

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 85201685.6

51 Int. Cl.⁴: C 10 L 5/02, C 10 J 3/02

22 Anmeldetag: 15.10.85

30 Priorität: 15.11.84 DE 3441756

71 Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG,**
Reuterweg 14 Postfach 3724, D-6000 Frankfurt/M.1 (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.05.86
Patentblatt 86/22

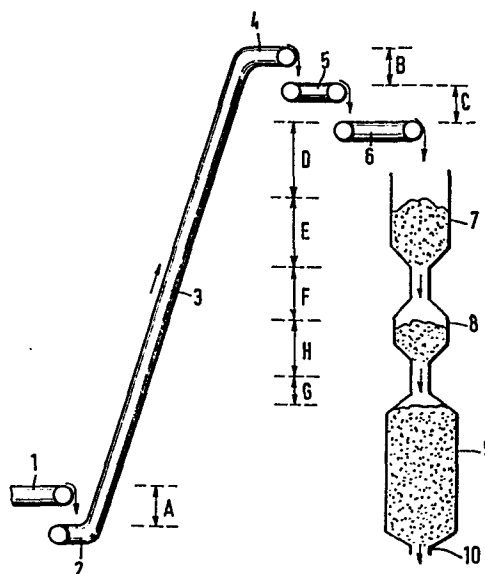
72 Erfinder: **Sauter, Dieter, Dr., Am Jungfernborn 25,**
D-6369 Nidderau 5 (DE)
Erfinder: **Zentner, Udo, Dr., Masurenweg 10,**
D-6100 Darmstadt (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: **AT BE DE FR GB IT NL**

74 Vertreter: **Rieger, Harald, Reuterweg 14,**
D-6000 Frankfurt a.M. (DE)

54 Verfahren zum Herstellen braunkohlehaltiger Pellets für die Vergasung.

57 Die Vergasung erfolgt im Druckbereich von 5 bis 150 bar mit Sauerstoff, Wasserdampf und/oder Kohlendioxid als Vergasungsmittel, wobei die Pellets im Reaktor auf ein Festbett gegeben werden, das sich langsam nach unten bewegt, in das man die Vergasungsmittel von unten einleitet und unter dem die mineralischen Bestandteile als feste Asche oder flüssige Schlacke abgezogen werden. Zum Herstellen der Pellets erzeugt man zunächst eine Mischung, deren Anteil an feinkörniger Hartbraunkohle mindestens 80 Gew.-% beträgt, wobei die Hartbraunkohle eine Körnung von höchstens 1 mm aufweist. Die zu pelletierende Mischung besitzt einen Wasser- und Feuchtegehalt von 10 bis 25 Gew.-% und einen Gehalt an Betonit von 4 bis 10 Gew.-%. Aus der Mischung formt man unter Zugabe von Wasser als Pelletierflüssigkeit feuchte Pellets, die einen Wasser- und Feuchtegehalt von 25 bis 35 Gew.-% aufweisen. Die feuchten Pellets werden in einer wasserdampfreichen Atmosphäre getrocknet, dabei wird der Kern der Pellets auf mindestens 90 °C aufgeheizt, bevor die Pellets ein Zehntel oder mehr ihres Wassergehaltes verlieren. Die getrockneten Pellets weisen einen Wasser- und Feuchtegehalt von höchstens 4 Gew.-% auf. Die feuchten Pellets können z.B. in einem Sandbett getrocknet werden.



METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft

14. 11. 84
WGN/MRM(1875P)

Prov.-Nr. 9127 L

Verfahren zum Herstellen braunkohlehaltiger Pellets
für die Vergasung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen fester, feinkörnigen Brennstoff enthaltender Pellets für die Vergasung in einem Reaktor im Druckbereich von 5 bis-150 bar mit Sauerstoff, Wasserdampf und/oder Kohlendioxid als Vergasungsmittel, wobei die Pellets im Reaktor auf ein Festbett gegeben werden, das sich langsam nach unten bewegt, in das man die Vergasungsmittel von unten einleitet und unter dem die mineralischen Bestandteile als feste Asche oder flüssige Schlacke abgezogen werden.

Kohlehaltige Pellets zum Vergasen im Festbett sind aus deutschen Offenlegungsschriften 28 51 370 und 28 53 389 sowie dem Europa-Patent 10 792 bekannt. Die Vergasung körniger Kohle im Festbett ist z.B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1977) Band 14, Seiten 383 bis 386 dargestellt. Einzelheiten des Vergasungsverfahrens mit festbleibender Asche sind den US-Patentschriften 3 540 867 und 3 854 895 sowie der deutschen Offenlegungsschrift 2 201 278 zu entnehmen. Die Vergasungsvariante mit Abzug flüssiger Schlacke ist in den britischen

Patentschriften 1 507 905, 1 508 671 und 1 512 677 erläutert. Bei diesen bekannten Verfahren wird bevorzugt körni-
ger Brennstoff mit einer Korngröße etwa im Bereich von 3
bis 60 mm in den Vergasungsreaktor gegeben.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf einfache und
wirtschaftliche Weise Formkörper für die Vergasung
herzustellen. Diese Formkörper sollen eine ausreichende
Form- und Gefügestabilität besitzen, um den Anforderungen
der mechanischen Handhabung, wie Umschlagen, Transportie-
ren und Stürzen, sowie den in der Vergasung ablaufenden
thermischen Prozessen standzuhalten. Erfindungsgemäß wird
dies dadurch erreicht, daß man eine zu pelletierende Mi-
schung erzeugt, deren Anteil an feinkörnigem Brennstoff zu
mindestens 80 Gew.% aus Hartbraunkohle besteht, wobei die
Hartbraunkohle eine Körnung von höchstens 1 mm aufweist,
daß die zu pelletierende Mischung einen Wasser- und Feuch-
tegehalt von 10 bis 25 Gew.% und einen Gehalt an Bentonit
von 4 bis 10 Gew.% besitzt, daß man aus der Mischung unter
Zugabe von Wasser als Pelletierflüssigkeit feuchte Pellets
formt, die einen Wasser- und Feuchtegehalt von 25 bis
35 Gew.% aufweisen, und daß man die feuchten Pellets in
einer wasserdampfreichen Atmosphäre trocknet, wobei der
Kern der Pellets auf mindestens 90 °C aufgeheizt wird, be-
vor die Pellets ein Zehntel oder mehr ihres Wassergehalts
verlieren, und die getrockneten Pellets einen Wasser- und
Feuchtegehalt von 1 bis 4 Gew.% aufweisen.

Die nach der Formung zunächst erhaltenen feuchten Pellets
mit ihrem Wasser- und Feuchtegehalt von 25 bis 35 Gew.%
zeigen ein plastisches Verhalten und beim Umschlagen und
Transportieren keine Zerfallsneigung. Beim Aufheizen ver-
fügen sie aber nicht über eine ausreichende Pyrolysebe-
ständigkeit, das bedeutet, daß sie im oberen Bereich des
Vergasungs-Festbettes im Reaktor zerfallen würden. Unter

den Bedingungen, die bei Gastemperaturen von etwa 350 bis 600 °C dort herrschen, erleiden die Pellets nämlich eine so weitgehende Gefügelockerung, daß sie größtenteils zu Feinkorn und Staub zerfallen. Unterwirft man die von der Pelletierung kommenden feuchten Pellets einer Trocknung mit Spülgas außerhalb des Reaktors, z.B. auf einem Trocknungsband, so verlieren die vor allem aus Braunkohle bestehenden Pellets so stark an Festigkeit, daß sie dann bereits beim Transport zerfallen.

Überraschenderweise wurde bei vielfältigen Versuchen gefunden, daß bentonitgebundene Braunkohlepellets zu gefügesten Trockenpellets umgewandelt werden können, wenn man die Pellets beim Trocknen in einer wasserdampfreichen Atmosphäre hält und dafür sorgt, daß auch der Kern der Pellets auf mindestens 90 °C aufgeheizt wird, bevor der eigentliche Trocknungsprozeß beginnt. Man erreicht somit auch im Innern der Pellets Temperaturen bis möglichst nahe an die Siedetemperatur des Wassers, bevor eine erhebliche Verdunstung oder Verdampfung von Wasser eintritt. Dadurch vermeidet man ein starkes Feuchtigkeits- und Temperaturgefälle zwischen der Oberfläche und dem Kern eines Pellets, wodurch eine hohe Gefügefestigkeit im getrockneten Pellet erreicht wird.

Bevorzugt erfolgt die Trocknung der Pellets so, daß in ihrer unmittelbaren Umgebung eine nahezu wasserdampfgesättigte Atmosphäre herrscht. Dies kann man einerseits dadurch erreichen, daß man die feuchten Pellets in einem Bett aus heißen körnigen Feststoffen, die Temperaturen von etwa 150 bis 300 °C aufweisen, bedeckt hält, während die Pellets getrocknet werden. Ein solches Bett aus heißen Feststoffen kann z.B. durch ein Sandbett realisiert werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, zum Trocknen überhitzten Wasserdampf mit Temperaturen von etwa 110 bis

180 °C zu verwenden. Die getrockneten Pellets weisen einen Wasser- und Feuchtegehalt von höchstens 4 Gew.% auf.

Zweckmäßigerweise besitzt die Hartbraunkohle in der zu pelletierenden Mischung eine Körnung von höchstens 0,5 mm und eine Feinkornfraktion bis höchstens 0,063 mm von 60 bis 80 Gew.%. Bei den zu verwendenden Hartbraunkohlen handelt es sich bevorzugt um solche der Klassennummern 10 bis 12 der internationalen Klassifikation für Braunkohlen. Diese Braunkohlen haben, frisch gewonnen, eine Gesamtfeuchte (aschefrei gerechnet) von höchstens 40 Gew.%. Der Brennstoffgehalt im Pellet besteht vorzugsweise nur aus Hartbraunkohle, ohne Verwendung einer weiteren kohlenstoffhaltigen Komponente.

Als Bindemittel für die Pellets kommen übliche Bentonite, z.B. natürliche Na-Bentonite, aktivierte Ca-Bentonite und auch Rohtone in Frage. Der Bentonit kann entweder zusammen mit der Braunkohle in eine Mahlanlage gegeben oder erst später in einem Mischer der feinkörnigen Braunkohle zugefügt werden. Vorzugsweise wird man Bentonit und Kohle gemeinsam einen Mahlprozeß durchlaufen lassen, da auf diese Weise eine feine Verteilung des Bindemittels in der Braunkohle erreicht wird. In einem anschließenden Mischer erfolgt zweckmäßigerweise eine erste Befeuchtung auf einen Wasser- und Feuchtegehalt der Mischung von 10 bis 25 Gew.% und vorzugsweise von 12 bis 20 Gew.%. Dies führt einerseits dazu, daß die Mischung, ohne zu stauben, weiter verarbeitet werden kann, und andererseits hat der Bentonit die Möglichkeit, Wasser aufzunehmen und zu quellen.

Die Formung der Pellets erfolgt wie üblich mit Hilfe eines Pelletiertellers oder z.B. mittels eines Drehrohrs. Dabei wird Wasser als Pelletierflüssigkeit zugegeben. Die so erzeugten feuchten Pellets haben einen Durchmesser von etwa 6 bis 30 mm und vorzugsweise von 8 bis 20 mm.

Wenn man die Pellets einer Vergasung mit Abzug flüssiger Schlacke unterwerfen will, empfiehlt es sich, der zu pelletierenden Mischung ein feinkörniges Flußmittel, insbesondere Kalk, zum Herabsetzen der Ascheschmelztemperatur zuzusetzen. Üblicherweise stellt man einen Anteil von 2 bis 15 Gew.% an Flußmittel in der zu pelletierenden Mischung ein. Die Pellets mit oder ohne Flußmittel können nicht nur allein das Festbett des Vergasungsreaktors bilden, sondern sie können auch zusammen mit körniger Kohle mit Korngrößen im Bereich von 3 bis 60 mm dem Festbett aufgegeben werden.

Zahlreiche Tests mit Einsatz der erfindungsgemäßen Trockenpellets in dem Vergasungsreaktor zeigten, daß neben dem Trocknungsverhalten auch das Verhalten bei der Verkokung und der Vergasung der Pellets zufriedenstellend ist. Der von außen nach innen vordringende Kohlenstoffabbau bei der Vergasung der Pellets wurde genau studiert, dabei zeigte sich die Gefügestabilität der Pellets in jeder Abbrandstufe, was für Pellets, die hauptsächlich aus Braunkohle bestehen, keinesfalls selbstverständlich ist.

In den nachfolgend beschriebenen Beispielen wird ein Umschlagtest erwähnt, dem die Pellets unterzogen wurden, um ihre Stabilität beim Transport und beim mehrfachen Schütten aus verschiedenen Höhen zu prüfen. Dieser Test, der die Handhabung der Pellets in der Praxis simuliert, wird mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Die Pellets laufen zunächst auf einem ersten Förderband 1 zum Fuß 2 eines Schrägbandes 3, wobei die Fallhöhe A = 1,5 m beträgt. Vom oberen Ende 4 des Schrägbandes 3 fallen die Pellets über eine Höhe B von 2,5 m auf ein zweites Förderband 5 und von da auf ein drittes Förderband 6, wobei die Fallhöhe C = 2 m beträgt. Vom Förderband 6 bis zum Bunker 7 beträgt die Fallhöhe D = 6 m, danach wandern die Pellets

durch die Schütthöhe E des Bunkers 7 von etwa 6 m und fallen die Höhe F von 3,5 m in einen Schleusenbehälter 8. Vom unteren Ende des Schleusenbehälters 8 (Höhe H = 3 m) bis zur Schüttung im Reaktor 9 beträgt die Fallhöhe G = 1 m. Untersucht werden die Pellets schließlich nach dem Auslaufen aus dem unteren Ende 10 des Reaktors 9.

Beispiel 1:

Eine Hartbraunkohle aus den U.S.A. mit 32 Gew.% Asche (wasserfrei gerechnet) wird auf einen Feuchtegehalt von etwa 8 bis 10 Gew.% getrocknet und in einer Kugelmühle auf eine Körnung von höchstens 0,315 mm gemahlen. Die Braunkohle enthält bereits etwa 17 Gew.% Montmorillonit, dem als Bindemittel wirksamen Bestandteil der Bentonite. Eine weitere Zugabe von Bindemittel ist deshalb nicht erforderlich. Nach der Befeuchtung der gemahlenen Kohle auf einen Wassergehalt von etwa 18 Gew.% werden auf einem Pelletierer unter Besprühen mit Wasser Pellets von 8 bis 16 mm Durchmesser geformt. Der Wasser- und Feuchtegehalt der Pellets beträgt 28 Gew.% und die Bruchfestigkeit pro Pellet 22 bis 35 N.

Man unterzieht einen Teil dieser Pellets dem bereits erläuterten Umschlagtest, wobei weniger als 0,2 Gew.% Feinanteile mit Korngrößen von höchstens 1 mm gebildet werden. Als Einsatzmaterial für die Vergasung im Festbett sind die Pellets aber nicht geeignet, da sie bei der Trocknung in einem erhitzten Gasstrom sehr stark an Festigkeit verlieren, wobei auch größere Anteile an Staub entstehen. Nach der Trocknung in einem Luftstrom mit einer Temperatur von 150 °C weisen die Pellets nur noch eine Festigkeit von 15 bis 25 N auf. Unterwirft man diese Pellets einer weiteren Trocknung und Schwelung, wie sie im oberen Bereich des Festbettes eines Vergasungsreaktors auftreten, geht die

Festigkeit der Pellets weiter auf 10 bis 2 N zurück; für die Vergasung sind sie deshalb nicht geeignet.

Eine zweite Charge der feuchten Pellets wird in überhitztem Wasserdampf bei Temperaturen von 120 °C und, in einem weiteren Fall, von 150 °C getrocknet. Die Trockenpellets besitzen in beiden Fällen einen Wasser- und Feuchtegehalt von etwa 3 Gew.% und Festigkeiten von 60 bis 80 N; sind ausreichend stabil für Transport und Vergasung.

Eine dritte Charge der feuchten Pellets wird mit einem Gemisch aus 70 Vol.% Wasserdampf und 30 Vol.% Luft bei einer Temperatur von 120 °C getrocknet; diese Behandlung führt zu Trockenpellets mit einem Wasser- und Feuchtegehalt von 3 Gew.% und einer Festigkeit von 50 bis 70 N, die für den Transport und die Vergasung im Festbett ebenfalls noch geeignet sind.

Eine vierte Charge der feuchten Pellets wird in einem Sandbett getrocknet, wobei das Gewichtsverhältnis von Pellets zu Sand 5 : 40 beträgt und der Sand eine Temperatur von 200 °C aufweist. Das Sandbett mit den Pellets wird in einen Trockenraum gestellt, der eine Temperatur von 200 °C besitzt, und dort für zwei Stunden belassen. Anschließend wird der Sand heiß abgesiebt, und die Pellets werden in einem geschlossenen Gefäß abgekühlt. Die Festigkeit der so auf einen Wasser- und Feuchtegehalt von 1 Gew.% getrockneten Pellets liegt im Bereich zwischen 140 und 210 N. Die Pellets sind abriebfest, und der Umschlagtest ergibt einen Abrieb von weniger als 0,2 Gew.% mit Korngrößen von höchstens 1 mm. Die anschließende Verkokung der Pellets unter einem Druck von 25 bar ergibt Bruchfestigkeiten der Koks-pellets zwischen 100 und 150 N. Eine Verkokung erfolgt in der Praxis der Festbett-Vergasung auch im oberen Teil des Festbettes. Der Verkokungstest dokumentiert die gute Pyro-

lysebeständigkeit der im Sandbett getrockneten Pellets, eine Feinkornbildung wird hierbei nicht beobachtet. Die Trockenpellets sind also als Einsatzgut für die Vergasung im Festbett gut geeignet.

Beispiel 2

Eine Hartbraunkohle aus Polen mit 15 Gew.% Asche (wasserfrei gerechnet) wird auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 8 bis 10 Gew.% getrocknet und dann in einer Kugelmühle auf eine Kornfeinheit von höchstens 0,315 mm aufgemahlen. Da die Kohle kein natürliches Bindemittel enthält, ist eine Zugabe von 6 Gew.% Bentonit erforderlich. In einem Mischer werden die Hartbraunkohle und der Bentonit gemischt und mit Wasser angefeuchtet, und darauf auf einem Pelletier-teller Pellets mit Durchmessern von 8 bis 16 mm geformt. Der Wasser- und Feuchtegehalt der Pellets beträgt 29 Gew.%, ihre Bruchfestigkeit liegt bei 20 bis 30 N. Die Pellets sind in feuchtem Zustand transportfest.

Eine erste Charge der Pellets wird in einem Luftstrom mit einer Temperatur von 150 °C getrocknet, wobei die Pellets teilweise in Bruchstücke und Staub zerfallen. Die Festigkeit dieser getrockneten Pellets liegt nur noch bei 4 bis 8 N. Eine Erhöhung des Bindemittelanteils auf 10 Gew.% und auch eine Herabsetzung der Trocknungstemperatur auf 60 °C bewirken nur eine leichte Verbesserung der Festigkeitswerte. Die Pellets sind für jede Verwendung unbrauchbar.

Eine weitere Charge der feuchten Pellets wird im Sandbett, das Temperaturen zwischen 150 und 220 °C aufweist, getrocknet. Hieraus entstehen transportfeste Trockenpellets mit einem Wasser- und Feuchtegehalt von

etwa 1,5 Gew.% und Festigkeiten von 80 bis 120 N. Eine Schwellung dieser getrockneten Pellets unter dem für die Festbettvergasung üblichen Druck von 25 bar ergibt Kokspellets einer Festigkeit von 60 bis 80 N. Die Trockenpellets sind demnach in jeder Hinsicht als Einsatzgut für die Vergasung im Festbett geeignet.

Auf ähnliche Weise wie in den Beispielen 1 und 2 konnten in Trocknungsversuchen im Sandbett oder auch in einer Wasserdampfatmosphäre mit weiteren Hartbraunkohlen, vor allem aus USA, mit Aschegehalten zwischen 5 und 35 Gew.% (wasserfrei gerechnet) gleiche Ergebnisse erzielt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen feinkörnigen Brennstoff enthaltender Pellets für die Vergasung in einem Reaktor im Druckbereich von 5 bis 150 bar mit Sauerstoff, Wasserdampf und/oder Kohlendioxid als Vergasungsmittel, wobei die Pellets im Reaktor auf ein Festbett gegeben werden, das sich langsam nach unten bewegt, in das man die Vergasungsmittel von unten einleitet und unter dem die mineralischen Bestandteile als feste Asche oder flüssige Schlacke abgezogen werden, dadurch gekennzeichnet, daß man eine zu pelletierende Mischung erzeugt, deren Anteil an feinkörnigem Brennstoff zu mindestens 80 Gew.% aus Hartbraunkohle besteht, wobei die Hartbraunkohle eine Körnung von höchstens 1 mm aufweist, daß die zu pelletierende Mischung einen Wasser- und Feuchtegehalt von 10 bis 25 Gew.% und einen Gehalt an Bentonit von 4 bis 10 Gew.% besitzt, daß man aus der Mischung unter Zugabe von Wasser als Pelletierflüssigkeit feuchte Pellets formt, die einen Wasser- und Feuchtegehalt von 25 bis 35 Gew.% aufweisen, und daß man die feuchten Pellets in einer wasserdampfreichen Atmosphäre trocknet, wobei der Kern der Pellets auf mindestens 90 °C aufgeheizt wird, bevor die Pellets ein Zehntel oder mehr ihres Wassergehaltes verlieren, und die getrockneten Pellets einen Wasser- und Feuchtegehalt von höchstens 4 Gew.% aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die feuchten Pellets in einem Bett aus heißen, körnigen Feststoffen, die Temperaturen von etwa 150

bis 300 °C aufweisen und die Pellets bedecken, getrocknet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die feuchten Pellets in einem Sandbett getrocknet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets in einer überhitzten, Wasserdampf mit Temperaturen von etwa 110 bis 180 °C enthaltenden Atmosphäre getrocknet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß Hartbraunkohle in der zu pelletierenden Mischung eine Körnung von höchstens 0,5 mm und eine Feinkornfraktion bis höchstens 0,063 mm von 60 bis 80 Gew.% aufweist.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß die feuchten Pellets Durchmesser von etwa 6 bis 30 mm aufweisen.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß die zu pelletierende Mischung ein feinkörniges Flußmittel, insbesondere Kalk, zum Herabsetzen der Ascheschmelztemperatur mit einem Anteil von 2 bis 15 Gew.% enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets zusammen mit körniger Kohle mit Korngrößen im Bereich von 3 bis 60 mm dem Festbett aufgegeben werden.

