

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 150185 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 2224/84

(51) Int.Cl.⁴: C 10 L 5/44

(22) Indleveringsdag: 04 maj 1984

(41) Alm. tilgængelig: 05 nov 1985

(44) Fremlagt: 29 dec 1986

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: *KRYOLITSELSKABET ØRESUND A/S: København, DK.

(72) Opfinder: Knud Erik Hald *Aunsholt: DK.

(74) Fuldmægtig: Kontor for Industriel Eneret

(54) Brændselsbriketter og fremgangsmåde til fremstilling deraf

(57) Sammenhang:

ved kokset foruden at virke som bindemiddel også øger brændværdien. Presningen til briketter kan ske i en sædvanlig briketpresse, fx ved et dysetryk på 70-110, navnlig ca. 90 kg/cm², og fortrinsvis ved en temperatur på ca. 70°C, fremkaldt enten alene ved pressetrykket eller ved varmetilførsel, fx ved hjælp af damp.

2224-84

Anvendelse af flyveaskekoks, dvs. den karbonrige fraktion der vindes ved separation, fortrinsvis ved flotation i to eller flere trin, i en fraktion hovedsagelig bestående af oftest uregelmæssigt formede partikler overvejende bestående af karbon, og en mineralsk fraktion hovedsagelig bestående af normalt runde korn der i alt væsentligt er fri for karbon, til fremstilling af brændselsbriketter beror på at flyveaskekokset har bindemiddelvirkning, en virkning der muligvis beror på en ringe mængde grafit kondenseret på kornenes overflade.

Brændselsbriketterne kan bestå af flyveaskekoks i det væsentlige alene, men består dog fortrinsvis af brændbart materiale, navnlig biomassemateriale som fx halm presset til briketter under anvendelse af flyveaskekokset som bindemiddel. Særlig fordelagtigt bruges flyveaskekokset i en mængde på 3-80 vægt%, fortrinsvis 30-40 vægt% som bindemiddel i briketter på basis af biomassemateriale, navnlig halm, hvor-

DK 150185 B

Den foreliggende opfindelse angår brændselsbriketter fremstillet ud fra halm og/eller andet brændbart fast organisk materiale, navnlig biomassemateriale, og indeholdende et fast, brændbart bindemiddel stammende fra flyveaske. Briketterne er ifølge opfindelsen ejendommelige ved at bindemid-

5 let er flyveaskekoks i en mængde på 3-50% af briketternes vægt. Ved flyveaskekoks forstås i nærværende beskrivelse den kulstofrige fraktion, der vindes ved fraskillelse af mineralkorn fra flyveaske.

10 Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af sådanne brændselsbriketter ud fra halm og/eller andet brændbart fast materiale, især biomassemateriale, ved hvilken det faste materiale blandes med et fra flyveaske stammende bindemiddel og derpå presses til briketter under

15 tryk og forhøjet temperatur i en briketpresse på i og for sig kendt måde. Ifølge opfindelsen er fremgangsmåden ejendommelig ved at der som bindemiddel bruges flyveaskekoks i en mængde på 3-50% af de færdige briketters vægt.

Til forståelse af opfindelsens baggrund skal først

20 og fremmest henvises til International Patentpublikation (dvs. PCT-ansøgning) nr. WO 83/04049 af 24. november 1983. Dette skrift angår en fremgangsmåde til fremstilling af brændbare piller eller briketter af halm eller andet brændbart materiale, og fremgangsmåden angives at være ejendommelig ved

25 at der bruges flyveaske som bindemiddel og at det i hovedsagen tørre materiale kompakteres ved tilstrækkeligt tryk til at der udvikles en temperatur i materialet på mindst 75°C, fortrinsvis 100-200°C. Det angives i et underkrav at kompakteringstrykket fortrinsvis er 250-2500 kp/cm² af materialet

30 og ifølge et andet underkrav bruges der fortrinsvis flyveaske der er "rich in residual carbon", idet en sådan flyveaske anvendes i en større mængde end 10%.

Det defineres ikke nøjere hvad der menes med udtrykket "rig på residualcarbon", men i beskrivelsen nævnes at der

35 kan fremstilles gode (attractive) brændselsbriketter ved kompaktering af ren flyveaske af en type indeholdende omkring 80-85% kul (karbon). Andetsteds i beskrivelsen siges det at

der er nogle typer flyveaske med helt op til 80-90% kul. Denne oplysning er næppe korrekt, eller er det kun for rene undtagelsestilfælde vedkommende. Alt efter brændselstype (olie, kul, brunkul) og type forbrændingsanlæg svinger indeholdet af kul i flyveaske fra omkring 10% til omkring 50%, i sjældne tilfælde måske op til omkring 70%.

Det synes at fremgå af skriftet at desto højere indeholdet af kul i flyveasken er, desto højere må mængden deraf i brændselsbriketterne være. Det fremgår dels af fordringen om en mængde på mindst 10% flyveaske som bindemiddel når flyveasken er højprocentig, dels af en oplysning om at en flyveaske indeholdende kun 10% kul er fuldstændig brugbar i halm-briketter når disse kun indeholder 5% flyveaske. Der kan heraf udledes en formodning om at det er flyveaskens askebestanddele der virker som bindemiddel, både i halmbriketter og i "rene" flyveaskebriketter.

Det har imidlertid vist sig at der er en bestemt ulempe ved at bruge flyveaske som bindemiddel i halmbriketter og andre biomassebriketter. Den ulempe består i at flyveaskens askebestanddele giver et kraftigt slid på de presser, der bruges til fremstilling af briketterne. Det kan vel antages at dette slid er desto mindre, jo mere kul der er i flyveasken, men da mængden af kul deri som nævnt højst undtagelsesvis er over 50%, og da man af indlysende grunde udfolder store bestræbelser på at gennemføre forbrændingen af brændslet i især større anlæg såsom kraftværker og store fjernvarmecentraler på en sådan måde, at kulindholdet i flyveasken minimeres, kan tilgangen af sådanne flyveasketyper med meget højt indhold af kul forventes snarere at aftage end tiltage.

Flyveaske består af diskrete partikler med meget varierende partikelstørrelse, i flyveaske fra kulstøvfyrede anlæg i hovedsagen på 3-300 μm , fra ristefyrede anlæg (stokeranlæg) på 5-500 μm . Kornene er af to typer, askekorn der er i det væsentlige kugleformede, ofte hule, og består helt overvejende af mineralsk materiale; og kulkorn der er af uregelmæssig form og i hovedsagen består af kul. Blandingskorn kan dog forekomme, hvor mineralsk materiale og kul forekommer i mere ensartede mængder.

Det er kendt at man ved flotering kan adskille flyveasken i to fraktioner hvoraf den ene helt overvejende indeholder mineralske bestanddele og den anden overvejende kul (karbon). En særlig værdifuld sådan adskilleelsesproces er beskrevet i dansk patentskrift nr. 146.216 og tilsvarende patentskrifter i andre lande, fx USA-patentskrift nr. 4.426.282. Den består i at flyveaske floteret i mindst to trin, idet pH reguleres i første trin til 6-8 og i andet trin til mindst én pH-enhed lavere, navnlig til pH 3-5. Ved optimering af procesparametrene (samler, skummer, temperatur, beluftning, tidspunkter for kemikalietsætning) kan man opnå en kulfraktion, i nærværende beskrivelse betegnet flyveaskekoks, med et indhold på op til 85% karbon.

Denne flyveaskefraktion kan ikke betegnes flyveaske. Det viser sig nemlig at de ovennævnte mineralkorn er fraværende eller kun til stede i ringe mængde, allerhøjst 5 vægt%, normalt adskilligt mindre. Mineralsk materiale er således i alt væsentligt kun til stede som urenheder i de uregelmæssigt formede kokskorn (kulkorn, karbonkorn). Mængden heraf afhænger først og fremmest af kilden til flyveasken, dvs. kvaliteten af det brændsel, hvis afbrænding har ført til flyveaske dannelsen. I undtagelsestilfælde kan mineralske forureninger i de enkelte kokskorn andrage op til ca. 30%, men normalt vil de kun andrage fra 5% eller mindre til ca. 20%.

Kokskornene giver trods deres uregelmæssige form ikke nær så meget slid på de dele af briketpresserne, de kommer i kontakt med, som de ved floteringen frasorterede mineralkorn, hvis hårdhed er betydelig større end kokskornenes.

Uanset antydningerne i ovennævnte internationale publikation WO 83/04049 af at bindemiddelvirksomheden er knyttet mest til flyveaskens mineralske bestanddele, udviser flyveaskekokset tilfredsstillende bindemiddelvirksomhed, også når det kun anvendes i små mængder i briketterne. Bindemiddelvirksomheden hænger muligvis sammen med at det ved mikroskopiske undersøgelser har vist sig at en ringe mængde grafit er kondenseret på kokskornenes overflade.

Det skal nævnes at det fra svensk patentskrift nr. 40869 er kendt at fremstille brændselsbriketter af findelt

skovaffald (smågrene, kviste, rødder etc.) under indblanding af 5-15% trækul som gasbindende middel; trækullet synes ikke at virke som bindemiddel for briketterne, idet det må antages at deres gasbindende virkning beror på den kendte adsorptions-
5 virkning af aktiveret kul.

Fra britisk patentskrift nr. 1.286.532 er det kendt at fremstille brændselsbriketter af affald ved efter at have fjernet metaldele og smuld at knuse det i småstykker, tørre disse og blande dem med knust kul (stenkul) eller koks for
10 at forhøje brændværdien, hvorpå der før brikettering ved en temperatur under 225°C tilsættes et bindemiddel. En forenkling af denne fremgangsmåde angives i dansk patentskrift nr. 143.859 at bestå i at blande de dele af affaldet, der skal briketteres, med kulstøv, hvorpå blandingen briketteres.
15 Det angives at man herved både undgår at opvarme affaldet før presningen og at tilsætte bindemiddel. Det er ikke klart om kulstøvet virker som bindemiddel, eller om materialet i sig selv har sådanne egenskaber at bindemiddel ikke behøves. Men kulstøv er meget forskelligt fra flyveaskekoks.

I britisk patentskrift nr. 2 122 809A er det foreslået at udvinde brændsel fra kulaske ved at sætte vand og et bindemiddel til kulasken, omrøre blandingen til dannelse af grove partikler med højt karbonindhold, hvorpå man skiller fine partikler med højt askeindhold fra de grove partikler
25 og dehydratiserer de grove partikler til anvendelse som brændsel. Skriftet forklarer ikke hvorledes de grove partikler anvendes som brændsel, men det må være rimeligt at antage at de skal bruges som sådanne i kulfyrede ovne. Der er intet der tyder på at de karbonrige partikler kan fungere
30 som bindemiddel.

Ved briketter forstås i nærværende beskrivelse formede, pressede legemer til brug som brændsel, uanset deres facon. Til mange brændertyper vil cylindriske piller med en diameter på fx 1 cm og længder på nogle få cm være egnede. De kan dan-
35 nes ved strengpresning. Det kan i mange tilfælde være hensigtsmæssigt at fremstille, ligeledes ved strengpresning, cylindriske briketter med større diameter, fx 4-10 cm, og længder på fx 20 cm. Andre hensigtsmæssige briketter kan være

kasseformede, fx med størrelse omtrent som mursten eller mindre.

5 Briketter med et så lavt indhold af flyveaskekoks som 3-5% smuldrer let ved fugtoptagelse og er derfor ikke egnet til længere tids opbevaring, især ikke udendørs. Hyppigt kan man bruge et indhold på 30-40% flyveaskekoks i biomassebriketterne, regnet på de færdige briketters vægt, idet der herved opnås briketter med god fasthed, så de kan opbevares også udendørs, og særdeles god brændværdi.

10 Temperaturøgningen under presningen til briketter opnås ved selve presseprocessen. Det har herved ifølge opfindelsen vist sig at et tryk på fx $70-110 \text{ kg/cm}^2$, fortrinsvis ca. 90 kg/cm^2 , målt som det dysetryk hvormed briketmaterialet udpresses, hyppigt giver passende temperatur. I de fleste
15 tilfælde vil, noget afhængigt af ydertemperaturen, presse-trykket selv give en passende temperatur i briketmaterialet under presningen, dvs. en temperatur på $65-100^\circ\text{C}$, fortrinsvis ca. 70°C . Opnås der ikke ved selve pressetrykket den ønskede temperatur, kan varme tilføres, fortrinsvis som damp.

20

Eksempel

Der fremstilledes briketpiller i en briketpresse ud fra halm og flyveaskekoks. Flyveaskekokset var fremstillet
25 som beskrevet i DK patentskrift nr. 146.216 og havde et vandindhold på 39,2 vægt%.

Halmen blev groft opskåret og formalet over et sold med åbninger med diameter 8 mm. Halmens vandindhold var 10,5 vægt%. Vandindholdet suppleredes ved tilførsel til briket-
30 pressen til et niveau som vist i omstående tabel.

Alle enkeltforsøgene blev foretaget på nye (ikke slidte) matricer og presseruller. De fremstillede briketpiller havde alle en diameter på 8 mm og en højde på 55 mm undtagen i forsøgene nr. 10 og 11, hvor pillernes højde var
35 65 mm.

Resultaterne fremgår af tabellen som anfører vægtprocenten af flyveaskekoks i den briketterede (pelletterede) blanding, mængden af halm og flyveaskekoks i den blanding

der førtes til briketpressen; det samlede vandindhold i den-
ne blanding som førtes til pressen; råmaterialernes tem-
peratur for tidspunktet for tilførsel til pressen; den spe-
cifikke energimængde der brugtes i pressen under brikette-
ringsprocessen (i kWh pr. metrisk ton); briketternes tempe-
ratur ved tidspunktet da de forlod pressen; og rumvægten af
de færdige briketter.

Temperaturstigningen af det råmateriale der førtes til
briketpressen opnåedes ved tilsætning af damp.

10 Forsøgene nr. 1, 2, 4, 5 og 6 resulterede alle i god
kvalitet af de fremstillede briketter eller piller, dvs. de
havde passende hårdhed og smuldrede ikke under indflydelse
af en fugtig atmosfære. Rumvægten af briketterne fra forsøg
nr. 7-9 var lav og bevirkede at briketterne smuldrede ved
15 lagring. Det betyder ikke at briketter ifølge opfindelsen
ikke er tilfredsstillende med et indhold af flyveaskekoks
på 30 vægt%, men kun at betingelserne ved fremstillingen ikke
var egnet til dette høje bindemiddelinhold. Grunden er sand-
synligvis et for højt vandindhold i råmaterialerne.

20 Forsøgene nr. 2 og 5 og navnlig nr. 3 og 6 viser at
en indgangstemperatur i råmaterialerne på 50-70°C i høj grad
nedsætter energiforbruget i briketpressen; da temperaturstig-
ningen er fremkaldt af damptilsætning er vandindholdet sam-
tidig forøget moderat, og det menes at det forøgede vandind-
25 hold er en vigtig medvirkende årsag til nedgangen i energi-
forbruget. I tilfælde af briketter med et indhold af flyve-
askekoks på 5% resulterede dette forøgede vandindhold i rin-
gere kvalitet af briketterne (som den viser sig ved rumvæg-
ten), mens resultatet af forsøget nr. 4-6, ved et indhold på
30 15% flyveaskekoks, var at kokset havde en tilfredsstillende
kvalitet selv ved den højere forvarmningstemperatur og til-
svarende højere vandindhold i råmaterialet.

Damptilsætning og deraf følgende temperaturstigning
i råmaterialerne må følgelig anses for fordelagtig ved et
35 indhold af flyveaskekoks på 15 vægt%, selv om det ikke er
fordelagtigt ved et indhold på 5%. Damptilsætningen har imid-
lertid en homogeniserende eller "egaliserende" virkning.

Briketterne fra forsøgene nr. 1, 10 og 11 (rumvægt 700-730 kg/m³) viste sig at være unødigt hårde hvilket førte til unødigt højt slid på matricer etc. i briketpressen. De briketter der stammede fra forsøg nr. 2, 4, 5 og 6 anses for ideelle; de bevirker ikke urimeligt højt slid på briketpressen og de har tilstrækkelig mekanisk styrke til ikke at smuldre under lagring af transport, selv under fugtige betingelser.

Det er ved andre forsøg påvist at anvendelse af flyveaske (i modsætning til flyveaskekoks) resulterer i stærkt forøget belastning og slid på pressen. Energiforbruget ved et flyveaskeindhold på 4% er ca. 50% højere end når der anvendes flyveaskekoks.

Brikettering af halm ved hjælp af flyveaskekoks som bindemiddel

For- søg nr.	Ca.-indhold af flyveaskekoks, vægt%	Flyveaske- koks, kg/h	Halm kg/h	Samlet vægt af råmaterie- ale, kg/h	Vandind- hold i rå- materiale, vægt%	Temperatur af råmateriale, °C	Specifikt energifor- brug, kWh/ton	Briket- tempera- tur, °C	Briketter- nes rum- vægt, kg/m ³
1	5	11	190	201	13	32	23	84	700
2	5	11	190	201	14,5	51	12	76	640
3	5	11	190	201	16	70	8	78	492
4	15	35	190	225	15	32	14	80	640
5	15	35	190	225	16,5	53	9	74	520
6	15	35	190	225	18	72	7	80	575
7	30	85	190	275	19,5	32	10	70	320
8	30	85	190	275	21	50	17	75	320
9	30	85	190	275	22,5	70	8	73	320
10	15	37	190	227	15	15	30	90	700
11	5	11	190	201	12	15	32	95	730

smuldring

P a t e n t k r a v

1. Brændselsbriketter fremstillet ud fra halm og/eller andet brændbart fast organisk materiale, navnlig biomasse-materiale, og indeholdende et fast, brændbart bindemiddel stammende fra flyveaske, k e n d e t e g n e t ved at binde-
5 midlet er flyveaskekokks i en mængde på 3-50% af briketternes vægt.
2. Fremgangsmåde til fremstilling af de i krav 1 angivne brændselsbriketter ud fra halm og/eller andet brændbart fast materiale, navnlig biomassemateriale, ved hvilken det faste
10 materiale blandes med et fra flyveaske stammende bindemiddel og derpå presses til briketter under tryk og forhøjet tempera-
tur i en briketpresse på i og for sig kendt måde, k e n d e t e g n e t ved at der som bindemiddel bruges flyveaskekokks i en mængde på 3-50% af de færdige briketters vægt.
- 15 3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved at presningen i briketpressen sker under et tryk på 70-110 kg/cm² dysetryk, fortrinsvis ca. 90 kg/cm².
4. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved at presningen i briketpressen sker ved en temperatur på
20 ca. 70°C.

Fremdragne publikationer:

GB offentliggørelsesskrift nr. 2112809.