

Aus der Sektion Chemie
der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg
Wissenschaftsbereich Reinhaltung der Biosphäre
(Leiter des Wissenschaftsbereiches: Prof. Dr. R. Kümmel)

Herstellung und Charakterisierung von Kohlenstoffadsorbentien

Von **Angela Kordts, Rolf Kümmel** und **Rainer Huschenbett**

Mit 2 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 23. Januar 1989)

Der zunehmende Stoffeintrag in natürliche Ökosysteme durch anthropogene Intensivierung biogeochemischer Stoffkreisläufe erfordert die Entwicklung effektiver Verfahren zur Verminderung oder Beseitigung von Schadsubstanzen aus Luft und Wasser.

Adsorptionsverfahren, die Moleküle und Ionen an oberflächenreichen Festkörpern (Adsorbentien) akkumulieren, werden in technischem Maßstab zur Eliminierung niedriger Konzentrationen von Feststoffen aus flüssigen und gasförmigen Phasen genutzt.

Ein vielseitig einsetzbares Adsorbens ist Aktivkohle. Die durchschnittliche Weltproduktion an Aktivkohlen beträgt gegenwärtig 400 kt/a. Da der Bedarf ständig steigt, müssen geeignete Rohstoffe und Technologien gefunden werden, um Kohlenstoffadsorbentien effektiv und mit gezielten Eigenschaften herstellen zu können. Aus ökonomischer Sicht ist die Verwendung einheimischer Kohlenstoffträger attraktiv. Bei der Trinkwasseraufbereitung wird die Adsorption an Aktivkohlen zur Entfernung unerwünschter organischer Spurenstoffe anthropogener oder natürlicher Herkunft eingesetzt. Bei der Abwasserbehandlung stehen in erster Linie die Senkung der hohen Schadstoffanteile industriell genutzter Wässer auf die gesetzlich festgelegten Höchstwerte und die Rückgewinnung von Wertstoffen im Vordergrund. Ähnliches gilt für die Reinigung industrieller Abgase von Luftschadstoffen.

Der unterschiedliche Einsatz für die Gas- oder Flüssigphasenadsorption stellt das erste Kriterium für die Adsorbenauswahl dar. Für die Reinigung von Gasen und Dämpfen sind Aktivkohlen mit großer innerer Oberfläche (900 bis 1200 m²/g) und ausgeprägten Mikroporensystemen besonders geeignet. Für die Wasseraufbereitung finden Aktivkohlen mit oft geringerer Oberfläche (300 bis 800 m²/g) und ausgeprägtem Transport- bzw. Mesoporensystem Anwendung (Hoppe et al. 1981).

Die gezielte Herstellung der verschiedenen Hohlraumtexturen und Porensysteme ist vom Ausgangsmaterial und von den Prozessbedingungen abhängig. Für die Synthese von Aktivkohlen besitzt das Subtraktionsprinzip Gültigkeit, d. h. aus gering porösen makroskopischen Teilchen inhomogener Zusammensetzung werden durch Löse-, Oxydations- und Vergasungsprozesse hochporöse makroskopische Partikeln erzeugt (Unger 1975; Jüntgen 1975). Die zwei grundsätzlichen Verfahren zur Herstellung von Aktivkohlen sind die chemische Aktivierung und die Gasaktivierung. Die chemische Aktivierung nutzt wasserentziehende Chemikalien, die dann bei erhöhten Temperaturen wieder ausgetrieben werden. Ihre Nachteile sind in einer recht beträchtlichen Umweltbelastung und der aufwendigen Chemikalienrückgewinnung zu sehen.

Das Porensystem chemisch aktivierter Kohlen kann durch Variation des Verhältnisses von Aktivierungsmittel und Kohlenstoffmaterial beeinflusst werden. Ökonomisch günstiger und umweltfreundlicher ist die Gasaktivierung. Im Verlauf der Behandlung kohlenstoffhaltiger Materialien (mit 40 bis 80 % C) mit potentiellen Oxydationsmitteln wie CO₂, Luft oder Wasserdampf bei erhöhten Temperaturen werden flüchtige Bestandteile ausgetrieben und Teile des Kohlenstoffgerüsts vergast. Bei dieser Methode kann das Porensystem der Aktivkohlekörner durch Variation des Abbrandes beeinflusst werden.

Für die Auswahl der Kohlenstoffträger spielt die angestrebte Aktivierungsmethode eine entscheidende Rolle. Bei der Gasaktivierung werden ausschließlich vorgekohlte Materialien wie Torf, Rohkohlen und Kokse verwendet, die einen Mindestkohlenstoffgehalt von 40 % aufweisen. Für die chemische Aktivierung kommen außerdem auch nichtvorgekohlte Produkte wie Holz und Sägemehl in Betracht.

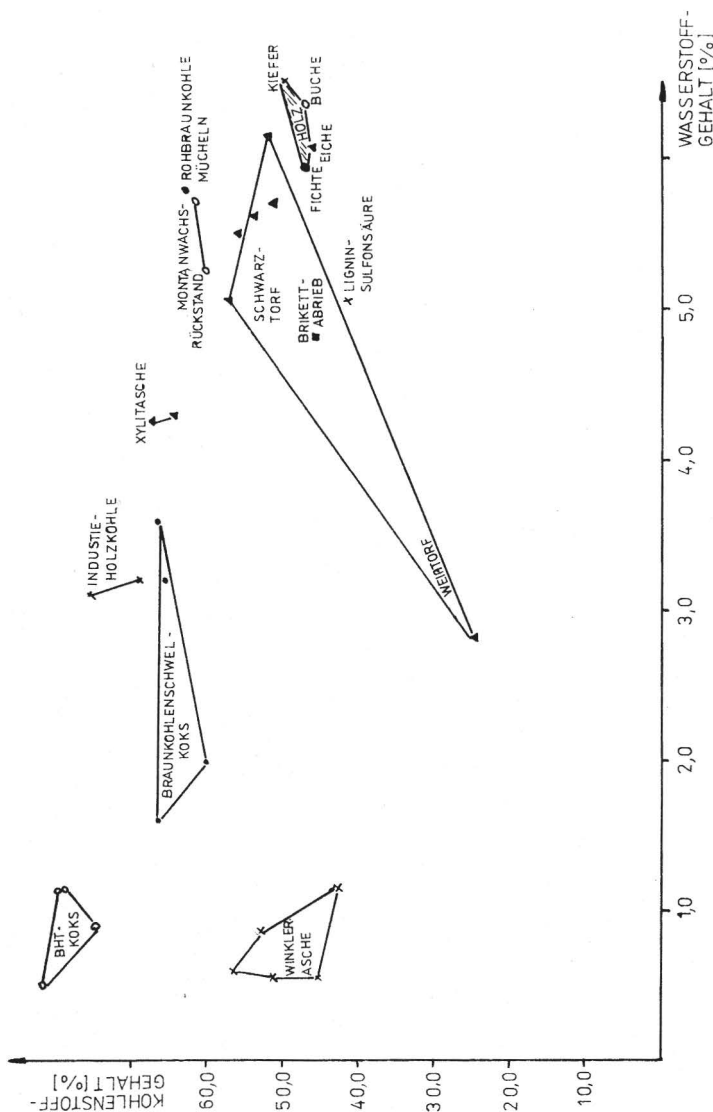


Abb. 1. C/H-Verhältnis einheimischer Rohstoffe und Abprodukte

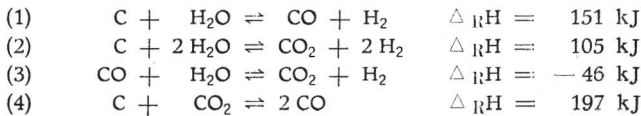
Weitere Kriterien für die Auswahl der Rohstoffe stellen die Ökonomie der Gewinnung und die mengenmäßige Verfügbarkeit dar.

Für die Untersuchungen wurde aus den genannten Gründen als Aktivierungsmethode die Gasaktivierung mit Wasserdampf ausgewählt.

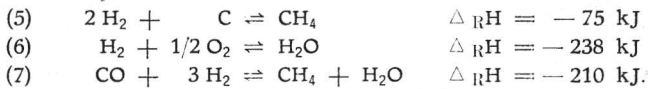
Die Gasaktivierung erfordert neben den bereits erwähnten Eigenschaften der Ausgangsmaterialien auch ein vorgebildetes Porengefüge, um den Angriff des Aktivierungsgases zu ermöglichen. So sind z. B. Graphit und hochgraphitierte Stoffe wie Elektrodenkokse nicht zur Aktivierung geeignet.

Da die kohlenstoffhaltigen Materialien je nach Inkohlungsgrad unterschiedliche Mengen an organischen und anorganischen Bestandteilen enthalten, läßt sich kein einheitliches Strukturmodell aufstellen (Rammler 1962). Nach modernen Vorstellungen besitzen die Kohlen eine Polymerstruktur aus kondensierten aromatischen Ringen in schichtweiser Anordnung mit nachweisbarer Raumorientierung und azimutal nicht-orientierten kleinen Kohlenstoffkristalliten. Die einzelnen Schichten sind durch alicyclische und aliphatische Ketten verknüpft. An den nichtabgesättigten Randatomen der kondensierten Ringe befinden sich funktionelle Gruppen, die die Reaktivität und die potentielle Ionenaustauschkapazität bestimmen. Der Sauerstoff liegt in phenolischen und chinoiden Gruppierungen vor, Schwefel tritt in Thiophenstrukturen auf, Stickstoff ist heterocyclisch gebunden (Lazarov 1982, Rentrop 1984).

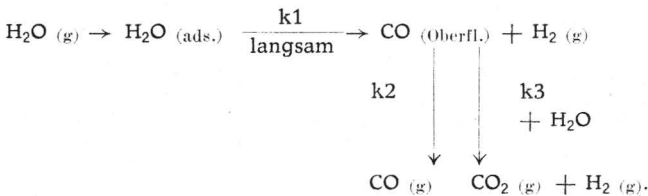
Beim Aktivierungsvorgang, d. h. bei der Durchströmung der Partikeln mit überhitztem Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 800 und 1 000 °C, laufen folgende Reaktionen ab:



Daneben sind weitere Reaktionsgleichgewichte zu diskutieren:



Im Temperaturbereich von 540 bis 930 °C werden H₂, CO₂, H₂O und CH₄ gebildet, bei Temperaturen > 930 °C sind nur noch CO und H₂ im Abgas nachweisbar (Jüntgen 1966). Daraus folgt als Vorschlag für den wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus (Wicke 1953):



Mit dem Ziel der Verbesserung der Porenstruktur und damit der Adsorptionseigenschaften ist eine Imprägnierung der zu aktivierenden Partikeln möglich. Die damit eingebrachten Fremdatome bewirken eine Aufweitung der Kristallgitterebenen und damit die Möglichkeit eines besseren Angriffs des Aktivierungsgases. Als Imprägniermittel sind Lösungen von Neutralsalzen oder Basen geeignet, die nach der Aktivierung herausgelöst werden oder zumindest die Adsorptionseigenschaften nicht negativ beeinflussen, wenn sie in der Aktivkohle verbleiben.

Bei der Anwendung von Aktivkohlen ist aus apparate- und strömungstechnischer

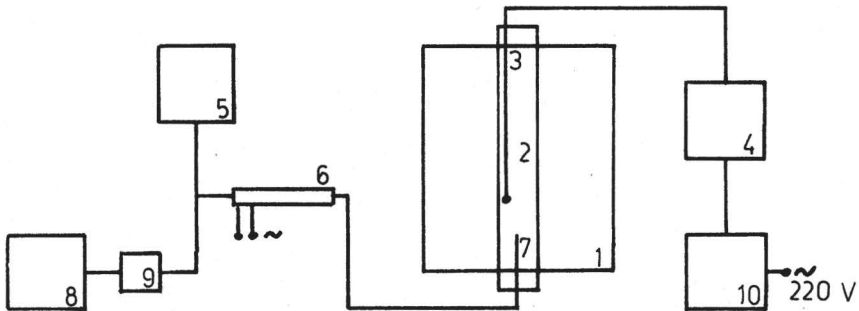
Sicht dem Einsatz von Formkohlen gegenüber Pulver- und Kornkohlen der Vorrang einzuräumen. Formkohlen besitzen eine bessere Rieselfähigkeit, bessere Transport-, Dosier- und Durchströmeigenschaften (Schubert 1979). Aus diesem Grunde werden die Möglichkeiten der Herstellung von Stabilformlingen aus den einheimischen Kohlenstoffträgern Rohbraunkohle, Torf und Brikettstaub untersucht. Apparatetechnische Überlegungen führten dabei zur Herstellung der Stabilformlinge durch Preßagglomeration. Bei diesem Verdichtungsverfahren wird die Zahl der Kontaktstellen zwischen den Partikeln erhöht und die Partikelhaftung durch Verformung im Kontaktbereich verstärkt. Der Zusatz von Bindemitteln verbessert im allgemeinen die Verpreßbarkeit pulverförmiger Stoffe. Die Korngröße des Feingutes ist unmaßgeblich, von größerer Bedeutung ist der Preßdruck (Rumpf 1953).

Bei der Auswahl der Bindemittel sind Vor- und Nachteile gut abzuwägen. Der Einsatz anorganischer Bindemittel wie Wasserglas, Löschkalk, Zement, Sulfitablauge u. ä. bringt den Vorteil geringer Kosten und die Nachteile der Verringerung des Gebrauchswertes und der Erhöhung des Aschegehaltes. Organische Bindemittel wie Teer, Bitumina, Pech, Cellulose u. ä. weisen die Nachteile der Rußentwicklung und der hohen Thermoplastizität der Fremdkörper auf. Als Bindemittel wurde zunächst Schmelztee verwendet, wobei die Abstufung der Mischungsverhältnisse Bindemittel-Kohlenstoffträger eine Optimierung der Bindemittelmenge ermöglichen sollten. Zielparame-ter ist dabei in allen Fällen die mechanische Festigkeit der Formlinge.

Zur Herstellung der Stabilformlinge stand eine hydraulische Stempelpresse PHM 63 bc zur Verfügung. Die eingesetzten Mischungen wiesen eine Körnung < 1 mm und einen bestimmten Trocknungsgrad auf. Die hergestellten Formlinge waren zylinderförmig, ihr Durchmesser betrug 5 mm. Als Preßdruck kamen 1800 MPa zur Anwendung.

Die Aktivierung erfolgte im diskontinuierlichen Verfahren in einem Laborschachtofen (s. Abb. 2). Temperaturmessung und -regelung erfolgten mittels NiCr/Ni-Thermoelement. Als Inert- und Trägergas wurde Argon verwendet. Die Wasserdosierung erfolgte über eine Pumpe, die Wasserverdampfung in einem elektrisch beheizten Kupferrohr.

Zur Charakterisierung der erhaltenen Aktiviate sind verschiedene Prüfmetho- den und Schnellprüfverfahren entwickelt worden (Kienle 1980).



- | | |
|-------------------|----------------------|
| 1 RÖHRENOFEN | 6 BEHEIZTES Cu-ROHR |
| 2 PYROLANROHR | 7 DÜSE |
| 3 THERMOELEMENT | 8 ARGONVORATSFLASCHE |
| 4 FALLBÜGELREGLER | 9 ROTAMETER |
| 5 WASSERDOSIERUNG | 10 TRANSFORMATOR |

Abb. 2. Aktivierungsanlage im Labormaßstab

Für quantitative Aussagen zu Oberflächenreaktionen ist die Bestimmung der Oberflächen- und Poreneigenschaften durch Sorptionsmessungen geeignet. Wichtige Strukturparameter von Aktivkohlen sind die spezifische Oberfläche, die Porenradienverteilung und die Porosität. Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Porenradienverteilung eignen sich die Quecksilberhochdruckporosimetrie und die Gasadsorptionsmethode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode). Die Hg-Penetration ist für Porenradien von 7,5 ... 12 500 nm geeignet, die Gasadsorptionsmethode mit Stickstoff im Druckbereich beginnender Mehrschichtadsorption für Porenradien < 7,5 nm. Für Porenradienbereiche von 2 ... 15 nm liefern beide Methoden gute Übereinstimmungen. Die Adsorption aus wäßrigen Lösungen wird durch ähnliche Kriterien gekennzeichnet. In Abhängigkeit von der Molekülgröße können aus den erhaltenen Adsorptionsisothermen Porosität und Oberfläche abgeleitet werden. Im Labormaßstab ist die Bestimmung der Iodzahl infolge der schnellen und einfachen Ausführung gut anwendbar. Die Molekülgröße des Iods ($d = 0,446$ nm) läßt bei Annahme einer Monoschichtbedeckung Rückschlüsse auf die spezifische Oberfläche zu.

Neben der Bestimmung der Iodzahl wurde zur Charakterisierung der hergestellten Aktivkohle die Adsorption von Benzen aus der Gasphase untersucht sowie der Aschegehalt und der pH-Wert der Aktivkohle bestimmt.

Tabelle 1. Charakterisierung der Aktivkohle

Nr.	Zusammensetzung	Temp. (°C)	Zeit (h)	H ₂ O (g/h)	Iodzahl (mg/g)	pH	Benzen (0,1 p ₀) (mg/g)
1	Rohbraunkohle I /	550	4	40	469	11,1	
2	10 % Schweltee	600	4	40	558	10,8	125,1
3		650	4	40	868	10,9	
4	Brikettstaub /	500	3	20	389	9,4	45,5
5	10 % Schweltee	550	3	40	279	9,2	52,2
6		600	3	40	229	9,3	
7	Torf / 5 % Schweltee	600	4	40	181	10,8	48,5
8		700	4	40	226	10,7	51,5
9		800	4	40	869	10,8	245,9
10	Rohbraunkohle II /	800	4	20	402	10,4	109,9
11	15 % Schweltee	800	4	40	590	11,2	153,9

Mit der gegenwärtig diskutierten Polymerstrukturtheorie ergeben sich für die Aktivkohleanalytik neue Gesichtspunkte. Bei durchschnittlichen Molmassen von 500 000 pro Struktureinheit müssen zerstörungsfreie Methoden für die Charakterisierung angewendet werden. Besonders geeignet sind Röntgenkleinwinkelmessungen sowie rasterelektronenmikroskopische, IR-spektroskopische und ¹³C-Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen. Speziell die spektroskopischen Messungen sind geeignet, um Aussagen zur Aromatizität und zu Art und Konzentration der vorhandenen Oberflächengruppen zu ermöglichen, die eng mit den Ionenaustauscheigenschaften von Aktivkohlen korrelieren. Ionenaustauscher auf Aktivkohlebasis sind im Vergleich zu synthetischen Ionenaustauschern in extrem sauren oder basischen Bereichen vorteilhaft einsetzbar. Durch chemische Modifizierung der funktionellen Gruppen erhöht sich der Dissoziationsgrad so stark, daß z. B. bei pH = 1 ein Ionenaustausch möglich ist. Ionenaustauscheigenschaften von Aktivkohlen können durch Variation des pH-Wertes, der Ionenladung, der Kationengröße und der spezifischen Ioneneigenschaften verändert werden.

Zur Modifizierung der Kohleoberfläche stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Schwache Anionenaustauscher stellen die sogenannten „Stickstoffkohlen“ dar, die im Ergebnis der Behandlung mit Ammoniak bei Temperaturen von 700 . . . 800 °C Pyridin-Piperidin-Strukturen mit N-Atomen im Kohlekörper aufbauen. Als stärkere Anionenaustauscher sind die „Schwefelkohlen“ anzusehen, die im Verlauf der Behandlung mit elementarem Schwefel bei 600 °C Thiophenol-, Thiochinon- und Sulfoxid-Strukturen ausbilden. Gute Anionenaustauscher lassen sich auch durch Behandlung mit reinem Sauerstoff bei Temperaturen < 400 K und > 1000 K herstellen. Bei einer Behandlung von Kohlen mit Oxydationsmitteln in flüssiger Phase oder mit reinem Sauerstoff bei Temperaturen von 620 bis 770 K erhält man dagegen Kationenaustauscher. Gute Kationenaustauscher sind auch die „Phosphorkohlen“, die durch Behandlung mit H₃PO₄ oder PCl₃ komplizierte O-P-Strukturen ausbilden und eine um das 50fache bessere Ionenaustauscheigenschaft als gewöhnliche Aktivkohlen aufweisen (Jankowska 1983, Amelin 1971).

Zur Untersuchung der Ionenaustauscheigenschaften wurden neben den beiden Rohbraunkohlen auch Schwelkoks und BHT-Koks ausgewählt. Als Kriterium wurde die Adsorption von Ca²⁺ (berechnet auf CaO) aus wässriger Lösung als Synonym für die Wasserenthärtung genutzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Ionenaustauschvermögen der untersuchten Kohlen

		Beladung (g CaO/1 Austauscher)	
		Rohkohle	Aktivativ
BHT-Koks	1	0,59	2,79
	2	0,45	2,66
	3	0,67	1,69
	4	0,21	—
Schwelkoks	1	1,49	4,41
	2	2,22	4,19
	3	2,35	2,63
Rohbraunkohle I	1	—	2,52
	2	—	4,26

Die ermittelten Werte der unbehandelten Ausgangsstoffe liegen erheblich unterhalb des in der Literatur geforderten Limits. Daraus ist zu schlussfolgern, daß die natürlichen Austauscheigenschaften der Rohkohlen zwar vorhanden sind, eine technische Nutzung ökonomisch jedoch nicht vertretbar ist. Bei der Untersuchung der Aktivivate konnte eine wesentliche Verbesserung der Austauscheigenschaften gegenüber den Rohkohlen festgestellt werden. Den Literaturwert von 4 bis 6 mg CaO/1 Austauscher erreichte jedoch nur das Schwelkoksaktivativ.

Zur Erhöhung der Austauschfähigkeit wurde ferner versucht, auf dem Weg der Oxydation mit Salpetersäure (Kužin 1966) und Sulfonierung mit Oleum (Ullmann 1957) austauschfähige Gruppen in das Kohlegerüst einzuführen.

Die bisherigen Ergebnisse lassen erkennen, daß die verwendeten Kohlenstoffträger die Herstellung einer guten Formaktivkohle ermöglichen. Umfassende Charakterisierungsuntersuchungen sollen dann die Anwendungsbereiche der einzelnen Aktivivate klar abgrenzen und ihren Einsatz auch als Ionenaustauscher ermöglichen.

Schrifttum

Amelin, A.: Derivatographie und Strukturuntersuchungen an phosphorsäuremodifizierten Aktivkohlen. *Ž. Fiz. Chim.* 45 (1971) 2357–2358.

- Hoppe, H., R. Huschenbett und F. Winkler: Aktivkohlen aus BHT-Koks für die Wasserreinigung. Chem. Techn. **33** (1982) 473–475.
- Jankowska, H., und L. Starostin: Ionenaustauscheigenschaften von Aktivkohlen. Przem. Chem. **62** (1983) 440–444.
- Jüntgen, H.: Gezielte Herstellung von Adsorptionskoksen für die Wasser- und Luftreinigung. Habilitationsschrift Heidelberg 1966.
- Jüntgen, H.: Gezielte Herstellung von Porensystemen aus kohlenstoffhaltigem Material. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **79** (1975) 747–748.
- Kienle, H. v., und E. Bäder: Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung. 1. Aufl. Stuttgart: Ferdinand-Enke-Verlag 1980.
- Krug, H.: Agglomeration von feinkörnigen Holzkohlen mit ausgewählten Bindemitteln. Freiberg. Forsch.-Hefte, A 646, Verfahrenstechnik und Brennstofftechnik, 1981.
- Kužin, I. A.: Herstellung und Anwendung von Ionenaustauscheigenschaften an oxidierten Kohlen. Ž. prikl. chim. **39** (1966) 603–604.
- Lazarov, L.: Moderne Vorstellungen über die Molekularstruktur der Kohle. Freiberg. Forsch.-Hefte, A 668, Verfahrenstechnik und technische Chemie (1982) 37–59.
- Rammler, E., und H.-J. v. Alberti: Technologie und Chemie der Braunkohleverwertung. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1962.
- Rentrop, K.-H.: Die Bedeutung der hochauflösenden ^{13}C -NMR-Spektroskopie an Festkörpern für die Kohleanalytik. Freiberg. Forsch.-Hefte, A 704, Verfahrenstechnik und Technische Chemie (1984) 25–54.
- Rumpf, H.: Grundlagen und Methoden des Granulierens. Chemie-Ing.-Tech. **51** (1979) 266–269.
- Schubert, H.: Grundlagen des Agglomerierens. Chemie-Ing.-Tech. **30** (1953) 144–149.
- Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl. München: Verlag Urban und Schwarzenberg 1957. Bd. 8; S. 804.
- Unger, K.: Gezielte Herstellung von Porensystemen mit definierten Eigenschaften – Übersichtsvortrag. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **79** (1975) 739–746.
- Wicke, E., und M. Rossberg: Primär- und Sekundärreaktionen bei der Wasserdampfvergasung von Kohle. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **57** (1953) 641–645.

Dr. Angela Kordts
Prof. Dr. Rolf Kümmel
Doz. Dr. Rainer Huschenbett
Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“
Leuna-Merseburg
Wissenschaftsbereich Reinhaltung der Biosphäre
Sektion Chemie
Otto-Nuschke-Straße
Mersburg
DDR - 4200