

## VORVERSUCHE ZUR HERSTELLUNG VON SCHÜTTGUT- IONENAUSTAUSCHERN AUF BASIS NACHWACHSENDER ROHSTOFFE IN EINER 12 KW MIKROWELLEN-BANDANLAGE

Nicole Pausch, Bernhard Gemende, Sindy Röhlig, Anja Gerbeth, Jörg Hofmann, Katja König, Mike Wecks, Matthias Leiker, Bianka Både, Marcel Mallah

### ABSTRACT

*In der vorliegenden Publikation werden die Ergebnisse erster Versuche zur Herstellung chemische modifizierter (phosphorylierter) Ionenaustauscher auf Basis nachwachsender Rohstoffe in einer Mikrowellen-Bandanlage vorgestellt. Nach einer kurzen Diskussion der Ausgangssituation und der Beschreibung der eingesetzten Materialien sowie des prinzipiellen Aufbaus der Mikrowellenanlage wird auf die Versuche zur Charakterisierung des Mikrowellenfeldes sowie vergleichende Untersuchungen zur Phosphorylierung unterschiedlich vorbehandelter Ausgangsmaterialien näher eingegangen. Insbesondere werden die Ergebnisse von Temperaturmessungen im Schüttgut sowie der Beurteilung der Produktqualität (Ionenaustauschkapazität) diskutiert.*

### 1. PROBLEMSTELLUNG UND GEGENSTAND DES VORHABENS

In einem im Jahr 2004 abgeschlossenen Kooperationsprojekt wurde ein Verfahren zur Herstellung von Schüttgut-Ionenaustauschern aus nachwachsenden Rohstoffen entwickelt [Gemende, 2004]. Dabei werden Holzhackschnitzel (Korngröße 0,5 bis 2 mm) mit Phosphorsäure und Harnstoff gemischt und anschließend mittels Mikrowellenstrahlung bei 160 °C bis 170 °C gezielt chemisch modifiziert (Phosphorylierung). Durch den Einbau von Phosphatgruppen in die Cellulosematrix wird die Bindungskapazität gegenüber Schwermetallen und Härtebildnern erhöht, so dass die Leistungsparameter (Ionenaustauschkapazität und Selektivität) der chemisch modifizierten Holzhackschnitzel mit denen konventioneller Austauscher vergleichbar sind.

In dem damaligen Projekt zeigte sich jedoch bereits bei der Testproduktion größerer Mengen, dass die Qualität der Einzelchargen nicht einheitlich war. Hauptprobleme ergaben sich bei der Gewährleistung einer homogenen Mikrowellen-Feldverteilung (ungleichmäßige Erwärmung des Schüttgutes) und dem Umgang mit den großen Chemikalienmengen (Zu- bzw. Abführung von Reaktionsprodukten bzw. -produkten). Um die Ionenaustauscher (IAT) auch wirtschaftlich konkurrenzfähig zu gestalten, bestand zudem die Notwendigkeit, ein Verwertungskonzept für die beim Herstellungsprozess anfallenden Reststoff-Medien (Abgas und Abwasser) zu erstellen. Diese Problematik war Ansatzpunkt für ein aktuelles, durch die AiF im Rahmen des Programms ZIM gefördertes Verbundvorhaben.

Um eine gleichmäßige Erwärmung des Schüttgutes (auf die Reaktionstemperatur 170 °C) im Mikrowellenraum zu realisieren, werden prinzipiell zwei Lösungsstrategien verfolgt. Zum einen kann die Ausbildung von „hot bzw. cold spots“ direkt reduziert bzw. vermieden werden, indem das Mikrowellenfeld durch eine spezielle Anpassung des Mikrowellenreaktors (Reaktorgeometrie, Reflektoren) homogenisiert wird. Zum anderen können Temperaturunterschiede im Schüttgut auch durch eine geeignete Bewegung des Schüttgutes im Reaktionsraum ausgeglichen werden. Dies hätte die zusätzlichen Vorteile, dass der Stoffaustausch und die Abführung der gasförmigen Reaktionsprodukte entscheidend begünstigt sowie ein Verkleben der IAT verhindert wird.

Für die Entwicklung eines Mikrowellenreaktors mit integrierter Schüttgutbewegung (mechanisch, u. a. Förderband, Trommel-, Schnecken-, Schaufelrad-Mischtechniken bzw. pneumatisch, u. a. Wirbelschicht, pulsierendes Schwebebett) wurden für den Verfahrensvergleich die Vor- und Nachteile in einer Bewertungsmatrix zusammengefasst. Zusätzlich wurden für die Auswahl einer Vorzugsvariante für einzelne Verfahren auch Vorversuche zur Schüttgutbewegung durchgeführt. Nach Abwägung aller Vor- und Nachteile wurde für die Umsetzung in den Pilotmaßstab eine Mikrowellen-Bandanlage gewählt. Nachfolgend werden die Ergebnisse erster Versuche mit der Mikrowellen-Bandanlage vorgestellt. Ziel war vorrangig die Charakterisierung der Energieverteilung des Mikrowellenfeldes (Leistungseintrag, Temperaturmessung und -regelung etc.) und die prinzipielle Erprobung der Verfahrenstechnik für die Herstellung von Ionenaustauschern auf Lignocellulosebasis.

## **2. MATERIAL UND METHODEN**

### **2.1. *Verwendete Materialien***

Für die Versuche zur Phosphorylierung in der Mikrowellen-Förderbandanlage wurden zwei Materialansätze vorbereitet. Bei dem Ausgangsmaterial handelte es sich um zunächst unbehandelte Mischholzspäne mit einem Korngrößenbereich zwischen 0,8 und 2 mm. Diese Holzspäne wurden nach dem Standardansatz (pro 10 g Holz mit einer Eigenfeuchte von ca. 10 Ma.-%: 15,6 g Harnstoff, 7,4 g Phosphorsäure (85 Ma.-%), 14 g Wasser) für mehrere Stunden gemischt. Die erste Charge wurde im feuchten, gemischten Zustand belassen (Gesamtfeuchte ca. 40 Ma.-%). Eine zweite Charge wurde bei 105 °C bis zur Massekonstanz im Trockenschrank vorgetrocknet. Zu Versuchsbeginn betrug die Restfeuchte ca. 7 Ma.-%.

### **2.2. *Aufbau der Mikrowellen-Bandanlage***

Für die Testung des Verfahrens, Schüttgutbewegung mittels Förderband im Mikrowellenraum, wurde von der Firma Fricke und Mallah Microwave Technology GmbH eine Versuchsanlage aufgebaut (Abb. 1). Wichtigste Komponente ist der Mikrowellenraum (Länge ca. 2 m), der von oben und unten durch jeweils 6 Magnetrons mit Mikrowellenstrahlung gespeist wird. Über die Schalt- und Kontrolleinheit können die Magnetrons, je bis zu einer Maximalleistung von 1 kW, einzeln angesteuert werden. Vor und nach dem Mikrowellenraum befinden sich so genannte Absorptionsräume (Länge ca. 1,5 m), in denen Leckstrahlung absorbiert werden soll. Durch die gesamte Anlage läuft ein Förderband (Geschwindigkeit ebenfalls über die Kontrolleinheit regelbar), auf dem das Schüttgut in kontinuierlicher Betriebsweise durch den Mikrowellenraum transportiert wird. Außerdem verfügt die Anlage über zwei Ventilatoren, so dass zum einen bei der Phosphorylierung entstehende Reaktionsgase abgesaugt und zum anderen ggf. vorgewärmte Luft eingeblasen werden kann.

Speziell für die Messung der Temperatur, als wichtigste Prozessgröße zur Steuerung des Gesamtverfahrens, wurden in die Versuchsanlage zwei Pyrometer integriert, die an zwei Stellen im Mikrowellenraum die vom Schüttgut abgegebenen Wärmestrahlung erfassen (Maximaltemperatur 600 °C). Zusätzlich wurde auch ein Feuchtigkeitssensor installiert, über den man ggf. den Trocknungszustand (Trocknung ist der Prozessschritt nach dem Maischen des Materials vor der eigentlichen Phosphorylierung) erfassen kann.

## **3. CHARAKTERISIERUNG DES MIKROWELLENFELDES IN DER VERSUCHSANLAGE**

Zur Charakterisierung des Mikrowellenfeldes in der Versuchsanlage wurde zunächst eine Holzplatte, auf der Thermopapier aufgebracht war, durch die Anlage gefahren. Anhand der verschiedenen, bänderförmigen Einfärbungen des Thermopapiers (entspricht einer unterschiedlichen Erwärmung) ist deutlich das Interferenzmuster überlagernder Mikrowellen zu erkennen (Abb. 2). Diese streifenförmige Anordnung längs zur Förderrichtung zeigt, dass die Bewegung des Gutes in nur eine Raumrichtung auch nur die Interferenzmaxima bzw. -minima in dieser Richtung ausgleicht. Da offensichtlich eine inhomogene Energieverteilung des Mikrowellenfeldes und damit eine

ungleichmäßige Erwärmung des Schüttgutes vorliegen, wurde die Temperaturverteilung im Schüttgut eingehender untersucht. Dazu wurden 6 Glasschalen (Durchmesser 20 cm, Schütthöhe 5 cm) mit gemischten Holzspänen befüllt, gleichmäßig auf dem Förderband angeordnet und bei einer Bandgeschwindigkeit von 0,4 m/min und einer Gesamtmikrowellenleistung von 8,4 kW durch die Anlage gefahren. Am Ausgang des Förderbandes wurde die Temperatur dann in den verschiedenen Glasschalen in Abhängigkeit von der Schütthöhe gemessen (Oberfläche mittels Infrarotthermometer, mittlerer und unterer Bereich mittels Thermoelement).

Aus der Abb. 3 ist ersichtlich, dass, im Vergleich zur Temperaturverteilung quer zur Förderrichtung (Abweichung ca. 5 °C bis maximal 10 °C), die Temperatur über der Schütthöhe des Materials wesentlich stärker variiert (Abweichung bis zu 35 °C). Daraus ist abzuleiten, dass die Inhomogenitäten des Mikrowellenfeldes (siehe streifenförmiges Interferenzmuster) zwar vorhanden sind, aber ggf. durch Selbsthomogenisierungseffekte (durch partielle Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften des Schüttgutes während der Erwärmung koppeln die Mikrowellen in benachbarte Bereiche ein) oder Wärmeleitungsprozesse im Material annähernd ausgeglichen werden können. Den größeren Einfluss haben scheinbar prozessbedingte Abkühlungseffekte, wie z. B. der Kontakt mit dem Förderband oder auch die Verdunstungskälte durch aufsteigenden Wasserdampf.

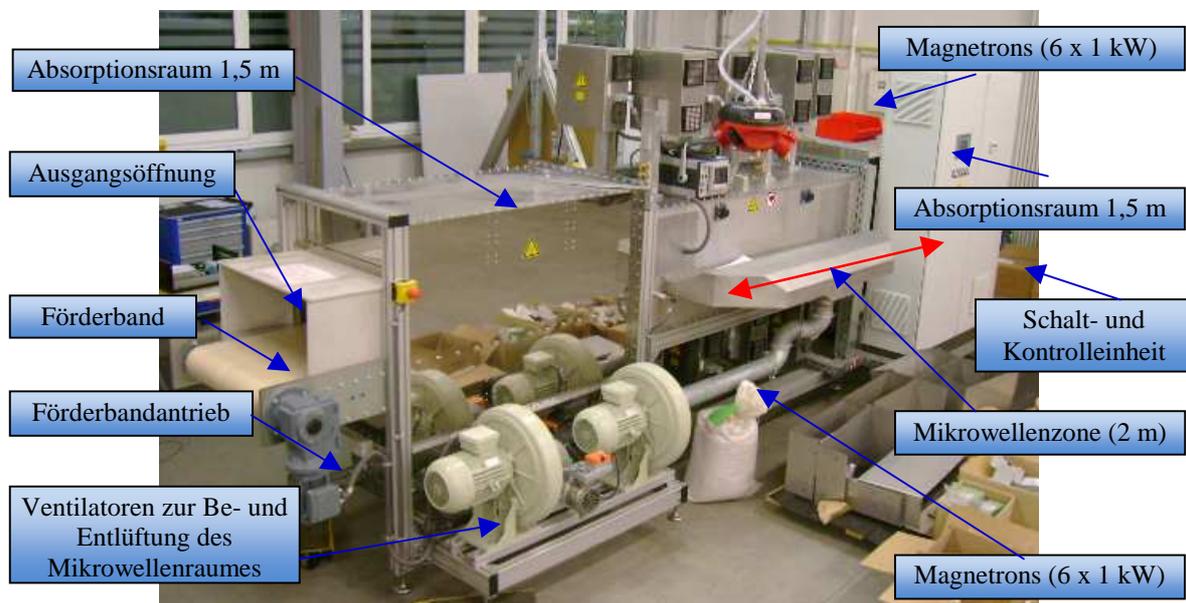


Abb. 1 – Mikrowellen-Bandanlage im Pilotmaßstab (Gesamtleistung 12 kW)

Für die Messung der Temperatur als wichtige Steuerungsgröße, bedeutet das, dass die in der Mikrowellen-Bandanlage eingebauten Pyrometer (Ermittlung der Oberflächentemperatur des Schüttgutes) keine repräsentativen Messwerte für die Temperaturen in der Schüttung liefern. Für weitere Versuche wurde ein faseroptischer Sensor so in einer Halterung befestigt, dass er über eine Bohrung bis ca. in die Mitte der Schüttung eintauchen kann.

#### 4. PHOSPHYLIERUNG MIT UND OHNE VORTROCKNUNG DER GEMAISCHTEN MATERIALIEN

Nach verschiedenen Vorversuchen zur Ermittlung von Leistungs-Temperatur-Kennlinien wurde für den Vergleich der Phosphorylierung von gemischten Materialien mit und ohne Vortrocknung eine Gesamtleistung von 8,4 kW (12 x 700 W) gewählt. Für beide Materialchargen (Charge 1: Feuchte ca. 5-10 Ma.-% gemischt und vorgetrocknet; Charge 2: Feuchte ca. 30-40 Ma.-% nur gemischt und nicht vorgetrocknet) wurde mit einem faseroptischen Sensor die Temperatur im Schüttgut in Abhängigkeit von der Zeit des Mikrowelleneintrages aufgezeichnet.

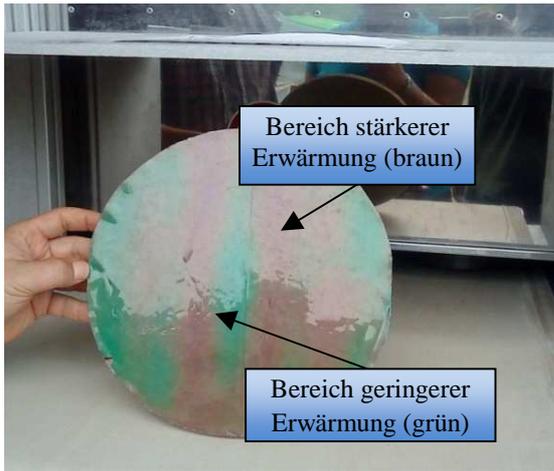


Abb. 2 – Darstellung der Energieverteilung auf Thermopapier

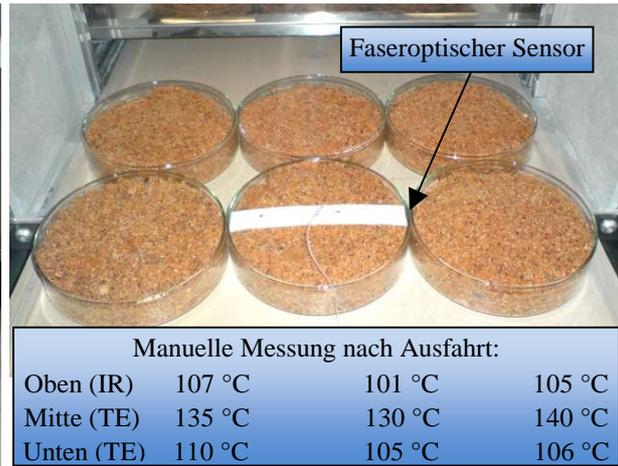


Abb. 3 – Temperaturverteilung (quer zur Förderrichtung) in Abhängigkeit von der Schichthöhe der Schüttung (IR Infrarotthermometer, TE Thermoelement)

Der Temperaturverlauf ist in der nachfolgenden Abb. 4 grafisch dargestellt. Es ist ersichtlich, dass bei dem gemischten und vorgetrockneten Material die Erwärmung des Schüttgutes von Raumtemperatur (ca. 25 °C) auf näherungsweise Reaktionstemperatur in weniger als 2 min erfolgt. Bei den nicht vorgetrockneten, gemischten Holzspänen gibt es ebenfalls einen schnellen, kontinuierlichen Temperaturanstieg bis ca. 110 °C. Danach ist für ca. 7 min ein Temperaturplateau erkennbar, bei dem die Temperatur um maximal 10 °C anstieg. Während dieser Zeit wird die eingetragene Mikrowellenenergie zur Verdampfung des Wassers aus den feuchten Holzspänen benötigt. Diese Trocknungszeit ist im Vergleich zur konvektiven Trocknung, mit Trocknungszeiten von mehr als einer Stunde, extrem gering. Die weitere Erwärmung des nun vorgetrockneten Materials auf eine Reaktionstemperatur von mindestens 160 °C erfolgte dann ebenfalls in weniger als 2 min. Ist die Reaktionstemperatur von 160 °C erreicht, muss für ca. 5 min ein Temperaturfenster zwischen 160 °C und maximal 180 °C gehalten werden. Dies wurde zunächst so gesteuert, dass die Magnetrone in Intervallen an- (ab 160 °C) und ausgeschaltet (ab 180 °C) wurden.

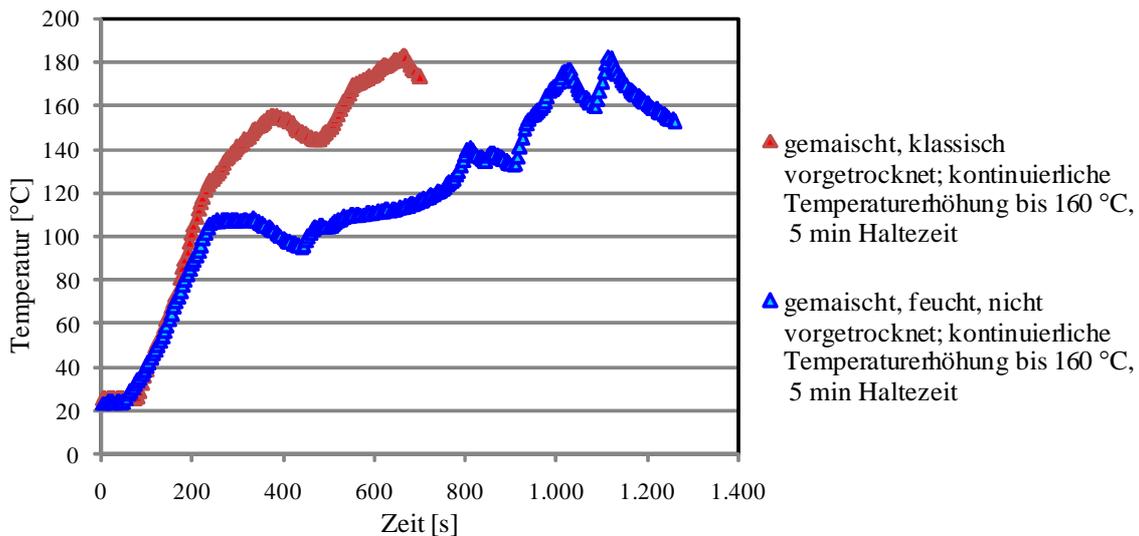


Abb. 4 – Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Zeit (Gesamtmikrowellenleistung 8,4 kW)

Im Anschluss an die Phosphorylierung wurde das Material in Abhängigkeit von der Schütthöhe beprobt und nachfolgend die Ionenaustauschkapazität bestimmt. Dabei wurden Ionenaustauschkapazitäten bis maximal 2,5 mmol(eq)/g TS (für das als Modellion gewählte Nickel)

erzielt, was die Eignung der Mikrowellen-Bandanlage zur Herstellung von Ionenaustauschern auf Lignocellulosebasis prinzipiell belegt (Abb. 5). Dabei waren zwischen den feuchten bzw. vorgetrockneten, gemischten Holzspänen keine signifikanten Unterschiede zu verzeichnen. Als Schlussfolgerung ergibt sich, dass eine konvektive Vortrocknung quasi als zusätzlicher Prozessschritt entfallen und die Trocknung, bei wesentlich kürzeren Betriebszeiten, ebenfalls in der Mikrowellen-Bandanlage erfolgen kann.

Ebenso wie bei den Ergebnissen der Temperaturerfassung ist auch bei den Ionenaustauschkapazitäten festzustellen, dass in Abhängigkeit von der Schütthöhe die Ionenaustauschkapazität stark variiert. So konnte nachgewiesen werden, dass in den Bereichen, wo das Material schlechter erwärmt wurde, wie im unteren Bereich der Schüttung durch den Kontakt mit dem Förderband und im oberen Bereich der Schüttung durch Abkühlung durch die Umgebungsluft bzw. Verdunstungskälte, auch die Ionenaustauschkapazität signifikant geringer ist. Es ist wahrscheinlich, dass an diesen Stellen der Schüttung die Reaktionstemperatur nicht bzw. nicht ausreichend lange erreicht wurde. Damit bleibt eine Durchmischung des Materials bei der nachfolgenden Optimierung der Mikrowellen-Bandanlage unumgänglich.

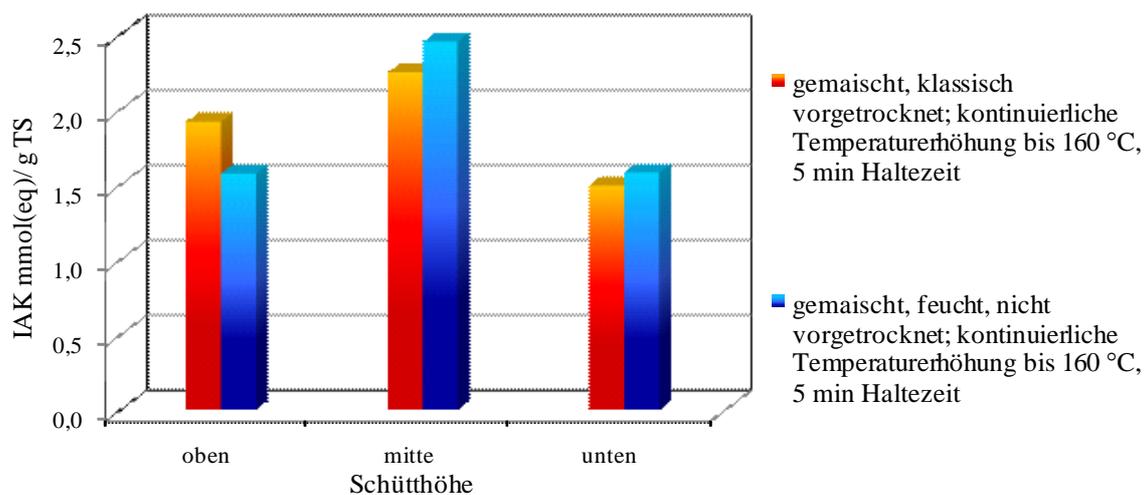


Abb. 5 – Ionenaustauschkapazität in Abhängigkeit von der Schütthöhe bei unterschiedlichem Feuchtegehalt des gemischten Ausgangsmaterials

## 5. ZUSAMMENFASSUNG

Bei den ersten Versuchen zur Phosphorylierung von Holzspänen mit der Mikrowellen-Bandanlage zeigte sich, dass die ungleichmäßige Erwärmung des Schüttgutes als Folge der Inhomogenität des Mikrowellenfeldes nur in Förderrichtung ausgeglichen werden kann, quer zum Band aber erhalten bleibt. Die Ermittlung der Ionenaustauschkapazitäten ergab jedoch, dass dies keine signifikanten Auswirkungen auf die Homogenität der hergestellten Materialien (innerhalb einer bestimmten Schütthöhe) zu haben scheint.

Einen weitaus größeren Einfluss auf die Temperatur und damit auch auf die Ionenaustauschkapazität der hergestellten Materialien scheinen prozessbedingte Abkühlungseffekte zu haben. So sind in den Randbereichen der Schüttung deutlich geringere Temperaturen, z. B. am oberen Rand der Schüttung Abweichungen bis maximal 35 °C möglicherweise durch die Verdunstungskälte oder Überströmung mit zu kalter Luft bzw. an der Unterseite der Schüttung durch den Kontakt mit dem Förderband, im Vergleich zum Inneren der Schüttung zu verzeichnen. Aufgrund dieser Temperaturunterschiede ergeben sich Abweichungen bei den Ionenaustauschkapazitäten bis maximal 1 mmol(eq)/g IAT.

Um den Einfluss der Abkühlungseffekte in der Mikrowellen-Bandanlage zu minimieren, ist das Ziel aktueller Untersuchungen die Entwicklung eines geeigneten Verfahrens, das Schüttgut zusätzlich direkt auf dem Band vertikal zu durchmischen. Dies hätte zudem den Vorteil, dass durch die Auflockerung des Materials auch die bei der Phosphorylierung entstehenden Reaktionsgase und

Wasserdampf entweichen können. Momentan werden Versuche mit Schaufelrad-Mischtechniken durchgeführt und zeigen erste Erfolge.

### **LITERATUR**

- [1] *Gemende, B.; Pausch, N:* Entwicklung und Testung von Ionenaustauschmaterialien aus nachwachsenden Rohstoffen für die Schwermetallabtrennung aus Abwasser, Abschlussbericht zum Teilprojekt 3 (Förderkennzeichen SAB 6601/1024) des SAB-Projektes „Herstellung von Ionenaustauschern auf Basis nachwachsender Rohstoffe und deren Anwendung bei der Reinigung industrieller Abwässer“. Zwickau: 2004

### **DANKSAGUNG**

Die dieser Publikation zugrunde liegenden Arbeiten erfolgten im Rahmen des durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) geförderten Projektes „Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Schüttgut-Ionenaustauschern aus cellulosehaltigen, chemisch modifizierten Naturstoffen im Pilotmaßstab“ (Förderkennzeichen KF 2013904BN9). In diesem Zusammenhang bedanken wir uns vor allem bei den ProjektbegleiterInnen Frau Dipl.-Chem. B. Nickel und Herrn G. Zehl.

### **Autoren:**

Prof. Dr.-Ing. Bernhard Gemende  
Dipl.-Ing. (FH) Nicole Pausch  
Dipl.-Ing. (FH) Sindy Röhlig  
Dipl.-Ing. Anja Gerbeth  
Westfälische Hochschule Zwickau  
Postfach 201037, D-08012 Zwickau  
Tel.: +49(0)375-536-1787 (1501); Fax: 1503  
E-Mail: [bernhard.gemende@fh-zwickau.de](mailto:bernhard.gemende@fh-zwickau.de)

Dr. rer. nat. Jörg Hofmann  
Dr. rer. nat. Mike Wecks  
Dipl.-Chem. Katja König  
Institut für Nichtklassische Chemie e.V. an der Universität Leipzig (INC)  
Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig  
Tel.: +49(0)341-235-2815, Fax: 2701  
E-Mail: [hofmann@inc.uni-leipzig.de](mailto:hofmann@inc.uni-leipzig.de)

Dr.-Ing. Matthias Leiker  
Dipl.-Ing. (FH) Bianka Bäder  
Produktions- und Umweltservice GmbH (PUS)  
Industrie- und Gewerbegebiet Str. A, Nr. 8, D-02991 Lauterbach  
Tel.: +49(0)35722-9445-3, Fax: 4  
E-Mail: [leiker.pus@gmx.de](mailto:leiker.pus@gmx.de)

Dipl.-Ing. Marcel Mallah  
Fricke & Mallah Microwave Technology GmbH  
Werner-Nordmeyer-Str. 25, D-31226 Peine  
Tel.: +49(0)5171-5457-19, Fax: +49(0)5171-5457-26  
E-Mail: [marcel.mallah@microwaveheating.net](mailto:marcel.mallah@microwaveheating.net)