



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 135 784
A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **84109822.1**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 L 5/14**

⑳ Anmeldetag: **17.08.84**

③① Priorität: **29.09.83 DE 3335242**

⑦① Anmelder: **Ruhrkohle Aktiengesellschaft, Reilinghauser Strasse 1, D-4300 Essen 1 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **03.04.85
Patentblatt 85/14**

⑦② Erfinder: **Messenig, Leo, Dr.-Ing., Dagobertstrasse 12, D-4300 Essen (DE)**
Erfinder: **Cieslik, Wolfgang, Dipl.-Ing., Brüsseler Strasse 40, D-5303 Bornhelm-Sechtem (DE)**
Erfinder: **Opdenwinkel, H. Dipl.-Ing., Erberichhofstrasse 36, D-5100 Aachen (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

⑦④ Vertreter: **Eggert, Hans-Gunther, Dr., Räderscheidtstrasse 1, D-5000 Köln 41 (DE)**

⑤④ **Kohle- oder Koksbricketts und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

⑤⑦ Kohle- oder Koksbricketts, die rauch- und rußfrei verbrennen und eine gute Verlade-, Wetterstands- und Feuerstandsfestigkeit besitzen, werden dadurch hergestellt, daß dem feinkörnigen Brennstoff 1 bis 3 Gew.-% Melasse und 0,3 bis 2 Gew.-% eines vollverseiften Polyvinylalkohols einer Viskosität von 40 bis 100 mPas als Bindemittel, insbesondere in wäßriger Lösung, zugesetzt werden und daß das homogenisierte Gemisch unter guter Entwässerung zu Bricketts gepreßt wird.

EP 0 135 784 A2

B e s c h r e i b u n g

Die herkömmlichen Bindemittel für Steinkohlenbriketts sind Pech und Bitumen. Weil Briketts mit diesen Bindemitteln nicht rauch- und rußfrei verbrennen und durch Erweichung des Bindemittels zu schnell zerfallen, so daß
5 unverbrannte Kohle durch den Rost fällt, hat es nicht an Versuchen gefehlt, Steinkohlenbriketts durch die Wahl anderer Bindemittel zu verbessern.

Ein neues Brikett, das den Anforderungen des Hausbrandmarktes aus einem Komfortbrennstoff genügt, muß eine gute
10 Verlade-, Wetterstands- und Feuerstandsfestigkeit besitzen, es soll rauch- und rußfrei verbrennen und die Verbrennungsabgase müssen frei von Schadstoffen sein.

Verladefestigkeit bedeutet, daß die Briketts etwa 20 Minuten nach dem Verpressen schon so hohe Festigkeit besitzen, daß sie den mechanischen Beanspruchungen bei der Verladung in Waggons, Kübel, Lastkraftwagen u.ä. gewachsen sind, ohne zu Bruch zu gehen. Diese Festigkeit in kaltem Zustand (Kaltfestigkeit) sollte mit größerem zeitlichem
20 Abstand vom Verpressen zunehmen, keinesfalls aber wieder merklich absinken, um auch beim Handel und Verbraucher widerstandsfeste Briketts zu gewährleisten.

Die Wetterstandsfestigkeit sagt aus, ob und in welchem
25 Maß die Brikettfestigkeit durch den Einfluß der Luftfeuchtigkeit und der Niederschläge bei der Lagerung im Freien abnehmen kann. Wenn sie auch durch Trocknung beispielsweise infolge Sonneneinstrahlung wieder zunimmt, so sollte sie jedoch eine Punktdruckfestigkeit nach DIN 23081 von
30 50 kg nicht unterschreiten.

Die Standfestigkeit der Briketts im Feuer ist letztlich Ziel jeder Brikettierung. Da sich feinkörniges Material, wie gewaschene Anthrazitfeinkohle, Feinkokse jeder Art und ähnliche feinkörnige Brennstoffe in Hausbrandöfen
5 nicht verbrennen lassen, werden sie durch die Verpressung mit einem Bindemittel stückig gemacht und somit einsatzfähig wie Nußkohlen. Es wäre unsinnig, wenn die Briketts schon am Beginn der Verbrennung auseinanderfallen und als unverbranntes Material durch den Rost in den Asche-
10 kasten gelangen würden.

Die rauch- und rußfreie Verbrennung sowie die Schadstoff-Freiheit in den Verbrennungsabgasen ist inzwischen eine Forderung des Umweltschutzes geworden. Es werden Emissions-
15 werte von Briketts erwartet, welche die von Anthrazit-Nußkohlen und Brechkoksen nicht merklich übersteigen.

Ein neues Bindemittel sollte sich leicht verarbeiten lassen und dabei nicht zu einer Belästigung der Belegschaft
20 oder des Umfeldes der Brikettfabrik führen. Falls eine Brikettfabrik mit herkömmlicher Verfahrensweise bereits vorhanden ist, sollte das neue Bindemittel aus Markt- und Kostengründen nicht einen umfangreichen Umbau oder sogar den Neubau der Brikettfabrik erfordern.

25 Schon seit Jahrzehnten sind zahlreiche organische und anorganische Bindemittel bekannt (s. Jünemann, Brikett-Industrie S.140-147). Sie konnten sich aber in der Praxis nicht einführen, weil die Briketts nicht mehr mit den
30 üblichen Vorrichtungen hergestellt werden konnten, sondern schwierige Verfahrenstechniken erforderten, wodurch die Herstellungskosten der Briketts zu hoch wurden. In vielen Fällen erwiesen sich auch die Brikettqualitäten als unzureichend. Der Nachteil aller anorganischen Bindemittel
35 ist vor allem, daß sie den Aschegehalt der Briketts ziemlich erhöhen.

Als organisches Bindemittel wurde u.a. auch Melasse vorgeschlagen. Sie erwies sich aber wegen ihrer Wasserlöslichkeit und langen Verfestigungsdauer für moderne Brikkettverfahren als unbrauchbar und konnte sich auch schon
5 in der Vergangenheit wegen der geringen Wetterbeständigkeit nicht einführen. Um die Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse zu verbessern, ist es auch bekannt, der Melasse Schwefelsäure oder Stoffe, die bei ihrer Versetzung Schwefelsäure bilden, beizumischen, was sich aber
10 heutzutage schon wegen der Erhöhung des Schwefeldioxidgehalts im Abgas verbietet.

In neuerer Zeit wurden vor allem Versuche mit klebenden Kunststoffen, wie latexartigen wässrigen Kunststoffzubereitungen, Thermoplasten und Polyurethanen durchgeführt,
15 die aber auch nicht den Anforderungen der Praxis genügten (s. Glückauf-Forschungshefte 36 (1975) S.156-61). Entsprechendes gilt für speziell ausgewählte, nämlich kationische Polyurethane, die nach der DE-OS 30 17 599 mit
20 bis zu 19 % eines natürlichen oder synthetischen Bindemittels, insbesondere auf Bitumenbasis eingesetzt wurden. In der DE-OS 31 14 141 ist auch schon vorgeschlagen, in Kombination mit dem kationischen Polyurethan Polyvinylalkohol als Bindemittel zu verwenden. Versuche der An-
25 melderin haben aber gezeigt, daß damit keine befriedigende Verladefestigkeit erreicht wird, da die Abbindung erst sehr spät erfolgt und auch die Wetterstandsfestigkeit unzureichend ist.

30 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bestimmte Polyvinylalkoholtypen in Kombination mit Melasse bei spezieller Einarbeitung die Herstellung von Kohle- oder Koksbricketts, insbesondere Steinkohlenbricketts ermöglichen, die die eingangs genannten Bedingungen erfüllen und vor
35 allem auch eine gute Standfestigkeit im Feuer besitzen.

Gegenstand der Erfindung sind demgemäß Kohle- oder Koks-
briketts, die

1 bis 3, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 Gew. % Melasse und
0,3 bis 2, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew. % eines vollver-
5 seiften Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von
40 bis 100, vorzugsweise 50 bis 70 mPas, jeweils bezogen
auf die Trockensubstanz an Kohle oder Koks enthalten.
"Vollverseifte" Polyvinylalkohole sind solche mit einem
Verseifungs- bzw. Hydrolysegrad des zugrunde liegenden
10 solvolysierten Polyvinylacetats über 97 Molprozent, ins-
besondere 98 bis 100 Molprozent. In diesem Bereich steigt
die Kristallinität des Polyvinylalkohols stark an und
das führt zu krassen Unterschieden des Eigenschaftsbildes
verglichen mit anderen z.B. nur teilverseiften Polyvinyl-
15 alkoholen. Die für die Zwecke der Erfindung geeigneten
vollverseiften Polyvinylalkohole mit hohen Viskositäten
sind z.B. als MOVIO^RL-Typen 56-98 und 66-100 (HOECHST)
im Handel.

20 Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur
Herstellung von Kohle- oder Koks-briketts, bei dem man den
auf eine Temperatur von $100 \pm 20^{\circ}\text{C}$ erhitzten feinkörnigen
Brennstoff mit einer wässrigen, 70 bis 100°C , insbesondere
80 bis 95°C heißen Bindemittellösung aus Melasse und
25 dem Polyvinylalkohol bedüst, das Gemisch aus Brennstoff
und Bindemittellösung, gegebenenfalls unter weiterer
Wärmezufuhr, homogenisiert und unter guter Entwasung
zu Briketts verpreßt.

30 Bei der Herstellung von Briketts aus anthrazitischer Kohle
mit einer wässrigen Bindemittellösung, die allein den
speziell ausgewählten vollverseiften Polyvinylalkohol
jedoch keine Melasse enthielt, wurden bereits Briketts
mit einer recht guten Verladefestigkeit und sehr guter

Endfestigkeit erzielt. Die Standfestigkeit in Wasser war unmittelbar nach der Herstellung ausreichend, verbesserte sich aber nach 24 Stunden merklich. Die Warmfestigkeit, d.h. Standfestigkeit der Briketts im Feuer, läßt zwar
5 noch die Verwendung für Hausbrandöfen zu, ohne daß während der Verbrennung zuviel unverbrannte Kohle durch den Rost in den Aschekasten fällt, erscheint aber insbesondere für den Einsatz in Heizungskesseln verbesserungsbedürftig, damit diese rauchlosen Briketts mit sehr niedrigen Emmi-
10 sionswert auch dort eingesetzt werden können.

Ungeachtet der schlechten Erfahrungen, die in der Vergangenheit mit Melasse als Bindemittel gemacht wurden, hat sich überraschenderweise gezeigt, daß durch die Kombina-
15 tion des speziellen Polyvinylalkohols in Verbindung mit Melasse bei Erhaltung der erwähnten guten Briketteigenschaften eine sehr deutliche Verbesserung der Warmfestigkeit erzielt wird. Damit lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, das sich gut in die übliche Brikettfabrikation einfügt, raucharme Steinkohlenbriketts her-
20 stellen, die die eingangs genannten Bedingungen eines Komfort-Brennstoffs voll erfüllen.

Für die Zwecke der Erfindung ist Rohr- oder Rübenmelasse
25 brauchbar. Rübenmelasse fällt mit 85 bis 89 % Trockensubstanz an, bei Rohrmelasse ist der Wassergehalt in der Regel etwas höher. Melasse hat einen hohen Gehalt an Kohlenhydraten, insbesondere Zucker, sowie an Nichtzuckerstoffen, insbesondere Aminosäuren und stickstofffreien
30 Carbonsäuren in der Größenordnung von etwa 40 %. Hinzu kommt ein Aschegehalt von durchschnittlich 10 bis 16 %, der hauptsächlich aus Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumsalzen besteht.

Für eine homogene Verteilung der wässrigen Bindemittel-
lösung mit dem feinkörnigen Brennstoff ist es einerseits
erforderlich, daß diese Lösung nicht zu viskos ist, an-
5 dererseits sollte aber auch nicht mehr Wasser eingebracht
werden als unbedingt erforderlich ist. Deshalb werden
der Polyvinylalkohol und/oder die Melasse in möglichst
konzentrierter wässriger Lösung zugesetzt.

10 Zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden
Bindemittellösung wird der vollverseifte Polyvinylalkohol
des geforderten Viskositätsbereichs zweckmäßig zunächst
in heißem Wasser gelöst und dann mit der in der Regel
unverdünnten Melasse versetzt. Man erhält so eine wäss-
15 rige Lösung mit 15 bis 30 % Trockensubstanz, die heiß
auf die Kohle aufgedüst und dann in einem geeigneten
Mischaggregat, wie z.B. einer Doppelmischschnecke, gut mit
der Kohle vermischt wird.

20 Die Warmfestigkeit läßt sich durch den Zusatz von bis
zu 2 Gew.% pulverförmigen Calciumcarbonats, bezogen auf
die Trockensubstanz an Kohle oder Koks noch weiter ver-
bessern. Man kann auch einen Teil der Melasse durch das
Calciumcarbonat ersetzen. Um in der Mischung voll wirksam
zu sein, sollte das Calciumcarbonat möglichst feinpulvrig
25 sein und möglichst eine Korngröße unter 100 µm besitzen.

Das Calciumcarbonat kann in seinen feinpulvrigen, reinen
natürlichen oder synthetischen Erscheinungsformen einge-
setzt werden. Nur werden für die Zwecke der Erfindung aus
Kostengründen preiswertere Produkte wie gemahlene Kalk-
30 steine, wie Kalkschiefer, Marmor, Mergel, Kreide, Tropf-
steine oder Kalktuff bevorzugt. Die Kalksteine können
auch einen gewissen Prozentsatz Dolomit enthalten.
Für die Zwecke der Erfindung brauchbar sind auch gefällte
Calciumcarbonate, die bei chemischen Prozessen als Abfall-
35 produkt anfallen und noch nicht einmal getrocknet zu

sein brauchen, weil auch bei der Einarbeitung eines Breis in den Mischaggregaten noch eine ausreichende Homogenisierung mit dem feinkörnigen Brennstoff erzielt werden kann und weil die erfindungsgemäße Verwendung der wässrigen Bindemittellösung ohnehin eine Entwaschung erfordert.

Die Wetterfestigkeit der Briketts kann dadurch erhöht werden, daß man die frischgepreßten Briketts mit einer hochprozentigen, insbesondere gesättigten Natriumcarbonatlösung besprüht oder kurzfristig in diese eintaucht.

Als Kohle oder Koks zur Herstellung der erfindungsgemäßen Briketts können verschiedene feinkörnige Brennstoffe, wie z.B. Anthrazitkohle, Feinkokse, Flammkohle, Fett- und Magerkohle, Eskohle, Braunkohle und Holzkohle Verwendung finden.

Zur Prüfung der eingangs beschriebenen Qualitätsmerkmale der Briketts werden folgende Verfahrensweisen angewendet:

Die Kaltfestigkeit wird geprüft, indem jeweils 10 bis 50 Briketts wahllos aus der Produktion genommen werden. Jedes Brikett wird nach DIN 23081 zwischen zwei Stempeln von mindestens 15 mm Durchmesser mit einem Stempelvorschub von mindestens 8 mm/min bis zum Bruch belastet. Die Bruchlast in kg wird als Kaltfestigkeit angegeben, wobei das Mittel aus den Einzelwerten gebildet wird.

Als Maß für die Wetterstandsfestigkeit wird die Standfestigkeit der Briketts in Wasser geprüft. Unmittelbar nach der Verpressung und dann in gewissen Zeitabständen werden 10 Briketts in ein Wasserbad gelegt. Nach einer Verweilzeit von 15 Minuten werden sie entnommen und sofort ihre Festigkeit nach dem Verfahren der Kaltfestigkeit geprüft. Als Zeitpunkt der Wetterstandsfestigkeit gilt der Beginn des Wasserbadens.

Die Warmfestigkeit der Briketts wird untersucht, um ihre Standfestigkeit im Feuer zu bestimmen. Jeweils 5 Briketts werden in einem auf 600°C erhitzten Muffelofen eingesetzt und nach bestimmten Zeitabständen entnommen. Anschließend
5 werden sie sofort nach dem Verfahren der Kaltfestigkeit auf der Prüfpresse bis zum Bruch belastet.

Als Maß für diese Feuerstandsfestigkeit werden Verbrennungsversuche im Hausbrandofen nach den Prüfbestimmungen
10 der DIN 18 890 durchgeführt. Anhand des Rostdurchfalls werden die Ascheanteile bestimmt. Dabei wird auch die Ruß-Teer-Zahl als eine Kennzeichnung der Emission festgestellt.

Die Messung der Schadstoffe in den Abgasen erfolgt nach
15 der von Ahland/Merten in VDI-Berichte Nr. 358/1980 beschriebenen Methode.

Beispiel 1

20 1 kg eines vollverseiften Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 98,4 Mol-% und einer Viskosität von 56 mPas (Handelsprodukt MOVIOLO 56-98) wird in 10 l Wasser von 95°C aufgelöst und dann jeweils soviel Melasse mit einem Trockensubstanzgehalt von 80 % eingerührt, daß das
25 fertige Brikett den in der Tabelle 1 angegebenen Melassegehalt (in Gewichtsprozent) aufweist.

Die wässrige Bindemittellösung wird in einer Menge von 10 l/100 kg Kohle bei einer Temperatur von 80 bis 95°C auf gewaschene Anthrazitkohle aufgedüst, die ihrerseits
30 auf 100°C $\pm$ 20°C erhitzt ist. Für die verschiedenen Versuche wurde bis zu 3 % Melasse, bezogen auf die Trockensubstanz in diese Bindemittellösung eingerührt. Zwischen der Dosierung und dem Verpressen auf üblichen Brikettpressen liegen etwa 10 Minuten, in denen das Brikettiergut in einem Mischaggregat homogenisiert wird und gleich-
35 zeitig für ein leichtes Entweichen des Wassers gesorgt

wird. Die Briketts werden dann in üblichen Doppelwalzenpressen zu Eierbriketts verarbeitet. Die verschiedenen Festigkeiten, Emissionswerte und die Analyse der Abgase wurde dann wie oben beschrieben durchgeführt.

- 5 Die Zunahme der Festigkeit der Briketts bei konstantem Gehalt des Polyvinylalkohols von 1 % und zunehmenden Anteilen von 1 bis 3 % Melasse, beides bezogen auf die Trockensubstanz, sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Hinter den Festigkeitswerten wurde jeweils die prozentuale Zunahme der Festigkeit in Klammern angegeben.

Die Verladefestigkeit, 20 Minuten nach dem Verpressen, lag mit 415 N deutlich über dem zu fordernden Mindestwert von 300 N.

- 15 Die Endfestigkeit war mit 950 N ausgezeichnet. Der Emissionswert bei Verbrennung der Briketts unterschritt mit einer Ruß-Teer-Zahl von 18 deutlich die Obergrenze von raucharmen Brennstoffen von 200. Die Standfestigkeit in Wasser betrug 350 N, die Werte wurden aber schon 24 Stunden nach dem Verpressen mit über 500 N wesentlich besser.

Tabelle 1

25	Melassezusatz in Gew. %	Warmfestigkeit in N bei 600°C nach		
		10 min	15 min	20 min
	0	116	49	71
	1	128 (10)	64 (31)	82 (16)
	2	202 (74)	130 (165)	174 (145)
30	3	235 (103)	217 (343)	280 (294)

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Kohle- oder Koksbricketts, enthaltend
1 bis 3 Gew.-% Melasse und
0,3 bis 2 Gew.-% eines vollverseiften Polyvinylalkohols
einer Viskosität von 40 bis 100 mPas, jeweils bezogen
5 auf die Trockensubstanz an Kohle oder Koks.
2. Bricketts nach Anspruch 1, enthaltend 1,5 bis 2,5 Gew.-%
Melasse und 0,5 bis 1,5 Gew.-% des Polyvinylalkohols.
- 10 3. Bricketts nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß der voll verseifte Polyvinylalkohol eine Viskosität
von 50 bis 70 mPas besitzt.
- 15 4. Bricketts nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekenn-
zeichnet durch den Zusatz von bis zu 2 Gew.-% pulver-
förmigen Calciumcarbonats, bezogen auf die Trockensub-
stanz an Kohle oder Koks.
- 20 5. Verfahren zur Herstellung von Kohle- oder Koksbricketts
nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, da-
durch gekennzeichnet, daß man den auf eine Temperatur
von $100 \pm 20^{\circ}\text{C}$ erhitzten feinkörnigen Brennstoff mit
einer wässrigen, $70-100^{\circ}\text{C}$, insbesondere $80-95^{\circ}\text{C}$ heissen,
die Melasse und den Polyvinylalkohol enthaltenden Binde-
25 mittellösung bedüst, das Gemisch aus Brennstoff und
Bindemittellösung, ggf. unter weiterer Wärmezufuhr,
homogenisiert und unter guter Entwaschung zu Bricketts
verpreßt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyvinylalkohol und/oder die Melasse in möglichst konzentrierter wässriger Lösung zugesetzt werden.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die frisch gepreßten Briketts mit einer hochprozentigen, insbesondere gesättigten Natriumcarbonatlösung besprüht oder kurzfristig in diese eintaucht.