

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 566 034 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93105841.6**

51 Int. Cl.⁵: **C10L 5/10, C10L 5/14**

22 Anmeldetag: **08.04.93**

30 Priorität: **14.04.92 DE 4212452**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.10.93 Patentblatt 93/42

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IE LI LU NL

71 Anmelder: **SOPHIA-JACOBA GmbH**
Sophiastrasse
D-41836 Hückelhoven(DE)

72 Erfinder: **Fuchs, Arnold, Dipl.-Ing.**
Am Wingertsberg 1
W-5143 Wassenberg(DE)
Erfinder: **Knappe, Hermann-Josef, Dr.-Ing.**
Flurstr. 75
W-5160 Düren(DE)
Erfinder: **Bettgens, Dirk, Dipl.-Ing.**
Hochfeldstr. 20
W-5143 Wassenberg(DE)

74 Vertreter: **Rehders, Jochen, Dipl.-Ing.**
Stresemannstrasse 28
D-40210 Düsseldorf (DE)

54 **Kaltbrikettierte Kohle.**

57 Kaltbrikettierte und thermisch nachbehandelte Kohle, vorzugsweise aus niederflüchtiger, schwefelarmer Feinkohle wie Anthrazit, mit einem wasserhaltigen, Melasse und Stärke sowie einen anorganischen Härter enthaltenen Bindemittel. Das Bindemittel ist preisgünstig und ergibt in der Kombination von Melasse und Stärke sowie einem anorganischen Härter eine kaltbrikettierte Kohle mit ausreichender Grünstandfestigkeit und Lagerbeständigkeit, sowie guter Trommel-, Druck- und Feuerstandfestigkeit.

EP 0 566 034 A1

Die Erfindung betrifft eine aus Feinkohle kaltbrikettierte und thermisch nachbehandelte Kohle, vorzugsweise aus niederflüchtiger, schwefelarmer Feinkohle wie Anthrazit.

Derartige kaltbrikettierte Kohle wird mit den verschiedensten Bindemitteln hergestellt, die das Ziel haben, eine ausreichende Grün- und Feuerstandfestigkeit zu erreichen. So wird in der europäischen Offenlegungsschrift 0 237 179 ein Bindemittel aus Melasse mit einem Härter aus Eisenoxid, Kalziumkarbonat, Kalziumphosphat und Aluminiumoxid beschrieben. Ggf. kann der Härter auch aus einer anorganischen Säure wie Phosphorsäure oder Schwefelsäure bestehen. Das in der europäischen Offenlegungsschrift 0 284 252 beschriebene Bindemittel besteht aus Polyvinylalkohol mit einem anorganischen Härter aus Eisenoxid, Phosphatgestein oder Bauxit sowie ggf. einer anorganischen Säure. In einer weiteren europäischen Offenlegungsschrift 0 308 095 wird als Bindemittel statt Melasse eine Zucker- oder entsprechende Stärkelösung vorgeschlagen, wobei zusätzlich Härter aus anorganischen und/oder organischen Säuren eingesetzt werden. Weitere Abwandlungen des Bindemittels sind in den britischen Patentanmeldungen 2 211 512, 2 223 505, 2 227 023 und 2 227 024 beschrieben. Dort wird vorgeschlagen, einen wasserhaltigen Binder wie Melasse mit einem anorganischen Härter in Form von Zement zur Verbesserung Grünstandfestigkeit zuzusetzen. Statt Melasse lassen sich auch eine Zucker- oder Stärkelösung mit einem anorganischen Härter verwenden. Des weiteren wird der Zusatz eines Trockenmittels wie Kalzium- oder Magnesiumchlorid, Kieselgel oder aktivierte Tonerde vorgeschlagen, ebenfalls um die Grünstandfestigkeit und die Druckfestigkeit in Verbindung mit einer guten Feuerstandfestigkeit zu verbessern. Derselbe Zweck soll durch den Zusatz von Magnesiumoxid erreicht werden. Schließlich soll auch noch durch Zusatz von Ammoniumverbindungen, insbesondere Ammoniumphosphat das Abbinden beschleunigt und die Wasserfestigkeit verbessert werden. Sämtliche Schutzrechtsanmeldungen stammen von derselben Anmelderin, die über einen längeren Zeitraum erhebliche Anstrengungen unternommen hat, eine kaltbrikettierte Kohle mit zufriedenstellenden Eigenschaften zu entwickeln.

Auch wenn dieses Ziel mit den verschiedenen Bindemitteln und Zusätzen im wesentlichen erreicht wurde, ist dennoch festzustellen, daß die dabei verwendeten Zusätze die kaltbrikettierte Kohle entweder nicht unerheblich verteuern oder nicht alle gewünschten Eigenschaften in ausreichendem Maße zu erreichen gestatten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine umweltfreundliche, kaltbrikettierte Kohle mit einem Schefelgehalt unter 1 % zu schaffen, die

- geringe Emissionen bei der Herstellung und Verwendung aufweist,
- ausreichende Grünstandfestigkeit, gute Trommel- und Punktdruckfestigkeit hat,
- absolut lagerbeständig ist und
- mit einem kostengünstigen, jederzeit verfügbaren Bindemittel hergestellt werden kann.

Ausgehend von dieser Aufgabenstellung wird eine kaltbrikettierte thermisch nachbehandelte Kohle, vorzugsweise aus niederflüchtiger, schwefelarmer Feinkohle wie Anthrazit, vorgeschlagen, die ein wasserhaltiges, Melasse und einen geringen Anteil an Stärke sowie einen anorganischen Härter enthaltendes Bindemittel aufweist. Durch die Kombination von Melasse und einem geringen Anteil an Stärke ergeben sich überraschenderweise sowohl eine ausreichende Grünstandfestigkeit und Lagerbeständigkeit als auch eine sehr gute Trommel-, Druck- und Feuerstandfestigkeit, ohne daß sich dadurch die Herstellung der kaltbrikettierten Kohle wesentlich verteuert, da Melasse preisgünstig jederzeit verfügbar ist und die an sich teurere Stärke nur mit einem geringen Anteil zugesetzt wird.

Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren, die auf einem Bindemittel aus Melasse oder Stärke, ergänzt durch Zusätze, beruhen, basiert diese Erfindung auf einem Bindemittel, das sowohl Melasse als auch Stärke enthält. Die Erfindung beruht also im wesentlichen auf den bisher nicht erkannten Vorteilen in der Verbindung von Melasse mit geringen Stärkezusätzen und anderen Zuschlagstoffen.

Besonders überraschend ist, daß bei Verwendung von Rohrzuckermelasse und Kartoffelstärke eine weitere Verbesserung der Eigenschaften der kaltbrikettierten Kohle erreicht wird, die die bei Verwendung von z. B. Rübenzuckermelasse und Getreidestärke erreichten Werte noch übertreffen.

Als anorganische Härter lassen sich Eisenchlorid, Kalziumkarbonat, Kaliumphosphat, Natriumtripolyphosphat, vorzugsweise jedoch Phosphorsäure einsetzen.

Keiner dieser Zusatzstoffe erzeugt nachteilige, problematisch zu entsorgende Rückstände bzw. Aschebestandteile und führt auch nicht zu schädlichen Rauchgasbestandteilen.

Die Wirkung der Stärke ist besonders ausgeprägt bei Verwendung von nativer und/oder modifizierter Kartoffelstärke, die ggf. mit Dampf aufgeschlossen sein kann. Die Modifizierung kann durch Zusätze oder chemische Behandlung durchgeführt werden.

Die kaltbrikettierte grüne Kohle kann einen Trockensubstanzanteil von 6 bis 15 %, vorzugsweise 8 % Melasse, 0,2 bis 1,2 %, vorzugsweise 0,4 % Stärke, 0,5 bis 1,5 %, vorzugsweise 1,1 % Phosphorsäure, Rest Feinkohle. Durch minimale Zusätze in der Größenordnung von 0,05 bis 1 Gewichts-% von Polyvinylal-

kohol (PVA) und/oder von Silikonharzemulsion läßt sich zusätzlich die Wasserbeständigkeit deutlich verbessern, während sich durch ebenso minimale Zusätze von anorganischen Leichtmetallverbindungen die Lagerbeständigkeit erhöhen läßt.

Der geringe Anteil an Stärke, der nur ca. 1/20 des Melasseanteils beträgt, fällt kostenmäßig nicht nachteilig ins Gewicht, bewirkt jedoch eine erhebliche Verbesserung der Grünstandfestigkeit. Die erforderliche Feuerstandfestigkeit ergibt sich aus dem Melasse- und Phosphorsäureanteil nach einem Erhitzen der grünen, kaltbrikettierten Kohle während mindestens 30 Minuten auf ca. 270° C. Bei dieser Temperatur bildet sich aus der Stärke und der Melasse in Verbindung mit der Phosphorsäure ein Gerüst, das die Kohleteilchen bei der Verwendung der brikettierten Kohle, d. h. bei der Verbrennung zur Wärmegewinnung, zusammenhält.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist nachstehend anhand eines in der Zeichnung dargestellten, schematischen Verfahrensfließbilds der Bindemittelaufbereitung und -dosierung des näheren beschrieben.

Kartoffelstärke wird als Pulver mit 20 % Wassergehalt angeliefert. Es handelt sich vorzugsweise um native Stärke bzw. modifizierte warmquellende Stärke. Die Stärke wird mit Wasser gemischt, so daß eine Suspension mit ca. 20 % Trockensubstanz entsteht. Diese Suspension wird mit Dampf in einem Dampfkocher (Jet Cooker) aufbereitet und verläßt den Dampfkocher als zähflüssige Flüssigkeit, die mit der Rohrzuckermelasse und der Phosphorsäure intensiv vermischt wird. Durch die minimale Zugabe von Polyvinylalkohol (PVA) oder Silikonharzemulsion in der Größenordnung von 0,05 bis 1 Gewichts-% läßt sich eine deutliche Verbesserung der Wasserbeständigkeit erreichen, während eine ebenso minimale Zugabe einer anorganischen Leichtmetallverbindung die Lagerbeständigkeit erhöht. Die Melasse enthält 30 % Wasser. Feinkohle mit einer Temperatur von ca. 125° C und einem Wassergehalt von ca. 0,5 % wird mit den Bindemitteln in einem Gegenstrommischer gemischt und anschließend auf einen Wassergehalt von 4 % ausgedampft. Das Gemisch gelangt bei einer Temperatur von etwa 50° C in eine Doppelwalzenpresse, von wo die grünen Briketts in eine Härteanlage gelangen und dort während mindestens 30 Minuten und bei Temperaturen bis zu 270° C gehärtet werden.

Die kaltbrikettierte und grüne gehärtete Kohle weist einen Trockensubstanzanteil von etwa 8 % Rohrzuckermelasse, etwa 0,4 % Kartoffelstärke, etwa 1,1 % Phosphorsäure, Rest Feinkohle auf.

Vergleichsversuche ergaben die aus der nachstehenden Tabelle ersichtlichen Werte für die Grünstandfestigkeit, die Trommelfestigkeit und die Kosten.

Nr.	Kurzzeichen	Bindemittelzusatz	Grünstandfestigkeit (g)	Trommelfestigkeit (%)		Kosten (%)
1	MS	Maisstärke	2.600	95	93	100
2	KS	Kartoffelstärke	3.000	98	97	100
3	RüM	Zuckerrübenmelasse	800	72	51	63,8
4	RoM	Zuckerrohrmelasse	800	95	88	63,8
5	RüMS	Zuckerrübenmelasse Maisstärke	1.000	94	76	68,6
6	RüKS	Zuckerrübenmelasse Kartoffelstärke	1.000	93	88	60
7	RoMS	Zuckerrohrmelasse Maisstärke	1.100	94	76	68,6
8	RoKS	Zuckerrohrmelasse Kartoffelstärke	1.100	98	98	60

Wie die Tabelle zeigt, ergibt die Bindemittelkombination aus Zuckerrohrmelasse und Kartoffelstärke die beste Trommelfestigkeit bei gleichzeitig ausreichender Grünstandfestigkeit und geringsten Kosten. Zwar ist die Grünstandfestigkeit bei Verwendung von Stärke allein am höchsten, jedoch ergeben sich dann auch die höchsten Kosten.

Patentansprüche

1. Kaltbrikettierte und thermisch nachbehandelte Kohle, vorzugsweise aus niederflüchtiger, schwefelarmer Feinkohle wie Athrazit mit einem wasserhaltigen, Melasse und einen demgegenüber geringeren Anteil Stärke sowie einen anorganischen Härter enthaltenden Bindemittel.

2. Kaltbrikettierte Kohle nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** die Verwendung von Rohrzucker-
melasse und Kartoffelstärke.
- 5 3. Kaltbrikettierte Kohle nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet durch** die Verwendung von Phosphor-
säure als Härter.
4. Kaltbrikettierte Kohle nach Anspruch 1, 2 oder 3, **gekennzeichnet durch** die Verwendung von nativer
Kartoffelstärke.
- 10 5. Kaltbrikettierte Kohle nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, **gekennzeichnet durch** die Verwendung von
modifizierter Kartoffelstärke.
6. Kaltbrikettierte Kohle nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, **gekennzeichnet durch** die Verwendung von
mittels Dampf aufgeschlossener Stärke.
- 15 7. Kaltbrikettierte Kohle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **gekennzeichnet durch** einen
Trockensubstanzanteil von 6 bis 15 % Melasse; 0,2 bis 1,2 % Stärke, 0,5 bis 1,5 % Phosphorsäure,
Rest Feinkohle.
- 20 8. Kaltbrikettierte Kohle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **gekennzeichnet durch** einen
Trockensubstanzanteil von etwa 8 % Melasse, etwa 0,4 % Stärke, etwa 1,1 % Phosphorsäure, Rest
Feinkohle.
- 25 9. Kaltbrikettierte Kohle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **gekennzeichnet durch**
minimale Zusätze von Polyvinylalkohol (PVA) oder minimale Zusätze von Silikonharzemulsion in der
Größenordnung von 0,05 bis 1 Gewichts-% zur deutlichen Verbesserung der Wasserbeständigkeit.
- 30 10. Kaltbrikettierte Kohle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **gekennzeichnet durch**
minimale Zusätze einer anorganischen Leichtmetallverbindung in der Größenordnung von 0,05 bis 1
Gewichts-% zur Erhöhung der Lagerbeständigkeit.

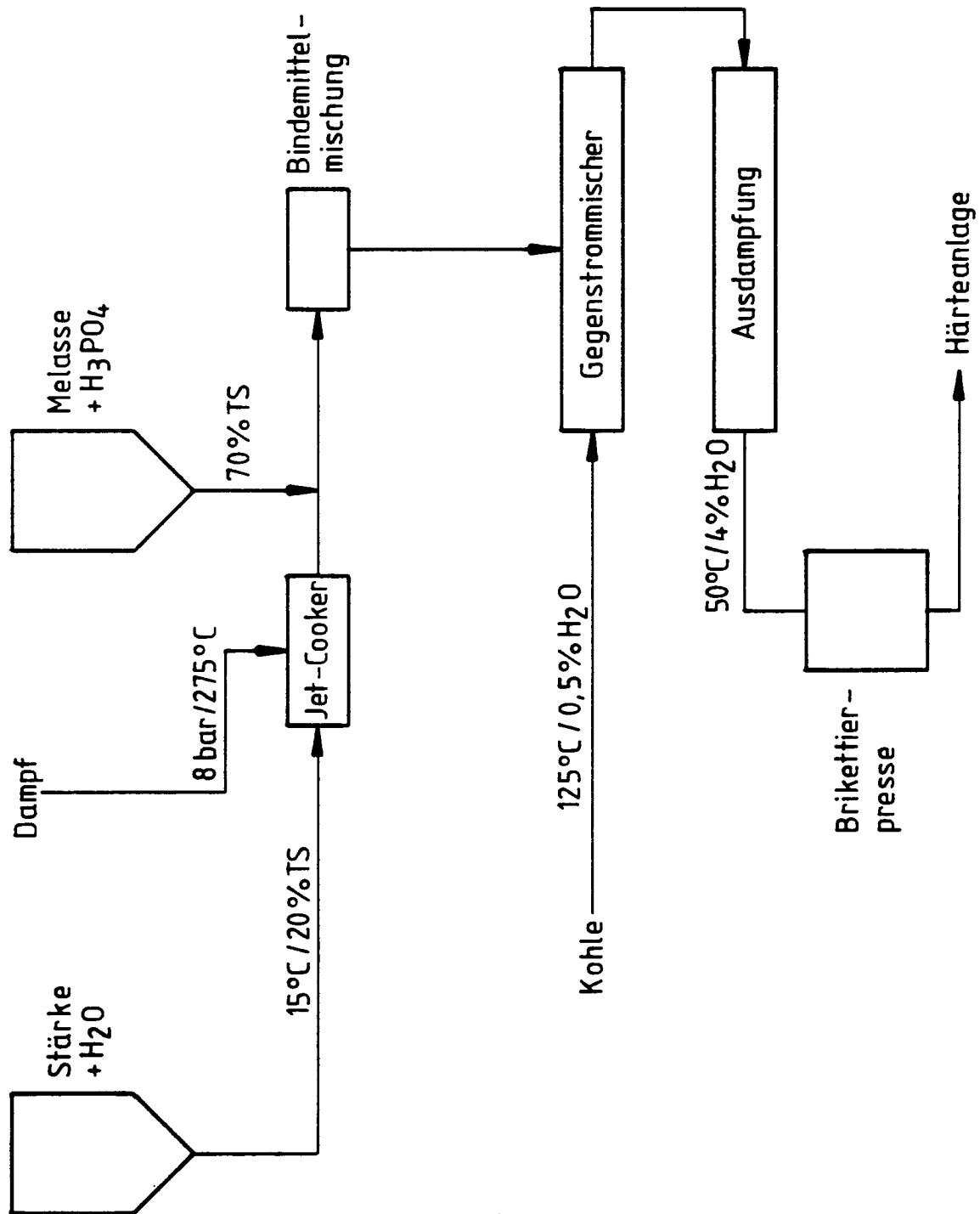
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 5841

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-C-466 035 (HENNING ET AL.) * Ansprüche 1,4 * ---	1	C10L5/10 C10L5/14
A	DE-A-3 821 950 (DEUTSCHE BP AG) * Ansprüche 1-6 * ---	1-10	
A	EP-A-0 252 332 (DETKA) ---		
A,D	EP-A-0 377 995 (COAL INDUSTRY) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C10L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 01 JULI 1993	Prüfer MEERTENS J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	