

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 252 331 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87108522.1

51 Int. Cl.4: C10L 5/04 , C10L 5/14

22 Anmeldetag: 12.06.87

30 Priorität: 11.07.86 DE 3623324

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.01.88 Patentblatt 88/02

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

71 Anmelder: Ruhrkohle Aktiengesellschaft
Rellinghauser Strasse 1
D-4300 Essen 1(DE)

72 Erfinder: Detka, Günther
An der Heide 16
D-4100 Duisburg 17(DE)
Erfinder: Tilker, Karl-Heinz
Wiesfurthstrasse 7d
D-4133 Neukirchen-Vluyn(DE)
Erfinder: Grafen, Wolfgang
Fliederstrasse 34
D-4132 Kamp-Lintfort(DE)
Erfinder: Oldengott, Berndt-Rudolf
Raymannsgrund 7b
D-4220 Dinslaken(DE)
Erfinder: Messenig, Leo
Dagobertstrasse 12
D-4300 Essen(DE)
Erfinder: Lindic, Alois
Uerdinger Strasse 109a
D-4130 Moers 1(DE)

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

54 Verfahren zur Herstellung von Kohle- oder Koksbricketts.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bricketts mit guter Verlade-, Wetterstands- und Feuerstandsfestigkeit aus nicht backenden feinkörnigen Brennstoffen wie Anthrazit-oder Magerkohle, Feinkoks, Hartbraunkohle oder Holzkohle. Das Verfahren besteht darin, daß man den auf über 70°C erhitzten feinkörnigen Brennstoff mit einer wässrigen heißen Lösung eines vollverseiften Polyvinylalkohols bedüst, das Gemisch aus Brennstoff und Bindemittelösung homogenisiert und unter guter Entwässerung zu Bricketts verpreßt. Dabei setzt man dem feinkörnigen Brennstoff vor der Behandlung mit der Bindemittelösung 5 bis 15 % einer pulverförmigen backenden Kohle zu. Die derart hergestellten Bricketts werden den Forderungen des Umweltschutzes

gerecht, da sie rauch- und rußfrei verbrennen und ihre Verbrennungsabgase frei von Schadstoffen sind.

EP 0 252 331 A2

Verfahren zur Herstellung von Kohle-oder Koksbricketts

Die herkömmlichen Bindemittel für Steinkohlenbricketts sind Pech und Bitumen. Weil Bricketts mit diesen Bindemitteln nicht rauch- und rußfrei verbrennen und durch Erweichung des Bindemittels zu schnell zerfallen, so daß unverbrannte Kohle durch den Rost fällt, hat es nicht an Versuchen gefehlt, Steinkohlenbricketts durch die Wahl anderer Bindemittel zu verbessern. Ein neues Brickett, das den Anforderungen des Hausbrandmarktes aus einem Komfortbrennstoff genügt, muß eine gute Verlade-, Wetterstands- und Feuerstandsfestigkeit besitzen, es soll rauch- und rußfrei verbrennen und die Verbrennungsabgabe müssen frei von Schadstoffen sein.

Verladefestigkeit bedeutet, daß die Bricketts 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 Abstand vom Verpressen zunehmen, keinesfalls aber wieder merklich absinken, um auch beim Handel und Verbraucher widerstandsfeste Bricketts zu gewährleisten.

Die Wetterstandsfestigkeit sagt aus, ob und in welchem Maß die Brickettfestigkeit 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 50 kg nicht unterschreiten.

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

Die rauch- und rußfreie Verbrennung sowie die Schadstofffreiheit in den Verbrennungsabgasen ist inzwischen eine Forderung des Umweltschutzes geworden. Es werden Emissionswerte von Bricketts erwartet, welche die von Anthrazit-Nußkohlen und Brechkoksen nicht merklich übersteigen.

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

Die Kaltfestigkeit wird geprüft, indem jeweils 10 bis

50 Bricketts wahllos aus der Produktion genommen werden. Jedes Brickett 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 N wird als Kaltfestigkeit angegeben, wobei das Mittel aus den Einzelwerten gebildet wird.

Als Maß für die Wetterstandsfestigkeit wird die Standfestigkeit der Bricketts in Wasser geprüft. Unmittelbar nach der Verpressung und dann in gewissen Zeitabständen werden 10 Bricketts 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 Bricketts wird untersucht, um ihre Standfestigkeit im Feuer zu bestimmen. Jeweils 5 Bricketts werden in einem auf 800°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.

Als Maß für diese Feuerstandsfestigkeit 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.

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

Aus der DE-OS 33 35 240 ist es bekannt, daß bestimmte Polyvinylalkoholtypen die Herstellung von Kohle- oder Koksbricketts, insbesondere Steinkohlenbricketts ermöglichen, die die eingangs genannten Bedingungen im wesentlichen erfüllen. Der Zusatz von Melasse verbessert nachhaltig die Standfestigkeit der Bricketts im Feuer, hat allerdings den Nachteil einer Schimmelpilzbildung der Bricketts bei Lagerung unter extremen Bedingungen. Es wurde daher nach Wegen gesucht, dieses Problem auf andere Weise als mit Konservierungsmitteln zu lösen, um aus an sich nicht backenden feinkörnigen Brennstoffen wie Anthrazit- oder Magerkohle, Feinkoks, Hartbraunkohle und Holzkohle Bricketts herzustellen, die den eingangs geschilderten Anforderungen an die Festigkeit und die Emissionswerte genügen.

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst, bei dem man den genannten, auf eine Temperatur über 70°C erhitzten feinkörnigen Brennstoffen 5 bis 15 %, vorzugs-

weise 7 bis 13 % einer pulverförmigen backenden Kohle zusetzt, das Gemisch der Kohle mit einer wässrigen heißen Lösung eines vollverseiften Polyvinylalkohols einer Viskosität von 25 bis 70 mPas, gemessen in 4%iger wässriger Lösung bei 20°C, bedüst und das Gemisch aus Brennstoff und Bindemittellösung ggf. unter weiterer Wärmezufuhr homogenisiert und unter guter Entwässerung zu Briketts verpreßt. Als "vollverseift" wird ein Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad über 90 %, insbesondere über 95 % verstanden.

Alle Prozentangaben in dieser Patentanmeldung sind Gewichtsprozent.

Es ist zwar bekannt, auch backende Kohlen, wie z.B. Flamm- oder Fettkohle als feinkörnigen Brennstoff zur Herstellung von Briketts einzusetzen (DE-PS 33 35 240) oder zur Herstellung von vergasertauglichen Briketts für den Einsatz in einem Festbettvergaser oder Schachtofen nichtbackende Kohle unter Zusatz von 5 - 15 % backender Kohle und Sulfitablauge oder Stärke kalt zu brikettieren, es war aber nicht zu erwarten, daß die hohen Anforderungen an Briketts, insbesondere aus Anthrazit- oder Magerkohle bzw. Feinkoksen durch den kombinierten Einsatz pulverförmiger backender Kohle und bestimmten Polyvinylalkohol-Typen erfüllt werden konnten.

Im Hinblick auf die Emissionswerte wird angestrebt, den Anteil der pulverförmigen backenden Kohle so gering zu halten wie möglich. Darauf hatte die Körnung der backenden Kohle und ihr Anteil an flüchtigen Bestandteilen wesentlichen Einfluß. Die Körnung ist zweckmäßig so beschaffen, daß 80 % der pulverförmigen backenden Kohle unter 500 µm liegen und die Kohle insbesondere einen Aufmahlungsgrad von d_{90} unter 250 µm hat. Der Gehalt der backenden Kohle an flüchtigen Bestandteilen (waf) sollte zweckmäßig bei 22 bis 29 % liegen, wenn auch das Backen der Steinkohle oberhalb 15 % an flüchtigen Bestandteilen (waf) beginnt.

Die erforderliche Körnung kann durch Feinzerkleinerung oder durch Feinabsiebung hergestellt werden. Es ist auch möglich, spezielle Aufbereitungsprodukte wie z.B. Flotationskonzentrat oder Staub aus Filtern bzw. Sichtung ohne weitere Behandlung einzusetzen.

Die pulverförmige backende Kohle sollte in der Brikettierkohle möglichst gleichmäßig verteilt werden, was insbesondere dadurch geschieht, daß die feinkörnigen Brennstoffe vor Zugabe der Bindemittellösung trocken vermischt werden.

Wenn aus Gründen des Umweltschutzes und wegen gesetzlicher Auflagen eine Schwefeleinbindung erforderlich ist, kann dem Gemisch der Brennstoffe vor dem Homogenisieren noch bis zu 5 % Calciumoxid, -hydroxid oder -carbonat zugesetzt werden. Diese Calciumverbindungen werden dann gleichfalls trocken mit eingemischt.

Das gleiche gilt bei der auch im Rahmen der Erfindung möglichen Mitverwendung von Stärke, wenn diese trocken und nicht in gelöster bzw. suspendierter Form mit der Bindemittellösung aus dem vollverseiften Polyvinylalkohol zugesetzt werden soll. Die Stärke ist vorzugsweise durch Calcium- oder Ammoniumsulfamat modifiziert wie das aus der DE-A-33 21 960 bekannt ist. Da die Stärke sowohl bindende Eigenschaften aufweist als auch zur Verbesserung der Feuerstandsfestigkeit dienen kann, läßt sich durch ihren Zusatz der Anteil an Polyvinylalkohol und gegebenenfalls auch an backender Kohle vermindern. Der Zusatz der Stärke beträgt 0,3 bis 2, vorzugsweise 0,5 bis 1 %. Der übliche Zusatz des Polyvinylalkohols in einer Menge von 0,2 bis 1,5 %, bezogen auf die Trockensubstanz der Brennstoffe, läßt sich durch den Stärkezusatz auf 0,2 bis 0,8 % senken, und die Viskosität des verwendeten vollverseiften Polyvinylalkohols kann 8 bis 70 mPas betragen.

Vorzugsweise wird die Stärke als wässrige Lösung oder wässrige Suspension zugesetzt und mit der heißen wässrigen Lösung des vollverseiften Polyvinylalkohols auf das Gemisch der trockenen Brennstoffe und Zusätze und der Homogenisierung aufgesprüht.

Beispiel 1

1,2 kg eines vollverseiften Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 98,4 Mol % und einer Viskosität von 56 MPas (Handelsprodukt MOWIOL 56-98) wird in 8,8 l Wasser von 95°C aufgelöst. Die wässrige Bindemittellösung wird in einer Menge von 8,35 l/100 kg Kohle bei einer Temperatur 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 verarbeitet. Die verschiedenen Qualitätsanalysen wurden dann, wie oben beschrieben durchgeführt.

Die backende Kohle wurde nach entsprechender Aufbereitung in der vorgesehenen Feinkörnigkeit (d_{90} 250 µm) Zusatzmenge vor Zugabe des Bindemittels der Brikettierkohle zugemi-

scht.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Die Verladefestigkeiten, 20 Minuten nach Verpressen, lagen deutlich über dem zu fordernden Mindestwert von 300 N. 5

Die Endfestigkeiten waren mit 1400 N und mehr ausgezeichnet. Die Emissionswerte bei Verbrennung der Briketts (Ruß-Teer-Zahl) unterschritten mit 60 und weniger deutlich die Obergrenze von raucharmen Brennstoffen von 200. 10

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wird die Warmfestigkeit durch den Zusatz sehr feinkörniger backender Kohle deutlich verbessert. 15

15

20

25

30

35

40

45

50

55

4

T a b e l l e 1

Versuchsbricketts mit Polyvinylalkohol als Bindemittel und Zusätzen von backender Kohle

Zusatz an backender Kohle	PVA-Zusatz wf %	Verlade- festigkeit N	Warmfestigkeit nach Verbrennung im Hausbrandofen			
			10 min N	15 min N	Wirkungsgrad %	Ruß-Teer-Zahl
kein		360	24	28	48	12
mit Eßkohle						
15 %		518	82	176	71	19
20 %		634	114	208	73	27
mit Fettkohle						
10 %		466	254	310	74	47
15 %		552	666	612	76	59
Sollwerte		300		100	70	200

Beispiel 2

In einer weiteren Versuchsreihe wurde zusätzlich Stärke beigemischt.

Die entsprechende Stärkemenge wurde in einer 13 %-Lösung dem Brikettiergut nach Einmischen der backenden Kohle (hier Fettkohle) und des Bindemittels zugegeben.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Die Verladefestigkeiten, 20 Minuten nach dem Verpressen, lagen deutlich über dem zu fordernden Mindestwert von 300 N.

Die Endfestigkeiten waren mit weniger als 950 N ausgezeichnet. Der Emissionswert bei Verbrennung der Briketts unterschritt mit einer Ruß-Teer-Zahl von max. 60 deutlich die Obergrenze von raucharmeren Brennstoffen von 200.

Es ist aus der Zahlentafel ersichtlich, daß die Warmfestigkeit durch den Zusatz von backender Kohle und mit Hilfe geringer Stärkemengen wesentlich verbessert wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

6

T a b e l l e 2

Versuchsbriketts mit Polyvinylalkohol als Bindemittel und Zusätzen von backender Kohle

Zusatz an backender Kohle	PVA-Zusatz wf %	Stärke- zusatz %	Verlade- festigkeit N	Warmfestigkeit nach 20 min N
0 %	1,00	-	380	20
	0,50	0,50	400	20
	0,50	1,50	320	50
10 % Fettkohle	0,25 0,50	2,0 0,5	380 360	360 420
Sollwerte			300	100

kende Kohle und ggf. die Stärke und die Calciumverbindungen vor Zugabe der Bindemittellösung trocken vermischt.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kohle-oder Koksbricketts, bei dem man den auf eine Temperatur über 70°C erhitzten feinkörnigen Brennstoff mit einer wässrigen heißen Lösung eines vollverseiften Polyvinylalkohols bedüst, das Gemisch aus Brennstoff und Bindemittellösung ggf. unter weiterer Wärmezufuhr homogenisiert und unter guter Entwaschung zu Bricketts verpreßt, dadurch gekennzeichnet, daß man dem feinkörnigen Brennstoff vor der Behandlung mit der Bindemittellösung 5 - 15 %, vorzugsweise 7 bis 13 % einer pulverförmigen backenden Kohle zusetzt. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 80 % der pulverförmigen backenden Kohle in einer Körnung unter 500 µm vorliegen. 10
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die pulverförmige backende Kohle einen Aufmahlungsgrad von d_{90} unter 250 µm hat. 15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die backende Kohle einen Anteil an Flüchtigen Bestandteilen (waf) von 22 bis 29 % hat. 20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyvinylalkohol in einer Menge von 0,2 - 1,5 %, bezogen auf die Trockensubstanz der Brennstoffe, zugesetzt wird. 25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Gemisch aus Brennstoffen und Bindemittellösung vor dem Homogenisieren 0,3 - 2 %, vorzugsweise 0,5 - 1 % Stärke zusetzt. 30
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke als wässrige Lösung oder wässrige Suspension zugesetzt wird. 35
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz des Polyvinylalkohols 0,2 - 0,8 beträgt. 40
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität des vollverseiften Polyvinylalkohols 25 bis 70 mPas beträgt. 45
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Gemisch vor dem Homogenisieren bis zu 5 % Calciumoxid, -hydroxid oder -carbonat zusetzt. 50
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den feinkörnigen Brennstoff, die pulverförmige bac-