



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 294 692 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 04 B 35/10

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 04 B / 341 166 2	(22)	31.05.90	(44)	10.10.91
(71)	Energiewerke Schwarze Pumpe AG, O - 7610 Schwarze Pumpe, DE				
(72)	Kallmeier, Knut; Kleber, Friedmar, Dipl.-Min.; Chudak, Hans-Reiner, Dipl.-Chem.; Hinze, Detlef, Dipl.-Ing.; Dürlich, Manfred, Dipl.-Ing.; Enders, Heinz; Wehner, Olaf, Dipl.-Ing.; Möller, Walter; Knölle, Gabriele, Dipl.-Chem., DE				
(73)	Energiewerke Schwarze Pumpe AG, O - 7610 Schwarze Pumpe; Brennstoffinstitut Freiberg, O - 9200 Freiberg; VEB Feuerfestwerk Wetrow, O - 8601 Wetrow; VEB Chemiewerk Bad Köstritz, O - 6504 Bad Köstritz, DE				
(54)	Siliciumcarbid-Torkretiergemenge für die Feuerfestzustellung von wassergekühlten Festbettdruckvergäsern				

(55) Festbettdruckvergaser; Torkretiergemenge; Tonerde; α - Al_2O_3 -Anteil; Kieselolbindung; Haftung; Gefüge; Mullitmatrix; Oxidationsschutz

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein kieselolgebundenes Siliciumcarbid-Torkretiergemenge für die Zustellung von Festbettdruckvergäsern. Erfindungsgemäß besteht das kieselolgebundene Siliciumcarbid-Torkretiergemenge aus grob- (1–2,5 mm), mittel- (0,1–1 mm) und feinkörnigem ($< 0,3$ mm) Siliciumcarbid mit einem Anteil von 65 bis 85 %, einem 5 bis 15 % ige m Anteil an feuerfestem Bindeton und/oder -kaolin als Plastifikator und zusätzlich 5 bis 20 % feingemahlener Tonerde (Halbwerts Korngröße 2,5 μm) mit einem α - Al_2O_3 -Anteil zwischen 85 und 95 %. Dieses wird mittels eines Torkretiergerätes unter Zusatz von 5 bis 10 % Kieselol mit 30 % SiO_2 -Anteil auf die Innenwand des Festbettdruckvergä sers nach bekanntem Verfahren aufgetragen.

Patentanspruch:

Siliciumcarbid-Torkretiergemenge für die Feuerfest-Zustellung von Festbettdruckvergaseren auf Basis von

65 bis 85 % grob- (1–2,5 mm), mittel- (0,1–1 mm) und feinkörnigem (<0,3 mm) Siliciumcarbid

5 bis 15 % Plastifikator in Form von feuerfestem Bindeton und/oder -koalin,

gekennzeichnet dadurch, daß zusätzlich

5 bis 20 % Tonerde mit einem α - Al_2O_3 -Anteil zwischen 85 und 95 %, die durch, in der Keramikindustrie übliche Aggregate auf hohe Feinheit (Halbwerts Korngröße 2,5 μm) aufgemahlen ist, und

5 bis 10 % Kieselöl mit einem Gehalt von ca. 30 % amorphem SiO_2 enthalten sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft wassergekühlte Festbettdruckvergaser, in denen unter einem Druck $< 3,5 \text{ MPa}$ und Temperaturen $< 1300^\circ\text{C}$ der feste Brennstoff Braunkohle durch ein Vergasungsmittel vergast wird. Insbesondere betrifft die Erfindung den Schutz des wassergekühlten metallischen Innenmantels des Festbettdruckvergaser.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß bei der Vergasung fester Brennstoffe im Festbettdruckvergaser die Maximaltemperatur in der Oxidationszone durch die Erweichungs- bzw. Schmelztemperatur der anorganischen Komponenten im Brennstoff begrenzt wird. Die Maximaltemperatur wird durch das Dampf/Sauerstoff-Verhältnis eingestellt. Je niedriger die Erweichungs- bzw. Schmelztemperatur ist, desto höher muß derzeit das Dampf/Sauerstoff-Verhältnis sein.

Dieses beeinflußt die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens negativ. Eine möglichst heiße Fahrweise der Festbettdruckvergaser dicht an der Grenze der Verschlackung ist deshalb vorteilhaft. Schlackenansätze können um so sicherer vermieden werden, je niedriger die Oberflächentemperatur der Innenwand von Festbettdruckvergaseren ist. Es ist ferner bekannt, daß bei einem niedrigen Erweichungspunkt der anorganischen Komponenten im Brennstoff bei gleichzeitigem niedrigerem Dampf/Sauerstoff-Verhältnis ein heftiger Angriff auf die Ausmauerung des Festbettdruckvergaser mit gleichzeitiger Ausbildung von störenden Ansätzen aus Schlacke erfolgt. Es gibt nur wenige Feuerfestmaterialien, die diesen Beanspruchungen über einen längeren Zeitraum widerstehen. Zu ihnen gehören höherwertige SiC-Steine. Durch die sehr gute Wärmeleitfähigkeit dieser SiC-Steine in Verbindung mit der Kühlung des Innenmantels der Festbettdruckvergaser sollte durch gute Wärmeableitung der Schmelzprozeß der anorganischen Komponenten im Brennstoff und die Reaktion mit dem Auskleidungsmaterial verhindert werden. Die Haltbarkeit der eingesetzten tongebundenen Siliciumcarbid-Steine mit einem SiC-Gehalt von 65 % ist derzeit nicht zufriedenstellend, da es zwischen dem Auskleidungswerkstoff und der Brennstoffasche u. a. durch Infiltration zu Schlackewandbildungen kommt, die ebenfalls mit den bekannten Korrosionserscheinungen hinter der Ausmauerung verbunden sind.

Es ist ferner bekannt, daß die Zustellung von Staubdruckvergaseren mit einem Siliciumcarbid-Torkretiergemenge verschiedener SiC-Körnungen, 8 bis 10 % feuerfesten Bindeton als Plastifikator und 7 % einer wäßrigen

Monoaluminiumdihydrogenphosphatlösung erfolgt. Eine Übertragung dieser Torkretzustellung auf die Festbettdruckvergaser ist wegen der unterschiedlichen Prozeßbedingungen nicht möglich.

Im Festbettdruckvergaser wird das SiC dieses Torkretgemenges schnell oxidiert. In Verbindung mit der relativ hohen Porosität der SiC-Schutzschicht würde die Achse des Brennstoffes mit der Feuerfestzustellung reagieren. Schlackenansätze und damit verbundene Querschnittsverengungen wären die Folge.

Es ist bekannt, daß in verschiedenen Wirtschaftspatenten bereits Lösungen für die Erhöhung der Wirtschaftlichkeit der Festbettdruckvergaser durch Verbesserung der Wärmeabführung dargelegt wurden, die jedoch zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis führten. So wurde im DD WP 227.75 vorgeschlagen, Wärmeleitkitt mit bekannter Zusammensetzung als Bindemittel für die Ausmauerung von Festbettdruckvergaseren einzusetzen. Aufgrund der hohen Porosität (ca. 45 %) des Wärmeleitkitts drangen korrosive Medien in die Hohlräume ein. Infolge des Kontaktes dieser Medien mit der Auskleidung des Generators trat am Innenmantel eine verstärkte Korrosion auf.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist der Einsatz eines kieselölgebundenen Siliciumcarbid-Torkretiergemenges für die Zustellung der Festbettdruckvergaser, um Schlackenansätze auch bei niedrigerem Dampf/Sauerstoff-Verhältnis durch Verbesserung der Wärmeübertragung von der Innenwand an den wassergekühlten Innenmantel des Festbettdruckvergaser zu verhindern. Die Ökonomie der Festbettdruckvergaser soll damit durch

- Erhöhung der Verfügbarkeit der Festbettdruckvergaser
- Verringerung des Bedarfs an Vergasungsdampf
- Senkung des Instandhaltungsaufwandes und
- Einsparung hochwertiger Feuerfestmaterialien verbessert werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die Zusammensetzung des Siliciumcarbid-Torkretiergemenges für die keramische Zustellung der Festbettdruckvergasung so zu wählen, daß sie eine bessere Wärmeübertragung auf den metallischen Innenmantel gewährleistet. Erfindungsgemäß wird einer Masse aus verschiedener (2,5 mm - < 0,3 mm) SiC-Körnung mit einem Anteil von 65 bis 95%, einem 5 bis 15%igen Anteil an feuerfestem Bindeton und/oder -koalin als Plastifikator zusätzlich 5 bis 20% feingemahlene Tonerde (< 0,4 mm) mit einem α -Al₂O₃-Gehalt zwischen 84 und 95% zugegeben und die Masse mit Hilfe eines Torkretiergerätes unter Zusatz von 5 bis 10% Kieselsol am Innenmantel des Festbettdruckvergasers bis zur gewünschten Wandstärke aufgetragen und vorzugsweise durch Stampfen nachverdichtet.

Durch die Zusammensetzung des Gemenges (Kieselsol-Tonerde) wird eine gute Verdichtung und Haftfähigkeit erreicht und zusätzlich nach dem Trocknen eine Art zeolithische Bindung ausgebildet, wodurch auch im kalten Bereich der Feuerfestauskleidung am wassergekühlten Innenmantel des Festbettdruckvergasers gute Festigkeiten erzielt werden. Dies wird erfindungsgemäß dadurch bewirkt, daß die Tonerde mit dem α -Al₂O₃-Gehalt zwischen 85 und 95% einerseits so stabil ist, daß das Gefüge der Torkretierschicht bei thermischer Belastung nicht durch Schwindung der Tonerde geschädigt wird, andererseits ist sie durch den noch verbleibenden Anteil zu Übergangstonerde und die hohe Feinheit noch so aktiv, daß mit dem amorphen SiO₂ des Kieselsols schon ab 780°C Mullit gebildet wird. Die Spezialtonerde ist, bedingt durch den definierten α -Al₂O₃-Anteil und einem günstigen Kristallzustand, der in der zum Erlangen dieses α -Al₂O₃-Gehaltes notwendigen Calcinationsführung begründet ist, mit in der Keramikindustrie üblichen Aggregaten wie Trommel- oder Rohrmühlen sehr fein aufmahlbar (Halbwerts Korngröße 2,5 µm). Die sich ausbildende Mullitmatrix verleiht der Torkretierschicht eine hohe Festigkeit und ein dichtes Gefüge und schützt das Siliciumcarbid weitestgehend vor der Oxidation zu Siliciumoxid. Da die Tonerde im Überschuß vorhanden ist, wird der geringe Anteil des dennoch aus dem SiC gebildeten SiO₂ sofort zu Mullit umgesetzt. Das dichte Gefüge und der Oxidationsschutz des Siliciumcarbids gewährleisten eine gute Wärmeableitung von der Innenwand an den metallischen wassergekühlten Innenmantel des Festbettdruckvergasers, wodurch die Reaktion der Brennstoffasche mit dem Feuerfestmaterial, die wegen der Abwesenheit von aus SiC gebildetem SiO₂ ohnehin nur schwach ausgeprägt ist, noch weiter behindert wird. Die erfindungsgemäße Lösung gestattet, daß die Reaktionstemperatur des Prozesses erhöht werden kann, indem das Dampf/Sauerstoff-Verhältnis mit bekannten Vorteilen abgesenkt wird, ohne daß der Vergasungsprozeß durch Ansätze von Schlacke an der Innenwand des Festbettdruckvergasers behindert bzw. gestört wird.

Ausführungsbeispiel

Die erfindungsgemäße Lösung wird anhand des folgenden Ausführungsbeispiels dargelegt.

Für die Zustellung eines Festbettdruckvergasers wird ein Siliciumcarbid-Torkretiergemenge folgender Zusammensetzung verwendet:

30 %	Siliciumcarbid, Kornfraktion 1-2,5 mm
20 %	Siliciumcarbid, Kornfraktion 0,1-1 mm
30 %	Siliciumcarbid, Kornfraktion < 0,3 mm
15 %	feuerfester Bindeton
5 %	feingemahlene Tonerde (Halbwerts Korngröße 2,5 µm, α -Al ₂ O ₃ -Anteil zwischen 85 und 95%)

Das Gemenge wird mit Hilfe eines Torkretiergerätes unter Zusatz von 5% Kieselsol mit 30% SiO₂ und 5% Wasser in mehreren Schichten auf den Innenmantel des Festbettdruckvergasers in der gewünschten Schichtdicke aufgebracht und die Torkretierschicht anschließend durch Stampfen nachverdichtet. Es wird eine entsprechend dichte SiC-Schicht mit relativ geringem manuellem Aufwand hergestellt. Die sich bei Temperaturbelastung ausbildende Mullitmatrix schützt das SiC vor Oxidation. Die trotzdem gebildeten SiO₂-Mengen werden durch den Tonerdeüberschuß sofort in Mullit umgewandelt. Durch die über einen langen Zeitraum erhalten bleibende gute Wärmeableitung und das Nichtvorhandensein von aus SiC gebildetem freien SiO₂ wird die Reaktion der Feuerfestauskleidung mit der Kohlenasche behindert. Dadurch kann die Reaktionstemperatur des Prozesses erhöht werden, indem das Dampf/Sauerstoff-Verhältnis mit bekannten Vorteilen auf < 6,5 kg/n³ i. N. abgesenkt wird, ohne daß Schlackeansätze an der Torkretierschicht des Festbettdruckvergasers entstehen.