

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 135 785
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **84109823.9**

(51)

Int. Cl.⁴: **C 10 L 5/14**

(22)

Anmeldetag: **17.08.84**

(30)

Priorität: **29.09.83 DE 3335240**

(71)

Anmelder: **Ruhrkohle Aktiengesellschaft, Rellinghauser 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., Brüsseier Strasse 40, D-5303 Bornheim-Sechtem (DE)**
Erfinder: **Opdenwinkel, Heinz, 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)

Verfahren zur Herstellung von Kohle- oder Koksriketts.

(57)

Kohle- oder Koksriketts, die rauch- und rußfrei verbrennen und eine gute Verlade-, Wetterstands- und Feuerstandsfestigkeit besitzen, werden dadurch hergestellt, daß man den auf eine Temperatur von etwa 100°C erhitzten feinkörnigen Brennstoff mit der heißen Lösung eines vollverseiften Polyvinylalkohols einer Viskosität von 40 bis 100 mPas bedüst, das Gemisch aus Brennstoff und Bindemittellösung homogenisiert und unter guter Entwässerung zu Briketts verpreßt.

Der Polyvinylalkohol wird in einer Menge zugesetzt, die 0,3 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Trockensubstanz des Brennstoffs, ausmacht.

Die Warmfestigkeit läßt sich noch dadurch verbessern, daß man bis zu 3 Gew.-% Melasse oder bis zu 2 Gew.-% fein verteiltes Calciumcarbonat, jeweils bezogen auf die Trockensubstanz des Brennstoffs, mit einarbeitet.

EP 0 135 785 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 Brikkett, 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 Brikkettfestigkeit 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 bei spezieller Einarbeitung auch ohne weitere bisher als wesentlich angesehene Zusätze die Herstellung von Kohle- oder Koksbricketts, insbesondere Steinkohlenbricketts, ermöglichen, die die eingangs genannten
35 Bedingungen erfüllen und vor allem auch eine gute Standfestigkeit im Feuer besitzen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Kohle- oder Koksbricketts, 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 Lösung eines vollverseiften Polyvinylalkohols einer Viskosität von 40 bis 100 , vorzugsweise 50 bis 70 mPas, bedüst, das Gemisch aus Brennstoff und Bindemittellösung, gegebenenfalls unter weiterer Wärmezufuhr, homogenisiert und unter guter Entwaschung zu Bricketts verpresst.

Vorzugsweise wird dieser Polyvinylalkohol in einer Menge zugesetzt, die $0,3$ bis 2 Gew.%, insbesondere $0,5$ bis $1,5$ Gew.%, bezogen auf die Trockensubstanz an Kohle oder Koks, ausmacht.

"Vollverseifte" Polyvinylalkohole sind solche mit einem Verseifungs- bzw. Hydrolysegrad des zugrunde liegenden solvolysierten Polyvinylacetats über 97 Molprozent, insbesondere 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 Polyvinylalkoholen. Die für die Zwecke der Erfindung geeigneten vollverseiften Polyvinylalkohole mit hohen Viskositäten sind z.B. als MOWIOL^R-Typen $56-98$ und $66-100$ (HOECHST) im Handel.

Für eine homogene Verteilung der wässrigen Bindemittellösung mit dem feinkörnigen Brennstoff ist es einerseits erforderlich, daß diese Lösung nicht zu viskos ist, andererseits sollte aber auch nicht mehr Wasser eingebracht werden, als unbedingt erforderlich ist. Deshalb wird der Polyvinylalkohol in möglichst konzentrierter wässriger Lösung zugesetzt.

Zur Herstellung der zu verwendenden Bindemittellösung wird der vollverseifte Polyvinylalkohol des geforderten Viskositätsbereichs zweckmäßig in heißem Wasser gelöst. Man erhält so eine wässrige Lösung mit 10 bis 15 % Trocken-

5 substanz, die heiß auf die Kohle aufgedüst und dann in einem geeigneten Mischaggregat, wie z.B. eine Doppelmischschnecke, gut mit der Kohle vermischt wird.

Bei der Herstellung von Briketts aus anthrazitischer Kohle mit einer wässrigen Bindemittellösung, die allein den spe-

10 ziell ausgewählten vollverseiften Polyvinylalkohol, aber keinen klebenden Kunststoff, wie z.B. ein kationisches Polyurethan, enthielt, wurden bereits Briketts mit einer recht guten Verladefestigkeit und sehr guter Endfestigkeit

15 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 noch die Ver-

20 wendung für Hausbrandöfen zu, ohne daß während der Verbrennung zuviel unverbrannte Kohle durch den Rost in den Aschenkasten fällt, erscheint aber insbesondere für den Einsatz in Heizungskesseln verbesserungsbedürftig, damit diese rauchlosen Briketts mit sehr niedrigem Emissionswert auch dort eingesetzt werden können.

25 Ungeachtet der schlechten Erfahrungen, die in der Vergangenheit mit Melasse als Bindemittel gemacht wurden, hat sich überraschenderweise gezeigt, daß durch die Kombination des speziellen Polyvinylalkohols in Verbindung mit Melasse bei

30 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, rauch-

35 arme Steinkohlenbriketts herstellen, die die eingangs genannten Bedingungen eines Komfort-Brennstoffs voll erfüllen.

Für die Zwecke der Erfindung ist Rohr- oder Rübenmelasse 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 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.

Die Warmfestigkeit läßt sich auch durch den Zusatz von bis zu 2 Gew.%, insbesondere 1,2 bis 1,8 Gew.%, von pulverförmigem Calciumcarbonat, bezogen auf die Trockensubstanz an Kohle oder Koks, noch weiter verbessern. Hierzu wird der mit der Bindemittellösung aus dem Polyvinylalkohol und gegebenenfalls der Melasse bedüστε feinkörnige Brennstoff mit dem Calciumcarbonat in der angegebenen Menge bestreut, das Gemisch aus Brennstoff und den Zusätzen, gegebenenfalls unter weiterer Wärmezufuhr, homogenisiert, und unter guter Entwasung zu Briketts verpresst.

Um in der Mischung voll wirksam zu sein, sollte das Calciumcarbonat möglichst feinteilig sein und eine Korngröße unter 100 μm besitzen. Aus Kostengründen werden für die Zwecke der Erfindung preiswertere Produkte, wie gemahlene Kalksteine, z.B. Kalkschiefer, Marmor, Mergel, Kreide, Tropfsteine oder Kalktuff bevorzugt. Die Kalkgesteine können auch einen gewissen Prozentsatz Dolomit enthalten. Für die Zwecke der Erfindung brauchbar sind auch gefällte Calciumcarbonate, die bei chemischen Prozessen als Abfallprodukt anfallen und noch nicht einmal getrocknet zu werden 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 ohne eine Entwasung 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.

5

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

10

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

- 15 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.
- 20 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
- 25 der Beginn des Wasserbadens.
- 30

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 werden sie sofort nach dem Verfahren der Kaltfestigkeit auf der Prüfpresse bis zum Bruch belastet.

- 5 Als Maß für diese Feuerstandfestigkeit werden Verbrennungsversuche im Hausbrandofen nach den Prüfbestimmungen 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.
- 10 Die Messung der Schadstoffe in den Abgasen erfolgt nach der von Ahland/Merten in VDI-Berichte Nr. 358/1980 beschriebenen Methode.

Beispiel 1

- 15 1 kg eines vollverseiften Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 98,4 Mol% und einer Viskosität von 56 mPas (Handelsprodukt MOWIOL 56-98) wird in 10 l Wasser von 95°C aufgelöst. Die wässrige Bindemittellösung wird in einer Menge von 10 l/100 kg Kohle bei einer Temperatur
- 20 von 90°C auf gewaschene Anthrazitkohle aufgedüst, die ihrerseits auf 100°C erhitzt war. Zwischen der Dosierung und dem Verpressen auf üblichen Brikettpressen liegen etwa 10 Minuten, in denen das Brikettiergut in einem Mischaggregat homogenisiert wird und gleichzeitig für ein leichtes Entweichen des Wassers gesorgt wird. Die Briketts werden dann in üblichen Doppelwalzenpressen zu Eierbriketts
- 25 verarbeitet. Die verschiedenen Festigkeiten, Emissionswerte und die Analyse der Abgase wurde dann, wie oben beschrieben, durchgeführt.

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

Die Endfestigkeit war mit 950 N ausgezeichnet.

5 Der Emissionswert bei Verbrennung der Briketts unterschritt mit einer Ruß-Teer-Zahl von 18 deutlich die Obergrenze von raucharmen Brennstoffen von 200.

10 Die Standfestigkeit in Wasser betrug 350 N, die Werte wurden aber schon 24 Stunden nach dem Verpressen mit über 500 N wesentlich besser.

15 Die Zunahme der Festigkeit der Briketts bei konstantem Gehalt an Polyvinylalkohol von 1 % und zunehmenden Anteilen von 1 bis 3 % Melasse, jeweils bezogen auf die Trockensubstanz, sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Hinter den Festigkeitswerten wurde jeweils die prozentuale Zunahme der Festigkeit in Klammern aufgeführt. Für diese Versuche wurde die erforderliche Menge Melasse jeweils in die Bindemittellösung eingerührt.

20

Tabelle 1

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

30 Beispiel 2

Bis zum Aufdüsen der 10 %igen Lösung der angegebenen Polyvinylalkoholtype auf die Kohle wurde wie im Beispiel 1 gearbeitet, dann aber in dem Mischaggregat pulverförmiges Calciumcarbonat in einer Menge aufgestreut, die den in

- der Tabelle 2 angegebenen Prozentsätzen entsprach. Wie ersichtlich, verbessert der Zusatz von Calciumcarbonat deutlich die Warmfestigkeit der mit Polyvinylalkohol als Bindemittel hergestellten Briketts. Auch in diesem Fall wurde die prozentuale Zunahme der Festigkeit jeweils in Klammern hinter den Warmfestigkeitswerten nach den verschiedenen Zeiten angegeben.

Tabelle 2

10

	Zusatz von Kalzium- karbonat	Warmfestigkeit in N bei 600°C nach		
		10 min	15 min	20 min
	0 %	45	31	37
15	1,0 %	59 (31)	39 (26)	41 (11)
	1,5 %	65 (43)	41 (32)	47 (27)

Beispiel 3

- 20 In diesem Fall wurden nach Beispiel 1 nur mit dem erwähnten Polyvinylalkohol als Bindemittel hergestellte Briketts unmittelbar nach der Verpressung sehr kurzzeitig in eine gesättigte Natriumcarbonatlösung getaucht. Diese Verfahrensweise entspricht einer Verdüsung.
- 25 Die Bestimmung der Wetterfestigkeit nach 24 Stunden ergab als Auswirkung dieser Maßnahme eine Festigkeitsverbesserung von etwa 15 %, verglichen mit den nicht nachbehandelten Briketts.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Kohle- oder Koksбрикетts, dadurch 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 Lösung eines vollverseiften Polyvinylalkohols einer Viskosität von 40 bis 100 mPas bedüst, das Gemisch aus Brennstoff und Bindemittellösung ggf. unter weiterer Wärmezufuhr, homogenisiert und unter guter Entwaschung zu Briкетts verpreßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyvinylalkohol in möglichst konzentrierter wässriger Lösung zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyvinylalkohol in einer Menge zugesetzt wird, die 0,3 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Trockensubstanz an Kohle oder Koks, ausmacht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der vollverseifte Polyvinylalkohol eine Viskosität von 50 bis 70 mPas besitzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der Polyvinylalkohollösung Melasse in einer Menge zusetzt, die bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Trockensubstanz an Kohle oder Koks, ausmacht.

- 5 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den mit der Bindemittelösung aus dem Polyvinylalkohol und ggf. der Melasse bedüsten feinkörnigen Brennstoff mit Calciumcarbonat in einer Menge versetzt, die bis zu 2 %, insbesondere 1,2 bis 1,8 Gew.-%, bezogen auf die Trockensubstanz an Kohle oder Koks ausmacht, das Gemisch aus Brennstoff und den Zusätzen ggf. unter weiterer Wärmezufuhr homogenisiert und unter guter Entwässerung zu
- 10 Briketts verpreßt.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die frisch gepreßten Briketts mit einer hochprozentigen, insbesondere gesättigten Natriumcarbonatlösung besprüht oder kurzfristig in diese eintaucht.