyrolysieren und aktivieren kann, um die geforderten Aktivkohlequalitäten prozeßsicher zu erreichen. Als Reaktortyp wird ein Drehtrommelreaktor mit Einbauten zur Durchmischung und Beheizung empfohlen.

Diese Auslegung der einzelnen Anlagenkomponenten hat zweckmäßigerweise von den Durchsätzen der Produktionsanlage auszugehen. Die Komponenten der Pilotanlage sind dann entsprechend zu verkleinern. Mit dieser Vorgehensweise werden Probleme bei der Skalierung von der Pilotanlage auf eine technische Anlage weitgehend vermieden.

Im Falle einer Fortsetzung des Projektes, hätten sich die Helsa-Werke an den Auslegungen und Empfehlungen des IEV orientiert. Die fachlichen Argumente, die Ergebnisse der Untersuchungen und Modellrechnungen sowie das wirtschaftlichere Konzept sind entscheidende Gründe dafür, die Pyrolyse und die Aktivierung für einen Batchbetrieb auszulegen. Die bereits getroffene Entscheidung, daß im Rahmen des Projektes "Pilotanlage" nur eine Komponente aufgebaut wird, in der nacheinander zunächst pyrolysiert und dann aktiviert wird, kann hiermit aufrechterhalten werden. Die verfahrenstechnischen Untersuchungen und Aufgaben sind mit dieser Konzeption ohne entscheidende Nachteile durchführbar.

#### IV. Fazit

Die folgenden Ausführungen enthalten eine kritische Zusammenfassung der Projektergebnisse, die Gründe für den Projektabbruch sowie Bemerkungen zu Aufgaben, die gelöst werden müßten, wenn man das Projekt fortsetzen wollte.

Das Ziel des Vorhabens bestand darin, ein im Labormaßstab entwickeltes Verfahren zur Herstellung von kugelförmiger Aktivkohle in den halbtechnischen Maßstab zu überführen. Zu diesem Zweck sollte eine Pilotanlage erstellt werden, mit der

- ausreichende Mustermengen an Aktivkohle herstellbar sind
- die Übertragung des Verfahrens aus der Phase der Laborentwicklung auf die Ausrüstungen der Pilotanlage stattfindet
- die Produktentwicklung weitergeführt werden kann
- die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nachgewiesen werden soll

Für diese Aufgabe war es erforderlich, die Komponenten der Pilotanlage so auszulegen, zu konstruieren und herzustellen, daß eine problemlose und risikoarme Übertragbarkeit auf die geplante technische Produktionsanlage erreicht wird. Diese Vorgabe galt sowohl für die Prozeßführung als auch für die Verfahrenstechnik.

Bei einer solchen Aufgabe hat sich für die Auslegung der Anlagenteile die Berücksichtigung des Ähnlichkeitsprinzips in der Praxis bewährt. Es muß eingeschätzt werden, daß dieses Prinzip bei den Auslegungen der Komponenten zunächst nicht in ausreichendem Maß berücksichtigt wurde. Daher mußten die Konzeptionen insbesondere für die Pyrolyse und die Aktivierung mehrfach korrigiert bzw. geändert werden (siehe Punkte 1.7 bis 1.9). Dies gilt sowohl für die Übertragung des Prinzips der verwendeten Laborapparaturen auf die Pilotanlage als auch für das Scale-up der Konstruktionen der Pilotanlage auf die der geplanten Produktionsanlage.

Die Komponenten der Pilotanlage wurden auf der Grundlage der Ergebnisse der Laborentwicklung ausgelegt. Während der Bearbeitung des Förderprojektes mußte jedoch festgestellt werden, daß die Verfahrensentwicklung im Labormaßstab noch nicht vollständig abgeschlossen war. Diese Tatsache wirkte sich spürbar aus und führte zu zeitweisen Unterbrechungen im Projektablauf.

Der Aufwand sowohl für die Auslegung als auch für die Herstellung der Anlagenkomponenten wurde drastisch unterschätzt. Daher kam es bei der Bearbeitung der Arbeitspakete bereits relativ frühzeitig zu erheblichen Terminverschiebungen und Kostenüberschreitungen. Der Mittelempfänger suchte daraufhin nach Vereinfachungen bei den vorgeschlagenen Komponenten und verringerte den geforderten Durchsatz für die Pilotanlage. Trotzdem ergaben sich weiterhin terminliche Verschiebungen und Kosten, die größer als geplant waren.

Die Entscheidung, alle Anlagenkomponenten der Pilotanlage selbst herzustellen, muß aus heutiger Sicht kritisch bewertet werden. Für ein solches Vorgehen verfügte das Projektteam nicht über die erforderlichen Voraussetzungen. Auf dem Gebiet der Verfahrenstechnik mangelte es nach Einschätzung des Bewilligungsempfängers an praktischen Erfahrungen. Man verfügte außerdem für die Herstellung der Anlagenkomponenten nicht über ausreichende personelle Ressourcen. Diese Gegebenheiten konnten nur bedingt durch hohes persönliches Engagement ausgeglichen werden. Die konsequente Fortführung des zunächst eingeschlagenen Weges, industriell angebotene und erprobte Ausrüstungen einzusetzen bzw. in einer

modifizierten Variante zu verwenden, wäre zweckmäßiger und erfolversprechender gewesen.

Beim Aufbau der Pilot-SULFA stellte es sich frühzeitig heraus, daß man die geplanten Herstellkosten bei weitem überschreiten wird. Nach der Fertigstellung ergab sich ein Kostenaufwand, der dreimal höher war als er auf der Grundlage des Lastenheftes abgeschätzt wurde. Da man sich für einen Eigenbau entschieden hatte, war außerdem der Aufwand des Anlagenbauers, der UTF GmbH, unverhältnismäßig stark ausgeprägt. Durch die während der Herstellung aufgetretenen Probleme ergab sich ein Terminverzug von etwa einem Jahr.

Aufgrund der unerwartet hohen Korrosion der Stahllegierung mit der Werkstoff-Nr. 1.4591 (Kurzbezeichnung: X1 CrNiMoCuN 33 32 1), die bei der Pilot-SULFA bereits nach den ersten 25 Chargen eingetreten war, kann die Komponente in dieser Form nicht für die Prozeßdurchführung verwendet werden. Die Standzeiten des Reaktors sind völlig unzureichend. Außerdem verursacht die starke Korrosion einen katalytischen Effekt, der die Produktqualität negativ beeinflusst.

Um eine Korrosion im Reaktor zu verhindern, wurden verschiedene polymere Beschichtungen getestet. Als negatives Ergebnis wurde ermittelt, daß organische Beschichtungen für die Prozeßbedingungen nicht geeignet sind. Die Verwendung eines Glasreaktors oder eines glasbeschichteten bzw. emaillierten Reaktorgefäßes wäre aus heutiger Sicht eine denkbare Alternative.

Der Sulfonierreaktor wurde trotzdem aus dem unbeschichteten Werkstoff 1.4591 gefertigt (zur Begründung siehe Punkte 1.2 und 1.3).

Nachdem die Korrosionsproblematik sowohl hinsichtlich Anlagenstandzeit als auch Auswirkung auf das Sulfprodukt während der Erprobungsphase offenbar geworden war, wurden keine weiteren Versuche mehr durchgeführt und die SULFA wurde stillgelegt.

Auch die Module der Pilotanlage für Pyrolyse und Aktivierung wurden auf der Basis der Ergebnisse der Laborentwicklung konzipiert. So legte man die Pyrolysestufe zunächst als sogenannten Paddelwellenreaktor aus. Es traten aber an dieser Laboranlage häufig Störungen auf, als sie parallel zur Projektbearbeitung für das Herstellen von Mustern verwendet wurde. Schließlich stand fest, daß dieses konstruktive Prinzip nicht auf die Pilotanlage und damit erst recht nicht auf eine technische Anlage übertragbar ist. Die Konzeptionen mußten aufgrund dieser Tatsache mehrfach überarbeitet werden, wobei gleichzeitig zusätzliche aufwendige Werkstofftests durchzuführen waren.

Die Helsa-Werke, der Bewilligungsempfänger, bezweifelten die Tragfähigkeit der mehrfach geänderten Konzepte zur Pyrolyse und Aktivierung und ersuchten ein unabhängiges Institut, das IEV, um eine Bewertung. Die Bedenken wurden prinzipiell bestätigt und das IEV empfahl, auf in der Industrie erprobte und eingesetzte Lösungen zurückzugreifen. Daraufhin suchte man gemeinsam mit dem IEV nach Alternativen und führte entsprechende Versuche und Modellrechnungen durch. Es zeigte sich, daß erprobte verfahrenstechnische Konzepte auch für das von der TU BAF entwickelte Verfahren verwendbar sind. Hierbei ist jedoch aufgrund der notwendigen Verfahrensbedingungen und der vorgegebenen Durchsätze für eine Produktionsanlage ein Batchbetrieb für Pyrolyse und Aktivierung zweckmäßig. Damit reduzieren sich die Werkstoffanforderungen für Pyrolyse und Aktivierung, da man beide Prozeßschritte nacheinander und getrennt durchführen kann.

Obwohl man darauf achtete, daß nur Copolymerisate verwendet wurden, die die gleichen Parameter insbesondere hinsichtlich Korngröße und chemischer Zusammensetzung aufwiesen, wurde eine Abhängigkeit der Produktqualität von der Bezugsquelle festgestellt. So ergaben sich spezifische Prozeßbedingungen bei der Herstellung von kugelförmiger Aktivkohle in Abhängigkeit vom eingesetzten Copolymer. Für eine Weiterführung des Entwicklungsvorhabens muß deshalb ein kompetenter Hersteller von Copolymeren in das Vorhaben einbezogen werden.

Bei der Produktentwicklung im Labormaßstab, wurden Aktivkohlen hergestellt, die einen mittleren Durchmesser von maximal 0,43 mm aufwiesen. Es wurde beim Projektstart eine japanische Aktivkohle mit einem mittleren Durchmesser von 0,53 mm als Referenzprodukt vorgegeben. Die Helsa-Werke benötigen diesen größeren Korndurchmesser der Kohle, um adsorptive Verbundmaterialien für das wichtigste Einsatzgebiet fertigen zu können. Die Konsequenzen, die sich aus der geforderten Vergrößerung des Durchmessers der Aktivkohlekugel für das Herstellverfahren ergeben, waren in ungenügendem Maße berücksichtigt worden. Dieses betraf sowohl die Beschaffung eines geeigneten Copolymers, als auch die Auswirkungen auf die Prozeßführung. Die Problematik ist prinzipiell lösbar. Es sind jedoch weitere Untersuchungen erforderlich.

Im Rahmen der begleitend zum Projekt stattfindenden Produktentwicklung wurden Marktrecherchen zu Anwendungsgebieten und erzielbaren Absatzpreisen durchgeführt. Die Ergebnisse der Recherchen wurden in Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen zu dem entwickelten Verfahren berücksichtigt.

Als Fazit ergibt sich:

- Die Herstellungskosten für die mit dem Verfahren hergestellten Kugelaktivkohlen liegen erheblich über den Marktpreisen für Massenaktivkohlen (aus natürlichen Rohstoffen hergestellte Kornkohlen).
- Die zweifelsfrei höhere Qualität und die Vorteile der Kugelkohle kompensieren nicht das Preis-Leistungs-Verhältnis.
- Für eine wirtschaftlich verwertbare Anwendung des Verfahrens ist es von entscheidender Bedeutung, einfache und kostengünstige verfahrenstechnische Ausrüstungen zu verwenden. Eine wesentliche Position der Herstellungskosten bilden die Kosten für das als Ausgangsstoff verwendete Copolymer. Demzufolge sind entsprechend günstige Bezugsmöglichkeiten von hoher Bedeutung.

Im September 2001 war es aufgrund der eingetretenen Projektsituation erforderlich, den erreichten Iststand kritisch zu bewerten. Unter Einbeziehung aller Sachverhalte sahen sich die Helsa-Werke gezwungen, sich für eine Einstellung des Projektes zu entscheiden. Die ausschlaggebenden Gründe waren hierbei:

- Es war eine erhebliche Kostenüberschreitung gegenüber den Planungswerten des Projektes eingetreten.
- Der kalkulierte erreichbare Herstellungspreis für die Hochleistungsaktivkohlen schränkten die geplanten Einsatzgebiete ein (Konsequenz: geringere Absatzmengen).
- Es traten während der Projektbearbeitung Probleme bei der Zusammenarbeit mit den Partnern auf (UTF-Kapazität und finanzielle Zusatzforderungen; TU BAF: Einseitige Beendigung der Projektbearbeitung zum ursprünglich geplanten

Projektende und finanzielle Zusatzforderungen). Diese Probleme konnten nicht gelöst werden.

- Es stellte sich während der Erprobungsphase der SULFA, die mit hohem Zeit- und Kostenaufwand hergestellt worden war, heraus, daß diese Komponente für das Verfahren nicht eingesetzt werden kann.
- Es gelang bisher nicht, das Referenzprodukt mit seinen Produktmerkmalen vollständig nachzustellen. Hierzu sind weitere aufwendige Versuche erforderlich, die unter Umständen Auswirkungen auf die derzeitige Konzeption der Verfahrenstechnik haben können. Eine Abschätzung des Zeitpunktes für eine industrielle Verwertung der Entwicklungsergebnisse ist zur Zeit nicht möglich.

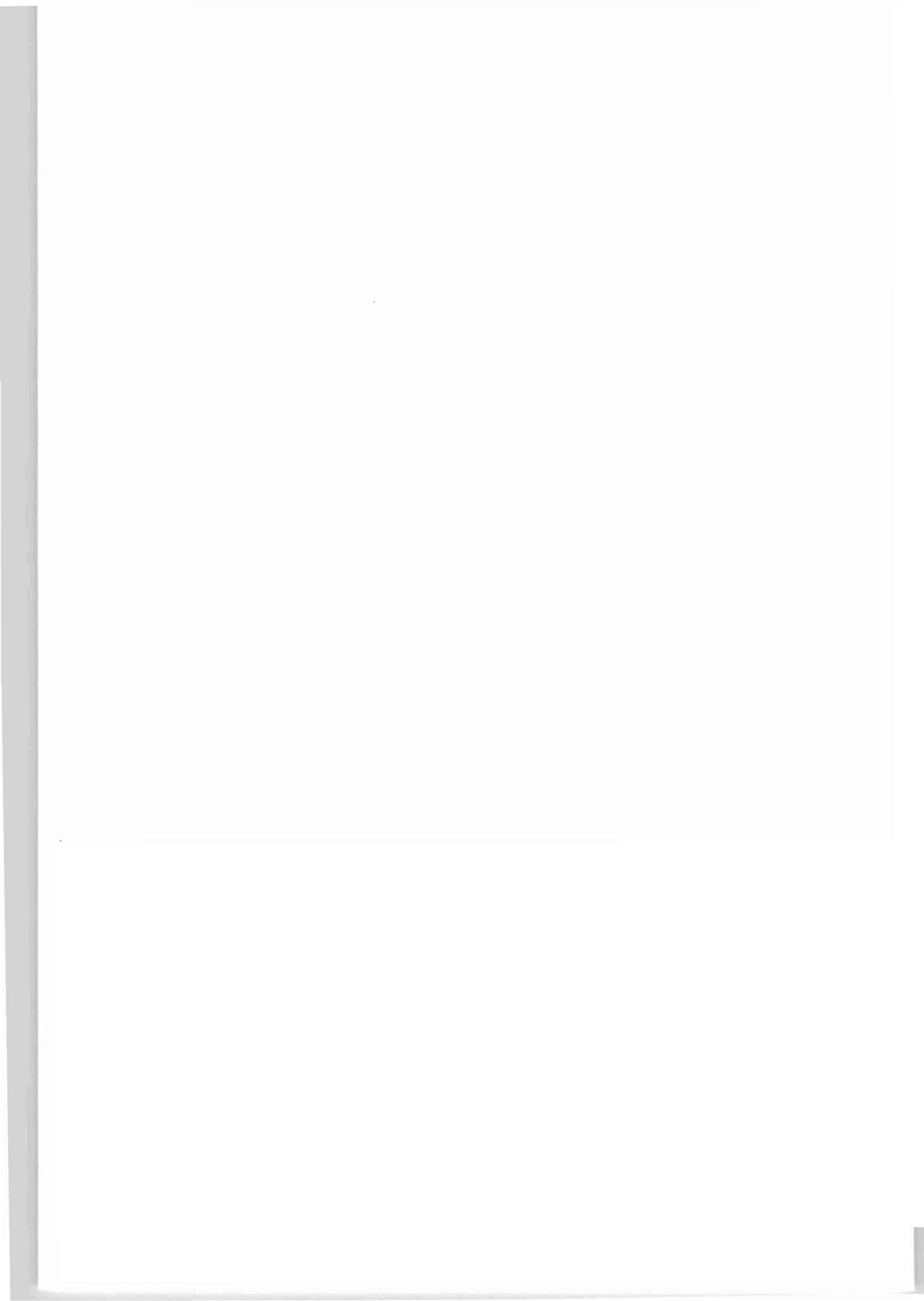
Diese Entscheidung, das Projekt einzustellen, ist nicht leicht gefallen. Das Entwicklungsvorhaben "kugelförmige synthetische Hochleistungsaktivkohle" wurde seit 1996 mit Unterbrechungen bei den Helsa-Werken durchgeführt. Am 01.01.1999 wurde das DBU-Förderprojekt mit dem Zeichen AZ 11919 in dieses Vorhaben eingegliedert.

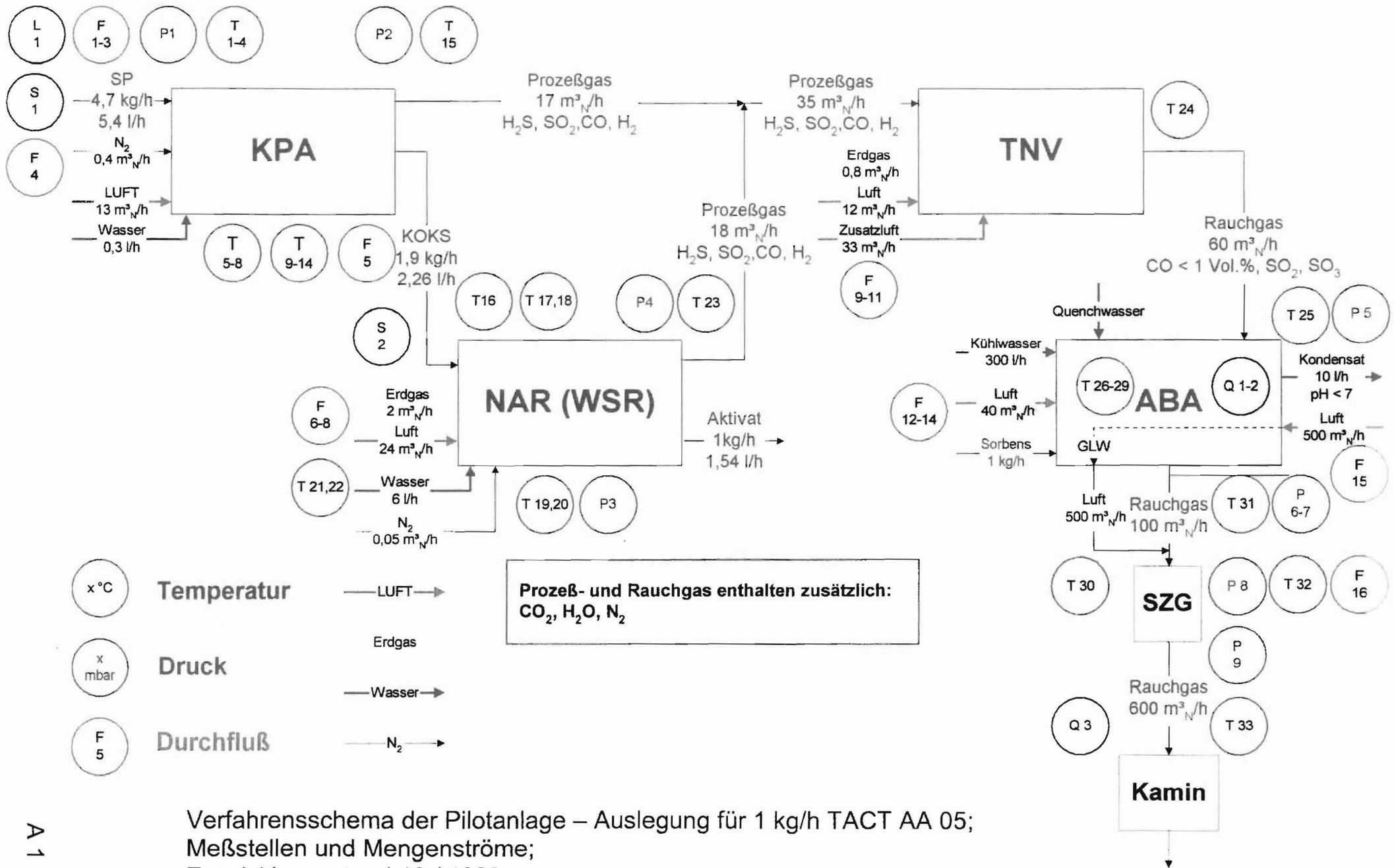
Das durchgeführte Entwicklungsvorhaben wird folgendermaßen eingeschätzt:

- Das entwickelte Herstellverfahren ist nach heutigem Kenntnisstand eine geeignete und wirtschaftliche Alternative zu dem Verfahren, das für das Referenzprodukt angewendet wird.
- Es lassen sich mit dem vorgeschlagenen innovativen Verfahren Aktivkohlen herstellen, deren Porenstruktur und damit deren adsorptiven Eigenschaften gezielt variiert werden können. Somit sind weitere Anwendungsgebiete für die Aktivkohle erschließbar.
- Man ist mit dem Verfahren in der Lage, Hochleistungsadsorbentien zu marktüblichen Preisen herzustellen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß diese Produkte teurer sind als die sogenannten Massenaktivkohlen. Hochleistungsaktivkohlen kommen aus diesem Grunde nur für spezielle Anwendungen in Frage, wobei die entsprechenden absetzbaren Mengen vergleichsweise gering sind.
- Es sind weitere umfangreiche Aufgaben sowohl zur Verfahrensoptimierung als auch zur Auslegung der Verfahrenstechnik zu lösen, um eine prozeßsichere technische Anlage errichten zu können.

## V. Literaturverzeichnis

- [PAT97] Patentschrift DE-OS 197 52 593 A1.
- [HEL97] Helsa-Werke: Antrag auf Förderung eines technisch orientierten Vorhabens mit dem Titel "Innovatives Verfahren zur Herstellung von Tailored Activated Carbon Types" (TACT's) bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück, vom 28.11.97.
- [Kie80]. H. Kienle, E. Bäder, Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung, Stuttgart, Enke, 1980.





Verfahrensschema der Pilotanlage – Auslegung für 1 kg/h TACT AA 05;  
 Meßstellen und Mengenströme;  
 Entwicklungsstand 10 / 1999

100

100

100

100

## Pilotanlage Meßstellen

### KPA

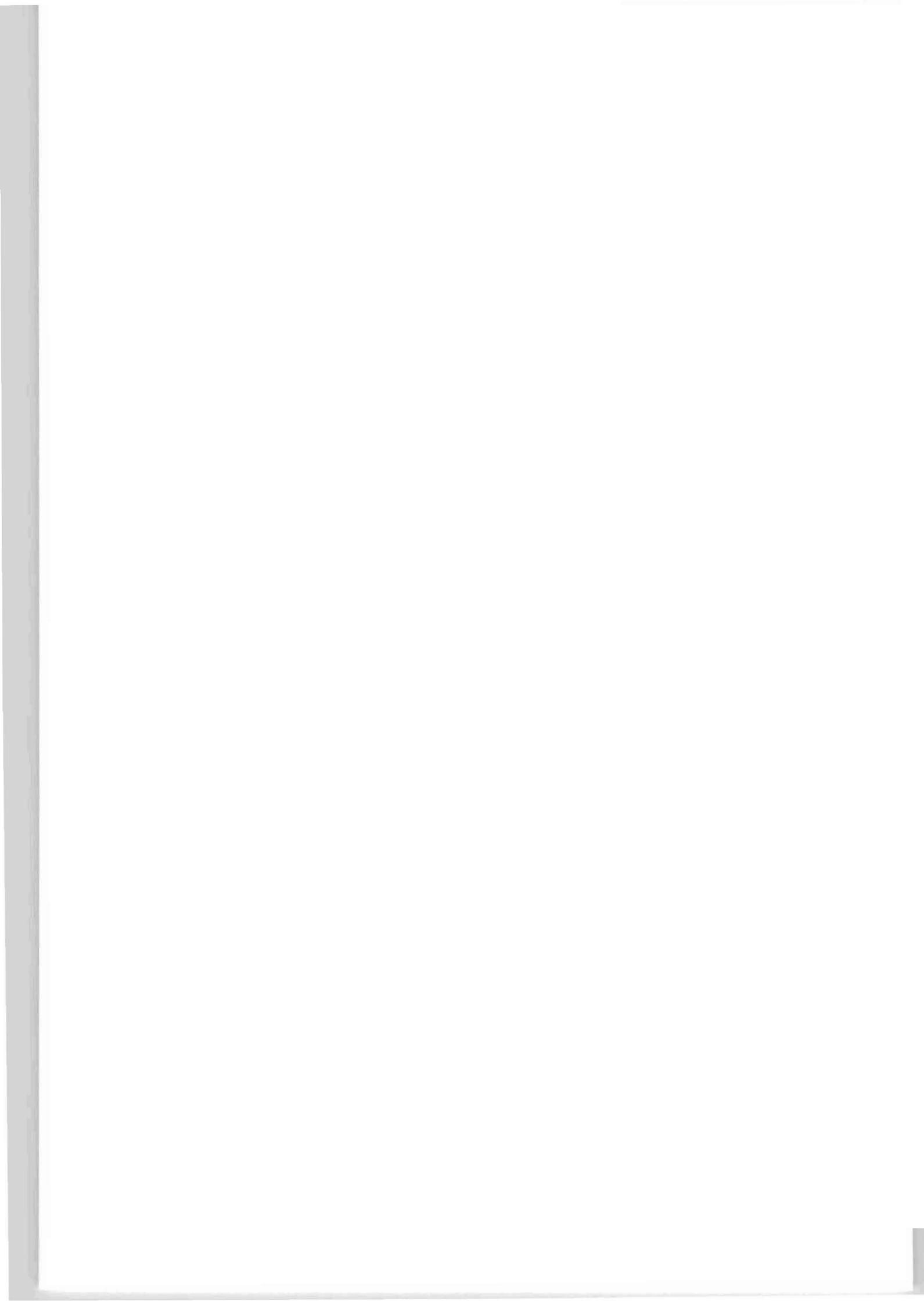
P 1	Druck im Vorratsbehälter	P:	Druck
P 2	KPA – Ausgang	L:	Füllstand
		F:	Durchfluß
L 1	Vorratsbehälter	T:	Temperatur
		S:	Elektrische Größe
F 1-3	Dosierung	Q:	Gasanalyse
F 4	Stickstoff		
F 5	Austrag KPA		
T 1-4	Heizschalen oben		
T 5-8	Heizschalen unten		
T 9-14	Proben		
T 15	Prozeßgasausgang		
S 1	Elektrische Größe (Zellenrad)		

### NAR

P 3	Brennkammer
P 4	NAR – Ausgang
F 6-8	Erdgas, Luft, Wasserdampf
T16	Kokseingang
T 17,18	Wirbelschicht
T 19,20	Brennkammer
T 21	Wasserdampf – Verdampfer
T 22	Wasserdampf – Überhitzer
T 23	Prozeßgasausgang
S 2	Klappenintervall / KZS

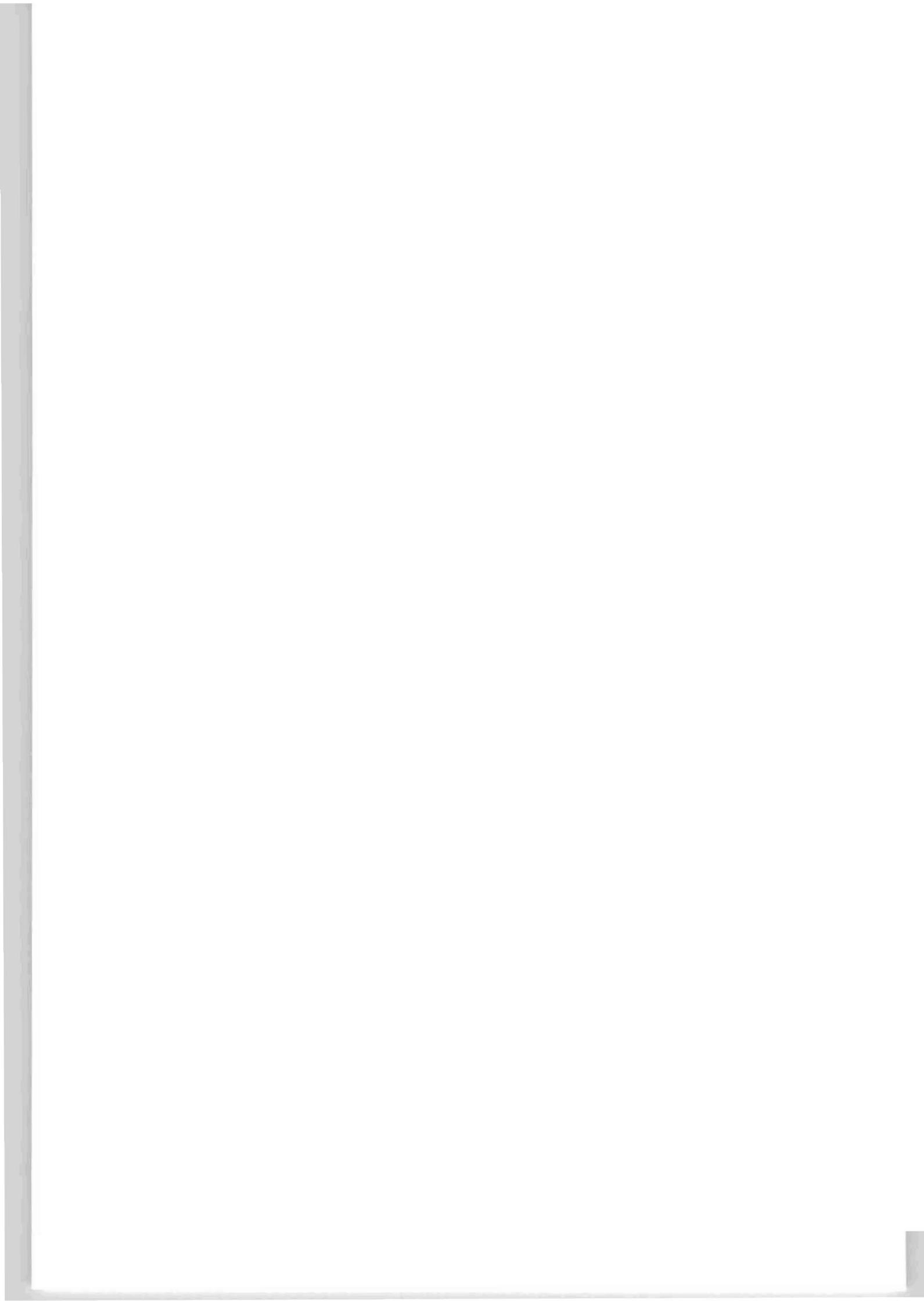
### TNV

T 24	TNV – Ausgang
F 9-11	Erdgas, Luft, Zusatzluft



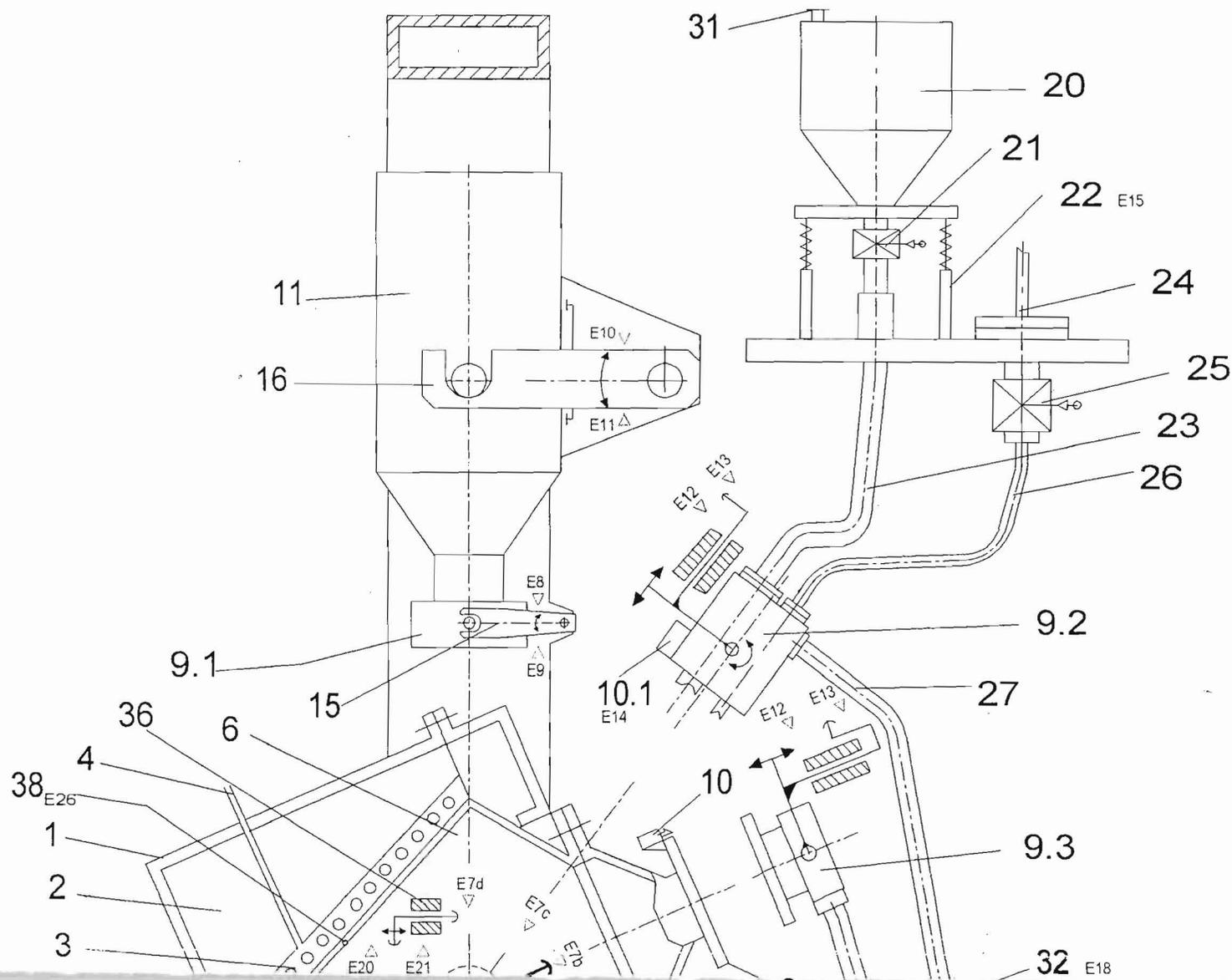
## ABA

P 5	ABA – Eingang
P 6-7	vor und nach dem Adsorber
P 8	vor SZG
P 9	nach SZG
F 12-14	Kühlwasser, Luft, Stickstoff
F 15	Luft
F 16	vor SZG
T 25	Prozeßgaseintritt
T 26 – 29	innerhalb der ABA
T 30	nach Wärmetauscher (GLW)
T 31	nach Adsorber
T 32	vor SZG
T 33	vor Kamin
Q 1,2	vor und nach dem Adsorber
Q 3	vor dem Kamin



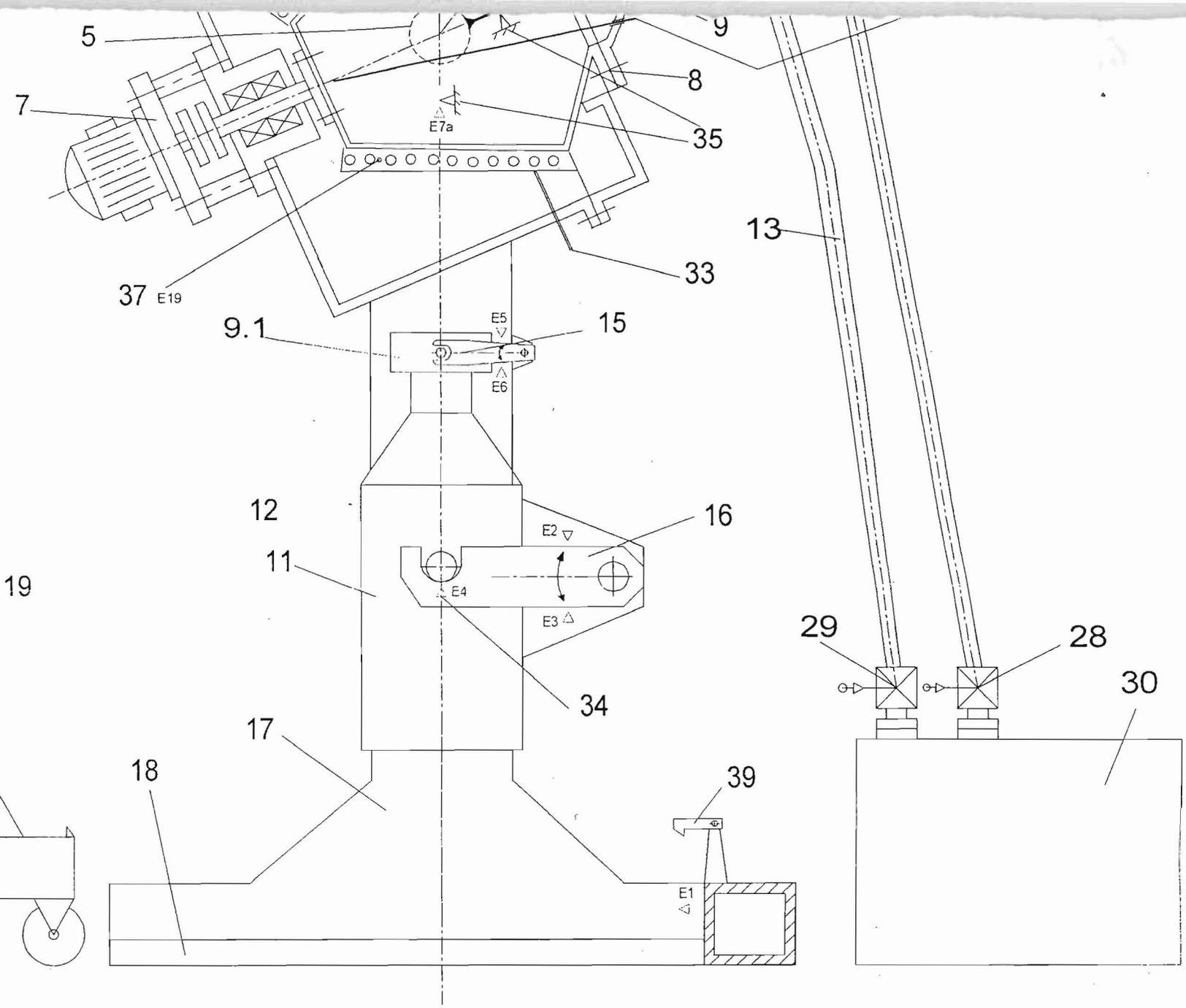
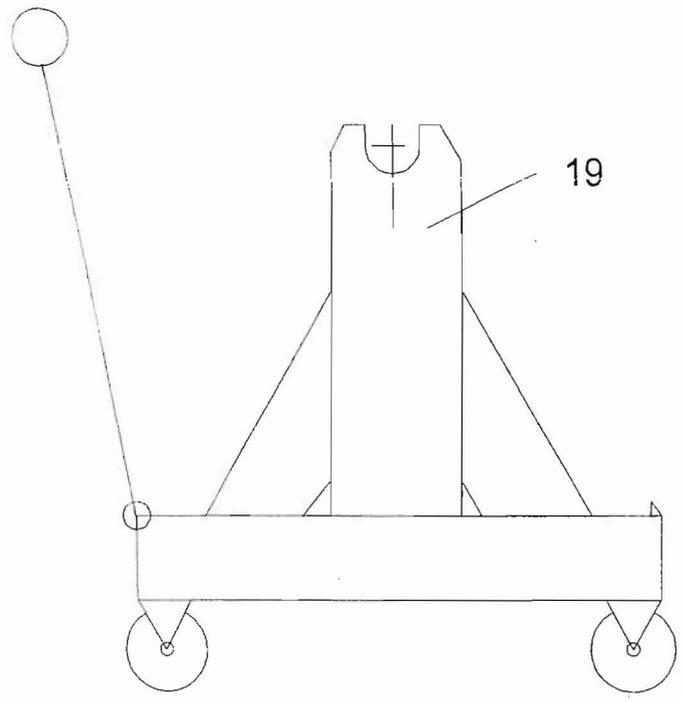
# Sulfonieranlage

- 1 Reaktorgehäuse/schwenkbar
- 2 Isolierung
- 3 Heizung
- 4 Kühlluftanschluß
- 5 Schwenkeinrichtung
- 6 Reaktor
- 7 Antrieb
- 8 Reaktorzwischenflansch
- 9 Kupplungsstutzen /Reaktor
- 9.1 Kupplungsstutzen /Transportbehälter
- 9.2 Kupplungsstutzen /Medienbeschickung
- 9.3 Kupplungsstutzen /Absaugung
- 10 Sicherheitsverriegelung /Betätiger
- 10.1 Sicherheitsverriegelung /Schalter
- 11 Transportbehälter
- 13 Absaugleitung
- 15 Verriegelungseinrichtung f. Pos.9.1
- 16 Hubeinrichtung
- 17 Gestell
- 18 Führungsschienen
- 19 Transportwagen
- 20 Dosierbehälter /Copolymer
- 21 Zuteiler /z.B. Quetchventil
- 22 Wägesystem
- 23 flex. Zuführschlauch
- 24 Zuführleitung von Säurepumpe
- 25 Absperrorgan /z.B. Quetchventil
- 26 flex. Zuführschlauch
- 27 Absaugleitung

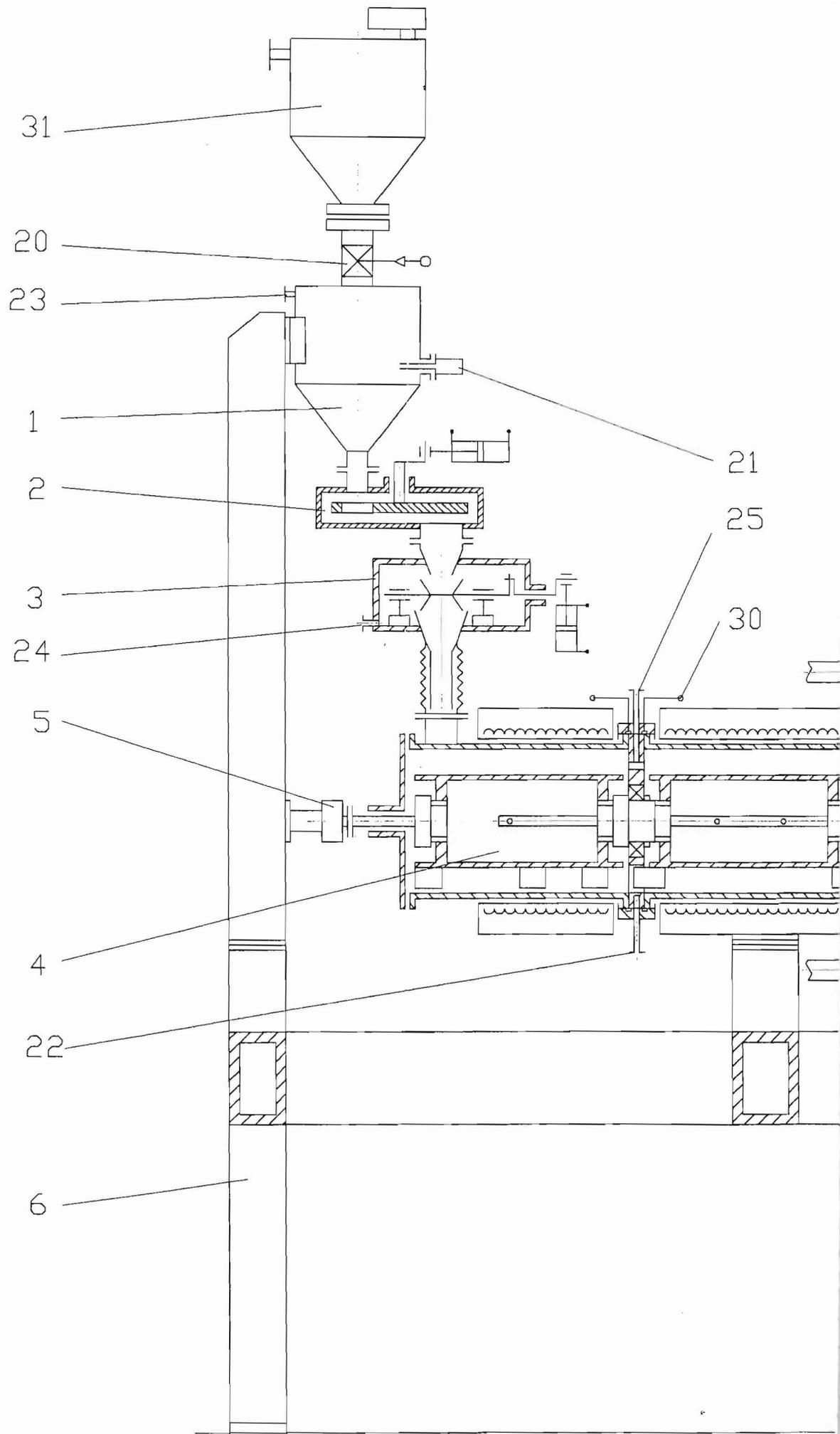




- 28 Absperrorgan / Quetchventil
- 29 Absperrorgan / Quetchventil
- 30 Umlauf - Rückkühler
- 31 Anschluß Polymerzuführung
- 32 Thermoelement
- 33 Thermoelement
- 34 Wägesystem
- 35 Festanschlag- 36 Sicherheitsrastanschlag
- 37 Thermoelement / Heizung
- 38 Thermoelement / Reaktorwandung
- 39 Transportwagenfixierung

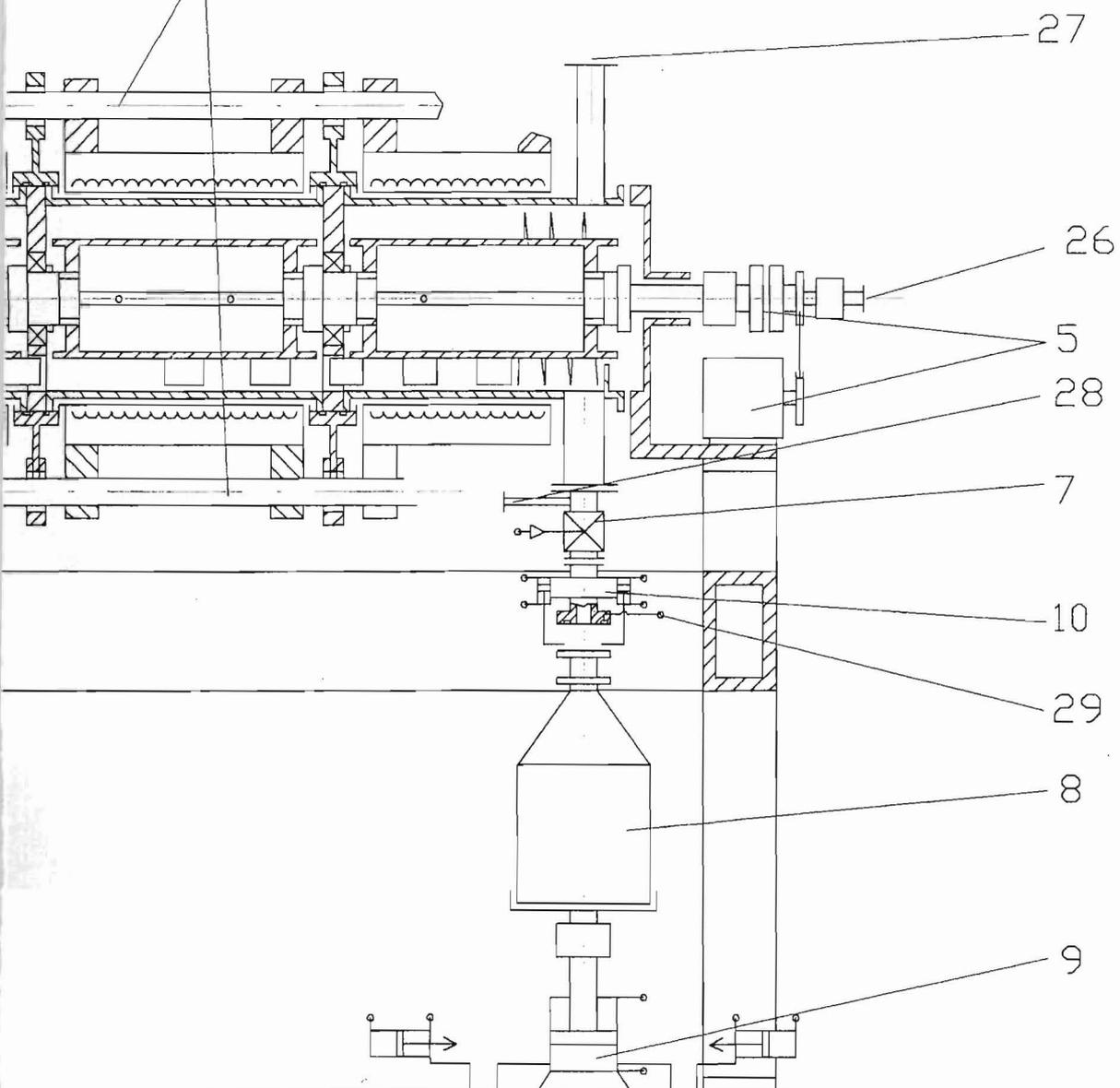








90°gedreht gez.

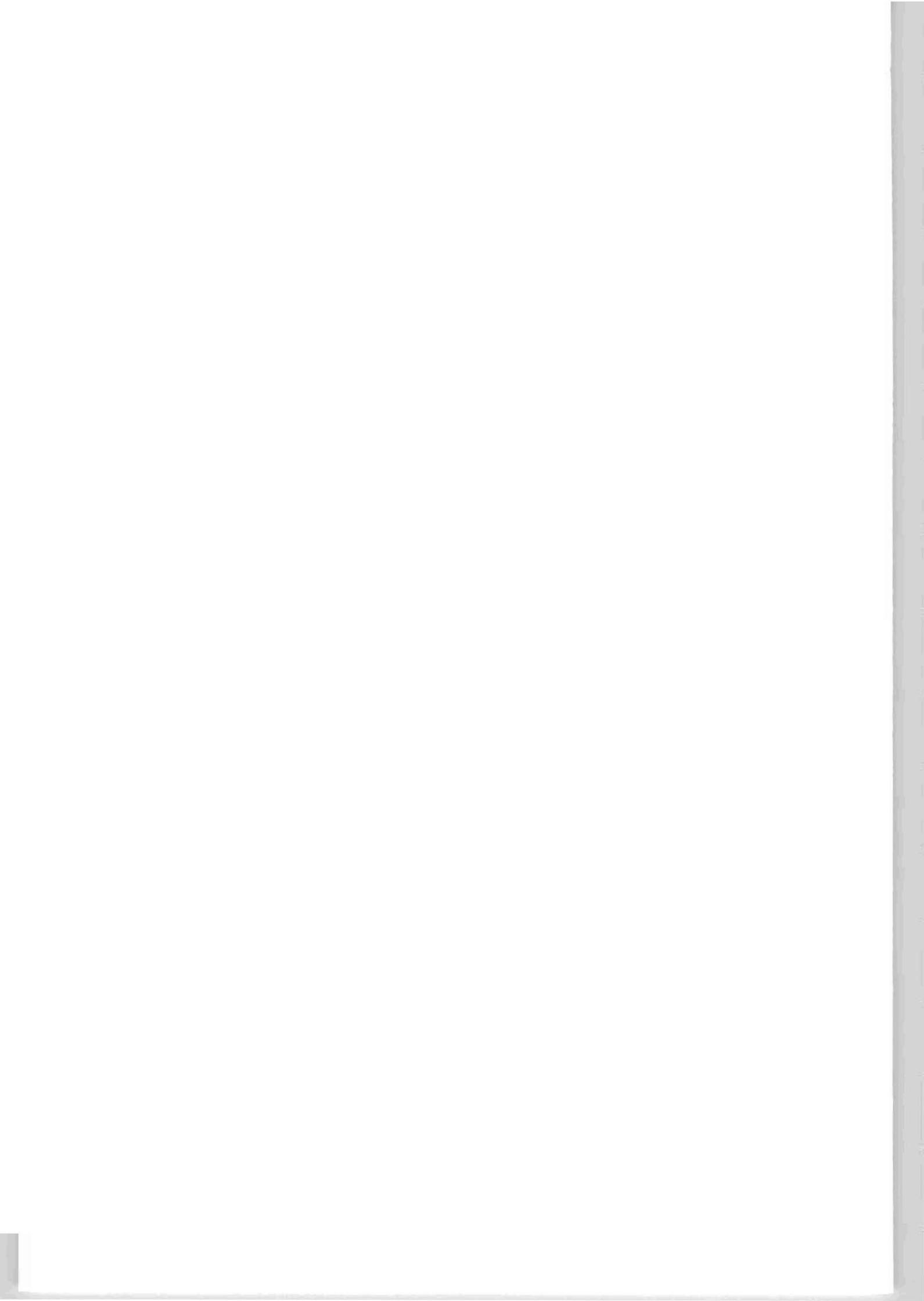


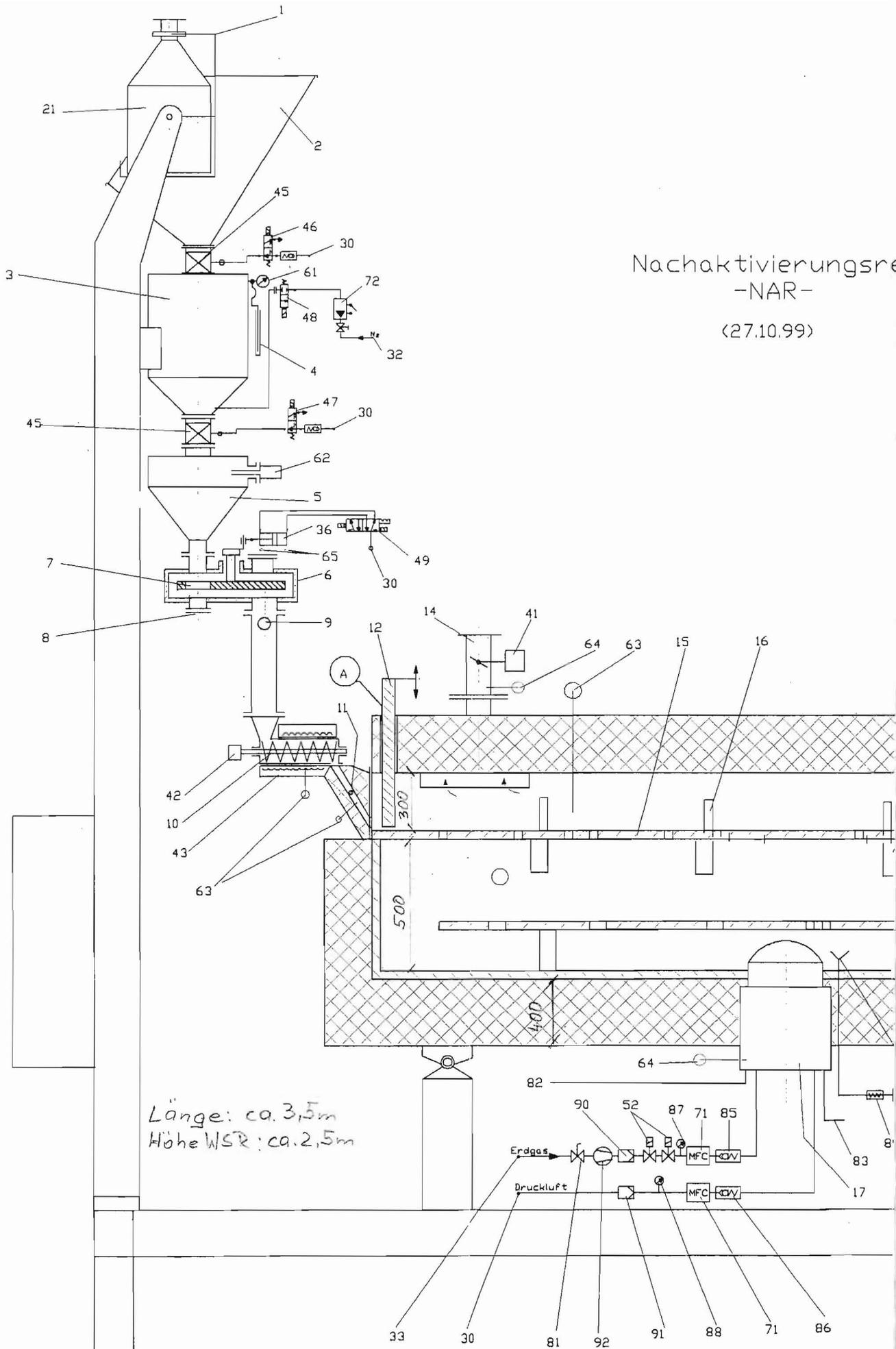
Variante A: Pyrolyse-Aktivierungs-Anlage (Prozeßschritt in einem Modul)



- 1 Vorratsbehälter
- 2 Zellenraddosierung
- 3 Dosiermengenmessung ( Gewicht )
- 4 Reaktor
- 5 Antrieb / Reversierbetrieb / Sicherheitskupplung / Drehzahlmesser
- 6 Gestell
- 7 Schieber
- 8 Transportbehälter
- 9 Hubeinrichtung ( s. a. Sulfonierung )
- 10 Kopplungseinrichtung
- 11 Abscheidebehälter mit Filtereinheit

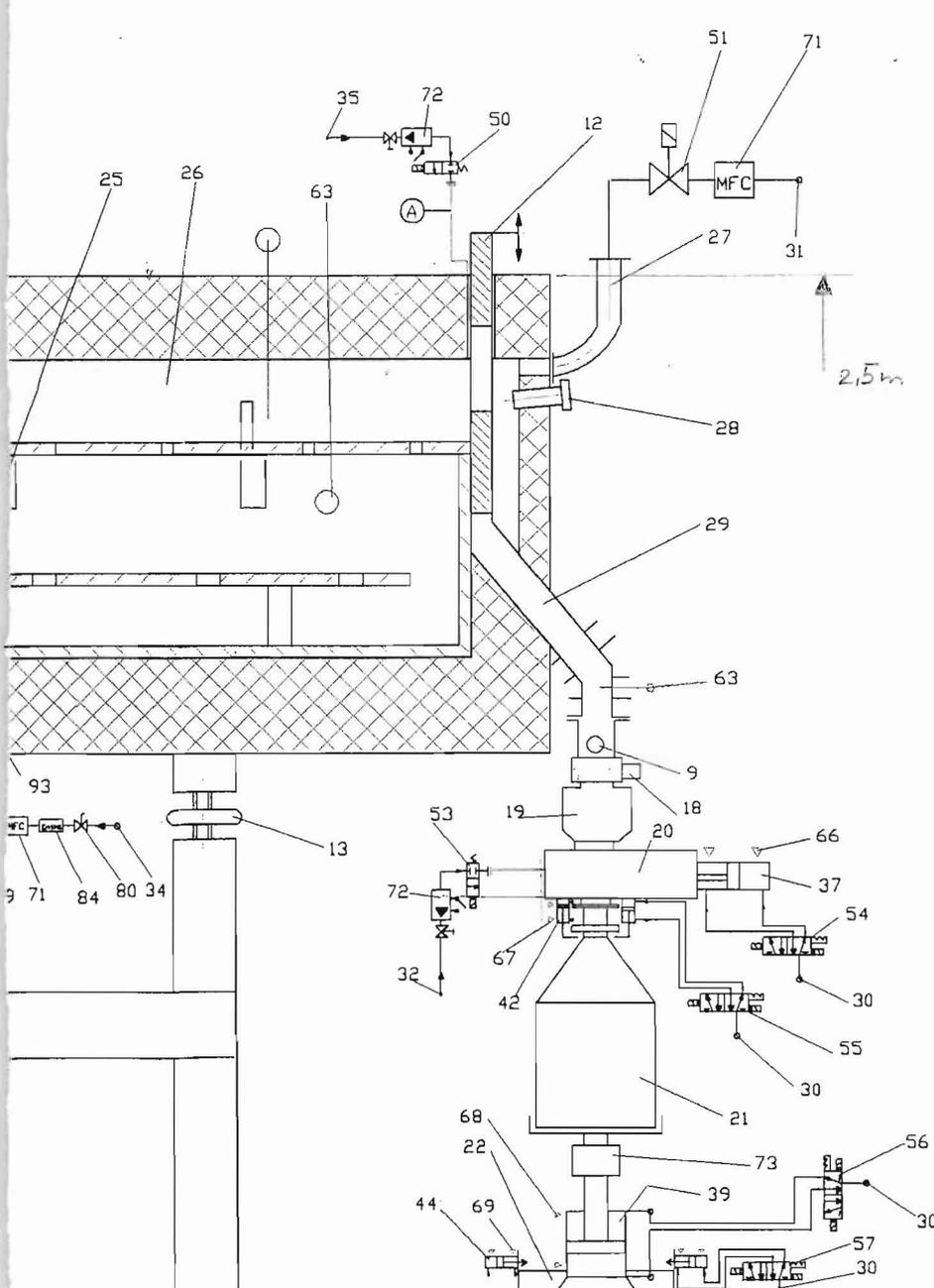
- 20 Schlauchquetschventil ( pneumat.)
- 21 Niveausensor
- 22 Temperaturmeßstellen
- 23 Kissengasanschluß
- 24 Kissengasanschluß
- 25 Reaktionsgasanschluß ( evtl. Gasprobeentnahme )
- 26 Spülgaszufuhr (Lanze)
- 27 Abgasleitung
- 28 Kissengasanschluß
- 29 Kissengasanschluß
- 30 Kissengasanschluß



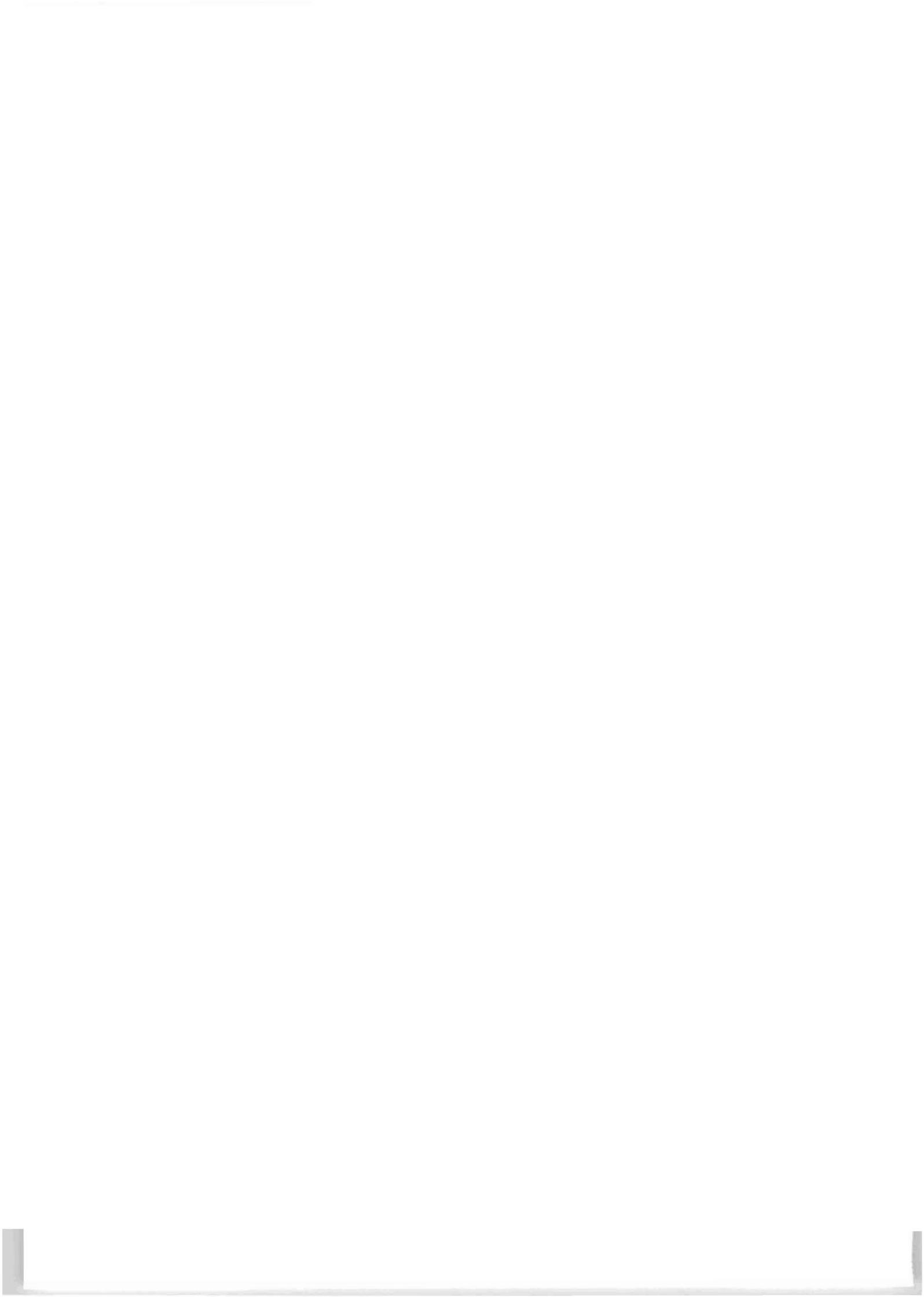




reaktor



Variante C: Komponente Wirbelschichtreaktor (NAR)



### **Maschinenkomponenten**

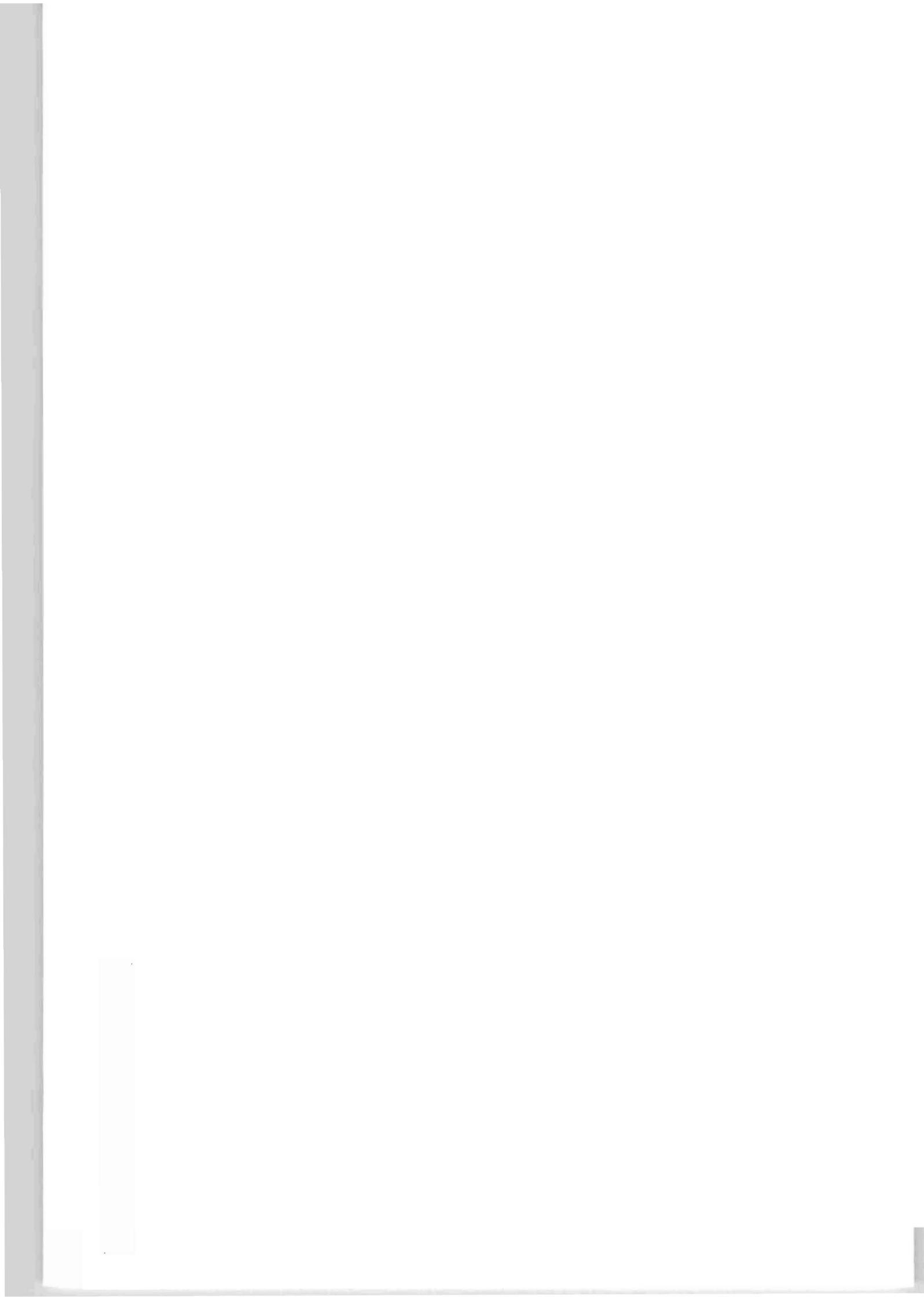
1. Kippeinrichtung
2. Schurre
3. Bunker
4. Tauchung
5. Reservebehälter
6. Zellenraddosierung
7. Inlays
8. Notentleerung
9. Stoffflußkontrolle
10. Schneckenförderer
11. Schleuse
12. Schieber
13. Gestell mit Neigungswinkelverstellung
14. Abgasstutzen
15. Anströmboden
16. Wehr
17. Brenner
18. Probeentnahmevorrichtung
19. Zwischenspeicher
20. Schieber
21. Transportbehälter (s. Sulfa)
22. Hubeinrichtung
23. Gestell
24. Zwisch.kl. (E., Pneum., Armat., Luft, Gas usw.)
25. Stützrahmen
26. Wirbelschichttrinne
27. Luftzuführung
28. Sichtfenster
29. Austragskanal mit Kühlung

### **Medienanschlüsse**

30. Druckluft
31. Spülgas
32. Kissengas N<sub>2</sub>
33. Erdgas
34. Wasser
35. Stickstoff

### **Antriebe und Heizung pneumat.**

36. Antrieb Dosiereinrichtung
37. Antrieb Schieber
38. Antrieb Kupplungseinrichtung
39. Antrieb Hubeinrichtung
- 40.



### Antriebe und Heizung elektrisch

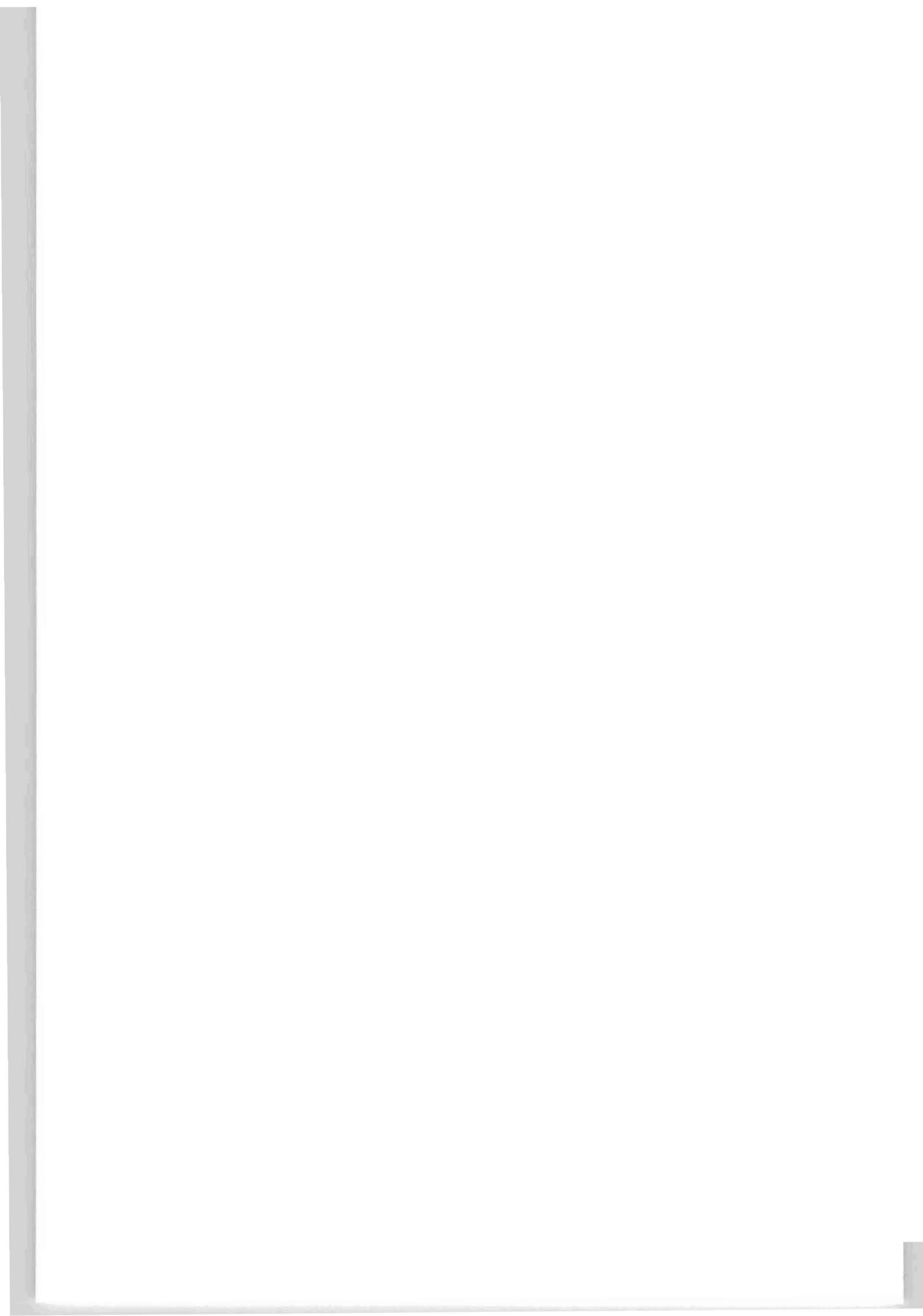
- 41. Antrieb Stellklappe
- 42. Getriebemotor - Schneckenförderer
- 43. Begleitheizung - Schneckenförderer
- 44.

### Ventile

- 45. Quetschventile Ein-Austritt Bunker
- 46. 3/2-Ventil f. Eintrittquetschventil (Elektr. / 1 Magn.)
- 47. 3/2-Ventil f. Austrittquetschventil (Elektr. / 1 Magn.)
- 48. 2/2-Ventil f. Kissengaszufuhr (Elektr. / 1 Magn.)
- 49. 5/2-Ventil f. Antrieb Dosierung (Elektr. / 2 Magn.)
- 50. 2/2-Ventil f. Kissengaszufuhr (Elektr. / 1 Magn.)
- 51. 2/2-Ventil f. Luftzuführung (Elektr. / 1 Magn.)
- 52. 2/2-Ventil f. Gasventile 2 Stück (Elektr. / 1 Magn.)
- 53. 2/2-Ventil f. Kissengas (Elektr. / 1 Magn.)
- 54. 5/2-Ventil f. Schieber (Elektr. / 2 Magn.)
- 55. 5/2-Ventil f. Kupplungseinrichtung (Elektr. / 2 Magn.)
- 56. 5/2-Ventil f. Hubeinrichtung (Elektr. / 2 Magn.)
- 57. 5/2-Ventil f. Arretiereinrichtung (Elektr. / 2 Magn.)
- 58.
- 59.
- 60.

### Sensoren und Meßstellen

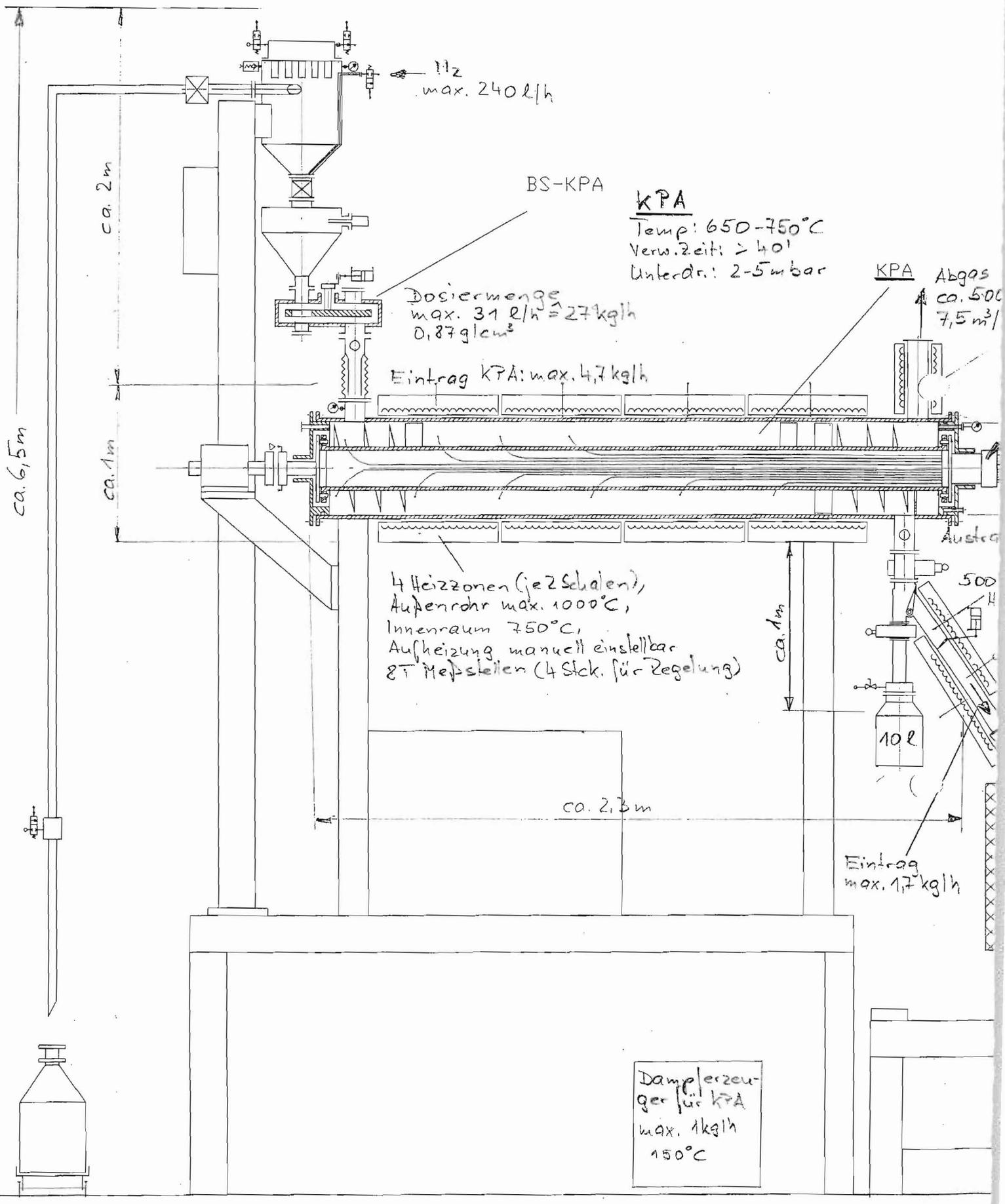
- 61. Manometer -50 bis + 50 mbar
- 62. Niveausensor
- 63. Thermoelemente 7 x
- 64. Drucksensor 2x
- 65. Näherungsinhibitoren Dosierung (2x / elektr.)
- 66. Näherungsinhibitoren Schieber (2x / elektr.)
- 67. Näherungsinhibitoren Kupplungseinrichtung (6x / elektr.)
- 68. Näherungsinhibitoren Hubeinrichtung (2x / elektr.)
- 69. Näherungsinhibitoren Arretierung (4x / elektr.)
- 70.
- 71. MFC 4 x
- 72. Rotameter mit Nadelventil 3 x
- 73. Kraftmeßdosen (3x / elektr.)
- 74.
- 75.
- 76.
- 77.
- 78.
- 79.



**Armaturen**

- 80. Absperrventil
- 81. Absperrventil
- 82. Zündtrafo
- 83. Flammenwächter
- 84. Rückschlagventil
- 85. Rückschlagventil
- 86. Rückschlagventil
- 87.
- 88.
- 89. Heizung
- 90. Filter
- 91. Filter
- 92.
- 93.

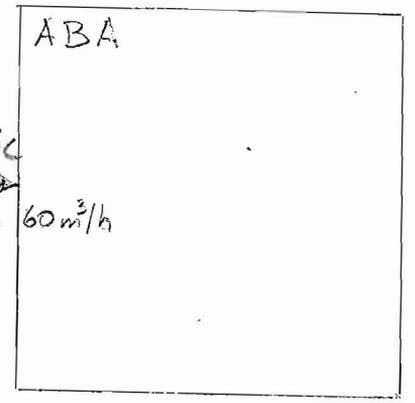
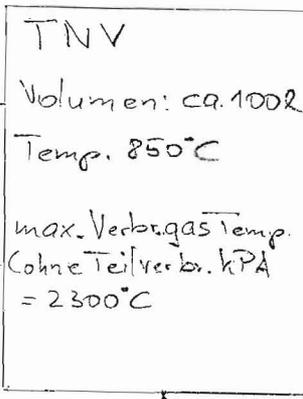






# Aktivkohle-Pilotanlage

(9.10.1999)



550-650°C  
 max. 35 m³/h

850°C  
 max. 60 m³/h

Erdgas:  
 max. 1 m³/h

säures  
 Kondensat: 10 kg/h  
 Sorpt. Mittel: 270 kg/Tag

Luft: max. 600 m³/h  
 Wasser: max. 0,3 m³/h

h<sub>1</sub> (bei Teilverbrennung)

Zusatzstoffe:  
 N<sub>2</sub>: max. 1 m³/h  
 Luft: max. 20 m³/h  
 H<sub>2</sub>O-Dampf: >105°C; max. 1 kg/h

NAR

AV-PIA

Prozesswerte: Bk. Temp. 1000-1100°C

Stutzenrohr  
 φ 300

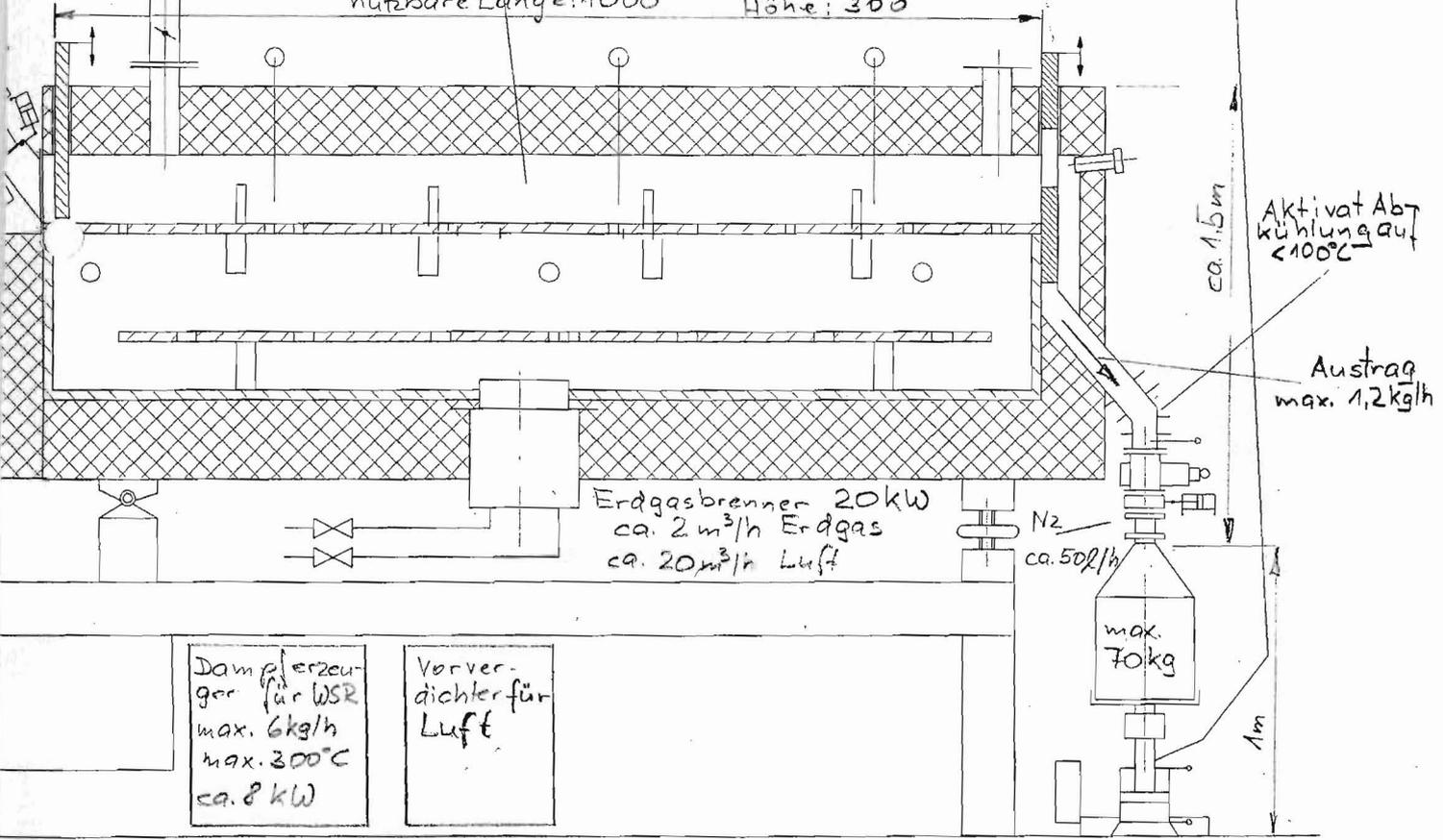
g: max. 3 kg/h

-700°C  
 zq.: ca. 2kw

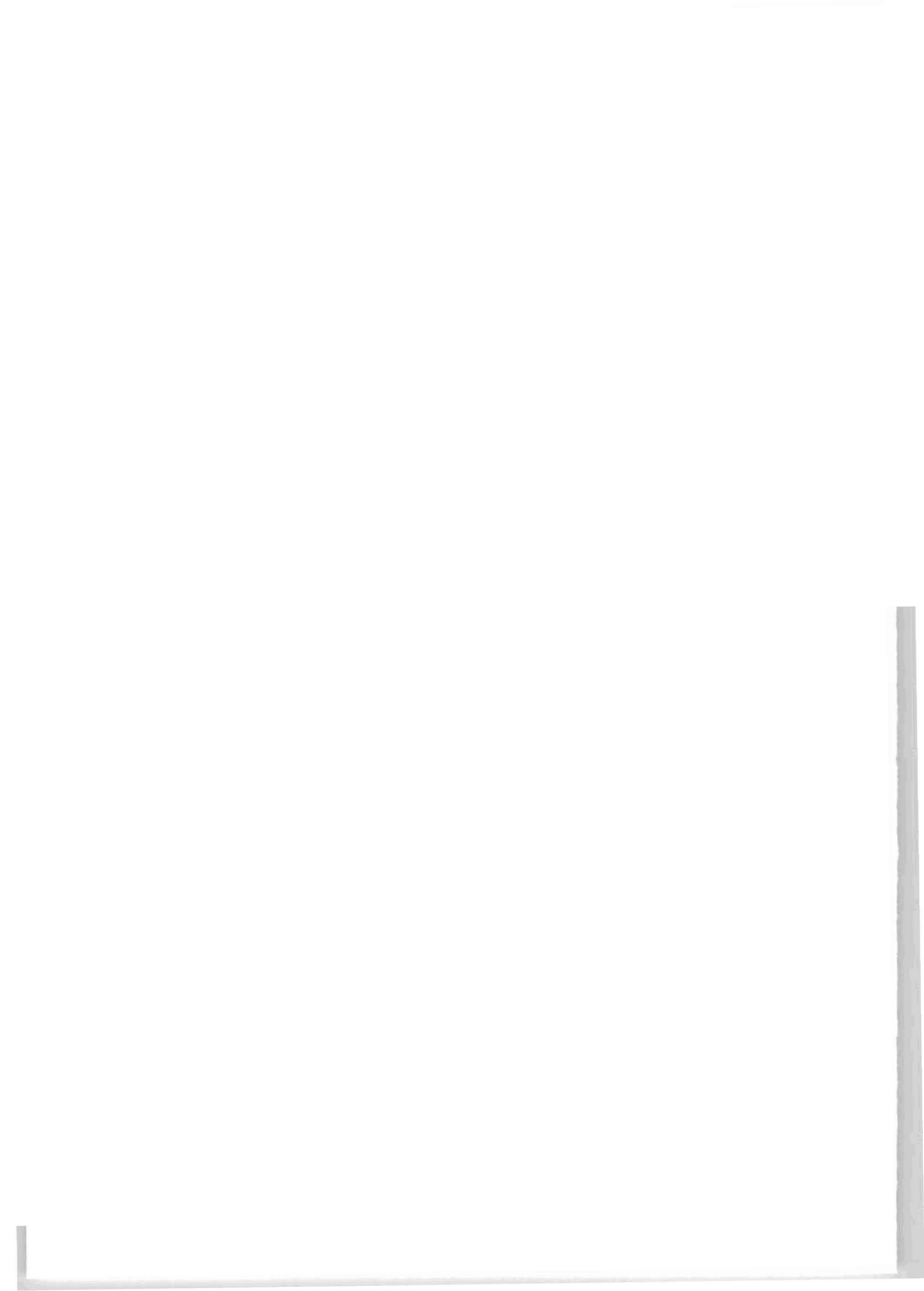
Abgas  
 max. 4 m³/h

nutzbare Länge: 1000

Wirbelschraum:  
 Breite: 200  
 Höhe: 300



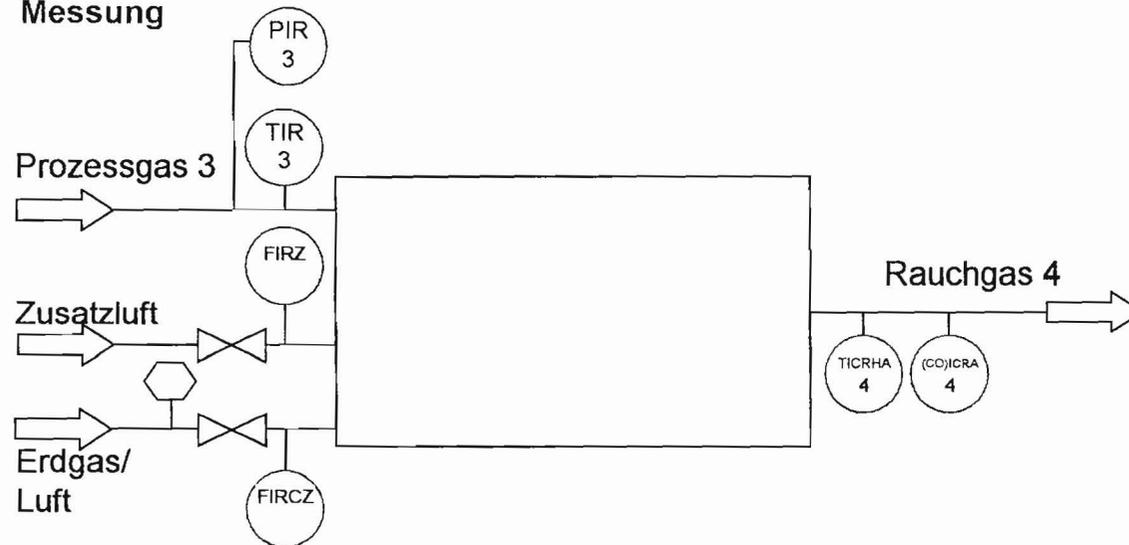
ca. 10 m



## Thermische Nachverbrennung (TNV)

Regelung

Messung



### Prozeßgrößen:

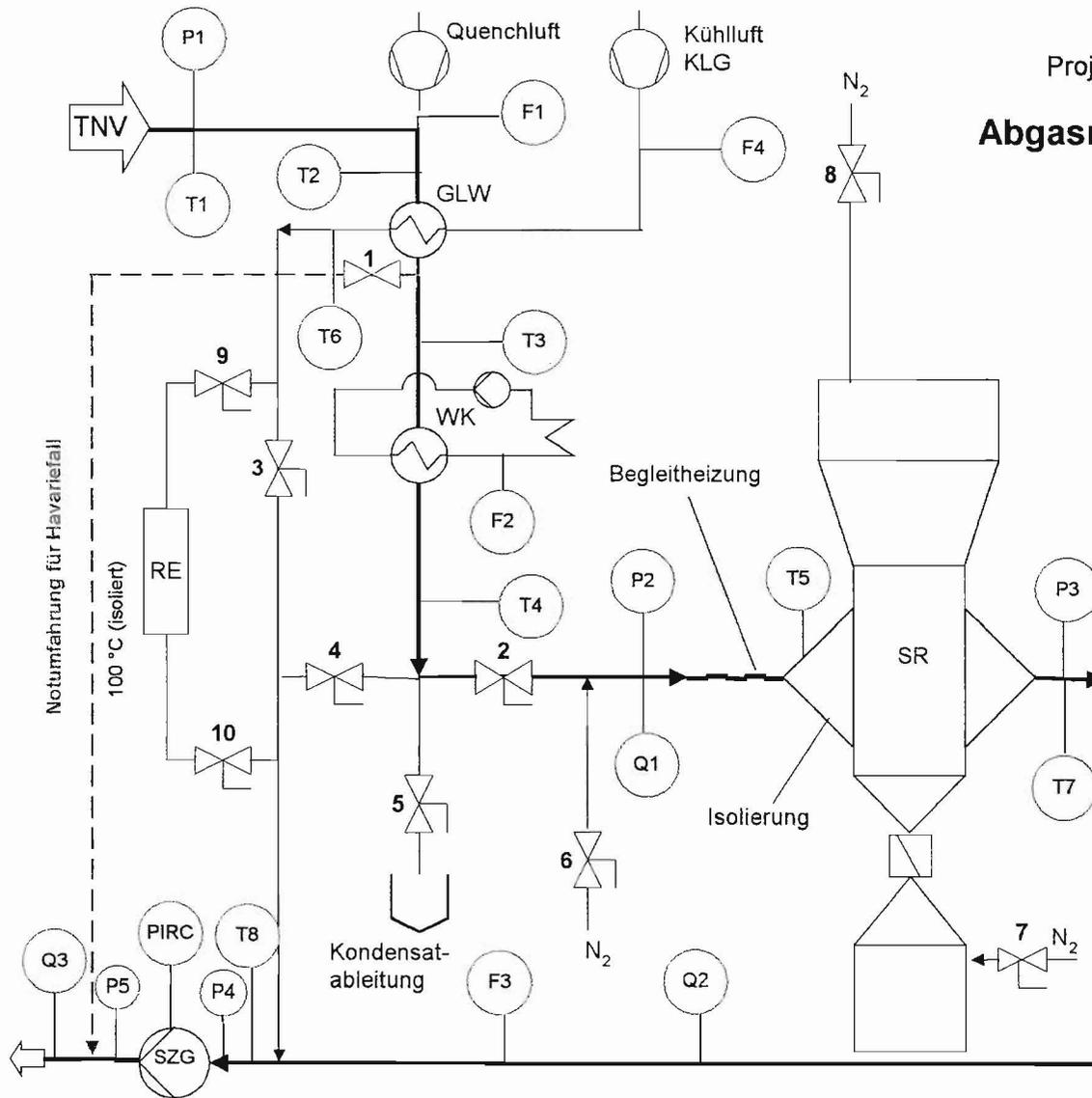
T: Temperatur  
P: Druck  
F: Durchfluß  
(CO): CO-Gehalt

### Funktionen:

I: Anzeige  
C: Regelung  
H: Handvorgabe/Handeingabe  
Z: Noteingriff  
A: Alarm  
R: Registrierung



Projekt Aktivkohle - Pilotanlage  
**Abgasreinigungsanlage (ABA)**



- |    |                             |
|----|-----------------------------|
| T1 | nach TNV                    |
| T2 | nach Luftquench, vor GLW    |
| T3 | nach GLW                    |
| T4 | nach WK                     |
| T5 | Eintritt SR                 |
| T6 | Austritt Luft aus GLW       |
| T7 | Austritt SR                 |
| T8 | Eintrittsstutzen SZG        |
| P1 | nach TNV                    |
| P2 | Eintritt SR                 |
| P3 | Austritt SR                 |
| P4 | Eintrittsstutzen SZG        |
| P5 | Austrittsstutzen SZG        |
| F1 | Quenchluft (Rotameter)      |
| F2 | Kühlwassermenge (Rotameter) |
| F3 | Gasvolumenstrom nach SR     |
| F4 | Kühlluftvolumenstrom        |
| Q1 | vor SR                      |
| Q2 | nach SR                     |
| Q3 | nach SZG                    |

