

Contrôle de la température d'un front de combustion lors de son passage dans un lit fixe de schiste bitumineux

Mohamed SENNOUNE*, Sylvain SALVADOR

Ecole des mines d'Albi Carmax – centre RAPSODEE – FRE 3213
Campus Jarlard, Route de Teillet, 81013 Albi CT Cedex09, France.

* (auteur correspondant : msennoun@mines-albi.fr)

Résumé : Le passage d'un front de combustion dans un lit fixe de schistes bitumineux permet d'en extraire la matière organique – le kérogène – qui peut être transformé par la suite en pétrole lourd. Lors de son passage, le front à haute température décarbonate la matière minérale présente en quantité importante dans les schistes bitumineux en produisant d'énormes émissions de CO₂. Nous montrons dans ce travail une nouvelle approche pour contrôler la température de ce front de combustion afin d'éviter cette décarbonatation.

1. Introduction

La combustion sans flamme (smouldering) dans un milieu poreux réactif représente une voie de récupération sous forme d'huile - in situ ou ex-situ – de la matière organique contenue dans les schistes bitumineux connue sous le nom de kérogène. Ce dernier peut être transformé en pétrole (lourd) en subissant une pyrolyse à 500°C [1]. En plus, les produits gazeux de la combustion peuvent être utilisés comme source d'énergie. Le smouldering est responsable de l'émission de quantités importantes de CO₂ dû à la décarbonatation de la matrice minérale constituée, en grande partie de carbonates de calcium (CaCO₃).

La combustion sans flamme dans un milieu poreux consiste à faire propager un front de combustion alimenté par un gaz oxydant (généralement de l'air) dans un milieu granulaire solide. Ce phénomène est d'une très grande complexité dû au grand nombre de transformations physicochimiques qui sont couplés aux transferts thermiques et aux transferts d'espèces chimiques (réactifs et/ou produits) [2].

On peut distinguer deux configurations de propagation du front de combustion: co-courant, quand l'alimentation en air se fait dans la même direction de propagation du front, et contre-courant dans le cas inverse. La situation considérée pour ce travail est le co-courant. La combustion sans flamme dans un lit de schistes bitumineux a été récemment étudiée par Martins et al. [3]. La décomposition thermique des schistes bitumineux se déroule en quatre phases :

- évaporation de l'eau, à des températures avoisinant 100-150°C ;
- décomposition du kérogène en huiles, gaz et carbone fixe. Cette réaction appelée pyrolyse, se produit entre 150°C et 550°C ;
- oxydation du carbone fixe entre 300° C et 550 °C selon la réaction simplifiée suivante: $C (s) + (1-fr/2) O_2 (g) \rightarrow fr CO (g) + (1-fr) CO_2 (g)$ et qui produit la chaleur nécessaire à la propagation du front ; *fr* étant la fraction de carbone oxydée en CO.
- décomposition des carbonates de Calcium entre 550°C et 800°C selon le schéma réactionnel : $CaCO_3 (s) \rightarrow 0.56 CaO (s) + 0.44 CO_2 (g)$. cette réaction est à

l'origine de 70% du CO₂ total émis, le reste résultant de l'oxydation du carbone fixe.

L'objectif de ce travail est de montrer l'influence de deux paramètres sur la température du front de combustion, à savoir :

- La fraction de carbonate de calcium,
- La fraction de carbone fixe.

Dans les procédés ex-situ, ces paramètres peuvent être contrôlés.

Nous souhaitons, tout particulièrement répondre à la question suivante : est-il possible de propager un front de combustion sans décarbonater les carbonates de calcium (CaCO₃) ? Si oui, peut-on considérer comme alternative le mélange des schistes bitumineux ou du semi-coke avec des carbonates de calcium et du sable en vue de baisser la température de combustion et éviter la décarbonatation ?

2. Dispositifs expérimentaux et procédures

Dans toutes nos expériences, le semi-coke a été utilisé comme milieu poreux (et non pas le schiste bitumineux) pour plusieurs raisons. Tout d'abord, nous avons voulu simplifier le milieu en éliminant les matières volatiles (huiles et gaz) pour se limiter à du carbone fixe et des carbonates de calcium. En présence des huiles dans le milieu, Martins et al. [4] ont constaté que le bilan massique sur l'oxygène est difficile à boucler car cette espèce est consommée par une réaction appelée LTO dans les huiles [2].

D'autre part l'enthalpie de la réaction de pyrolyse est très faible par rapport à celle d'oxydation du carbone fixe et celle de décarbonatation des carbonates de calcium, et n'a pas d'impact sur la température du front. Enfin, l'huile produite par pyrolyse des schistes bitumineux est poussée en aval du front de combustion vers la sortie du réacteur et n'affecte pas la propagation du front.

Les résultats de ce travail pourrait être extrapolés aux schistes bitumineux une fois la quantité de carbone fixe est connue.

Le schiste bitumineux utilisé pour produire le semi-coke est originaire du gisement de Timahdit, au Maroc. Le semi-coke a été obtenue par pyrolyse de celles-ci pendant 1h à 550° C sous azote dans un four de pyrolyse.

Un four tubulaire horizontal a été utilisé pour la caractérisation de la composition des schistes bitumineux et du semi-coke. Les résultats sont donnés dans le tableau 1 :

Composé	Analyse immédiate (%mass.)				
	H ₂ O	MV	CF	CaCO ₃	Inerte
OS	2.5	14.7	4.7	34.6	43.5
SC	-	0.7	6.95	44.83	47.52

Tableau 1 : *Analyse immédiate des schistes bitumineux (OS) et semi-coke (SC)*

La figure 1 montre le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les expériences de combustion. Il s'agit d'une cellule de combustion à lit fixe. Une description détaillée de cette cellule est donnée dans [3].

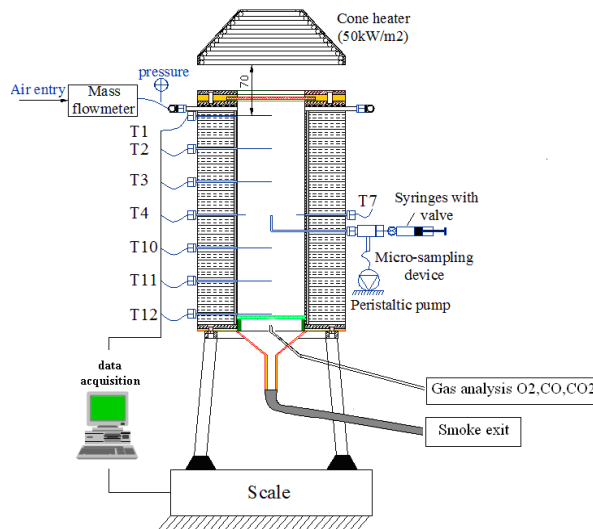


Figure 1 : cellule de combustion en milieu poreux, avec dispositif d'échantillonnage en continu à l'axe.

Pour démarrer la combustion, la surface du lit de schiste bitumineux est exposée à un flux de chaleur de 50 kW/m^2 par irradiation. Une fois l'allumage réalisé, un front de combustion se propage du haut du lit vers le bas dans la même direction que l'air d'alimentation. Durant l'expérience, la température est mesurée par six thermocouples placés le long de l'axe de la cellule. D'autres thermocouples placés sous forme de couronne horizontale à mi-hauteur de la cellule permettent de vérifier si le front se propage de façon horizontale ou bien il s'est incliné. Des analyseurs de gaz sont connectés en sortie à l'axe afin d'analyser en continu CO et CO_2 par micro-chromatographie et l'oxygène en utilisant une analyse infrarouge non dispersive. La différence de pression occasionnée par le lit et la perte de masse sont enregistrées.

3. Résultats et discussions

Le travail expérimental a été réalisé comme suit :

- Une expérience de référence a été définie avec un mélange de 50/50%(massique) de Semi-coke et de sable. Ceci conduit à 3.48% de carbone fixe de et 22.4% de carbonates de calcium dans le lit.
- La fraction massique des carbonates a été variée de 22.4% à 72.4% en maintenant la fraction de carbone fixe à 3.48%. Cela est possible en rajoutant du CaCO_3 au milieu et en enlevant du sable.
- La fraction de carbone fixe a été variée de 3.48% à 1.39% en fixant la fraction de CaCO_3 à 22.4%. ceci est réalisé en diminuant la quantité de semi-coke dans le milieu et en rajoutant du sable et du CaCO_3 .

3.1. Influence de la fraction des carbonates de calcium sur la température du front

Dans la figure 2 la température du front de combustion est donnée en fonction de la fraction massique de CaCO_3 totales dans le lit. La quantité de CaCO_3 est totale, résultant du CaCO_3 contenue par le semi-coke et du CaCO_3 rajouté.

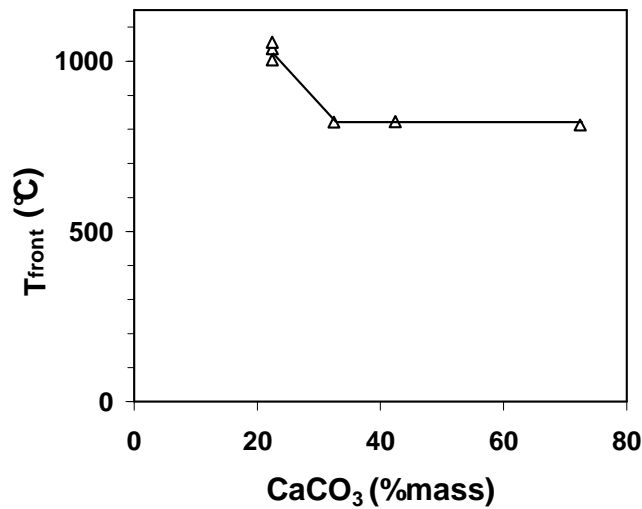


Figure 2 : température du front pour les expériences avec différentes fractions de CaCO_3 .

L'augmentation de la fraction de CaCO_3 de 22.4% à 32.4% fait baisser la température du front de 1050°C à 800°C. La température reste stable à 800°C même si la fraction de CaCO_3 est augmentée. . A cette température, seulement 29% de carbonates initialement présents dans le milieu sont décarbonatés. L'observation de l'ATG du semi-coke et des carbonates de calcium [5] donne quelques éléments de réponse. En effet, quand la température du front est supérieur à 800°C, le CaCO_3 se décarbonate rapidement, alors que pour des températures inférieures ou égal à 800 °C, celui-ci ne se décarbonate que lentement. Il se comporte comme un inerte.

3.2. Influence de la quantité de carbone fixe sur la température du front

La figure 3 montre l'influence de la variation de la fraction de carbone fixe sur la température du front (la fraction de CaCO_3 est maintenue constante à 22.4%).

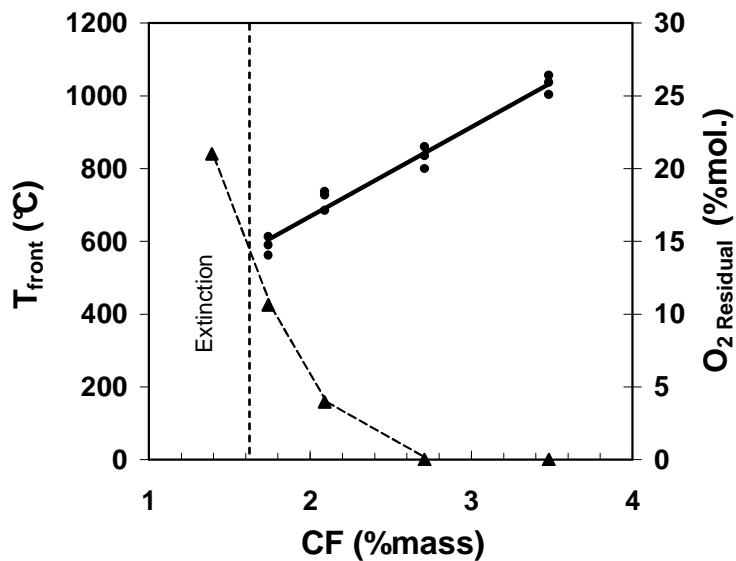


Figure 3 : température du front et fraction molaire d'O₂ résiduel pour toutes les expériences avec différentes fractions de carbone fixe.

La température du front diminue presque linéairement de 1000°C à 562°C quand on diminue la fraction de carbone fixe dans le lit de 3.48% à 1.73%. L'extinction est observée à 1.39% de carbone fixe.

La concentration d'oxygène dans les fumées est aussi reportée en pointillés sur la figure 3. On observe que pour les expériences réalisées avec 2.71% et 3.5% de carbone fixe pour lesquelles la température du front est supérieure à 800°C, l'oxygène est totalement consommé. Ce cas représente la situation classique où l'avancement du front de combustion est contrôlé par l'oxygène d'alimentation. Cependant, pour les expériences avec 2.09 et 1.74% de carbone fixe, l'oxygène n'est consommé que partiellement. La vitesse du front est ralenti.

Si on représente la fraction de décarbonatation en fonction de la température du front, comme illustré sur la figure 4, on peut observer que celle-ci augmente progressivement avec la température. A environ 560°C, seulement 8% de CaCO₃ sont décarbonatés. Cette valeur présente le principal résultat de ce travail. Il est donc possible d'éviter la décarbonatation des CaCO₃ en arrivant à baisser la température du front à 560°C.

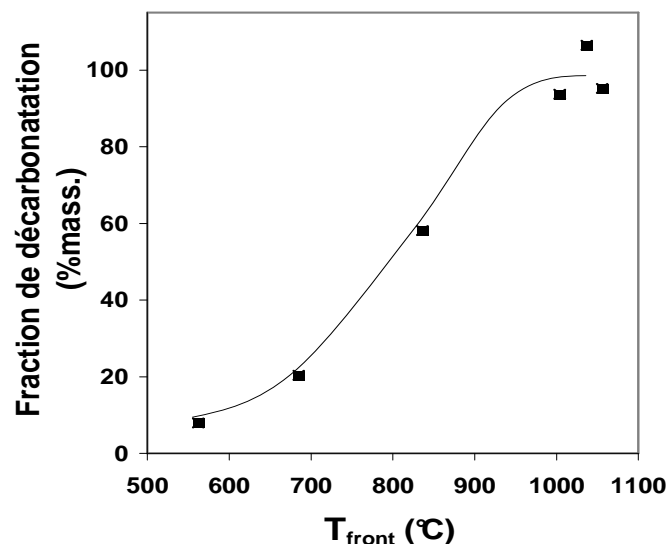


Figure 4 : fraction de décarbonatation à différentes température du front.

4. Bilan et perspective

La température du front de combustion est clairement influencée par la composition du milieu poreux en carbone fixe et en carbonates. L'augmentation de la fraction de CaCO₃ permet de baisser la température du front de 1050°C à 800°C, mais pas en dessous.

La température du front est abaissée de 1050°C jusqu'à 560°C par réduction de la fraction de carbone fixe de 3.48% à 1.73%. Le front s'éteint à 1.39% de carbone fixe. A 560°C, le front de combustion se propage et ne décarbonates que 8% des carbonates initialement présents. L'oxygène de l'air qui alimente le front n'est pas totalement consommé. La vitesse du front est par conséquent diminuée.

Cette étude présente une méthode prometteuse pour extraire - en mode ex-situ - l'huile contenue dans les schistes bitumineux sans décarbonater la matière minérale. Ces résultats constituent une première approche pour refroidir un front de combustion dans le cas des schistes bitumineux. Ils peuvent être généralisés pour d'autres milieux poreux. Nous envisageons d'utiliser d'autres matériaux réactifs que les carbonates, tels que le gypse ou une argile.

Références :

- [1] A. Sadiki, W. Kaminsky, H. Halim and O. Bekri, Fluidised bed pyrolysis of Moroccan oil shales using the hamburg pyrolysis process, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2003), 427-435
- [2] T.J. Ohlemiller, Modeling of smoldering combustion propagation, *Prog. Energy Combust. Sci* 11 (1985), 277-319.
- [3] M. Martins, S. Salvador, J-F Thovert, G. Debenest, Co-combustion of oil shale – Part 2: Structure of the combustion front, *Fuel* 89 (2010), 133-143.
- [4] M. Martins, S. Salvador, J-F Thovert, G. Debenest, Co-combustion of oil shale – Part 1: Characterisation of the solid and gaseous products, *Fuel* 89 (2010), 144-151.
- [5] M. Sennoune, S. Salvador, M. Quintard, Avoiding decarbonation of oil shale or semi-coke at the passage of a smoldering front by varying the carbonate and fixed carbon contents. *Soumis et accepté dans « Combustion and Flame (2011) ».*