



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 294 968 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 10 L 5/14
C 10 L 5/22
C 10 L 9/12

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 10 L / 341 466 5	(22)	08.06.90	(44)	17.10.91
(31)	8907679	(32)	09.06.89	(33)	FR
(71)	siehe (73)				
(72)	Gosset, Serge; Graux, Jean-Pierre, FR				
(73)	ROQUETTE FREPES Société anonyme, 62136 Lestrem, FR				
(74)	Hübner, Neumann, Radwer, Rechtsanwalt und Patentanwälte, Frankfurter Allee 286, O - 1130 Berlin, DE				

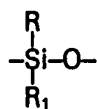
(54) Verfahren zur Herstellung eines gegenüber Wasser beständigen, brennbaren Agglomerats

(55) Verfahren; Herstellung; brennbares Agglomerat; organisches Bindemittel; Oxidationsmittel; Trocknung; Ofentrocknung

(57) Die Erfindung betrifft: ein Verfahren zur Herstellung eines gegenüber Wasser beständigen, brennbaren Agglomerats. Dazu werden ein feinteiliges, brennbares Material, ein organisches Bindemittel und ein Oxidationsmittel eingesetzt. Das Oxidationsmittel wird entweder mit dem brennbaren Material oder dem organischen Bindemittel oder mit dem einen oder anderen dieser Produkte oder deren Mischung gemischt. Die so erhaltene Mischung wird einer Agglomerierungsbehandlung unterzogen und das am Ende der Agglomerierungsbehandlung erhaltene Agglomerat einer Trocknung durch Erwärmen bzw. einer Ofentrocknung unterworfen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines gegenüber Wasser beständigen, brennbaren Agglomerats, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein feinteiliges, brennbares Material, ein organisches Bindemittel und ein Oxidationsmittel einsetzt, das Oxidationsmittel entweder mit dem brennbaren Material oder dem organischen Bindemittel oder mit dem einen oder anderen dieser Produkte oder deren Mischung mischt, die so erhaltene Mischung einer Agglomerierungsbehandlung unterzieht und das am Ende der Agglomerierungsbehandlung erhaltene Agglomerat einer Trocknung durch Erwärmen bzw. einer Ofentrocknung unterwirft.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das organische Bindemittel unter Melassen, Cellulosen, Hemicellulosen, Mehlen, Proteinen, Stärken, den Derivaten dieser Produkte und deren Mischungen ausgewählt wird, wobei die Stärken und Stärkederivate bevorzugt sind.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Oxidationsmittel ein wasserlösliches Oxidationsmittel, ausgewählt unter den Hypochloriten, den Perboraten, den Persulfaten, den Percarbonaten, den Bromaten, den Peroxiden und deren Mischungen ist, wobei die Persulfate bevorzugt sind und das Ammoniumpersulfat besonders bevorzugt ist.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die angewandte Agglomerierungstechnik unter der Pelletierung, der Druckverdichtung, der Extrusion und der Formung ausgewählt wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperaturbedingungen, die sich aus der Trocknung durch Erwärmen ergeben, im allgemeinen zwischen etwa 150 und etwa 500°C, vorzugsweise zwischen 170 und 300°C und insbesondere zwischen 190 und 250°C, liegen.
6. Verfahren gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das organische Bindemittel entweder eine native Stärke jeglichen Ursprungs, eine natürliche Stärke oder ein Stärkeabkömmling bzw. Hybrid ist, entstammend beispielsweise der Kartoffel, dem Maniok, dem Mais, dem Wachsmais, dem Mais mitt hohem Amylosegehalt, dem Getreide bzw. Weizen und den granulometrischen Fraktionen, die hieraus hergestellt werden können, der Gerste und dem Sorghum, oder ein Stärkederivat, bestehend aus einer auf physikalischem und/oder chemischem Wege modifizierten Stärke, ist.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das organische Bindemittel eine native Stärke ist, die gegebenenfalls durch eine physikalische Koch-Extrusionsbehandlung und/oder Gelatinisierungsbehandlung auf der Trommel bzw. Walze in kaltem Wasser löslich gemacht worden ist.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß, ausgedrückt als Gewichtsverhältnis des feinteiligen, brennbaren Materials, eingesetzt werden: ein Anteil von 0,2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 7 Gew.-%, organisches Bindemittel, ein Anteil von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,025 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 3 Gew.-%, Oxidationsmittel.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß zumindest ein wasserabweisendes Mittel auf Organosilicium-Basis bzw. Organokieselsäure-Basis dem feinteiligen, brennbaren Material, dem organischen Bindemittel, dem Oxidationsmittel oder deren Mischung zugesetzt wird.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das wasserabweisende Mittel auf Organosilicium-Basis eine Verbindung ist, deren Struktureinheit durch die Formel



(I)

wiedergegeben wird, worin R und R₁, die identisch oder voneinander verschieden sein können, organische Reste sind, wobei die Verbindung vorzugsweise ausgewählt wird unter den nicht-reaktiven Siliconölen, den Siliconharzen, den reaktiven, insbesondere hydroxylierten, alkylierten, arylierten, hydroalkylierten, hydroarylierten, Siliconölen sowie den Mischungen dieser Produkte und den Emulsionen, die aus diesen Produkten hergestellt werden können, oder eine Verbindung ist, ausgewählt unter den Siliconaten der allgemeinen Formel



worin

R_2 eine Alkyl-, Alkenyl- oder Arylgruppe ist, X für ein Alkali- oder Erdalkalimetallatom steht
 $1 \leq n \leq 10$, wobei das Kaliumsiliconat bevorzugt ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines gegenüber Wasser beständigen, brennbaren Agglomerats. Sie betrifft auch die bei diesem Verfahren eingesetzte Zusammensetzung.

Mit dem Ausdruck „brennbare Agglomerate“ wird jede Erscheinungsform feinteiliger, brennbarer Materialien, die leicht transportiert werden können und zu häuslichen und industriellen Zwecken verwendbar sind, bezeichnet. Man kann als Beispiel Kugeln, Briquettes und Pellets anführen.

Die bei der vorliegenden Erfindung betroffenen, feinteiligen, brennbaren Materialien können sämtliche kohlenstoffreiche Substanzen sein, wie z. B. Feinkohle oder Kohlenstaub, Feinkohle von Holzkohle, Feinkohle von Kohlenkoks, Feinkohle von Petrolkoks oder eine Mischung dieser Produkte. Diese Materialien und insbesondere die Feinkohle und der Kohlenstaub werden durch die modernen Extraktions- und Waschverfahren, insbesondere von Kohle, in großen Mengen gebildet.

Unter den werterhöhenden Anwendungen dieser Materialien kann man vor allem deren Verwendung in Form von brennbaren Agglomeraten nennen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Verschiedene Agglomerierungstechniken für diese Feinkohle und den Kohlenstaub, bei denen im allgemeinen Additive oder Bindemittel eingesetzt werden, die geeignet sind, eine ausreichende Kohäsion zu gewährleisten, wurden bereits empfohlen. Unter diesen Additiven oder Bindemitteln sind die am häufigsten verwendeten Pech der Steinkohle, der Holzkohle oder Petrolpech, Bitumen, die Lignosulfonate, die Tone, die Polysaccharide und unter diesen insbesondere die Stärken und die Stärkederivate.

Das gebräuchlichste dieser Bindemittel ist zweifellos Steinkohlenpech, da jedoch die Anforderungen hinsichtlich des Umweltschutzes immer strenger werden, unterliegt seine Verwendung heute einer gewissen Einschränkung.

Tatsächlich erfordert seine Verwendung, daß die so erhaltenen Agglomerate einer thermischen oder Entrauchungsbehandlung erfahren, damit die Konzentration an phenolischen Verbindungen gesenkt wird. Diese Behandlung führt jedoch zu einer nicht vernachlässigbaren atmosphärischen Verschmutzung. Überdies führt, wenn die Entrauchung nicht vollständig ist, die Verbrennung dieser Agglomerate zum Zeitpunkt ihrer Verwendung zu einer Freisetzung von für den Menschen schädlichem Rauch.

Diese Nachteile haben dazu geführt, daß bestimmte Länder die Verwendung untersagt haben.

Die mit der Verwendung des Peches verbundenen Nachteile finden sich auch bei der Verwendung von Bitumen als Bindemittel. Zur Behebung dieser Nachteile wurde empfohlen, als Bindemittel auf Lignosulfonate, insbesondere auf Ammoniumlignosulfonate, zurückzugreifen.

Die Verwendung dieser Produkte betreffende, wissenschaftliche Literatur ist außerordentlich umfangreich, und man kann beispielsweise die Patente SU 983 147, SU 1 010 146 und SU 1 137 103, die EP 0 097 486 und DE 3 227 395 oder die DD 2 243 31 und US 4 666 522 nennen.

Es stellt sich heraus, daß die Agglomerierungstechnik mit Lignosulfonaten komplex ist und ihre Durchführung eine große Beherrschung verlangt. Insbesondere ist es notwendig, die Feinkohle auf einen präzisen Feuchtigkeitsgehalt zu trocknen, derart, daß das Gemisch Lignosulfonate-Feinkohle agglomeriert werden kann, wobei ein Überschuß oder ein Mangel an Wasser dieses Verfahren unmöglich macht.

Andererseits tritt bei der thermischen Behandlung, um die Lignosulfonate zu polymerisieren und so den Agglomeraten eine gute Beständigkeit gegenüber Wasser zu verleihen, eine Freisetzung von schädlichen, an Schwefelsäure reichen Dämpfen bzw. Gasen auf – eine nicht vernachlässigbare Ursache für die atmosphärische Verschmutzung.

Es wurde empfohlen, dieses Problem der Verschmutzung zu lösen, indem man die fraglichen Vorrichtungen mit verschiedenen Einrichtungen versieht und insbesondere indem man Einrichtungen für die Kondensation der Dämpfe bzw. Rauchgase vorsieht. Derartige Vorrichtungen konnten jedoch nur zur Folge haben, daß das Problem der Verschmutzung auf ein Korrosionsproblem verlagert wurde, von dem man weiß, daß es, vor allem, wenn es sich um die Behandlung von Schwefelsäure-reichen Kondensaten handelt, außerordentlich schwierig zu beherrschen ist, selbst wenn man als Materialbestandteil der Agglomerierungsvorrichtungen spezielle Stähle verwendet.

Auf jeden Fall verlangen, unabhängig von den in Betracht gezogenen Lösungen, die mit der Verwendung der Lignosulfonate verbundenen Nachteile eine kostspielige bzw. schwierige Technik.

Überdies besitzen die nach dieser Technik hergestellten Agglomerate den Nachteil, bei ihrer Verbrennung schwefelhaltige Rückstände zu bilden, die sich insbesondere in den Rauchgasen wiederfinden.

Man hat Verfahren empfohlen, die nicht die vorstehenden, dem Pech, dem Teer und den Lignosulfonaten eigenen Nachteile aufweisen, bei denen diese Bindemittel durch Tone und vor allem dem Bentonit ersetzt werden (US 4 025 596 und DE 1 671 365). Die nach diesen Techniken erhaltenen Agglomerate besitzen jedoch nicht die erforderlichen physikalischen Eigenschaften,

insbesondere ist ihre mechanische Beständigkeit unzureichend und ihre Widerstandsfestigkeit gegenüber Wasser mittelmäßig. Hierauf ist es zurückzuführen, daß diese Verfahren sich in der Praxis nicht entwickelt haben.

Es wurde auch empfohlen, als Bindemittel auf Stärke zurückzugreifen, die, wenn sie allein oder in Mischung mit anderen Bindemitteln verwendet wird, wie es beispielsweise die Patente US 3726652 und DE 3227395 oder EP 0097486 lehren, zahlreiche Nachteile besitzt.

Eine vergleichende Untersuchung hinsichtlich einer 1982 an der Universität von Berkeley durchgeführten Pelletisierung (These von K. V. S. Sastry und D. W. Fuerstenau) zeigte, daß, bezogen auf eine Emulsion von Asphalt oder auf Bentonit, Stärke zu besseren Ergebnissen in folgenden Bereichen führte:

- der mechanischen Kompressionsbeständigkeit,
- der Abriebsbeständigkeit,
- der Schlagfestigkeit.

Außerdem kann die Stärke ohne Einschränkung in industriellen Vorrichtungen verwendet werden, die ursprünglich für die Verwendung von Pech oder Bitumen, die die gegenwärtig am stärksten verwendeten Bindemittel sind, vorgesehen waren, wobei ihre Verwendung somit keine zusätzliche Investition erfordert. Überdies ist die Wartung der Vorrichtungen reduziert. Schließlich erzeugt die Verbrennung der durch Stärke gebundenen Agglomerate keinen toxischen und/oder verschmutzenden Rauch.

Jedoch besitzen – und dies stellt einen beträchtlichen Nachteil dar – die Agglomerate auf Stärkebasis ebenso wie diejenigen auf Basis von Bentonit eine sehr ausgeprägte Wasserempfindlichkeit, die deren Lagerung an der freien Luft unmöglich macht. Es wurde zur Behebung dieses Nachteils empfohlen, die Stärke mit Pech, Asphalt oder Bitumen zu assoziieren oder auch die Stärke mit Harzen vom Harnstoff-Formaldehyd-, Phenol-Formaldehyd-, Melamin-Formaldehyd-, Ceton-Formaldehyd-Typ oder deren Mischungen unlöslich zu machen.

Keine dieser Lösungen ist zufriedenstellend, da sämtliche das Problem der Freisetzung toxischer und verunreinigender Gase bei der Verbrennung der so erhaltenen Agglomerate ruhen lassen.

Es wurde auch, um diese brennbaren Agglomerate auf Kohlenhydrat-Basis wasserbeständig zu machen, empfohlen (vergl. US 1507673), ihnen eine starke Säure in nicht vernachlässigbarem Anteil, insbesondere Phosphorsäure, einzuverleiben und diese Agglomerate bei einer Temperatur zwischen 200 und 540°C zu behandeln.

Diese Lösung ist nicht zufriedenstellend, da bei der Behandlung sich, wie bei den Lignosulfonaten, das Problem der Freisetzung korrosiver Gase stellt. Überdies ist die Handhabung einer starken Säure stets eine delicate Maßnahme und somit hinderlich. Es wurde auch empfohlen, die Agglomerate mit einer wasserabweisenden Schicht oder Haut zu überziehen, die durch Aufbringen eines emulgierten Wachses erhalten wird. Wenngleich eine derartige Lösung originell ist, ist sie kostspielig aufgrund der eingesetzten Wachsmengen, und der den Agglomeraten auf diese Weise verliehene Schutz gegenüber Feuchtigkeit kann sich verändern, wenn diese Agglomerate im Verlauf ihres Transports einen Schock erfahren, der zu einer Zerstörung der Schutzschicht führt.

Es wurde schließlich empfohlen (vergl. EP 89400071), wasserbeständige, brennbare Agglomerate herzustellen, die innerhalb ihrer Masse einestheils ein Kohlenhydrat als Bindemittel und anderenteils ein Mittel auf Organosilicium-Basis als wasserabweisendes Mittel enthalten.

Derartige Agglomerate besitzen, obgleich sie eine gegenüber Wetterunbilden brauchbare Beständigkeit besitzen, den Nachteil, eine relativ spröde bzw. brüchige Oberflächenbeschaffenheit aufzuweisen, wenn sie feucht sind. Eine derartige Empfindlichkeit äußert sich in einer offenkundigen Zerstörung ihrer Haut bei ihrer Handhabung, wodurch Stäube in nicht vernachlässigbarer Menge gebildet werden.

Demzufolge gibt es kein Verfahren, das es ermöglicht, unter wirtschaftlichen und ökologisch annehmbaren Bedingungen brennbare Agglomerate zu erhalten, die zugleich zufriedenstellende mechanische Eigenschaften und Wasserbeständigkeit besitzen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es somit, die Nachteile des Standes der Technik zu beheben und ein brennbares Agglomerat bereitzustellen, das den verschiedenen Anforderungen der Praxis besser genügt als die bereits existierenden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Anmelderin hat nun gefunden, daß dieses Ziel erreicht werden kann, indem man ein feinteiliges, brennbares Material mit einem organischen Bindemittel und einem Oxidationsmittel agglomeriert und das so erhaltene Agglomerat einer Trocknungsbehandlung durch Wärme bzw. einer Ofentrocknung unterzieht.

Demzufolge ist das Verfahren zur Herstellung von brennbaren, wasserbeständigen Agglomeraten gemäß der Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß man ein feinteiliges, brennbares Material, ein organisches Bindemittel und ein Oxidationsmittel einsetzt, das Oxidationsmittel entweder mit dem brennbaren Material oder dem organischen Bindemittel oder mit dem einen oder anderen dieser Produkte oder deren Mischung mischt, die so erhaltene Mischung einer Agglomerierungsbehandlung unterzieht und das erhaltene Agglomerat am Ende der Agglomerierungsbehandlung einer Trocknungsbehandlung durch Erwärmen bzw. einer Ofentrocknung unterzieht.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das organische Bindemittel unter den Melassen, den Cellulosen, den Hemicellulosen, den Mehlen, den Proteinen, den Stärken, den Derivaten dieser Produkte und deren Mischungen ausgewählt, wobei die Stärken und die Stärkederivate bevorzugt sind.

Gemäß einer weiteren, vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Oxidationsmittel ein wasserlösliches Oxidationsmittel, ausgewählt unter den Hypochloriten, den Perboraten, den Persulfaten, den Percarbonaten,

den Bromaten, den Peroxiden und deren Mischungen, wobei die Persulfate bevorzugt sind und das Ammoniumpersulfat besonders bevorzugt ist.

Es kann von Interesse sein, mit der Wirkung dieser Oxidationsmittel diejenige von entsprechend ausgewählten Metallionen, die aufgrund ihrer katalytischen Wirkung hinsichtlich Oxidationsreaktionen anerkannt sind, zu assoziieren. Als Beispiel kann man das Kupfer-, das Zink-, das Eisen- und die anderen zweiwertigen Metallionen nennen.

Wenn das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte organische Bindemittel eine Stärke oder ein Stärkederivat ist, bezeichnet man mit diesen Ausdrücken was die Stärke anbelangt, die nativen Stärken jeglichen Ursprungs, die natürlichen Stärken oder die Stärkehybride, die beispielsweise der Kartoffel, dem Maniok, dem Mais, dem Wachsmais, dem Mais mit hohem Amylosegehalt, dem Getreide bzw. Weizen und den granulometrischen Fraktionen, die hieraus hergestellt sein können, der Gerste oder dem Sorghum entstammen, und was das Stärkederivat anbelangt, die auf physikalischem und/oder chemischem Weg modifizierten Stärken.

Vorteilhaft ist das organische Bindemittel eine native Stärke, die gegebenenfalls durch eine physikalische Koch-Extrusionsbehandlung und/oder Gelatinisierungsbehandlung auf der Trommel bzw. Walze in kaltem Wasser löslich gemacht worden ist.

Bezogen auf das Gewicht der feinteiligen, brennbaren Materialien, werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt: ein Anteil von 0,2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 7 Gew.-%, organisches Bindemittel, ein Anteil von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,025 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 3 Gew.-%, Oxidationsmittel.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das wasserlösliche Oxidationsmittel in pulverförmiger Form dem feinteiligen, brennbaren Material und/oder dem organischen Bindemittel und/oder der Mischung der beiden zugegeben werden.

Gemäß einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform kann das Oxidationsmittel in wäßriger Lösung dem brennbaren Material und/oder der Mischung dieses Materials und des organischen Bindemittels zugesetzt werden.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Agglomerierungstechnik unter der Pelletisierung, der Druckverdichtung, der Extrusion und der Formung ausgewählt. Diese Techniken sind ihrerseits bekannt und werden beispielsweise in EP 0097486 beschrieben.

Im übrigen unterzieht man stets entsprechend dem vorstehenden Verfahren das am Ende der Agglomerierungsbehandlung erhaltene Agglomerat einer Trocknungsbehandlung durch Wärme unter Temperaturbedingungen, die im allgemeinen zwischen etwa 150 und 500°C, vorzugsweise zwischen 170 und 300°C und insbesondere zwischen 190 und 250°C, liegen.

Gemäß einer weiteren, vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zumindest ein wasserabweisendes Mittel auf Organosilicium-Basis bzw. Organokieselsäure-Basis dem feinteiligen, brennbaren Material, dem organischen Bindemittel, dem Oxidationsmittel oder deren Mischungen zugesetzt, um eventuelle Risiken der Wasseraufnahme durch Kapillarität der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Agglomerate, wenn diese Wetterunbilden ausgesetzt sind, einzuschränken.

Vorzugsweise ist das wasserabweisende Mittel auf Organosilicium-Basis eine Verbindung, deren Struktureinheit durch die Formel



wiedergegeben wird, worin R und R₁, die identisch oder voneinander verschieden sein können, organische Reste sind, wobei die Verbindung vorzugsweise unter den nicht-reaktiven Siliconölen, den Siliconharzen, den insbesondere hydroxylierten, alkylierten, arylierten, hydroalkylierten, hydroarylierten, reaktiven Siliconölen sowie den Mischungen dieser Produkte und den Emulsionen, die aus diesen Produkten hergestellt werden können, ausgewählt ist, oder auch eine Verbindung, ausgewählt unter den Siliconaten der allgemeinen Formel



worin

R₂ eine Alkyl-, Alkenyl- oder Arylgruppe steht, X ein Alkali- oder Erdalkalimetallatom ist und 1 ≤ n ≤ 10, wobei das Kaliumsiliconat bevorzugt ist.

Die bei einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Zusammensetzung stellt im Rahmen dieser speziellen Anwendung ein neues industrielles Produkt dar, ebenso wie die so erhaltenen, brennbaren Agglomerate.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann man den Agglomeraten andere Bestandteile zusetzen, wie z. B. Carbonate, ungelöschten oder gelöschten Kalk, Dolomit, Alkalisilicate, Tone, Latex, Borax, Polyphosphate, Phosphate, Milch und/oder Lactoserum in konzentrierter Form, Zement, Polyvinylalkohole und wärmehärtbare Harze. Der Anteil dieser Bestandteile kann 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des feinteiligen Materials, erreichen. Die granulometrische Verteilung dieser Bestandteile muß vorzugsweise ähnlich derjenigen des feinteiligen Materials sein.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele, die sich auf vorteilhafte Ausführungsformen erstrecken, näher erläutert.

Beispiel 1

Kugeln bzw. Kügelchen auf Feinkohle-Basis/Vergleich

In einen Mischer bringt man einestheils 50 kg Feinkohle mit einer Granulometrie unterhalb 1 mm und anderenteils 3 kg native Getreidestärke ein. Man erhitzt dieses Gemisch auf 50°C und bringt dann 4,5 l Wasser ein. Man mischt das so erhaltene Gemisch eine Viertelstunde unter Erhitzen, wobei die Temperatur auf 90°C steigt. Die mit Hilfe einer unter der Bezeichnung CENCO bekannten Feuchtigkeitswaage gemessene letztendliche Feuchtigkeit beträgt dann 8,5%. Das Gemisch wird durch Druckverdichtung auf einer Presse vom Typ Sahut Conreur agglomeriert.

Unter den Behandlungsparametern trifft man Vorsorge für die Temperatur des Gemisches, die zum Zeitpunkt der Agglomeration etwa 70°C beträgt, den Druck für die Regulierung der Pressen, der $16,7 \times 10^5$ N/m linear beträgt, die Geschwindigkeit der Zylinder der Presse, die 5 U/min beträgt, und die Leistung der Presse, die 6 kW beträgt.

Man erhält so Kohlekugeln mit einer ausreichenden Kohäsion in grünem Zustand, um einen Transport zu überstehen.

Die Beständigkeit dieser Kugeln, bestimmt mit Hilfe eines Kompressiometers mit Gegengewicht, entwickelt von der Firma Sahut Conreur, besitzt die folgenden Werte:

in grünem Zustand	294,3 N
nach 24stündigem Trocknen bei Raumtemperatur	686,7 N
nach einer einstündigen Wärmetrocknung bei 100°C, gefolgt von einer einstündigen Wärmetrocknung bei 130°C	1 765,8 N.

Diese Kugeln werden hierauf in kaltes Wasser getaucht. Man stellt fest, daß sie sehr rasch auseinanderfallen. Nach einigen Minuten besitzt das Agglomerat überhaupt keine Kohäsion mehr.

Diese Ergebnisse zeigen, daß es möglich ist, allein unter Verwendung eines Bindemittels vom Stärke-Typ Feinkohle-Agglomerate zu bilden, die gute mechanische Eigenschaften aufweisen, jedoch gegenüber Wasser nicht beständig sind.

Beispiel 2

Feinkohle-Kugeln gemäß der Erfindung

Man mischt in einem Mischer innig 50 kg Feinkohle mit den Eigenschaften identisch denjenigen der Feinkohle des Beispiels 1 und 2,5 kg native Getreidestärke. Man erhitzt das erhaltene Gemisch unter Durcharbeiten bis auf eine Temperatur von 50°C. Man versetzt dann mit 25 g Ammoniumpersulfat, verdünnt in 2,5 l Wasser. Man arbeitet hierauf das Gemisch eine Viertelstunde durch, indem man die Temperatur des Gemisches auf 90°C bringt. Die letztendliche Feuchtigkeit beträgt dann 8%. Das Gemisch wird hierauf einer Agglomerationsbehandlung durch Druckverdichtung unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 unterzogen. Man erhält so Feinkohle-Kügelchen mit einer ausreichenden Kohäsion in grünem Zustand, um einen Transport zu überstehen. Diese werden dann einer Wärmetrocknung während 2 Stunden bei einer Temperatur von 220°C unterzogen.

Die Beständigkeit dieser Kugeln, gemessen wie in Beispiel 1, besitzt die folgenden Werte:

in grünem Zustand	200 N
nach einer Wärmetrocknung von 2 Stunden bei 220°C	1 300 N.

Diese Kugeln werden dann in kaltes Wasser getaucht. Es wird selbst nach einem Eintauchen während mehrerer Monate keine Desaggregation festgestellt.

Die mechanische Beständigkeit der Kugeln bleibt nach ihrem Verweilen in Wasser unverändert, und es wird keine Verschlechterung der Oberflächenbeschaffenheit während ihrer Handhabung nach dem Eintauchen beobachtet.

Dieses Beispiel zeigt, daß der Zusatz von 5% nativer Stärke und 0,05% Ammoniumpersulfat auf Trockengewicht, bezogen auf das Gewicht der brennbaren Feinkohle, es ermöglicht, Agglomerate zu erzielen, die den Anforderungen der Technik hinsichtlich mechanischer Beständigkeit und Wasserbeständigkeit genügen.

Beispiel 3

Feinkohle-Kugeln gemäß der Erfindung

Man gibt zu einem Gemisch von Feinkohle und Stärke, die mit derjenigen von Beispiel 2 identisch ist, unter den gleichen Bedingungen 50 g Natriumperborat, worauf man das Gemisch die gleichen Behandlungen erfahren läßt wie das Gemisch des Beispiels 2. Die letztendliche Feuchtigkeit des Gemisches ist identisch mit derjenigen des Beispiels 2.

Man erhält so Feinkohle-Kugeln mit einer ausreichenden Kohäsion in grünem Zustand, um einen Transport zu überstehen. Diese Kugeln werden dann einer Wärmetrocknung von 2 Stunden bei einer Temperatur von 220°C unterzogen.

Die Beständigkeit dieser Kugeln, gemessen wie in Beispiel 1, besitzt die folgenden Werte:

in grünem Zustand	350 N
nach einer 2stündigen Wärmetrocknung bei 220°C	1 100 N.

Diese Kugeln werden dann in kaltes Wasser getaucht. Es wird selbst nach einem Eintauchen von mehreren Monaten kein Zerfall beobachtet.

Ihre mechanische Beständigkeit bleibt nach ihrem Aufenthalt in Wasser und nach einer einfachen Entwässerung unverändert. Es wird kein Abbau ihrer Oberflächenbeschaffenheit beobachtet.

Dieses Beispiel zeigt, daß die Zugabe von 5% nativer Stärke und 0,1% Natriumperborat als Trockengewicht, bezogen auf das Gewicht der Feinkohle des brennbaren Materials, es ermöglicht, Agglomerate zu erzielen, die den Anforderungen der Technik hinsichtlich mechanischer Beständigkeit sowie Wasserbeständigkeit genügen.

Beispiel 4

Feinkohle-Kugeln gemäß der Erfindung

Man gibt zu einem Gemisch von Feinkohle, Stärke und Ammoniumpersulfat, identisch demjenigen des Beispiels 2, 100 g wasserabweisendes Mittel vom Typ Rhodorsil Silliconate 51 T (Kaliumsiliconat, das von RHONE-POULENC mit einem Trockengehalt von etwa 49 % in den Handel gebracht wird).

Dieses Gemisch unterzieht man den gleichen Behandlungen wie das Gemisch des Beispiels 2. Man erhält so Feinkohle-Kugeln, die eine ausreichende Kohäsion in grünem Zustand besitzen, um einem Transport standzuhalten. Diese Kugeln werden dann einer Wärmetrocknung von 2 Stunden bei einer Temperatur von 230°C unterzogen.

Die Beständigkeit dieser Kugeln, gemessen wie in Beispiel 1, besitzt die folgenden Werte:

In grünem Zustand	200 N
nach 2stündiger Wärmetrocknung bei 230°C	1 400 N.

Diese Kugeln werden dann während 1 Stunde in kaltes Wasser getaucht. Nach diesem Aufenthalt beträgt ihre Gewichtsaufnahme an Wasser lediglich 1,6%.

Die mechanische Beständigkeit der Kugeln bleibt nach ihrem Aufenthalt in Wasser unverändert, und es wird kein Abbau ihrer Oberflächenbeschaffenheit während der Handhabung nach dem Eintauchen beobachtet.

Dieses Beispiel zeigt, daß die Zugabe von 5 % nativer Stärke und 0,05 % Ammoniumpersulfat sowie 0,1 % Kaliumsiliconate auf Trockengewicht, bezogen auf das Gewicht der Feinkohle des Brennstoffs, es ermöglicht, Agglomerate zu erhalten, die den Anforderungen der Technik hinsichtlich mechanischer Beständigkeit und Wasserbeständigkeit genügen, und es auch ermöglicht, stark die Wasseraufnahme dieser Agglomerate zu begrenzen, wenn diese unerwünscht ist.