

INFLUENCE DES ADDITIFS SUR LA PRÉPARATION DE SUSPENSIONS STABLES DE CHARBON DANS L'EAU

T. HAMIAH*, A. BOUASSIDA**

* *Instituts nationaux de l'enseignement supérieur, Tébessa, Algérie.*

** *Ecole nationale d'ingénieurs de Sfax, B.P. W, 3038 Sfax, Tunisie.*

(Soumis en mai 1991, accepté en juin 1992)

RESUME. La préparation de suspensions aqueuses de charbon a été suivie par des méthodes physiques simples. Elle nécessite l'utilisation de tensio-actifs, d'additifs (sel ou base) ou d'ajouts tels que lignosulfonates et phosphates. Les suspensions préparées en présence d'un tensio-actif, le Surfaron S 1520N, se révèlent les moins stables ; la présence de sels, et surtout d'ammoniaque, a une action positive sur la fluidité et la stabilité. Les émulsions obtenues en présence simultanée de lignosulfonate (Vanisperse) et de tripolyphosphate de sodium (TPPNa) conduit en milieu concentré (70 % de charbon en masse) à des produits stables. Le facteur déterminant dans ce cas était le rapport : Concentration TPPNa/Concentration Vanisperse.

ABSTRACT. The preparation of coal aqueous suspension was followed by simple physical methods. It requires the use of surfactants, additives (salt or base) or additions such as lignosulphonates and phosphates. The prepared suspensions in presence of the surfactant, Surfaron S 1520N, proved to be the least stable; the presence of salt, and mainly ammonia, has a positive effect on fluidity and stability. The emulsions obtained in the simultaneous presence of lignosulphonate (Vanisperse) and of phosphate (TPPNa) conducted in a concentrated medium (70% of coal mass) has stable products. The determinant factor in that case is the ratio: TPPNa concentration/Vanisperse concentration.

INTRODUCTION

Les suspensions aqueuses de charbon ont souvent été proposées comme substitut aux fuels lourds. Les divers travaux vont dans le sens de l'obtention de suspensions à haute teneur en charbon ayant une viscosité la plus faible possible et surtout une bonne stabilité (1, 2). Pour la préparation de ces suspensions divers ajouts ont été proposés, les principales classes de produits cités dans la littérature étaient les tensio-actifs, les sulfates, les phosphates, la présence d'additifs minéraux (bases et sels) ou organiques est parfois signalés (3, 4, 5).

Le comportement favorable des solvants basiques dans le cas de l'hydroliquéfaction a été rattaché à l'existence de sites acides sur le charbon (6). Cependant les résultats de la littérature sont souvent contradictoires en ce qui concerne l'effet de la granulométrie du charbon et l'influence des additifs sur la préparation des suspensions. SHAH (7) a montré que dans l'extraction du charbon par un solvant à 553°K la taille des grains a un effet sur le rendement (exemple 30,1 % extrait par le benzène si le diamètre des grains est de 1 µm à comparer à 20,6 % pour un diamètre égal à 1000 µm). D'autre part, selon HAN (8), la vitesse de dissolution dépendrait très peu de la taille des particules.

Pour WHITEHURST (9) la taille des particules était inchangée bien qu'il y ait des conversions en produits solubles dans la pyridine de 70 à 85 %.

La stabilité des liquides ex-charbon lors de leurs stockage ou (et) chauffage est un facteur important dans l'optique de leur utilisation ultérieure. La viscosité augmente notablement au cours du temps lorsque le stockage a lieu en présence d'oxygène, alors qu'elle augmente très peu en présence d'azote (7). Les paramètres qui interviennent pour maîtriser la stabilité et la fluidité des suspensions sont nombreux; selon GILLET (10), le charbon se dissoudrait dans le milieu comme de la gélatine dans l'eau. Cependant une grande partie de charbon reprécipiterait en un temps très court.

A la lumière de toutes ces données, seule une étude pratique peut permettre de préparer une suspension de charbon de bonne viscosité et de bonne stabilité. Le présent travail a donc comme but d'étudier sur un charbon modèle l'effet de trois ajouts commerciaux ainsi que celui d'additifs pour la préparation d'émulsion à haute concentration.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

II.1 - Préparation des suspensions de charbon : description d'une expérience type

Nous avons utilisé un broyeur à boulet, BB 10 (Minimet industrie). Sa capacité utile est de 10 litres et la charge en minéral peut varier entre 0,5 et 1 kg.

Pour optimiser la dispersion et réduire le nombre de manutentions, nous avons effectué cette opération directement en milieu liquide en présence de dispersants. Pour cette opération type, nous avons introduit successivement : 712 g de charbon sec, 305 g d'eau, 0,712 g d'hydroxyde d'ammonium et 7,125 g d'un tensio-actif, le Surfaron S 1520 N 100). L'ensemble est placé dans le broyeur avec les boulets (billes de diamètres $2 \cdot 10^{-2}$ m, $3 \cdot 10^{-2}$ m, et $5 \cdot 10^{-2}$ m), puis nous laissons tourner pendant 45 minutes. La suspension résultant du broyage est ensuite étudiée pour déterminer sa stabilité et sa viscosité.

II.2 - Produits utilisés

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (FLUKA)
 NH_4OH (FLUKA)
 NaCl (FLUKA)
 NaOH (FLUKA)
tripolyphosphate de sodium : T.P.P.Na (EL KIMIA)
lignosulfonate : Vanisperse (Charbonages de France)
Sulfaron S 1520 (Charbonages de France)
charbon : charbon lorrain de Freyming

II.3 - Mesure de la stabilité

La technique classique de sédimentation ne peut plus être utilisée en milieu concentré pour mesurer la stabilité. C'est pourquoi nous avons utilisé la technique de la pénétrométrie. Elle consiste à lâcher une baguette de verre de longueur (l) et de diamètre (d) dans une suspension contenue dans une éprouvette graduée de 0,125 litre. Cette baguette est soumise à la force de son poids P et à la force de frottement due à la suspension. En mesurant les hauteurs de chute de la baguette en fonction du temps, nous pouvons enregistrer différents types de courbes (Fig. 1).

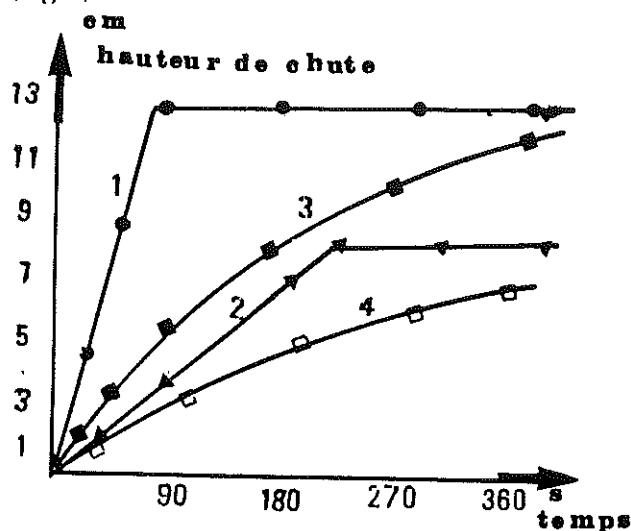


Figure 1 : Hauteur de chute de la baguette en fonction du temps après six jours de repos

La courbe (1) correspond à une suspension homogène visqueuse. La courbe (2) est celle d'une suspension présentant un sédiment dur au fond de l'éprouvette. La courbe (3) caractérise une suspension homogène plus visqueuse que la suspension correspondante à la courbe (1). De même la courbe (4) correspond à la suspension homogène la plus visqueuse.

Une suspension est considéré comme stable si la baguette pénètre dans l'émulsion dans un temps inférieur à 360 sec.

La stabilité de la suspension est donc définie par le nombre de jours où elle conserve cette propriété.

II.4 - Mesure de la taille des particules de charbon

Pour étudier la distribution granulométrique des charbons broyés dans l'eau, nous avons utilisé une balance de sédimentation, dont le principe repose sur l'utilisation de la loi de Stokes. Elle permet de mesurer la masse sédimentée ainsi que le diamètre des particules. Nous avons testé la reproductibilité des mesures effectuées avec la balance de sédimentation en faisant trois mesures avec le même charbon broyé fin (10 - 200 μ). On constate que dans nos conditions opératoires la reproductibilité des mesures est de 1 %.

$$d = 17,5 \sqrt{\frac{\eta}{\rho_S - \rho_L}} \sqrt{\frac{h}{t}}$$

où $d(\mu\text{m})$ est le diamètre de la particule

$h(\mu\text{m})$ la hauteur de sédimentation

t (mn) le temps de chute

$\rho_S(\text{g.cm}^{-3})$ la masse volumique du solide

$\rho_L(\text{g.cm}^{-3})$ la masse volumique du liquide de sédimentation

η : la viscosité en C.P.

II.5 - Mesure de la viscosité

Les mesures de viscosité sont effectuées sur un viscosimètre Rotovisco RV3 (HAAKE). La suspension à tester est contenue dans un espace annulaire défini par un cylindre tournant (rotor) et un cylindre fixe (stator).

III - RESULTATS ET INTERPRETATION

III.1 - Influence des additifs sur la granulométrie du charbon

Nous avons déterminé la taille des grains de charbon lors du broyage en présence d'un certain nombre d'additifs. Les résultats obtenus montrent, en accord avec WHITEHURST (9), que le rajout d'additif est quasiment sans effet sur la granulométrie des particules de charbon (tab. 1).

III.2 - Influence de la nature des additifs sur la viscosité et la stabilité

Pour étudier l'influence de la nature des additifs, nous avons entrepris une série de broyages de charbon en présence d'eau seule ou bien associée à un tensioactif le Surfaron S 1520 N 100. Les additifs utilisés sont l'hydroxyde d'ammonium, le sulfate d'ammonium et le chlorure de sodium. La comparaison des résultats obtenus (Tab. 2) montre que la présence de Surfaron S 1520 N 100 réduit sensiblement la viscosité; en effet, pour le mélange contenant 70 % de charbon et 30 % eau la viscosité, après broyage, est très élevée et non mesurable par la

méthode utilisée; par contre, elle est de 3000 Cp après l'addition de Surfaron S 1520 N 100. Le fait d'ajouter 0,1 % de NaOH au mélange (charbon 70 %, eau 29,2 %, Surfaron S 1520 N 100, 0,7 % par rapport à la masse totale de la suspension) donne pratiquement le même résultat ($\eta = 3000$ Cp). La soude apparaît sans effet sur la viscosité. Pour les mélanges renfermant du sulfate d'ammonium ou du chlorure de sodium, nous observons un accroissement de la viscosité ($\eta = 3700$ Cp); par contre la présence d'ammoniaque semble provoquer une légère diminution de la viscosité.

Additif	S1520N100 + H ₂ O	S1520N100 +(NH ₄) ₂ SO ₄	S1520N100 +NH ₄ OH	S1520N100 +NH ₄ OH +(NH ₄) ₂ SO ₄	S1520N100 + NaCl	S1520N100 + NaOH
Diamètre des particules(μ)						
10	30	30	31	32	30	31
20	45	44	47	48	45	48
40	62	62	64	66	63	65
60	72	72	75	76	72	77
80	80	81	83	83	80	85
100	86	87	87	88	84	90
120	88	88	90	90	88	92
150	95	96	96	96	90	97
200	100	100	100	100	100	100

Masse de charbon 712 g ; masse d'eau 305 g

TABLEAU I. Influence des additifs sur le diamètre des particules de charbon :
pourcentage cumulé des particules de charbon.

Essai de broyage N°	Base (3)	Sel (2)	Tensio-actif (1)	Pourcentage pondéral de charbon sec	Eau	Viscosité en (Cp)
1	0	0	non	40	60	800
2	0	0	non	50	50	1710
3	0	0	non	60	40	non mesurable
4	0	0	non	70	30	non mesurable
5	0	0	oui	40	59,6	36
6	0	0	oui	50	49,5	250
7	0	0	oui	60	39,4	500
8	0	0	oui	70	29,3	3000
9	0	(NH ₄) ₂ SO ₄	oui	40	59,6	93
10	0	(NH ₄) ₂ SO ₄	oui	50	49,5	500
11	0	(NH ₄) ₂ SO ₄	oui	60	39,4	1200
12	0	(NH ₄) ₂ SO ₄	oui	70	29,3	3700
13	NH ₄ OH	0	oui	70	29,2	2750
14	NH ₄ OH	(NH ₄) ₂ SO ₄	oui	70	29,2	3500
15	0	NaCl	oui	70	29,3	3700
16	NaOH	0	oui	70	29,2	300

* Charge de charbon 712,5 g

(2) 2.10^{-3} moles par litre

(1) S1520N100 1 % par rapport à la masse de charbon sec

(3) 0,1 % par rapport à la masse du charbon

TABLEAU II. Influence des additifs sur la viscosité.

D'autre part, nous avons effectué une série de mesures de stabilité des suspensions de charbon en utilisant la technique de pénétrométrie. La figure (2) présente nos résultats : on constate qu'une meilleure stabilité est obtenue pour la solution contenant de l'ammoniaque ou du sulfate d'ammonium. Ces mesures montrent cependant que les suspensions obtenues ne sont pas suffisamment stables puisqu'elles deviennent instables au bout de six jours. C'est pourquoi nous avons fait appel, dans le cadre de cette étude, au tripolyphosphate de sodium (T.P.P.Na) comme stabilisant.

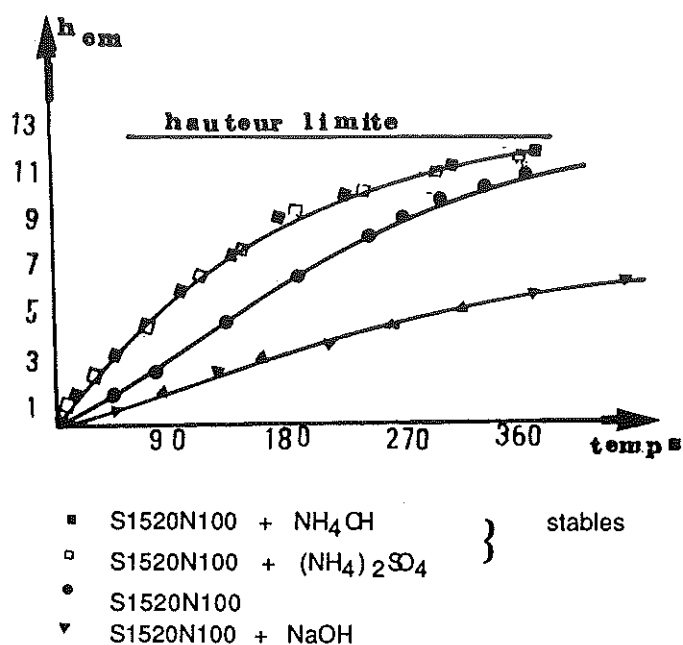


Figure 2 : Hauteur de chute de la baguette en fonction du temps après six jours de repos

III.3 - Effet du couplage des effets dispersifs et stabilisants.

Les broyages effectués en présence de Vanisperse (0,7 %) et de soude (1 %) dans un milieu concentré en charbon (70 %) conduisent à des suspensions dont les viscosités sont comprises entre 1600 et 2000 Cp. Cependant ces suspensions en présence du seul lignosulfonate s'épaississent rapidement (24 heures) pour donner des gels tridimensionnels. Ceci montre que les lignosulfates qui se révèlent être d'excellents fluidifiants des suspensions charbon-eau, ne sont que des stabilisants moyens. Par contre, si nous effectuons des broyages en présence du T.P.P.Na seul la stabilité est nettement améliorée, mais les suspensions obtenues sont très visqueuses.

En procédant à des broyages à la fois en présence de Vanisperse et T.P.P.Na et en optimisant les concentrations de ces deux produits, nous obtenons des suspensions stables et fluides. Différents essais de broyage ont montré, par ailleurs, que la stabilité et la fluidité sont meilleures en broyant d'abord le charbon en présence de Vanisperse seul et ensuite en ajoutant le T.P.P.Na à la suspension. Une série de broyages à différentes concentrations en charbon, Vanisperse et T.P.P.Na a été effectuée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III. On constate que quelle que soit la concentration en Vanisperse si celle en T.P.P.Na reste inférieure à (0,5 %), la stabilité ne dépasse pas six jours (essai 1-6), alors que si la concentration en Vanisperse est égale à (0,7 %) et celle en T.P.P.Na à (1,26 %) la stabilité atteint vingt jours avec une concentration en charbon de 67 %. Si cette dernière est abaissée à 63 % la stabilité peut atteindre quarante jours (concentration Vanisperse est égale à 0,5 % et celle en T.P.P.Na est égale à 0,9 %). Avec une concentration en charbon de 70,5 % une stabilité de 48 jours est obtenue si la concentration en Vanisperse est égale à (0,7 %) et celle du T.P.P.Na à 1,38 %.

Si l'on compare ces résultats, on constate d'une manière générale que la stabilité décroît lorsque la teneur de la suspension en charbon augmente. On observe, en outre qu'il y a une corrélation directe entre la stabilité, la fluidité et le rapport $\frac{\text{Concentration T.P.P.Na}}{\text{Concentration Vanisperse}}$ et que la stabilité et la fluidité s'améliorent lorsque la valeur de rapport est égale à deux.

N° ESSAI	POURCENTAGE	POURCENTAGE	% T.P.P.NA	Viscosité en Cp	Stabilité en (jours)	Pourcentage pondéral en charbon sec
	pondéral en T.P.P.Na	pondéral en Vanisperse	% Vanisperse			
1	0,1	0,5	0,2	1360	1	67
2	0,1	1	0,1	1360	1,5	67
3	0,2	0,7	0,28	1580	1	67
4	0,4	0,7	0,57	1680	2	67
5	0,4	1	0,4	1600	1,5	67
6	0,4	2	0,2	1650	6	67
7	0,5	0,5	1	1410	4	67
8	0,5	1	0,5	1520	3	67
9	0,6	0,7	0,85	1740	2	67
10	0,9	0,7	1,28	1860	2	67
11	1,26	0,7	1,8	1920	20	67
12	1,2	1,2	1	2040	2	67
13	0	0,5	0	950	1	63
14	0,3	0,5	0,6	1020	1	63
15	0,7	0,5	1,4	1170	3	63
16	0,9	0,5	1,8	1200	40	63
17	1,5	1	1,5	1640	3	65,8
18	1,26	0,7	1,8	1880	9	70,5
19	1,38	0,7	1,97	1950	48	70,5

TABLEAU III. Essais en présence de TPPNa et de Vanisperse.

IV - CONCLUSION

Nous nous sommes proposés, dans ce travail, d'étudier, d'une part, l'effet des additifs tel le Surfaron S 1520 N 100, l'ammoniaque, le sulfate d'ammonium et le chlorure de sodium sur la stabilité des suspensions de charbon-eau et, d'autre part, l'influence de l'introduction du sulfate d'ammonium dans la solution sur le diamètre des particules de charbon broyé. Enfin nous avons déterminé les meilleures conditions du couplage des effets dispersifs et stabilisants du Vanisperse et du T.P.P.Na. Ce travail nous a permis de noter, en particulier, les résultats suivants :

- en présence du tensio-actif, le Surfaron S1520N100, les suspensions préparées ont une stabilité limitée à six jours

- les additifs tels que les bases (NH_4OH , NaOH) ou les sels $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ont une influence déterminante sur la viscosité et la stabilité, l'ammoniaque provoque une baisse sensible de la viscosité ;

- des résultats plus favorables peuvent être obtenus en présence de tripolyphosphate de sodium et de lignosulfonate. Dans le cas de suspensions relativement concentrées (70 % de charbon en masse), la stabilité et la fluidité dépendent de la valeur du rapport:

$$\frac{\text{Concentration T.P.P.Na}}{\text{Concentration Vanisperse}}$$

REFERENCES

- 1 - Miller, G. BRUCE, Chem. Eng. Prog. 85(3), 29-38, 1989.
- 2 - KUWABARA TAKASHI, ITO MAZAZUMI, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP, 62, 225, 591, [87, 225, 591] brevet Japon 1987.
- 3 - KIYONAGA. YASUHIRO, NAKAYAMA, MITSUKO, Jpn Kokai Tokkyo, Jp, 63 35 692 [88,35, 692] brevet Japon 1988.
- 4 - UCHIDA, TAKASHI, SEUZAKI, KYOHIKO, NAKA, AKIHIRO, NISHZAKI, KATSUICHI. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63 20, 391 [88 20, 391], brevet Japon 1988.
- 5 - KIYONAGA, YASUHIRO, NAKAYAMA, MITSUKO. Jpn. Kokai Tokkyo, JP, 63 35,690 [88, 35, 690], brevet Japon 1988.
- 6 - Ph. LABAYE et D. DECROOCQ, Rev. Inst. Franc. du pétrole, 31, 99, 1976.
- 7 - D.D. WHITEHURST, T.O. MITCHELL et M. FARCASIU, Coal liquefaction. The Chemistry and Technology of Thermal Process, Academic Press, 1980.
- 8 - Y.T. SHAH, Energy Science and Technology. Reaction Engineering in Direct Coal liquefaction, Addison-Wesley Pub. Co. 1981.
- 9 - K.W. HAN, V.B. DIXIT et C.Y. WEN., II & E.C. Process Design and Dev., 17, 16, 1978.10
- 10 - A.GILLET, Nature, 167, 406, 1951.