

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **87108523.9**

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

⑳ Anmeldetag: **12.06.87**

③① Priorität: **11.07.86 DE 3623325**

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: **Messenig, Leo**
Dagobertstrasse 12
D-4300 Essen(DE)
Erfinder: **Oldengott, Berndt-Rudolf**
Raymannsgrund 7b
D-4220 Dinslaken(DE)
Erfinder: **Tilker, Karl-Heinz**
Wiesfurthstrasse 7d
D-4133 Neukirchen-Vluyn(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 Briketts 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 Bindemittellösung homogenisiert und unter guter Entwässerung zu Briketts verpreßt. Erfindungsgemäß wird dabei dem Gemisch vor dem Homogenisieren 0,3 bis 4 % Stärke zugesetzt. Die erfindungsgemäß hergestellten Briketts verbrennen rauch- und rußfrei und ihre Verbrennungsabgase sind frei von Schadstoffen, so daß die Briketts den Forderungen des Umweltschutzes gerecht werden.

EP 0 252 332 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.

Schon seit Jahrzehnten sind zahlreiche organische und anorganische Bindemittel bekannt (s. Jünemann, Brickett-Industrie S.140-147). Sie konnten sich aber wie z.B. Stärkekleister in der Praxis nicht einführen, weil die Bricketts nicht mehr mit den üblichen Vorrichtungen hergestellt werden konnten, sondern schwierige Verfahrenstechniken erforderten, wodurch die Herstellungskosten der Bricketts zu hoch wurden. In vielen Fällen erwiesen sich auch die Brickettqualitäten als unzureichend.

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 Briketts herzustellen, die den eingangs geschilderten Anforderungen an die Festigkeit und die Emissionswerte genügen.

5 Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst, bei dem man die genannten, auf eine Temperatur über 70°C erhitzten feinkörnigen Brennstoffe mit einer wässrigen heißen Lösung eines vollverseiften Polyvinylalkohols einer Viskosität von 40 - 100 mPas bedüst, dem Gemisch 0,3 bis 4 % Stärke zusetzt, das Gemisch gegebenenfalls unter weiterer Wärmezufuhr homogenisiert und unter guter Entwässerung zu Briketts verpreßt.

10 Alle Prozentangaben in dieser Patentanmeldung sind Gewichtsprozent, sofern nicht etwas anderes gesagt ist.

Als Stärketypen eignen sich die nativen, vor allem aber auch die vollverkleisterten Stärken. Diese sind zweckmäßig noch durch Calcium-oder Ammoniumsulfamat modifiziert, wie das aus der DE-A-33 21 960 bekannt ist.

15 Die Stärke kann pulverförmig der Kohle zugemischt werden und das geschieht dann zweckmäßig vor Zugabe der Lösung des vollverseiften Polyvinylalkohols. Vorzugsweise wird die Stärke aber als wässrige Lösung oder wässrige Suspension vor der Homogenisierung zugesetzt. Besonders bevorzugt ist der Einsatz einer heißen Lösung von Stärke und Polyvinylalkohol. Der im Rahmen der Erfindung verwendete vollverseifte Polyvinylalkohol hat vorzugsweise eine Viskosität von 8 bis 70 mPas, gemessen in 4%iger wässriger
20 Lösung bei 20°C. Als "vollverseift" wird ein Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad über 90 %, insbesondere über 95 % verstanden.

Durch die Kombination von Polyvinylalkohol und Stärke kann der Anteil des Polyvinylalkohols auf Mengen von 0,2 bis 1,5 % verringert werden, ohne daß sich die Brikettqualität verschlechtert.

Bei der Herstellung von Briketts aus anthrazitischer Kohle mit einer wässrigen Bindemittellösung, die
25 allein den speziell ausgewählten vollverseiften Polyvinylalkohol jedoch keine Stärke 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 noch die Verwendung für Hausbrandöfen zu, ohne daß während der Verbrennung zuviel unverbrannte Kohle durch den Rost in den A-
30 schekasten fällt, erscheint aber insbesondere für den Einsatz in Heizungskesseln verbesserungsbedürftig, damit diese rauchlosen Briketts mit sehr niedrigem Emissionswert auch dort eingesetzt werden können.

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

Der Anteil der Stärke kann auf 0,3 bis 2 %, vorzugsweise 0,5 bis 1 % und der des Polyvinylalkohols auf 0,2 bis 0,8 % vermindert werden, wenn dem feinkörnigen Brennstoff vor der Behandlung mit den
40 Bindemitteln 5 bis 15 %, vorzugsweise 7 bis 13 % einer pulverförmigen backenden Kohle zugesetzt wird. Deren Körnung ist zweckmäßig so beschaffen, daß 80 % unter 500 µm liegen. Insbesondere hat die Kohle einen Aufmahlungsgrad von d_{90} unter 250 µm. 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.

45 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
50 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.

Beispiel 1

Gewaschene Anthrazitkohle, die mit 100°C anfiel, wurde mit der in Tabelle 1 angegebenen Menge pulverförmiger nativer Stärke versetzt und 3 Minuten lang trocken vermischt.

- 5 Bei Zusatz der angegebenen Menge an vorverkleisterter Stärke wurde diese in 13%iger Lösung dem Brikettiergut zugemischt.

- Unabhängig davon wurden 1,2 kg eines vollverseiften Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 98,4 Mol-% und einer Viskosität von 56 mPas (Handelsprodukt Mowiol 56-98) in 8,8 l Wasser von 95°C aufgelöst. Diese wässrige Bindemittellösung wurde dann in einer Menge von 8,35 l/100 kg Kohle bei einer
10 Temperatur von 90°C auf die gewaschene Anthrazitkohle aufgedüst, der die Stärke bereits trocken oder als Lösung zugegeben 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
15 Eierbriketts verarbeitet. Die verschiedenen Qualitätsanalysen wurden dann wie oben beschrieben durchgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

20

25

30

35

40

45

50

55

T a b e l l e 1

Versuchsbriketts mit Polyvinylalkohol als Bindemittel und Zusätzen von Stärke

Stärketyp	Stärke-Zusatz %	PVA- Zusatz wf	Verlade- festigkeit N	Endfestig keit N	Warmfestigkeit nach 20 min N
ohne Stärke	-	1,00	380	1.530	20
native Stärke	2,0	1,00	410	1.660	120
	3,0	1,00	370	1.600	280
	3,0	0,85	490	1.510	290
	3,0	0,70	620	1.350	340
vorverkleisterte Stärke	2,5	0,50	380	1.420	260
Sollwerte			300	800	100

Die Verladefestigkeit, 20 Minuten nach dem Verpressen, lag mit 370 bis 620 N deutlich über dem zu fordernden Mindestwert von 300 N.

Die Endfestigkeit war mit mehr als 1300 N ausgezeichnet. Der Emissionswert bei Verbrennung der Briketts unterschritt mit einer Ruß-Teer-Zahl von weniger als 50 deutlich die Obergrenze von raucharmen Brennstoffen von 200. Die Wetterfestigkeit lag mit 530 - 910 N (24 h nach Verpressen) bei recht guten Werten.

Es ist aus der Zahlentafel ersichtlich, daß die Warmfestigkeit durch den Stärkezusatz wesentlich verbessert wird, selbst bei Verminderung des PVA-Zusatzes auf 0,50 Gew.%. .

Ferner ist an der Verladefestigkeit erkennbar, daß es offensichtlich ein optimales Verhältnis zur Mowiolmenge gibt, das zu einer Verbesserung der Verladefestigkeit führt:

Die Kombination Mowiol/Stärke führt zu einem neuen Bindemittel, das ein schnelles Abbinden gewährleistet, was bei den getrennt eingesetzten Komponenten nicht geschieht.

15 Beispiel 2

In einer weiteren Versuchsreihe wurde zusätzlich eine backende Kohle, nämlich Fettkohle beigemischt. Die Fettkohle wurde nach entsprechender Aufbereitung in der vorgesehenen Feinkörnigkeit von d_{90} unter 250 μm in einer Menge von 10 % vor Aufgabe der Bindemittel der Brikettkohle zugemischt. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

T a b e l l e 2

Zusatz an backender Kohle	PVA- Zusatz %	Stärke- Zusatz %	Verlade- festigkeit N	Warmfestigkeit nach 20 min N
kein	1,00	-	380	20
	0,50	0,50	400	20
	0,50	1,50	320	50
Fett- kohle	0,25	2,0	380	360
	0,50	0,5	360	420
			300	100

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 raucharmen Brennstoffen von 200.

Es ist aus der Zahlentafel ersichtlich, daß die Warmfestigkeit durch den Zusatz geringer Mengen Stärke und von backender Kohle wesentlich verbessert würde.

Beispiel 3

40 kg einer ca. 90°C heißen, getrockneten Brikettierkohle, die aus etwa 70 % Anthrazitkohle und etwa 30 % Magerkohle bestand, wurden 4,7 kg einer ca. 130°C heißen Bindemittellösung aus etwa 4,7 % Polyvinylalkohol fest, 25,3 % Stärke fest und 70,0 % Wasser beigegeben (entsprechend einer Stärkezugaberate von 3,0 % fest und einer PVA-Zugaberate von 0,55 % fest). Der Polyvinylalkohol hatte eine Viskosität von 10 mPas (einer 4%igen wäßrigen Lösung bei 20°C), einen Hydrolysegrad von größer 97,5 % (Elvanol/HV) und eine Feinheit von kleiner 0,5 mm. Die Stärke lag in Suspensionsform mit einer Feststoffkonzentration von ca. 29,5 % vor und war mit dem Additiv Ammoniumsulfamat modifiziert;(s. Patentanmeldung DE-A-33 21 960). Die Bindemittellösung aus Polyvinylalkohol, Stärke und Wasser wurde derart hergestellt, daß zunächst Polyvinylalkohol fest in die Stärkesuspension eingebracht wurde und dann das wäßrige Gemisch in einem konventionellen Stärkeaufkochprozeß unter Druck-und Temperaturzufuhr in eine gemeinsame Mischlösung überführt wurde. Nach Eingabe der Bindemittellösung in die Brikettierkohle wurden Kohle und Bindemittel ca. 1 Minute intensiv durchmischt. Die Brikettiermischung wurde bis auf einen Wassergehalt von etwa 4,7 % entwrast und daraufhin in einer Doppelwalzenpresse verpreßt. Die Brikettierergergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

T a b e l l e 3

PVA-Zusatz (%)	Stärke- zusatz (%)	Verlade- festigkeit (N)	Warmfestig- keit (N)	Endfestig- keit (N)
0,55	3,0	410	510	2100

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 Entwässerung zu Bricketts verpreßt, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Gemisch vor dem Homogenisieren 0,3 - 4 % Stärke zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke als wässrige Lösung oder wässrige Suspension zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine heiße Lösung von Stärke und Polyvinylalkohol zugesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyvinylalkohol in einer Menge von 0,2 - 1,5 %, bezogen auf die Trockensubstanz der Brennstoffe, zugesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man dem feinkörnigen Brennstoff vor der Behandlung mit den Bindemitteln 5 - 15 %, vorzugsweise 7 - 13 % einer pulverförmigen backenden Kohle zusetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß 80 % der pulverförmigen backenden Kohle in einer Körnung unter 500 µm vorliegen.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die pulverförmige backende Kohle einen Aufmahlungsgrad von d_{90} unter 250 µm hat.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die backende Kohle einen Anteil an Flüchtigen Bestandteilen (waf) von 22 bis 29 % hat.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den feinkörnigen Brennstoff, die pulverförmige backende Kohle und ggf. die trockene Stärke vor Zugabe der Polyvinylalkohollösung trocken vermischt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Stärkezusatz 0,3 - 2 %, vorzugsweise 0,5 - 1 % beträgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz des Polyvinylalkohols 0,2 - 0,8 % beträgt.

5 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität des vollverseiften Polyvinylalkohols 8 bis 70 mPas beträgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Gemisch vor dem Homogenisieren bis zu 5 % Calciumoxid, -hydroxid, oder -carbonat zusetzt.

10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Stärke Calcium- oder Ammoniumsulfamat zugesetzt ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55