

①②

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

②① Numéro de dépôt: 84402685.6

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 L 1/32**

②② Date de dépôt: 20.12.84

③① Priorité: 04.01.84 FR 8400074

④③ Date de publication de la demande:
10.07.85 Bulletin 85/28

⑧④ Etats contractants désignés:
DE GB NL SE

⑦① Demandeur: **ELF FRANCE Société Anonyme dite:**
137, Rue de l'Université
F-75340 Paris Cedex 07(FR)

⑦② Inventeur: **Bernasconi, Christian**
168, Chemin de bois Cantal Charly
F-69390 Vernaison(FR)

⑦② Inventeur: **Girard, Philippe**
Aubressin
F-38121 Reventin Vaugris(FR)

⑦② Inventeur: **Llinares, Michel**
52 Rue des Collonges - Bt D
F-69230 Saint Genis Laval(FR)

⑦② Inventeur: **Trompette, Anne-Christine**
304 Cours Emile Zola
F-69100 Villeurbanne(FR)

⑦④ Mandataire: **Boillot, Marc**
SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE Département
Propriété Industrielle Tour Aquitaine - Cedex No 4
F-92080 Paris la Défense(FR)

⑤④ Procédé de préparation de mélanges charbon-eau.

⑤⑦ Procédé de préparation de mélanges contenant 60 à 85 % de charbon broyé 15 à 40 % d'eau et au moins un additif. L'additif est ajouté progressivement pendant le broyage du charbon. La quantité d'additif correspond à chaque moment à la surface spécifique disponible.

Les mélanges charbon-eau préparés selon l'invention sont des liquides pompables, faciles à transporter.

ELF FRANCE - DPI 4302

PROCEDE DE PREPARATION DE MELANGES CHARBON-EAU

Cette invention concerne un procédé de préparation de mélanges charbon-eau.

Les réserves mondiales en charbon dépassent très largement
5 les réserves en tous les autres combustibles fossiles réunis,
y compris même les schistes et sables bitumineux. On s'orien-
te donc vers une utilisation accrue de ces réserves. Il est
évident que cette utilisation serait grandement facilitée si
l'on disposait du charbon sous la forme d'un liquide pompable,
10 facile à transporter.

Il existe quelques installations dans le monde pour le
transport par pipeline de mélanges de charbon broyé et d'eau.
Ces mélanges ne contiennent pas plus de 60 % de charbon et
15 doivent être centrifugés avant d'être brûlés. On s'oriente
actuellement vers les mélanges charbon-eau à teneur élevée
en charbon qui peuvent être brûlés directement sans deshydra-
tation.

20 De nombreux procédés sont proposés pour réaliser des mélanges
charbon-eau dont la teneur en charbon atteint 70 à 80 %.

Selon le brevet américain 4 217 109 de AB SCANIAINVENTOR le charbon est broyé en présence d'eau pour fournir une suspension de 15 à 30 % de charbon dans l'eau. Après décendrage par flottation ce mélange est filtré et stabilisé par adjonction d'un dispersant anionique.

- Le brevet américain 4 358 293 de GULF and WESTERN décrit un procédé analogue où le décendrage est effectué par pulvérisation.
- 10 Le brevet 4 282 006 d' ALFRED UNIVERSITY concerne un procédé de broyage de charbon en présence d'un tensioactif anionique dans un broyeur à boulets. Une répartition granulométrique particulière permet d'obtenir directement des mélanges charbon-eau très concentrés.
- 15 Cependant des quantités importantes d'additifs sont nécessaires pour empêcher l'agglomération des particules de charbon de ces mélanges concentrés. Ces additifs peuvent être de nature ionique ou non-ionique. Dans les deux cas les additifs doivent enrober les particules de charbon.
- 20 Les additifs non-ioniques agissent simplement par leur effet stérique filmogène tandis que les additifs ioniques confèrent une charge électrique aux particules de charbon. Les charges identiques se repoussant empêchent l'agglomération des particules.
- 25 Si la répartition des additifs est inégale il se forme des agglomérats de charbon, même en présence de grandes quantités d'additifs.
- La répartition inégale est due à la présence au début du
- 30 broyage de grandes quantités d'additifs par rapport à la surface disponible. Au début du broyage la surface spécifique des grains de charbon est encore très faible, l'additif s'accumule en plusieurs couches sur les particules de charbon.

Quand au cours du broyage la surface spécifique augmente il ne reste plus d'additif disponible et les nouvelles surfaces spécifiques créées ne peuvent pas être recouvertes par l'additif. Des agglomérats se forment même en présence de quantités importantes d'additifs.

5

Nous avons trouvé maintenant un procédé où les additifs sont répartis de façon homogène et les particules de charbon ne présentent aucune tendance à agglomérer. En même temps ce procédé permet de maintenir la consommation en additifs à son niveau le plus bas, compatible avec l'obtention d'un mélange charbon-eau d'une bonne fluidité, sans agglomération de particules de charbon.

10

Ce procédé consiste à ajouter progressivement pendant le broyage la quantité exacte d'additifs correspondant à la surface spécifique disponible.

15

On évite ainsi l'accumulation de l'additif au début du broyage. Ce procédé permet une répartition homogène de l'additif sur les particules de charbon.

20

L'efficacité de l'additif est ainsi grandement augmentée. A concentration d'additif égale, la viscosité du mélange charbon-eau est beaucoup plus faible. Pour l'obtention d'un mélange d'une viscosité donnée on peut diviser par deux la quantité d'additif nécessaire en adoptant le procédé selon l'invention.

25

Le rythme de l'addition dépend de la qualité du charbon traité et des conditions du broyage. Il faut déterminer pour chaque qualité de charbon l'évolution de la surface spécifique en fonction du temps et ajuster le rythme de l'addition et la quantité de l'additif à cette évolution.

30

En général la quantité d'additif nécessaire peut être fractionnée en deux, trois ou plusieurs parts égales ou éventuellement inégales, pour suivre le plus près possible l'évolution de la surface spécifique disponible. Il est également possible d'ajouter l'additif en continu pendant l'opération de broyage.

35

Toutes les variétés de charbon peuvent être utilisées dans le procédé de préparation de mélanges charbon-eau selon l'invention allant de la lignite à l'anthracite.

- 5 Les additifs peuvent être de nature ionique ou non-ionique.

Les additifs ioniques les plus efficaces sont des composés organiques de nature anionique, et surtout les polyélectrolytes. Parmi ces derniers on peut mentionner les poly-

- 10 naphthalène-méthane-sulfonates sous forme de sels de sodium, comme le LOMAR D de DIAMOND SHAMROCK, les SURFARON 1520-N-100, 1540-N-100, 1552-N-100 de PROTEX, le STEPANTAN NP 80 de STEPAN ou des sels d'ammonium comme le SURFARON 1521-A-100 de STEPAN.

15

Les lignosulfonates de sodium, comme le VANISPERSE CB de BORREGAARD ou les lignosulfonates d'ammonium sont également des polyélectrolytes très efficaces.

- 20 De façon générale les sels de sodium sont plus efficaces que les sels d'ammonium pour diminuer la viscosité des mélanges charbon-eau, cependant le sodium va se retrouver après combustion dans les cendres les rendant plus fusibles et pouvant conduire à la formation de mâchefer. De ce point de vue on
- 25 préférera utiliser les sels d'ammonium.

- Les additifs non-ioniques sont des polymères possédant séquentiellement des parties hydrophobes et hydrophiles. Ils sont formés de chaînes oxyalkylées condensées sur des alcools,
- 30 phénols, ou composés azotés. Les chaînes longues étant plus actives, elles doivent comporter de l'ordre de cent unités oxyalkyles.

- Certains de ces additifs en particulier les non-ioniques sont
- 35 moussants. La mousse rend le mélange trop épais et perturbe le broyage.

Il est alors nécessaire d'ajouter environ 10 % du poids de l'additif dispersant, d'un additif anti-moussant, comme le RHODORSIL 426 R, de RHONE-POULENC, une émulsion non-ionique d'huile silicone.

- 5 Les additifs ioniques ou non-ioniques eux-mêmes sont employés dans les concentrations pouvant varier entre 0,01 et 5 % poids.

- 10 Dans le cas des additifs anioniques, le pH optimal du milieu se situe entre 7 et 12. Il est ajusté par addition d'une base en général de la soude ou de l'ammoniaque.

Les mélanges charbon-eau doivent de plus se présenter sous forme de gels pseudo-plastiques à comportement thixotrope.

- 15 Ces gels doivent être suffisamment visqueux pour maintenir les particules de charbon en suspension mais se briser facilement pendant l'écoulement. Leur courbe de comportement rhéologique doit être telle que leur fluidité augmente avec le temps.

- 20 Les propriétés des gels peuvent être améliorées par l'addition de gélifiants comme les gommes xanthanes, l'agaragar, les hydroxyalkylcelluloses et les carboxyalkylcelluloses. On utilise 0,02 à 0,04 % poids de ces additifs.

- 25 Le procédé d'obtention de mélanges charbon-eau comporte en général une étape de concassage et une étape de broyage. Par le premier concassage, suivi d'un tamisage, on obtient des particules de charbon dont les diamètres sont inférieurs à 2 mm. Ce charbon concassé est introduit dans un broyeur à boulets. On introduit en général 60 à 85 % de charbon, 15 à 40 % d'eau, puis progressivement l'additif de façon continue ou discontinue.
- 30

- La granulométrie du charbon broyé est comprise entre 1 et 200 μm . Les particules supérieures à 200 μm sont instables et sédimentent rapidement.
- 35

Les particules inférieures à $1\text{ }\mu\text{m}$ sont colloïdales et confèrent au mélange une trop grande viscosité.

5 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1 (comparatif)

On utilise du charbon Lorrain FREYMING contenant 8 % de cendres.

- 10 Le broyeur à boulets d'une capacité de 5 litres contient :
1,5 kg de billes dont le diamètre est de 20 mm
0,9 kg de billes dont le diamètre est de 30 mm
1,3 kg de billes dont le diamètre est de 40 mm
Broyeur et billes sont en porcelaine.
- 15 On introduit dans le broyeur 500 g de charbon préalablement concassé à une granulométrie inférieure à 2 mm, 200 g d'eau et 4,9 g (exprimé en matière active) de polynaphtalène méthane sulfonate d'ammonium (SURFARON 1521 A 100 de PROTEX). La durée totale du broyage est de 3 heures à une vitesse de
- 20 65 tours/minute.
Après broyage, la viscosité du mélange charbon-eau est mesurée à l'aide d'un viscosimètre rotatif à cylindres coaxiaux - HAAKE RV 100 muni d'un mobile MV.
La viscosité est de 3800 cP à 100 sec^{-1} .

25

EXEMPLE 2

On prépare un mélange charbon-eau selon le même mode opératoire que dans l'exemple 1.

- 30 Cependant, au lieu d'ajouter tout l'additif (SURFARON 1521 A 100 de PROTEX) au début du broyage, on ajoute 2,45 g d'additif au début du broyage, et 2,45 g au bout d'une heure trente minutes. Le poids total d'additif ajouté est de 4,9 g. Le broyage terminé (3 heures) la viscosité est de 3100 cP à 100 sec^{-1} .

35

EXEMPLE 3

On prépare un mélange charbon-eau selon le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais on ajoute seulement 1,225g d'additif (SURFARON 1521 A 100 de PROTEX)

au début du broyage, et 1,225 g après 1h.30 de broyage.
Le poids total d'additif ajouté est de 2,45g. Après trois heures au total de broyage, la viscosité est de :
4100 cP à 100 sec⁻¹.

5

EXEMPLE 4

On prépare un mélange charbon-eau selon le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais on ajoute 4,9 g. de polynaphtalèneméthanesulfonate de sodium (SURFARON 1540 N-100 de PROTEX).

10

Après 3 heures de broyage la viscosité est de 1430 cP à 100 sec⁻¹.

EXEMPLE 5

15 On prépare un mélange charbon-eau selon le même mode opératoire que dans l'exemple 1 mais on ajoute seulement 1,225 g du même additif que dans l'exemple 4 (SURFARON 1540 N 100 de PROTEX) au début du broyage et 0,612 g de ce même additif après 1 heure 30 de broyage. Le poids
20 totale d'additif ajouté est de 1,837 g.

Après 3 heures totales de broyage la viscosité est de 1580 cP à 100 sec⁻¹.

25

30

35

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de préparation de mélanges charbon-eau renfermant 60 à 85 % de charbon 15 à 40 % d'eau et au moins un additif caractérisé en ce que l'on ajoute progressivement pendant le broyage la quantité d'additif correspondant à la surface spécifique disponible.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on ajoute l'additif en plusieurs parts égales pendant le broyage.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on ajoute l'additif en plusieurs parts inégales pendant le broyage.
- 4 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on ajoute l'additif en continu pendant le broyage.
- 5 - Procédé selon les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le diamètre des particules de charbon après broyage est compris entre 1 et 200 μ m.
- 6 - Procédé selon les revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'additif est un composé organique anionique.
- 7 - Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que l'additif est un polyelectrolyte anionique comme les polynaphtalène-méthane-sulfonates et les lignosulfonates.
- 8 - Procédé selon les revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le pH du milieu est compris entre 7 et 12.
- 9 - Procédé selon les revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'additif est un composé organique non-ionique comme un polyalkylèneoxyde condensé sur un alcool un phénol, ou un composé azoté.

10 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce qu'on utilise un additif anti-moussant comme une émulsion non-ionique d'huile silicone.

5

10

15

20

25

30

35