

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 83400145.5

51 Int. Cl.³: **C 10 L 1/32**

22 Date de dépôt: 21.01.83

30 Priorité: 29.01.82 FR 8201421

43 Date de publication de la demande:
17.08.83 Bulletin 83/33

84 Etats contractants désignés:
BE DE GB IT NL SE

71 Demandeur: Etablissement public dit:
CHARBONNAGES DE FRANCE
9, Avenue Percier
F-75008 Paris(FR)

72 Inventeur: Merry, Jean-Louis
68 rue de la Vallée
F-60550 Verneuil en Halatte(FR)

74 Mandataire: Dubost, Thierry
Société Chimique des Charbonnages S.A. Service
Propriété Industrielle B.P. No 49
F-62160 Bully Les Mines(FR)

54 **Suspensions aqueuses d'au moins un combustible solide et un procédé pour leur préparation.**

57 Suspensions aqueuses contenant au moins 60 % en poids d'au moins un combustible solide caractérisées en ce qu'elles contiennent de 0,01 à 1 % en poids d'au moins un agent tensio-actif, de 0,01 à 1 % en poids d'au moins un dispersant et de 0,01 à 0,1 en poids d'au moins un gélifiant. Avantageusement la granulométrie du combustible solide est telle que 80 % en poids des grains aient une dimension inférieure à 80 microns.

Le procédé de préparation consiste à broyer le combustible solide en milieu humide et à ajouter au moins un agent tensio-actif, un dispersant et un gélifiant. Avantageusement le combustible solide est contenu dans des schlamms de lavoirs à charbon.

Les suspensions aqueuses peuvent être utilisées comme combustible ou en vue de leur gazéification.

La présente invention concerne des suspensions aqueuses d'au moins un combustible solide et un procédé pour leur préparation. Ces suspensions sont remarquablement stables et peuvent être utilisées notamment comme combustible ou en vue de leur gazéification.

5 Les tentatives actuelles pour substituer les combustibles solides aux combustibles liquides dérivés du pétrole se heurtent aux difficultés de stockage, de manutention et de mise en oeuvre inhérentes aux combustibles solides. On a déjà proposé d'y remédier en utilisant, par exemple, le
10 charbon soit sous forme pulvérisée, soit sous forme dispersée dans un liquide. Le charbon pulvérisé a l'inconvénient d'être dangereux à manipuler et à mettre en oeuvre, à cause de ses caractéristiques d'inflammabilité et d'explosibilité. Les suspensions de charbon dans les combustibles liquides tels que le fuel présentent les mêmes problèmes de stockage que les combustibles d'origine pétrolière et, de plus, ne peuvent généralement pas
15 être pompées et mises en oeuvre sans être préalablement réchauffées. Au contraire, les suspensions de charbon dans l'eau ne sont pas inflammables au stockage et peuvent être pompées et utilisées dans des brûleurs sans être préalablement réchauffées. L'emploi de telles suspensions comme combustible est donc particulièrement avantageux. Toutefois, pour présenter
20 les mêmes avantages que les combustibles liquides classiques, ces suspensions doivent contenir au moins 60 % en poids de charbon, être parfaitement stables au stockage et pouvoir être pompées et dispersées par les brûleurs sans difficultés particulières.

On a déjà proposé l'utilisation de suspensions de charbon dans
25 l'eau comme combustible. Les mélanges qui ont été proposés jusqu'à maintenant obtiennent leur stabilité au stockage soit grâce à une répartition granulométrique particulière, soit grâce à la présence de divers additifs agissant notamment comme dispersants. Toutefois, l'obtention d'une répartition granulométrique particulière est une opération relativement coûteuse ; par ailleurs les indications données dans les textes de l'art
30 antérieur sur les divers additifs utilisables ne permettent pas d'obtenir des suspensions ayant une stabilité suffisante.

Le demandeur a maintenant trouvé des suspensions aqueuses contenant au moins 60 % en poids d'au moins un combustible solide, qui sont
35 stables au stockage et peuvent être pompées et dispersées dans des brûleurs sans difficultés particulières.

Un objet de l'invention concerne des suspensions aqueuses contenant au moins 60 % en poids d'au moins un combustible solide, caractérisées en ce qu'elles contiennent :

- de 0,01 à 1 % en poids d'au moins un agent tensio-actif
- de 0,01 à 1 % en poids d'au moins un dispersant et
- de 0,01 à 0,1 % en poids d'au moins un gélifiant.

Le combustible solide est choisi, par exemple, parmi le charbon,
5 le lignite, les brais de houille ou de pétrole, et leurs mélanges.

Les agents tensio-actifs, encore appelés agents de surface ou
détergents ou surfactants, sont, comme il est connu, des composés suscep-
tibles de modifier la tension superficielle du milieu en lui conférant
des propriétés de mouillabilité. Ce sont des molécules possédant des
10 groupements à caractère hydrophile et hydrophobe marqué. Il peut s'agir
d'agents tensio-actifs anioniques (par exemple les alkylarylsulfonates
de métal alcalin), cationiques (par exemple des sels d'ammonium quater-
naire) ou non ioniques (par exemple des polyéthers oxydes). Les tensio-
actifs préférés pour la présente invention sont les alkylarylsulfonates
15 de métal alcalin, par exemple les alkylnaphtalènesulfonates de sodium.

Les dispersants, encore appelés défloculants, sont des composés
capables de créer ou d'amplifier la formation de charges électriques de
même signe à la surface des particules de combustible solide. Ils favori-
sent donc la création de forces de répulsion de nature électrique entre
20 ces particules. Avantageusement on utilise les silicates de métal alcalin
(notamment les métrasilicates), les polyphosphates de métal alcalin et les
sels alcalins de polyacides organiques (notamment les polyacrylates).

Les agents tensio-actifs anioniques et en particulier les alkyl-
arylsulfonates de métal alcalin ont également des propriétés dispersantes.
25 Elles sont toutefois insuffisantes pour permettre à ces produits d'être
utilisés seuls dans les suspensions faisant l'objet de l'invention.

Les gélifiants sont des composés susceptibles de former dans
l'eau des solutions ou des suspensions colloïdales à caractère thixotro-
pique. Ils confèrent par conséquent aux suspensions de combustibles solides
30 dans l'eau une forte viscosité au repos sans nuire à leurs propriétés
de pompabilité et de dispersibilité dans les brûleurs. On utilise avanta-
geusement les éthers de cellulose, par exemple la carboxyméthylcellulose
ou la méthylcellulose.

Avantageusement le combustible solide est présent dans les
35 suspensions aqueuses selon l'invention à l'état broyé de telle façon que
80 % en poids des grains aient une dimension inférieure à 80 microns. En
effet on a constaté que si 80 % des grains ont une dimension supérieure
à 80 microns, les suspensions aqueuses présentent des difficultés de
combustion, et que si plus de 80 % des grains ont une dimension inférieure

à 80 microns les suspensions obtenues sont difficilement pompables.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de préparation des suspensions décrites ci-dessus. Ce procédé consiste à broyer le combustible solide en milieu humide et à ajouter au mélange de combustible solide et d'eau, avant, pendant ou après le broyage :

- de 0,01 à 1 % en poids d'au moins un agent tensio-actif
- de 0,01 à 1 % en poids d'au moins un dispersant
- de 0,01 à 0,1 % en poids d'au moins un gélifiant et
- de l'eau en quantité suffisante pour que la suspension obtenue contienne au moins 60 % en poids de combustible solide.

Avantageusement l'opération de broyage est telle que 80 % en poids des grains de combustible solide aient une dimension inférieure à 80 microns.

Avantageusement la quantité d'eau ajoutée pendant la mise en oeuvre du procédé est telle que l'on obtienne une suspension aqueuse de combustible solide contenant de 60 à 80 % en poids de combustible solide.

Les suspensions aqueuses selon l'invention peuvent également être obtenues par dispersion de combustible solide sec dans l'eau.

Le broyage humide en phase liquide est préféré car il ne présente pas les risques d'explosion inhérents au broyage à sec et ne nécessite pas un séchage préalable du combustible solide. D'autre part, il permet de réduire l'énergie nécessaire au broyage quand il est réalisé, comme il est connu en soi, en présence d'agents facilitant la comminution du combustible solide. De tels additifs s'introduisent dans les fissures du combustible solide au cours du broyage et les empêchent de se refermer, agissant par conséquent comme agents fracturants ou fragilisants. Parmi les additifs ayant cette propriété on peut citer la tétraline, la pyridine, l'éthanolamine, l'acrylonitrile, l'orthocyclohexylphénol, le silicoaluminate de sodium.

Une matière première intéressante pour la préparation des suspensions selon l'invention est constituée par les schlamms de lavoirs à charbon qui constituent un produit déjà divisé et n'ayant guère actuellement d'autre application que la combustion sur place.

Un mode particulier de préparation des suspensions selon l'invention consiste, au préalable, à soumettre les schlamms à un traitement d'épuration, par exemple par flottation, pour amener leur teneur en résidu non combustible à une valeur inférieure à 10 % et de préférence de l'ordre de 6 à 8 % (exprimée en poids par rapport au charbon sec), puis à les soumettre à un broyage complémentaire en milieu liquide jusqu'à amener

leur granulométrie à une valeur telle que 80 % en poids des grains aient une dimension inférieure à 80 microns, et à ajouter, avant ou pendant le broyage, de l'eau et les additifs décrits ci-dessus de manière à réaliser un produit final contenant de préférence de 60 à 80 % en poids de charbon.

5

EXEMPLE

Des schlamms de lavoirs à charbon obtenus à partir d'un charbon de Freyming (flambant gras) sont soumis à un traitement de flottation en présence de 400 grammes par tonne d'un mélange à 25 % de méthylisobutylcarbinol et 75 % de fuel léger. Ledit traitement de flottation est suivi d'une filtration ou d'une centrifugation et d'un tamisage ; on obtient ainsi un charbon à 15 % d'eau et 6 % de cendres (exprimées en poids par rapport au charbon sec).

10

Ce charbon est soumis à un broyage humide de manière à obtenir un produit dont 80 % en poids des grains aient une dimension inférieure à 80 microns. On ajoute au cours du broyage :

15

- 0,1 % en poids de méthylène bis-naphtalènesulfonate de sodium,
- 0,1 % en poids de métasilicate de sodium
- 0,03 % en poids de méthylcellulose
- de l'eau en quantité suffisante pour obtenir un mélange à 60 % de charbon, en poids.

20

La suspension obtenue a une viscosité au repos qui lui confère une grande stabilité au stockage. Le rhéogramme du produit montre qu'il se cisaille aux environs de 2 s^{-1} et que la viscosité, après cisaillement pendant 2 minutes à 100 s^{-1} , est de 670 centipoises.

25

Ce produit a été brûlé dans une chaudière expérimentale d'une puissance de 1 mégawatt thermique munie d'un brûleur tel que décrit dans le brevet français n° 2.054.741 avec un excès d'air de 20 %. Le rendement thermique de combustion est de 80,3 % contre 89,2 % pour une combustion de charbon pulvérisé sec brûlant dans les mêmes conditions, soit un écart de 8,9 % seulement.

30

Pour montrer l'intérêt de la combinaison entre l'agent tensioactif et le dispersant, on a mesuré la viscosité, après cisaillement pendant 2 minutes à 100 s^{-1} , d'un mélange à 60 % en poids de charbon contenant :

35

- soit 0,1 % en poids de méthylène bis-naphtalènesulfonate de sodium,
- soit 0,2 % en poids de métasilicate de sodium,
- soit 0,1 % en poids de méthylène bis-naphtalènesulfonate de sodium et 0,1 % en poids de métasilicate de sodium.

Les viscosités mesurées ont été, dans le premier cas de 652 centipoises, dans le second cas de 670 centipoises, dans le troisième de 380 centipoises. On constate par conséquent un effet de synergie de la combinaison des 2 additifs sur la viscosité des mélanges.

REVENDICATIONS

1. Suspensions aqueuses contenant au moins 60 % en poids d'eau moins un combustible solide caractérisées en ce qu'elles contiennent :
- de 0,01 à 1 % en poids d'eau moins un agent tensio-actif
 - de 0,01 à 1 % en poids d'eau moins un dispersant et
 - 5 - de 0,01 à 0,1 % en poids d'eau moins un gélifiant.
2. Suspensions aqueuses selon la revendication 1 caractérisées en outre en ce que la granulométrie du combustible solide est telle que 80 % en poids des grains aient une dimension inférieure à 80 microns.
3. Suspensions aqueuses selon l'une des revendications 1 et 2
- 10 caractérisées en ce que l'agent tensio-actif est choisi parmi les agents tensio-actifs anioniques.
4. Suspensions aqueuses selon la revendication 3 caractérisées en ce que l'agent tensio-actif anionique est un alkylarylsulfonate de métal alcalin.
- 15 5. Suspensions aqueuses selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisées en ce que le dispersant est un silicate de métal alcalin.
6. Suspensions aqueuses selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisées en ce que le gélifiant est un éther de cellulose.
7. Procédé de préparation des suspensions aqueuses selon l'une
- 20 des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'on broie le combustible solide en milieu humide et en ce qu'on ajoute au mélange de combustible solide et d'eau avant, pendant ou après broyage :
- de 0,01 à 1 % en poids d'eau moins un agent tensio-actif
 - de 0,01 à 1 % en poids d'eau moins un dispersant
 - 25 - de 0,01 à 0,1 % en poids d'eau moins un gélifiant et
 - de l'eau en quantité suffisante pour que la suspension obtenue contienne au moins 60 % en poids de combustible solide.
8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'on broie le combustible solide jusqu'à ce que 80 % en poids des grains aient
- 30 une dimension inférieure à 80 microns.
9. Procédé selon l'une des revendications 7 et 8 caractérisé en ce que l'eau est ajoutée en quantité telle que la suspension obtenue contienne de 60 à 80 % en poids de combustible solide.
10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9 caractérisé en
- 35 ce qu'on broie le combustible solide en présence d'un additif facilitant la comminution du combustible solide.
11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10 caractérisé en ce que le combustible solide est contenu dans des schlamms de lavoirs à charbon.

12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que les schlamms sont, préalablement au broyage, épurés jusqu'à ce que leur teneur en résidu non combustible soit inférieure à 10 %.

5 13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que l'épuration est effectuée par flottation.

0086129

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 83 40 0145

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ³)
A	FR-A-2 353 629 (TEXACO) * Revendications 1,3,4; page 4, ligne 9 - page 5, ligne 2 *	1,2,3, 7,8	C 10 L 1/32
A	FR-A-2 393 053 (A.B. SCANIAINVENTOR) * Revendications 1,8,9,10,11,13,14 *	1,2,7, 8,9	
A	FR-A-2 355 904 (TEXACO) * Revendications 1,2,5,6 *	1,2,3, 7,8	
A	FR-A-2 324 712 (KELLER CORPORATION) * Page 18, lignes 15-24; revendications 1,3 *	1,6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)
A	FR-A-2 235 860 (MARATHON OIL CY.) * Revendications 1,7,9,16,20,26; page 4, lignes 13-16 *	1,2,3, 7,8	C 10 L
A	DE-C- 430 399 (NACHENIUS) * Revendication 1,2; page 1, lignes 12-18 *	1,11	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29-04-1983	Examineur DE HERDT O.C.E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	