DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **245 674 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 10 L 5/26**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 10 L / 282 601 6	(22)	07.11.85	(44)	13.05.87
(31)	P3440994.7-24	(32)	09.11.84	(33)	DE

(71) Rheinische Braunkohlenwerke AG, 5000 Köln 41, Stüttgenweg 2, DE
(72) Wolfrum, Erhard, Dr. Dipl.-Chem., DE

(54) Verfahren zur Verbesserung der Zündfähigkeit und des Brennverhaltens von Braunkohlenbriketts

(57) Die Zündfähigkeit und das Brennerhalten von Braunkohlenbriketts, die gegebenenfalls schwefeleinbindende Substanzen enthalten, werden dadurch verbessert, daß man nachträglich Teile der Oberfläche der geformten Briketts entfernt. Vorzugsweise wird in die Glanzhaut des Briketts eine Nut eingeschabt, gekratzt, geschnitten oder gefräst. Die Nut hat einen rechteckigen Querschnitt. Beansprucht wird auch der Schutz für ein derartig nachbehandeltes Brikett.

ISSN 0433-6461

6 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Verbesserung der Zündfähigkeit und des Brennverhaltens von gegebenenfalls schwefeleinbindende Substanzen enthaltenden Braunkohlenbriketts, **dadurch gekennzeichnet,** daß man an dem fertig geformten Brikett nachträglich Teile der Oberfläche entfernt.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß man Teile der Glanzhaut von durch Strangpressen geformten Briketts entfernt.
3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß man Teile der Oberfläche durch Schaben, Kratzen, Schneiden oder Fräsen entfernt.
4. Verfahren nach Punkt 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß man wenigstens eine Nut von beliebiger geometrischer Form anbringt.
5. Verfahren nach Punkt 4, **dadurch gekennzeichnet,** daß man eine Nut von rechteckigem Querschnitt anbringt.
6. Braunkohlenbrikett, welches gegebenenfalls durch Strangpressen geformt wurde und gegebenenfalls schwefeleinbindende Substanzen enthält, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Oberfläche des Briketts Nuten, Ausschnitte oder Abschabungen aufweist, die nach dessen Formung eingebracht wurden.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Zündfähigkeit und des Brennverhaltens von gegebenenfalls schwefelbindende Substanzen enthaltenden Braunkohlenbriketts.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Braunkohlenbriketts erfolgt üblicherweise mit Hilfe von Strangpressen. Dabei wird auf einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 18% vorgetrocknete und auf eine Korngröße ≤3mm gesiebte Braunkohle durch die Schubkurbel der Presse bei einem Druck von über 1000bar durch einen Formkanal gepreßt. Die Querschnittsöffnung des Formkanals entspricht dabei dem Umriß des fertigen Briketts, dessen Stirnseiten durch den Abdruck des Stempels geprägt werden, der von der Schubkurbel in dem Formkanal hin- und herbewegt wird. Vor jedem Vorwärtshub fällt eine vorbestimmte Menge an Braunkohle vor die Stirnfläche des Stempels, der diese Menge in den Formkanal hineinschiebt und in diesem verpreßt, so daß zwei gleichartige Stirnflächen entstehen, deren axialer Abstand durch das Volumen der aufgegebenen Braunkohle bestimmt wird.
Weichbraunkohlen, wie beispielsweise die Rheinische Braunkohle, werden mit einer Temperatur von ungefähr 60°C der Brikettpresse aufgegeben. Dabei tritt während des Preßvorganges im Inneren des Briketts eine Temperaturerhöhung um 4–8°C und an der Brikettoberfläche infolge der Reibung im Formkanal eine Temperaturerhöhung bis zu etwa 25°C ein.
Durch den Brikettiervorgang erhält die dem Stempel zugewandte Seite des Briketts eine homogene Oberfläche von geringer Rauhigkeit, die nur von wenigen Rissen durchsetzt wird. Die der Wandung des Formkanals zugewandten Seitenflächen sind dagegen glatt und glänzend und bilden die sogenannte Glanzhaut. Diese wird durch die hohe Reibungswärme im Formkanal unter Mitnahme von einer geringen Menge an Metallabrieb der Formbleche gebildet. Nach dem Abkühlen des gepreßten Briketts weist die Glanzhaut üblicherweise ein unregelmäßiges Rißmuster auf.
Die Art der Rohbraunkohle, deren Aufbereitung sowie der Druck beim Pressen des Briketts und die jeweilige Oberflächenstruktur des fertigen Briketts sind in unterschiedlichem Ausmaß bestimmend für die Zünd- und Brenneigenschaften des Braunkohlenbriketts.
Das Zündverhalten (Zündzeitpunkt) von Braunkohlen wird vorwiegend von der petrographischen Zusammensetzung der Kohle und ihrer Porosität beeinflußt. Braunkohlen mit niedriger Porosität zeigen im allgemeinen eine geringe Entzündungsneigung. Bei Braunkohlen, die aus tiefgelegenen Flözen gewonnen werden, ist die spezifische Oberfläche der Kohle kleiner als bei Kohlen aus weniger tiefliegenden Flözen. Mit kleinerer Oberfläche aber verringert sich gleichzeitig die Zündneigung von aus solchen Braunkohlen hergestellten Briketts. Dabei ist folgender Zusammenhang festgestellt worden: Je feiner die zu brikettierende Braunkohle aufbereitet ist und je höher der Preßdruck eingestellt wird, umso geringer ist die Porosität des resultierenden Briketts und damit dessen Zündfreudigkeit. Von maßgeblichem Einfluß auf die Zündfreudigkeit ist jedoch die Struktur der Oberfläche des Briketts. Untersuchungen zum Selbstentzündungsverhalten von Braunkohlenbriketts haben gezeigt, daß die Selbstentzündung bei ca. 170°C erfolgt, wenn solche Briketts in einem Umluftwärmeschrank während mehrerer Tage gelagert werden. Die Selbstentzündung setzt jedoch an unterschiedlichen Stellen der Oberfläche des Briketts mit unterschiedlicher Intensität ein. Hierbei konnte eine Reihenfolge festgestellt werden, die dem zeitlichen Verlauf der Entzündung entspricht. Die beobachtete Reihenfolge oder Rangordnung ist

— die Spalten,
— die Bruchflächen,
— die Ecken,
— die Kanten,

— die Risse,
— die Glanzhautfläche und
— die Preßfläche.

Allgemein gilt, daß die Selbstentzündung des Briketts zuerst an der Stelle erfolgt, an der die Porosität der Oberfläche und damit die Diffusionsmöglichkeiten zwischen dem Entgasungsgas, welches in dem Brikett entsteht und an dessen Oberfläche austritt, einerseits und dem Sauerstoff, welcher zur Verbrennung benötigt wird, andererseits ein Maximum aufweist.
Bruchflächen und Spalten legen die ungestörte Struktur des Briketts frei. Hier ist ein direkter Zugang des Sauerstoffs zur porösen inneren Struktur des Briketts und damit zu einer größeren aktiven Oberfläche möglich. Gleichzeitig wird dem Entgasungsgas eine verbesserte Möglichkeit zur Diffusion nach außen geboten. Daher erfolgt die Zündung bevorzugt an diesen Stellen. Diese Tatsache macht man sich beispielsweise im Haushalt zunutze, indem man beim Anzünden Briketts auseinanderbricht oder Bruchstücke von Briketts verwendet, um ein rascheres Zünden des Feuers zu erreichen. Bruchflächen bewirken somit eine raschere Zündung der Briketts. Andererseits wird das Vorhandensein von Bruchflächen als qualitätsmindernder Umstand angesehen.
Neben den lagerstättenbedingten Unterschieden sowie durch Aufbereitung und Brikettierung verursachte Unterschiede ist aber auch der Anteil von Zusätzen zur Einbindung des Schwefels in die Asche von großem Einfluß auf das Zünd- und Brennverhalten von Briketts. Braunkohlenbriketts, die schwefeleinbindende Substanzen enthalten, sind beispielsweise aus dem US-Patent 4,192,652 bekannt. Als Substanz, mit deren Hilfe der in der Braunkohle enthaltene Schwefel in die bei der Verbrennung entstehende Asche eingebunden werden kann, gelten beispielsweise CaO oder MgO oder bei höheren Temperaturen CaO und/oder MgO freisetzende Verbindungen. Mit Hilfe solcher schwefeleinbindender Substanzen laufen bei der Verbrennung z. B. die folgenden chemischen Reaktionen ab:

1. $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$
   d. h. Calciumcarbonat $CaCO_3$ wird unter Freisetzung von CO_2 zu gebranntem Kalk CaO reduziert.

Der gebrannte Kalk verbindet sich sodann mit dem beim Verbrennungsvorgang entstehenden Schwefeldioxid; es erfolgt die Umsetzung zu Gips nach den folgenden Gleichungen:

2. $CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3$ und
3. $CaSO_3 + {}^1/_2O_2 \rightarrow CaSO_4$.

Gemäß der Lage der chemischen Gleichgewichte und der chemischen Kinetik liegt zumindest ein wesentlicher Teil des ursprünglich in der Kohle gebundenen Schwefels in Form von Gips vor; er ist Bestandteil der als Verbrennungsrückstand erhaltenen Asche.
Die der Schwefeleinbindung dienenden Zusätze bewirken jedoch gleichzeitig eine Verschlechterung des Zünd- und Brennverhaltens.

Ziel der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Zünd- und Brennverhalten von Braunkohlenbriketts, die aus Braunkohle geformt werden, welche in großen Tiefen gewonnen wurde und daher eine verringerte Porosität aufweist und/oder von Briketts, die mit schwefeleinbindenden Stoffen dotiert wurden, zu verbessern. Dabei wird angestrebt, diese Verbesserung unter Vermeidung von weiteren Zuschlagstoffen, etwa Bindemitteln oder Zündhilfsstoffen, zu erreichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man an dem fertig geformten Brikett nachträglich Teile seiner Oberfläche entfernt. Dabei macht man sich die Beobachtung zunutze, daß sich Bruchflächen von Braunkohlenbriketts entsprechend der vorstehend angegebenen Rangfolge zu einem früheren Zeitpunkt entzünden als die übrigen Flächenabschnitte des Briketts. Auf besonders einfache und wirksame Weise läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren durchführen, wenn man Teile der Glanzhaut an Briketts entfernt, die durch Strangpressen geformt wurden. Hierbei ist es nicht erforderlich, daß unbedingt die gesamte Glanzhaut entfernt wird, sondern es reicht aus, wenn Flächenteile von wenigen cm^2 Größe entfernt werden, an denen die Entzündung des Briketts bevorzugt einsetzen und von denen aus der Verbrennungsvorgang schließlich ablaufen kann.
Nach einem weiteren Merkmal ist vorgesehen, daß man die Teile der Oberfläche des Briketts durch Schaben, Kratzen, Schneiden oder Fräsen entfernt. Jedes dieser Verfahren kann als von gleich guter Wirksamkeit angesehen werden; maßgeblich ist allein das Freilegen einer ausreichend großen Oberfläche, um an dieser Stelle die für die Verbrennung benötigte Gaswechselvorgänge einsetzen zu lassen.
Zweckmäßigerweise wird man in die Oberfläche des Briketts, vorzugsweise in die Oberfläche der Glanzhaut, eine Nut einbringen. Diese Nut kann von beliebiger geometrischer Form, also etwa halbrund oder dreieck- oder viereckförmig sein. Mit einer derartigen Behandlung der Oberfläche sinkt naturgemäß die Widerstandsfähigkeit des Briketts gegen Bruchbelastung infolge der von den eingeritzten Nuten möglicherweise ausgehenden Kerbwirkung. Infolgedessen ist vorgesehen, daß nur eine ganz dünne Schicht der Glanzhaut etwa von 1–2 mm Dicke entfernt wird, und daß die aufgebrachte Nut verhältnismäßig flach ist. Dies gilt zumindest bei solchen Kohlen, deren Brikettierbarkeit eingeschränkt ist. Bei brikettierfreudigen Kohlen dagegen können ohne weiteres auch tiefere Einschnitte auf der Oberfläche angebracht werden, da solche Einschnitte auf geringstem Raum die größtmögliche Oberfläche freilegen.
Schließlich wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein neuartiges Braunkohlenbrikett vorgeschlagen, welches gegebenenfalls durch Strangpressen erzeugt und gegebenenfalls mit schwefeleinbindenden Substanzen dotiert eine Oberfläche aufweist, in der nach der Formung des Briketts Nuten, Ausschnitte oder Abschabungen eingebracht sind. Die Gestalt eines derartigen Briketts wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben.

Ausführungsbeispiele

In der Zeichnung ist in schematischer, vereinfachter perspektivischer Wiedergabe ein handelsübliches 6 Zoll Braunkohlenbrikett dargestellt.
Das Brikett 1 liegt auf einer der beiden Stirnflächen 2, die einander im axialen Abstand 3 gegenüberliegen und gegebenenfalls einen vom Stempel einer Brikettpresse geprägten Schriftzug 4 aufweisen. Die beiden Stirn- oder Preßflächen 2 sind weitgehend homogen und weisen neben dem Schriftzug 4 nur eine geringe Oberflächenrauhigkeit auf. Sie sind gegebenenfalls von einigen wenigen Rissen (nicht gezeigt) durchsetzt. Die beiden Stirnflächen 2 werden von der umlaufenden Seitenfläche 5 begrenzt, die an den Stirnseiten 6 durch Kanten 7 unterbrochen wird. Seitenfläche 5 und Stirnseiten 6 liegen während der Herstellung des Briketts an der Wandung des Formkanals der Presse an und sind dementsprechend glatt und glänzend. Der Glanz auf den Flächen 5 und 6 entsteht durch die hohe Reibungswärme im Formkanal der Presse, wobei eine geringe Menge des Metalls auf die Flächen 5 und 6 übertragen wird, aus dem die Bleche geformt sind, die den Formkanal der Presse auskleiden. Man bezeichnet das Aussehen der Flächen 5 und 6 als „Glanzhaut".
Erfindungsgemäß sind Teile der Oberfläche des Briketts 1 nach dessen Formung entfernt worden. Beispielsweise ist auf der Seitenfläche 5 eine Nut 8 von rechteckigem oder eine Nut 9 von dreieckigem oder eine flache Nut 10 von halbkreisförmigem Querschnitt eingebracht worden. Nuten der gleichen Art können auf beiden Seitenflächen 5 des Briketts 1 in beliebiger Zahl, Größe und Gestalt eingebracht werden. Ebenso gut können sie auf einer oder beiden der Stirnflächen 2 angebracht werden. Zweckmäßigerweise aber wird man das Anbringen der Nuten 8, 9 oder 10 dort vornehmen, wo das Brikett 1 am wenigsten geschwächt wird, so daß die Gefahr des Auseinanderbrechens vermindert wird.
Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Maßnahme konnte anhand von Versuchen nachgewiesen werden. Die beigefügten Tabellen zeigen das Zünd- und Brennverhalten von Braunkohlenbriketts, die aus Rheinischer Braunkohle gepreßt wurden. Deren Herstellung erfolgte in der üblichen Weise mit Braunkohle die auf Korngrößen ≤ 3 mm vorgemahlen, anschließend auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 18% vorgetrocknet und bei annähernd 1 000 bar Preßdruck zu Briketts gepreßt wurde.
Nach Tabelle 1 wurden Briketts in einem Wärmeschrank über eine längere Zeit einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, wodurch die Selbstentzündung eingeleitet wurde. Bei dem unbehandelten 6-Zoll-Brikett „BB 6" setzte gemäß der ersten Zeile der Tabelle die Selbstentzündung nach etwa 9 h 45 min ein. Bei einem gleichgroßen Brikett, dessen Glanzhaut eine eingefräste Nut aufwies (zweite Zeile) begann die Entzündung bereits nach etwa 7 h. Anschließend wurden die gleichen Versuche mit 2-Zoll-Briketts „BB 2" durchgeführt. Dabei wurden ein unbehandeltes Brikett (Zeile 3), ein Brikett, welches 4,4 Gew.-% Calciumcarbonat enthielt (Zeile 4) und ein diesem entsprechendes Brikett (Zeile 5) miteinander verglichen, wobei letzterem vorher eine Nut eingefräst worden war. Die Prüftemperatur der „BB 2"-Briketts betrug einheitlich 170 °C. Danach lagerte das Brikett der Zeile 3 etwa 3 h 30 min, jenes der Zeile 4 etwa 4 h und das letzte wiederum 3 h 30 min bis zur Entzündung. Die schwefeleinbindende Substanz hatte das Zündverhalten zunächst verschlechtert (Zeile 4); diese Verschlechterung konnte schließlich durch die erfindungsgemäße Behandlung (Zeile 5) beseitigt werden.
Die Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse einer „Feuerstättenprüfung" nach DIN 18891 an „BB 6"-Briketts. Die erfindungsgemäß behandelten Briketts (Zeile 2) verbrannten schneller, wie man aus den Ergebnissen der Spalten 2 und 3 erkennen kann. Die Wärmeleistung lag höher (Spalte 5).
Bei den Versuchen zeigte sich, daß die Zündung auf den Preßflächen der Briketts langsamer einsetzte als auf den Glanzhautflächen. Bei allen untersuchten Briketts begann die Zündung zuerst an Bruchstellen, mit denen Briketts unvermeidlich behaftet sind. Bei unbehandelten Briketts entstand zunächst eine flache Flamme auf der Auflagefläche, während bei Briketts, deren Oberfläche präpariert war, sofort an den Seiten Flammen aufstiegen. Damit wurde die eingangs gegebene Darstellung der Gaswechselvorgänge an den Oberflächen des Briketts zweifelsfrei bestätigt.

Tabelle 1
Lagerungsversuche in einem Umlufttrockenschrank

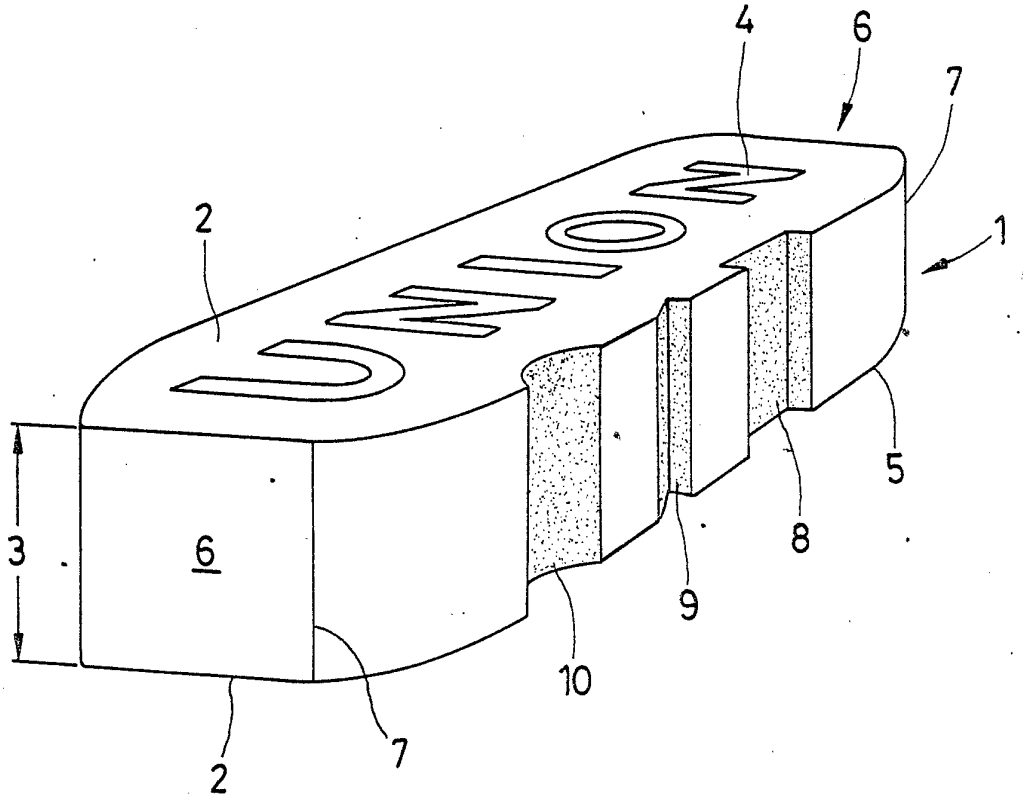
Braunkohlenbrikett Art	Versuchstemperatur °C	Lagerzeit bis zum Zünden h	min	Bemerkung
BB 6"	190	ca. 9	45	unbehandelt
BB 6"	190	ca. 7		in Glanzhaut eingefräste Nuten breit: 30 mm tief: 3 mm viereckförmig
BB 2"	170	ca. 3	30	unbehandelt
BB 2"	170	ca. 4		mit schwefeleinbindender Substanz
BB 2"	170	ca. 3	30	mit schwefeleinbindender Substanz; in Glanzhaut eingefräste Nuten breit: 12 mm tief: 3 mm viereckförmig

Tabelle 2 — Prüfung nach DIN[1] (Feuerstättenprüfung)

Braunkohlenbrikett Art	Gewicht kg	Gewicht nach 15 min Brenndauer kg	ges. Brenndauer h	Verbrennungs-wirkungsgrad %	Wärmeleistung KW	Bemerkung
BB 6″	3,2	1,2	1,25	—	10,45	unbehandelt
BB 6″	3,1	1,0	1,13	—	11,02	in Glanzhaut eingefräste Nuten breit: 30 mm tief: 3 mm viereckförmig

DIN 18891 (einlagige Brennstoffaufgabe)

1) Zürn Kaminofeneinsatz mit Sichtscheibe, Flachfeuerung, Nennleistung 11,0 KW
   — Grundglutgewicht: 1,2 kg
   — Förderdruck: 0,11 mbar
   — Luftschieberstellung: 2


4
6
7
2
1
UNION
3
6
5
8
9
10
2
7