

Brevet N° **85328** GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURGdu **18 avril 1984**Titre délivré : **24 SEP. 1984**

Monsieur le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Intellectuelle  
LUXEMBOURG

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

La société dite: **AKZO NV, Velperweg 76, à 6824 BM ARNHEM,** (1)  
**Pays-Bas, représentée par Monsieur Jacques de Muysen, agissant**  
**en qualité de mandataire** (2)

dépose(nt) ce **dix-huit avril 1984 quatre-vingt-quatre** (3)  
à **15** heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :  
**"Brennstoffbriketts"**. (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de **ARNHEM** le **23 février 1984**  
3. la description en langue **allemande** de l'invention en deux exemplaires;  
4. **//** planches de dessin, en deux exemplaires;  
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le **17 avril 1984**  
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :  
**voir au verso** (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de  
(6) **brevet** déposée(s) en (7) **Allemagne Fédérale**  
le **23 avril 1983 (No. P 33 14 764.7)** (8)

au nom de **AKZO GMBH** (9)  
**domicile**  
élit(éissent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg  
**35, bld. Royal** (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les  
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à **//** mois. (11)  
Le **mandataire**

### II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

à **15** heures



Pr. le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes,  
p. d.

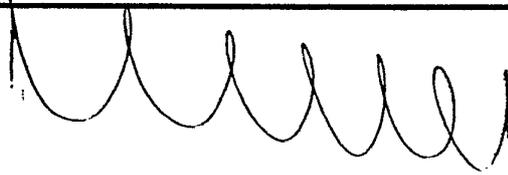
- Hans Georg SCHÄFER, Am Weberhof 17, à 5100 AACHEN, Allemagne Fédérale
- Wolfgang CIESLIK, Brüsseler Str. 40, à 5030 BORNHEIM, SECHTEN, Allemagne Fédérale
- Heinz OPDENWINKEL, Erberichshofstr. 36, à 5100 AACHEN, Allemagne Fédérale
- Axel VOGTS, Parkstr. 19, à 5190 STOLBERG, Allemagne Fédérale
- Günter POPPEL, Im Pützbroich, à 5160 DÜREN-NIEDERAU, Allemagne Fédérale
- Horst SCHÜRMAN, Grüner Weg 105, à 5160 DÜREN, Allemagne Fédérale

**BEANSPRUCHUNG DER PRIORITÄT**

der Patent/~~Gbm.~~ - Anmeldung

IN: DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Vom: 23. April 1983



**PATENTANMELDUNG**

in

**Luxemburg**

Anmelder: AKZO NV

Betr.: "Brennstoffbriketts".



Die Erfindung betrifft Brennstoffbriketts auf der Basis von im wesentlichen festen Brennstoffen wie Steinkohle, Koks, Braunkohle, Holzkohle u.dgl., die in Gegenwart von synthetischen organischen Verbindungen als Bindemittel und unter Verwendung eines weiteren Zusatzmittels durch Brikettieren erhalten worden sind sowie ein Verfahren zur Herstellung derartiger Brennstoffbriketts.

Es ist bekannt, aus pulverförmigem bzw. feinkörnigem oder grobkörnigem oder auf sonstige Weise zerkleinertem Brennstoffmaterial durch Verpressen Briketts herzustellen.

Eine Reihe von Brennstoffen besitzen von Natur aus bereits ein Bindemittel, z.B. die Braunkohle. Anderen Kohlesorten, z.B. dem Anthrazit oder Gemischen von Anthrazit mit anderen Kohlesorten muß noch ein Bindemittel bei der Brikettierung zugesetzt

werden, um zu Briketts zu gelangen, die einen genügenden Zusammenhalt des Brennstoffs aufweisen und somit ausreichende Festigkeiten und ein entsprechendes Feuerstandsverhalten zeigen.

Der Zusatz des Bindemittels soll aber nicht nur den Zusammenhalt des brikettierten Materials erhöhen, so daß anschließend eine bessere Handhabung der Briketts möglich ist, er soll auch das Brikettierverhalten des Preßgutes während der Brikettierung verbessern, z.B. um eine bessere Plastifizierung während des Formprozesses zu ermöglichen. Auch soll das Zusatzmittel das Brennverhalten des Brennmaterials wie Wirkungsgrad bei der Verbrennung, die Rauchbildung usw. nach Möglichkeit günstig beeinflussen.

In der Patent- und auch in der Fachzeitschriftenliteratur sind bereits zahlreiche Bindemittel beschrieben, die bei der Brikettierung von Koks, Anthrazit, Mager- oder Fettkohle oder Kohlegemischen u.dgl. eingesetzt werden sollen.

Die bisher bekannten Verfahren weisen jedoch in verschiedener Hinsicht Nachteile auf. So führt z.B. die Verwendung von Pech- und Asphaltbitumen als Bindemittel zu Briketts, die bei der Verbrennung stark qualmen und wegen Erweichen des Bindemittels zu schnell zerfallen. Dies hat u.a. zur Folge, daß bei der Verbrennung das vorhandene Material nicht vollständig ausgenützt wird und sich in der Asche noch sehr viel unverbrannter Kohlenstoff nachweisen läßt.

Steinkohlenteerpech als Bindemittel hat den Nachteil, daß sich in ihm krebserregende Stoffe befinden; deshalb sollte dessen Verwendung tunlichst vermieden werden. Der Einsatz von Pech ist darum als Bindemittel bei Briketts, die als Hausbrand-

material dienen sollen, aus Gründen des Umweltschutzes verboten. Nach dem Bundesemissionsschutzgesetz 1976 dürfen derartige Briketts nur in Öfen eingesetzt werden, bei denen eine Nachverbrennung der Rauchgase stattfindet.

In Glückauf-Forschungshefte 36(4)156-61(1975) werden zahlreiche Kunststoffe genannt, die als Bindemittel für die Herstellung von Steinkohlenbriketts eingesetzt worden sind. Dort wurde festgestellt, daß wäßrige Dispersionen von Kunststoffen zu Briketts mit Rußteerzahlen führen, die über 300 liegen und somit nicht als raucharme Briketts angesprochen werden können, für die gefordert wird, daß sie eine Rußteerzahl unter 200 aufweisen.

Bei einer ganzen Reihe von weiteren dort zitierten Kunststoffen ist ein verhältnismäßig hoher Anteil des Kunststoffes erforderlich, um eine ausreichende Bindung des Brennstoffs bei der Brikettierung zu erzielen. Bei einigen der dort erwähnten Kunststoffe ist es schwierig, eine ausreichende und genügend homogene Vermischung von Brennstoff und Bindemittel zu erreichen. Auch ist es in einer Reihe von Fällen erforderlich, Gemische von verschiedenen Kohlen einzusetzen. Schließlich benötigen einige der dort erwähnten Kunststoffe noch den Zusatz eines weiteren organischen Hilfsmittels, z.B. von Öl. Auch neigen einige der dort angegebenen Kunststoffe dazu, bei der Verbrennung Gase zu bilden, die zu Geruchsbelästigungen führen können.

In der DE-OS 3 114 141 schließlich wird die Mitverwendung von Polyvinylalkohol als synthetischem Bindemittel beschrieben. Nach der Lehre dieser Offenlegungsschrift wird jedoch noch ein kationisches Polyurethan mitverwendet, um ausreichende

Festigkeiten zu erhalten. Die Anfangsfestigkeiten der dort beschriebenen Brennstoffbriketts liegen allerdings verhältnismäßig niedrig.

Allen vorstehend erwähnten Zusammensetzungen ist jedoch gemeinsam, daß der im Brennstoff vorhandene Schwefel bei der Verbrennung nicht genügend festgehalten wird und somit zu einem großen Teil mit den Verbrennungsgasen in Form von gasförmigen Schwefelverbindungen, wie Schwefeldioxid in die Atmosphäre gelangen kann.

Obwohl bereits zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Brennstoffbriketts unter der Verwendung von Bindemitteln und sonstigen Zusatzstoffen bekannt sind, besteht deshalb noch ein Bedürfnis nach verbesserten Verfahren zur Herstellung von Brennstoffbriketts, die zu Briketts mit günstigen mechanischen Eigenschaften und einem vorteilhaften Brennverhalten führen und deren Verbrennungsgase weniger Stoffe enthalten, die zu einer Umweltbelastung führen könnten.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem auf einfache Weise durch Brikettieren von im wesentlichen festen Brennstoffen, die ein organisches Bindemittel sowie weitere Zusätze enthalten, Brennstoffbriketts herstellbar sind, die sich gut handhaben lassen und insbesondere bereits kurze Zeit nach dem Preßvorgang eine genügende Festigkeit aufweisen, d.h. eine gute Anfangsfestigkeit besitzen, so daß sie alsbald gelagert und transportiert werden können.

Aufgabe der Erfindung ist es ferner, Briketts zur Verfügung zu stellen, die sich durch gute Brenneigenschaften, wie Wirkungsgrad, Feuerstandsfestigkeit u.dgl. auszeichnen und deren Verbrennungsgase geringere Mengen an schwefelhaltigen Verbindungen enthalten.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Brennstoffbriketts in Gegenwart von synthetischen organischen Verbindungen als Bindemittel sowie einem weiteren Zusatzmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einem im wesentlichen festen Brennstoff, Polyvinylalkohol und Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid in Gegenwart von mindestens 1,0 Gewichtsprozent Wasser miteinander vermischt und in an sich bekannter Weise durch Pressen zu Briketts formt. Das Calciumoxid kann in Form von Branntkalk verwendet werden. Vorzugsweise werden 0,5 bis 4,5, insbesondere 1 bis 3 Gewichtsprozent Calciumoxid, bezogen auf das Trockengewicht des festen Brennstoffs, verwendet. Polyvinylalkohol wird zweckmäßig in Menge von 0,5 bis 2 Gewichtsprozent, berechnet als Trockensubstanz und bezogen auf den festen Brennstoff, eingesetzt. Der Polyvinylalkohol kann in wäßriger Lösung verwendet werden, wobei eine 15 bis 18%ige wäßrige Lösung bevorzugt ist.

Das Calciumoxid kann bis zu 50 %, insbesondere bis zu 20 % durch Calciumhydroxid, substituiert werden.

Als im wesentlichen fester Brennstoff ist Anthrazit besonders geeignet. Bei der Herstellung der Brennstoffbriketts gemäß der Erfindung kann das Brikettiergemisch zumindestens 95 % aus im wesentlichen festen Brennstoff, berechnet als Trockensubstanz, bestehen.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Brikettierung bei Temperaturen von 20 bis 50°C, insbesondere bei Umgebungstemperatur, durchgeführt.

Der Wassergehalt des Gemisches kann durch Einblasen von Wasserdampf eingestellt werden.

Gegenstand der Erfindung sind auch Brennstoffbriketts, die durch Brikettierung eines Gemisches, hergestellt durch Vermischen von im wesentlichen festem Brennstoff, Polyvinylalkohol und Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid in Gegenwart von mindestens 1,0 Gewichtsprozent Wasser, erhalten worden sind. Niederflüchtige Kohle ist ein bevorzugter

Brennstoff für die Brennstoffbriketts, wobei Anthrazit besonders geeignet ist.

Die Brennstoffbriketts können eine Anfangsdruckfestigkeit von 100 bis 250 N/cm<sup>2</sup>, gemessen nach einer Aushärtezeit von 20 Minuten nach dem Preßvorgang, aufweisen. Die Brennstoffbriketts gemäß der Erfindung zeichnen sich ferner insbesondere durch eine Trommelfestigkeit von mindestens 80 %, vorzugsweise von mindestens 90 %, aus. Die erfindungsgemäßen Brennstoffbriketts, welche unter Verwendung von niederflüchtiger Kohle, insbesondere von Anthrazit, gewonnen worden sind, besitzen vorzugsweise eine Rußteerzahl von weniger als 50.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst der zerkleinerte feste Brennstoff, der in Form von Körnern, Ruß, Staub, Bruchstücken, Abrieb oder dergleichen vorliegen kann, das Bindemittel, nämlich Polyvinylalkohol, vorzugsweise in wäßriger Lösung, und das Calciumoxid oder Magnesiumoxid oder eine Mischung der beiden Oxide, in an sich üblicher Weise miteinander vermischt.

Es hat sich gezeigt, daß die drei Komponenten sich sehr gut innerhalb kürzerer Zeiten innig miteinander vermengen lassen. Der Polyvinylalkohol verteilt sich, insbesondere wenn er in Form einer wäßrigen Lösung eingesetzt wird, sehr gut und gleichmäßig innerhalb des Brikettiergutes, so daß ein sehr guter Zusammenhalt des Brikettiergutes während des üblichen Brikettiervorgangs erreicht wird und man zu Brennstoffbriketts gelangt, die sehr homogen sind und deshalb eine sehr gleichförmige regelmäßige innere Struktur aufweisen.

Es lassen sich im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens alle

üblichen festen kohlenstoffhaltigen Brennstoffe der üblichen Körnung verarbeiten. Es können Brennstoffe verarbeitet werden, die eine übliche breite Streuung der Korngrößen aufweisen, es lassen sich auch Brennstoffe verarbeiten, die einen verhältnismäßig engen Korngrößenbereich enthalten. Die Größe der Körner und die Verteilung der Korngrößen kann durch übliche Siebanalyse bestimmt werden.

Im Rahmen der Erfindung lassen sich die verschiedensten Sorten von festen Brennstoffmaterialien einsetzen. So kann Steinkohle jeder Art brikettiert werden, wie Flammkohle, Fett- und Magerkohle. Besonders geeignet sind niederflüchtige Kohlen, insbesondere Anthrazit. Unter niederflüchtigen Kohlen sind Kohlen zu verstehen, die einen niedrigen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen enthalten. Bei diesen Bestandteilen handelt es sich um die Gase und Dämpfe, welche bei der Erhitzung der Kohle unter Luftabschluß bei 900°C entweichen. Je weniger flüchtige Bestandteile eine Kohle enthält, desto höher ist der Anteil an Kohlenstoff.

Auch lassen sich Braunkohlen verschiedenster Provenienzen sowie Holzkohle einsetzen. Es ist auch möglich, die verschiedensten Kohlesorten miteinander zu vermischen und auf diese Weise dem Brikettiervorgang zuzuführen.

Polyvinylalkohol ist ein an sich bekanntes, im Handel erhältliches Produkt, das vorzugsweise durch Verseifen von Polyvinylacetat hergestellt wird. Es können Polyvinylalkohole mit den verschiedensten Polymerisationsgraden bzw. Viskositäten eingesetzt werden.

Im Rahmen der Erfindung geeignete handelsübliche Polyvinylalkohole werden z.B. von der Firma Hoechst AG, Frankfurt/Hoechst

unter der Handelsbezeichnung MOWIOL vertrieben. In den am Anmeldetag zugänglichen Firmenprospekten B1 "Das MOWIOL-Sortiment" und A1 "Zur Geschichte des MOWIOLS" (Farbwerke Hoechst AG G1103, Ausgabe September 1976) werden derartige Polyvinylalkohole näher beschrieben.

Besonders geeignet sind vollverseifte Polyvinylalkohole, d.h. Polyvinylalkohole, die keine oder nur in untergeordnetem Maße Acetylgruppen aufweisen.

Im Rahmen der Erfindung wird Polyvinylalkohol, vorzugsweise als wäßrige Lösung, dem Brikettiergut zugefügt. Entsprechende wäßrige Lösungen können entweder aus Wasser und trockenem Polyvinylalkohol hergestellt werden; Polyvinylalkohol kann jedoch auch als wäßrige Lösung verschiedenster Viskositäten käuflich erworben werden.

Die Viskosität der wäßrigen Lösungen hängt ab von der Konzentration des gelösten Polyvinylalkohols, seines Molekulargewichts und selbstverständlich auch von der Temperatur der Lösung. Die Viskosität der Lösung kann je nach Molekulargewicht, Konzentration und Temperatur in weiten Grenzen schwanken und liegt im allgemeinen in den Größenordnungen von 1 bis 10 000 mPa.s. Sehr geeignet sind im Rahmen der Erfindung wäßrige Polyvinylalkohollösungen mit einer Konzentration von 15 bis 18 % Polyvinylalkohol.

Der Polyvinylalkohol läßt sich besonders, wenn er als wäßrige Lösung vorliegt, sehr gut mit den übrigen Komponenten des Brikettiergemischs vermengen und verteilt sich gleichmäßig innerhalb der Brikettiermasse.

Calciumoxid kann in reiner Form aber auch als technisches Produkt eingesetzt werden. Vorzugsweise wird gebrannter Kalk verwendet. Es versteht sich von selbst, daß das Calciumoxid auf eine Körnung gebracht wird, die eine gleichmäßige Vermischung mit Polyvinylalkohol und dem festen Brennstoff zuläßt. Dazu sind Calciumoxid-Produkte der üblichen Körnung geeignet. Nähere Hinweise über die Körnung von Calciumoxid sind in der Deutschen Industrie Norm DIN 1060 angegeben.

Auch Magnesiumoxid kann in reiner oder in technischer Form eingesetzt werden. Es können auch Gemische von Calciumoxid und Magnesiumoxid durch Vermischen der beiden Oxide hergestellt und eingesetzt werden.

Sehr geeignet sind auch Calcium- bzw. Magnesiumoxide, die durch Brennen von in der Natur vorkommenden Calcium- und/oder Magnesium enthaltenden Carbonaten entstehen. Zu diesen Carbonaten sind auch die Sedimentgesteine zu zählen, wie sie in Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie 4. Auflage, Band 13, Seite 497 ff., insbesondere Seite 498, beschrieben werden.

Das Mischen der einzelnen Komponenten, nämlich des festen Brennstoffs, wie zerkleinerte Steinkohle, Anthrazit u.dgl., des Calciumoxids und/oder Magnesiumoxids sowie des eingesetzten Polyvinylalkohols kann auf an sich bekannte Weise durchgeführt werden. Dazu eignen sich übliche Mischvorrichtungen. Es ist ohne weiteres möglich, im Rahmen der Erfindung die Komponenten kalt zu mischen; in manchen Fällen ist jedoch ein Mischen bei höheren Temperaturen, z.B. bei 80°C angezeigt.

Der Wassergehalt, welcher beim Mischen des festen Brennstoffs, des Polyvinylalkohols und des Calcium- und/oder Magnesiumoxids erforderlich ist, läßt sich auf einfache Weise erhalten. So wird ein entsprechender Wassergehalt vielfach bereits erreicht, wenn man den Polyvinylalkohol in Form einer wäßrigen Lösung zugibt.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß man in das Gemisch Wasserdampf einbläst. Dadurch wird nicht nur der Wassergehalt eingestellt bzw. erhöht, sondern es tritt auch eine Temperaturerhöhung des Gemisches ein, was für das Vermischen und das Pressen von Vorteil sein kann.

Durch Einstellen von Wassergehalt und Temperatur läßt sich die Verweilzeit im Mischer, welche notwendig ist, um ein gutes, störungsfrei brikettierbares Gemisch zu erhalten, beeinflussen.

Je verdünnter eine wäßrige Polyvinylalkohollösung ist oder je mehr Wasserdampf eingeblasen wird, desto schneller verteilt sich der Polyvinylalkohol im Gemisch, umso besser werden die Bindemittel im allgemeinen auch aktiviert.

Der Wassergehalt soll mindestens 1,0 Gewichtsprozent des Gemisches betragen, brauchbare Werte liegen auch darüber und sind z.B. 3 oder 5 % oder darüber. Eine Reihe von Kohlesorten, insbesondere Braunkohle, besitzen schon von Hause aus einen hohen Wassergehalt, so daß beim Mischen nicht unbedingt noch Wasser, gleich in welcher Form, zugegeben werden braucht. Es empfiehlt sich jedoch, sehr feuchte Braunkohle auf Wassergehalte unter 20 % vorzutrocknen, bevor sie dem Mischer zugeführt werden.

Es kann vorteilhaft sein, den beim Mischen der Komponenten vorhandenen Wasser- bzw. Feuchtigkeitsgehalt auf dem Wege bis zur Presse zu reduzieren. Der günstigste Feuchtigkeitsgehalt für das Pressen hängt bis zu einem gewissen Grad von der Natur des verwendeten Brennstoffs ab; so wird bei Braunkohle im allgemeinen mit höheren Gehalten gepreßt. Bei Anthrazit hingegen reichen niedrigere Feuchtigkeitsgehalte aus. Ein bevorzugter Bereich für das Pressen von Anthrazit enthaltenden Gemischen liegt z.B. einem Wasser- bzw. Feuchtigkeitsgehalt von ungefähr 2 bis 3 %.

Der Wassergehalt auf dem Wege vom Mischer bis zur Presse läßt sich auf an sich bekannte Weise reduzieren, z.B. durch Absaugen oder Abziehen der Dämpfe, häufig Brügendämpfe genannt.

Die Brikettierung läßt sich mit einfachen üblichen Brikettiertechniken durchführen. Es ist nicht erforderlich, besondere Verfahrenstechniken anzuwenden, so daß übliche bereits vorhandene Maschinen eingesetzt werden können. Geeignete Brikettiervorrichtungen sind Walzenpressen, Ringwalzenpressen, Strangpressen, Matrizenpressen u.dgl. Nähere Einzelheiten über übliche Brikettierverfahren sind in Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie 4. Auflage, Band 2, Seite 315 bis 320 sowie in Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie 3. Auflage, Seite 380 ff. angegeben.

Der Brikettiervorgang, d.h. das Pressen des Brikettierguts kann ebenfalls auf übliche Weise und bei üblichen Temperaturen durchgeführt werden. Es ist sowohl eine Kaltbrikettierung als auch eine Warmbrikettierung möglich.

Ein Teil des eingesetzten Calciumoxids kann durch Calciumhydroxid substituiert werden. Eine übliche Form von Calciumhydroxid ist Kalkmilch oder gelöschter Kalk.

Dabei kann das Calciumoxid bis zu 50 Mol-% durch die entsprechende Menge Calciumhydroxid substituiert werden. Vorzugsweise wird das Calciumoxid bis zu 20 % durch Calciumhydroxid substituiert.

Werden hochviskose Polyvinylalkohollösungen eingesetzt, so ist es zweckmäßig, das Brikettiergut beim Mischen zu beheizen, damit eine bessere Vermischung und Verteilung stattfindet.

Die Briketts können nach dem Preßvorgang in üblicher Weise ausgehärtet werden. Zweckmäßigerweise findet das Härten bei Raumtemperatur statt; es ist nicht erforderlich, eine Aushärtung bei höheren Temperaturen durchzuführen.

Die erfindungsgemäßen Brennstoffbriketts weisen bereits kurze Zeit, nämlich 20 Minuten nach dem Preßvorgang eine sehr hohe Festigkeit, d.h. eine hohe sogenannte Anfangsfestigkeit, auf und können deshalb vom Transportband, auf das sie nach Verlassen der Brikettierpresse abgelegt werden, alsbald entfernt werden und entweder zunächst gelagert oder sofort transportiert werden. Die Briketts härten noch eine Zeitlang weiter aus und erreichen ihre sogenannte Endfestigkeit nach einer Zeitspanne von etwa 1 Woche nach dem Pressen. Die im Rahmen der Erfindung angegebenen Trommelfestigkeiten sind Endfestigkeiten, die nach einer Lagerung von 1 Woche bestimmt worden sind.

In einer ganzen Reihe von Brikettierverfahren wird eine sogenannte Vorverdichtung des Brikettierguts durchgeführt; im Rahmen der Erfindung ist es nicht erforderlich, eine solche Vorverdichtung durchzuführen; es ist jedoch ohne weiteres möglich, dem Brikettiervorgang im Rahmen der Erfindung auch eine Vorverdichtung vorangehen zu lassen.

Es war besonders überraschend, daß das erfindungsgemäße Verfahren zu Briketts mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften führt. So werden insbesondere Anfangsfestigkeiten, d.h. Kaltdruckfestigkeiten, bestimmt 20 Minuten nach dem Preßvorgang, von über 100 N/cm<sup>2</sup> erzielt. Vielfach werden sogar Werte von über 250 N/cm<sup>2</sup> erreicht. Auch die Warmdruckfestigkeiten der erhaltenen Briketts sind ausgezeichnet.

Aufgrund der guten Anfangsfestigkeiten lassen sich die erhaltenen Briketts sehr gut handhaben und bereits kurze Zeit nach dem Preßvorgang verladen, lagern und transportieren.

Besonders überraschend war es, daß die erhaltenen Brennstoffbriketts gemäß der Erfindung sehr wasserfest sind und deshalb gegen Einflüsse der Witterung, wie z.B. Regen, weitgehend beständig sind und ihre Form und ihre mechanischen Eigenschaften in notwendigem Umfang behalten.

Die Brennstoffbriketts gemäß der Erfindung zeigen ein sehr gutes Abriebverhalten, was sich insbesondere auch in einer hohen Trommelfestigkeit bemerkbar macht. Die hohe Trommelfestigkeit ist weiter ein Zeichen für die gleichmäßige Struktur der Briketts und den guten inneren Zusammenhalt des Materials und des Fehlens von Inhomogenitäten oder Bereichen innerhalb des Briketts, die eine unzureichende oder verringerte Bindung aufweisen.

Besonders überraschend ist, daß man unter der Verwendung von Polyvinylalkohol und Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid zu raucharmen Briketts kommen kann, die beim Einsatz von niedrigflüchtigen Kohlen, wie Anthrazit, zu Briketts führt, die Rußteerzahlen besitzen, die unter 50 liegen.

Der Wirkungsgrad der Brennstoffbriketts gemäß der Erfindung ist sehr gut; der Rostdurchfall ist niedrig und liegt sowohl bei maximaler Brennlast als auch bei Schwachlast in sehr günstigen Bereichen.

Die Rußteerzahl wird nach einer Methode bestimmt, wie sie in Glückauf-Forschungshefte 36 (4) 157, Spalte 1 (1959) beschrieben wird.

Die Trommelfestigkeit ist eine Kenngröße für die Haltbarkeit der Briketts. Die Größe des Abriebs ist ein Maß für die Verluste, die beim Verladen und Lagern der Briketts auftreten.

Die Trommelfestigkeit wird in einer Trommel mit einem Durchmesser von 250 mm Durchmesser und einer Länge von 150 mm ermittelt. Im Inneren der Trommel befinden sich jeweils um 90° versetzt 20 mm breite Stege, die die Briketts nach oben fördern. Die Trommel dreht sich während des Tests in 4 Minuten 100 mal. Der Abrieb wird gravimetrisch bestimmt.

Die Druckfestigkeitsbestimmungen wurden auf einer 60 kN Prüfpresse der Firma Losenheim Werk Düsseldorf, Düsseldorf-Grafenberg (Deutschland) zwischen zwei Stempeln mit einem Durchmesser von 15 mm ermittelt. Der Vorschub betrug 25 mm/min. Zur Prüfung wurden halbkissenförmige und auf der Kissenfläche abgeflachte Briketts eingesetzt. Dadurch stehen für die Festigkeitsbestimmung planparallele Flächen zur Verfügung.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

-----

98 kg Anthrazit mit einer Körnung von 3-0 mm und einem Wassergehalt von 2 % werden in einem beheizten Mischer innerhalb von 20 Minuten auf 80°C erwärmt. 1 kg Polyvinylalkohol (Mowiol 4-98), gelöst in 5,6 kg Wasser wird 15 Minuten lang untergemischt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 1 kg gebranntem Kalk. Die gesamte Mischzeit beträgt 40 Minuten. Durch Erwärmen und infolge der freiwerdenden Reaktionswärme steigt die Temperatur. Der Wassergehalt der Mischung wird bis zum Preßbeginn durch Absaugen der Dämpfe auf 2,2 % gesenkt. Das Pressen erfolgte mit Hilfe einer Walzenpresse. Nach 20 Minuten zeigen die Briketts eine Festigkeit von 131 N/cm<sup>2</sup>. Die Endfestigkeit beträgt 390 N/cm<sup>2</sup>. Die Trommelfestigkeit beträgt 92 %.

Beispiel 2

-----

97 kg Anthrazit werden wie in Beispiel 1 mit der gleichen Menge wäßriger Lösung an Polyvinylalkohol, jedoch mit 2 kg Branntkalk vermischt und brikettiert. Die Festigkeiten betragen nach 20 Minuten bei einem Wassergehalt von 2 % 1,74 N/cm<sup>2</sup> und nach 8 Tagen 371 N/cm<sup>2</sup>. Die Trommelfestigkeit beträgt 86 %.

Beispiel 3

-----

97 kg Anthrazit und 2 kg Polyvinylalkohol-Granulat (Mowiol 4-98) werden in 20 Minuten in einem beheizten Mischer auf 80°C erwärmt. Die Aktivierung des Bindemittels erfolgt durch Zugabe von Dampf. Die Temperatur im Mischer steigt auf 100°C, der Wassergehalt auf 8 %. Nach 15 Minuten wird 1 kg gebrannter Kalk zugegeben. Der Wassergehalt reduziert sich bis zum Pressen auf 3 %. Die Endfestigkeit beträgt 450 N/cm<sup>2</sup>.

Beispiel 4

-----

zu 98,5 kg Anthrazit mit einem Wassergehalt von 0,5 % werden 0,5 kg Polyvinylalkohol (Mowiol 4-98) gelöst in 2,8 kg Wasser gegeben und vermischt. Die Zugabe von 1 kg gebranntem Kalk erfolgt nach 15 Minuten. Die gesamte Mischzeit beträgt 30 Minuten. Gepreßt wird mit einem Wassergehalt von 2,3 %. Nach 8 Tagen werden 125 N/cm<sup>2</sup> erreicht.

Beispiel 5

-----

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 2, anstelle des vollverseiften Typs Mowiol 4-98 wird jedoch der teilverseifte Polyvinylalkohol Typ Mowiol 4-98 eingesetzt. Die Festigkeiten betragen nach 20 Minuten 90 N/cm<sup>2</sup> und nach 8 Tagen 333 N/cm<sup>2</sup>.

*K*

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Brennstoffbriketts in Gegenwart von synthetischen organischen Verbindungen als Bindemittel sowie einem weiteren Zusatzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man einen im wesentlichen festen Brennstoff, Polyvinylalkohol und Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid in Gegenwart von mindestens 1,0 Gewichtsprozent Wasser miteinander vermischt und in an sich bekannter Weise durch Pressen zu Briketts formt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Calciumoxid in Form von Branntkalk verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,5 bis 4,5 Gewichtsprozent Calciumoxid, bezogen auf das Trockengewicht des festen Brennstoffs, verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 bis 3 % Calciumoxid verwendet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,5 bis 2 Gewichtsprozent Polyvinylalkohol, berechnet als Trockensubstanz und bezogen auf den festen Brennstoff, verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyvinylalkohol in wäßriger Lösung verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine 15 bis 18%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol verwendet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man vollverseiften Polyvinylalkohol verwendet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Calciumoxid bis zu 50 % durch Calciumhydroxid substituiert.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Calciumoxid bis zu 20 % substituiert.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als festen Brennstoff Anthrazit verwendet.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens 95 % festen Brennstoff, berechnet als trockene Substanz, verwendet.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen von 20 bis 50°C brikettiert.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wassergehalt des Gemisches durch Einblasen von Wasserdampf einstellt.

15. Brennstoffbriketts, erhalten durch Brikettieren eines Gemisches, hergestellt durch Vermischen von im wesentlichen festem Brennstoff, Polyvinylalkohol und Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid in Gegenwart von mindestens 1,0 Gewichtsprozent Wasser.
16. Brennstoffbriketts nach Anspruch 15, gekennzeichnet durch niederflüchtige Kohle als Brennstoff.
17. Brennstoffbriketts nach Anspruch 16, gekennzeichnet durch Anthrazit als niederflüchtige Kohle.
18. Brennstoffbriketts nach einem der Ansprüche 15 bis 17, gekennzeichnet durch eine Anfangsdruckfestigkeit von 100 bis 250 N/cm<sup>2</sup>, gemessen nach einer Aushärtezeit von 20 Minuten nach dem Preßvorgang.
19. Brennstoffbriketts nach einem der Ansprüche 15 bis 18, gekennzeichnet durch eine Trommelfestigkeit von mindestens 80 %.
20. Brennstoffbriketts nach Anspruch 19, gekennzeichnet durch eine Trommelfestigkeit von mindestens 90 %.
21. Brennstoffbriketts nach einem der Ansprüche 16 oder 17, gekennzeichnet durch eine Rußteerzahl von weniger als 50.

