



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 32179 B1** (51) Cl. internationale : **C10B 53/06; E21B 43/16**
- (43) Date de publication : **01.04.2011**

- 
- (21) N° Dépôt : **32207**
- (22) Date de Dépôt : **08.09.2009**
- (71) Demandeur(s) : **KITANE SAID, 6 APPT 7 RUE OUED TANSIFT AGDAL RABAT (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **KITANE SAID**

- 
- (54) Titre : **NOUVEAUX PROCÉDES INTEGRAUX D'ENRICHISSEMENT DE SCHISTES BITUMINEUX MAROCAINS PAUVRES EN KÉROGÈNE PAR VOIE MINÉRALURGIQUE POUR L'UTILISATION SOIT DIRECTEMENT COMME COMBUSTIBLES OU POUR LA PRÉPARATION DES HUILES DE SCHISTES BITUMINEUX**
- (57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION DÉCRIT DES NOUVEAUX PROCÉDÉS INTÉGRAUX DE TRAITEMENT ET DE VALORISATION DE SCHISTES BITUMINEUX MAROCAINS PAUVRES EN KÉROGÈNE, RICHES EN CARBONATES ET ARGILES. CES SCHISTES SONT CARACTÉRISÉS PAR DES INTIMES LIAISONS PHYSICO-CHIMIQUES ENTRE LA MATIÈRE ORGANIQUE (KÉROGÈNE) ET LA GANGUE MINÉRALE. LES OBJECTIFS DE CES PROCÉDÉS PAR VOIE HUMIDE DE PERMETTENT DE LIBÉRER LE KÉROGÈNE ET DE LE SÉPARER DE LA PHASE MINÉRALE PAR LA LIXIVIATION ACIDE, SUIVIE PAR UNE FLOTTATION ATTRITION SELON LES RÉACTIFS CHIMIQUES UTILISÉS (ACIDE CHLORHYDRIQUE, ACIDE SULFURIQUE OU ACIDE PHOSPHORIQUE) ET MOUSSANTS. LES SCHISTES BITUMINEUX ENRICHIS, AINSI OBTENUS, ONT UNE TENEUR EN KÉROGÈNE DE L'ORDRE DE 60% À 70%, SELON LA NATURE DE L'ACIDE EMPLOYÉ. ILS PEUVENT ÊTRE UTILISÉS DIRECTEMENT COMME COMBUSTIBLE OU ILS PEUVENT SUBIR LA PYROLYSE POUR PRÉPARER L'HUILE DES SCHISTES BITUMINEUX. AINSI À PARTIR DE SCHISTES BITUMINEUX DU TIMAHDIT TITRANT 17% DE KÉROGÈNE ET 38% DE CARBONATES, 45% DE QUARTZ, PYRITE ARGILES ET AUTRES MINÉRAUX ON OBTIENT LES SCHISTES BITUMINEUX ENRICHIS (SBE) TITRANT DE 60% À 70% DE KÉROGÈNE, 0% DE CARBONATES, ET LES RESTES SONT DES ARGILES ET QUARTZ QUI SONT RESTÉS LIÉS À LA STRUCTURE KÉROGÈNE. LES SOUS PRODUITS DE CES PROCÉDÉS SONT: CAC12, CASO4, CA3(PO4)2 ET LES CENDRES DE LA COMBUSTION DE SCHISTES ENRICHIS.

## Abrégé

La présente invention décrit des nouveaux procédés intégraux de traitement et de valorisation de schistes bitumineux Marocains pauvres en kérogène, riches en carbonates et argiles. Ces schistes sont caractérisés par des intimes liaisons physico-chimiques entre la matière organique (Kérogène) et la gangue minérale. Les objectifs de ces procédés par voie humide de permettent de libérer le kérogène et de le séparer de la phase minérale par la lixiviation acide, suivie par une flottation attrition selon les réactifs chimiques utilisés (Acide chlorhydrique, acide sulfurique ou acide phosphorique) et moussants. Les schistes bitumineux enrichis, ainsi obtenus, ont une teneur en kérogène de l'ordre de 60% à 70%, selon la nature de l'acide employé. Ils peuvent être utilisés directement comme combustible ou ils peuvent subir la pyrolyse pour préparer l'huile des schistes bitumineux. Ainsi à partir de schistes bitumineux du Timahdit titrant 17% de kérogène et 38% de carbonates, 45% de quartz, pyrite argiles et autres minéraux on obtient les schistes bitumineux enrichis (SBE) titrant de 60% à 70% de kérogène, 0% de carbonates, et les restes sont des argiles et quartz qui sont restés liés à la structure kérogène. Les sous produits de ces procédés sont :  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  et les cendres de la combustion de schistes enrichis .

## **Nouveaux procédés intégraux d'enrichissement de Schistes Bitumineux Marocains pauvres en Kérogène par voie minéralurgique pour l'utilisation soit directement comme combustibles ou pour la préparation des huiles de schistes bitumineux**

### **Etat de l'Art et Etude Bibliographique**

Les travaux sur les schistes bitumineux Marocains, ont abordés essentiellement la caractérisation, l'étude cinétique de la pyrolyse, ainsi que la caractérisation de l'huile et d'autres produits de pyrolyse (1a et 1b) et les activations pour préparer de nouveaux matériaux d'adsorption (2). Les méthodes de valorisation des schistes bitumineux dans le monde à l'échelle pilote et industrielle sont de trois types :

1. La valorisation par voie humide qui consiste à abattre le minerai, le broyer, faire une concentration de kérogène et évacuer le stérile à faible pouvoir calorifique.

A ce propos, plusieurs procédés sont proposés, séparation hydraulique, pneumatique, suspension et flottation, à condition qu'il y'ait une possibilité de libérer le kérogène de la phase minérale par fragmentation pour libérer la phase organique.

2. La combustion directe de schistes bitumineux, lorsque la teneur en kérogène est élevée.

3. La pyrolyse de schistes bitumineux, à une température entre 450°C et 500°C

Vu la nature de schistes marocains : faible teneur en kérogène (inférieure à 20%), minéralogie riche en carbonates (de 40 à 65%) et en argiles (10 à 25%) et que la partie kérogène est intimement liée à la partie minérale, toutes les tentatives de séparation soit par extraction critique ou par fragmentation ont échoué (1a et 1b) et quelque soit le degré de fragmentation, le kérogène n'a pas été libéré de la gangue.

Jusqu'à présent aucun procédé touchant la valorisation de schistes bitumineux Marocains, n'a abouti à surmonter les contraintes techniques, environnementales et économiques, pour justifier l'exploitation potentielle de gisements Marocains.

D'après les études de M. NEJMA (1a) le kérogène contenu dans les roches de Timahdit est sub-microscopique et toute tentative d'extraction non chimique semble vouée à l'échec.

La matrice support de la matière organique : Quartz, calcite, phosphate, silice amorphe, La dolomie, feldspath, pyrite, sont crypto cristallines.

Tous les essais de séparation directe réalisés par M. NEJMA(1a) dans les différentes conditions possibles à savoir : La granulométrie, les méthodes densimétriques et la flottation ont échoué et il confirme que d'une manière générale que toutes les séparations réalisées sont loin d'être bonnes et que les différentes entités de schistes bitumineux de Timahdit se comportent comme des grains mono minéraux inséparable par ces techniques.

Les travaux d'activation de schistes bitumineux Marocains(2) et les brevets déposés par H. HANNACHE, O. BEKRI et collaborateurs(3) soit, par la voie thermique soit, par la voie chimique. notamment, lorsqu'ils ont isolé de nouveaux matériaux de schistes bitumineux activés (SBA) par l'attaque chimique avec l'acide chlorhydrique ou l'acide phosphorique et que ces SBA sont de bons adsorbants de polluants pour le traitement des rejets liquides, pollués par, les métaux lourds ou par les différents polluants organiques (4).

L'analyse de ces travaux, nous a inspiré et donné l'idée que lorsque les auteurs ont fait l'activation par voie chimique en attaquant les schistes bitumineux riches en carbonates et argiles, par les acides ils ont obtenu à la fois de SBA et SBE par le kérogène en même temps, suite à l'élimination de toutes les carbonates solubles en milieu acide. L'attaque de schistes bitumineux bruts (SBB) par l'acide chlorhydrique ou l'acide phosphorique nous a orienté de proposer ces procédées de préparation de schistes bitumineux enrichis (SBE) (60% à 70% en kérogène) comme nouveaux matériaux pour l'utiliser soit, directement comme combustibles soit, pour la préparation des huiles bitumineux.

Les différents essais dans les différentes conditions et analyses que nous avons réalisés au laboratoire avaient comme objectifs de proposer un schéma global de traitement et de valorisation des schistes bitumineux pauvres en kérogène, en utilisant les réactifs les moins chers et les moins polluants, les méthodes de séparation de phases les plus efficaces et les sous produits les plus valorisants, ceci nous a conduit de proposer ces nouveaux procédés, selon la nature de l'acide utilisé.

**Procédés Intégraux d'enrichissement de Schistes Bitumineux pauvres en Kérogène par voie de lixiviation sélective suivie par flottation attrition**  
**Description et modes opératoires :**

**A) Préparation de Kérogène à partir de schistes bitumineux de Timahdit :**

Pour avoir un échantillon de référence de kérogène isolé (étalon), nous avons traité à partir de même lot de schistes bitumineux bruts (SBB) de Timahdit (broyé à inférieur à 2mm) par un mélange HCl/HF (5) pour isoler presque la totalité de kérogène avec une teneur de 96% en matière organique. L'objectif de cette lixiviation totale est de détruire les liaisons existantes entre, les carbonates, kérogène et les argiles sans toucher la matière organique. Ainsi le rôle de HCl est de solubiliser les carbonates, par contre HF permet de détruire les argiles pour libérer le kérogène. Ce procédé d'isolement de kérogène est très coûteux, il a qu'un intérêt analytique.

A partir de 12g de SBB nous avons isolé 2.4g de kérogène à 96% en matière organique déterminé par essai de calcination à 900°C. Le résidu rouge de calcination 4% est le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ce qui donne la teneur de kérogène dans le SBB de 17%.

**B) Procédés d'Attaques de SBB par les acides :**

Après broyage de SBB à une granulométrie de l'ordre de 2mm, le produit est placé dans un réacteur de flottation attrition. En phase liquide, on ajoute doucement pour éviter le moussage et l'oxydation soit, de l'acide chlorhydrique soit, de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique dilués trois fois. Sous agitation mécanique, et après le dégagement total du dioxyde de carbone, la réaction de la lixiviation sélective dure deux heures. Après l'attaque complète des carbonates, le pH de mélange réactionnel doit être de 1,5 à 2, puis on procède aux opérations de séparation des phases solides selon la nature de l'acide employé : Dans le cas de l'utilisation de l'acide sulfurique selon le procédé flottation-attrition qui consiste à faire flotter les schisto-gypses (CaSO<sub>4</sub>), les fines et une partie d'argile, en ajoutant un moussant tel que le méthyl iso butyl cétone (MIBC) La partie non flottée est composée essentiellement des schistes bitumineux enrichis SBES isolés une fois la solution est claire dans la cellule de flottation.

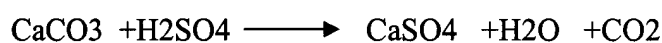
Dans le cas de l'utilisation de l'acide phosphorique, on ajoute ce réactif en excès pour éviter la formation dans un premier temps de solide Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> qui complique l'opération de séparation de phases dans la cellule de flottation attrition, on obtient un mélange de schistes bitumineux enrichis (SBEP) mélangés avec des argiles et de silices et des ions Ca<sup>++</sup> + H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> à un pH inférieur à 2. On procède à la séparation de la phase aqueuse constituée essentiellement des ions Ca<sup>++</sup> et H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> des phases solides par filtration, puis on élimine les argiles et silices par le procédé flottation attrition inverses, ainsi la partie non flottée est composée essentiellement de schistes bitumineux enrichis (SBEP) à 70%

Dans le cas de l'utilisation de l'acide chlorhydrique il y'a une seule phase solide, il suffit de la filtrer et de la laver pour isoler les schistes bitumineux enrichis (SBECI).

Selon la nature de l'acide utilisé, les rejets obtenus selon les réactions de bases sont soit de rejet liquide (Ca<sup>++</sup> + 2Cl<sup>-</sup>) dans le cas de l'acide chlorhydrique :



Soit un rejet solide (CaSO4) dans le cas de l'acide sulfurique :



Soit de Ca2(PO4)3 solide après neutralisation avec la chaux éteinte :



Les eaux acides issues des attaques acides de SBB sont utilisées pour chaque acide pour réaliser les dilutions des acides en vue d'économiser la consommation de ces derniers .

Ces résultats nous ont conduit de proposer trois procédés compétitives que nous donnons selon le schéma de traitements.

Les photos 1,2,3,5,6,7,8 et 9 représentent successivement des échantillons isolés à savoir :

1. Schistes bitumineux bruts (SBB) de Timahdit broyés à 2mm
2. Kérogène de SB de Timahdit isolé pour l'utiliser comme étalon à 96% matière organique
3. Schistes bitumineux enrichis par voie d'attaque avec HCl : (SBECl)
4. Schistes bitumineux enrichis par voie d'attaque avec H2SO4 :(SBES).
5. Schistes bitumineux enrichis par voie d'attaque H3PO4 :(SBEP)
6. Résidu de CaCl2 obtenu après évaporation de l'eau à sec selon le procédé HCl
7. CaSO4 issu de l'attaque par H2SO4
8. Ca3(PO4) obtenue par le procédé d'attaque H3PO4
9. Les cendres issues de la combustion complète de schistes enrichis

Les photos 10 et 11 donnent successivement la cellule de flottation attrition utilisée pour la séparation des phases et Le test de combustion directe de schistes bitumineux obtenus

Les produits secondaires obtenus par les trois procédés : CaCl2, CaSO4 et Ca3(PO4)2 sont des produits chimiques à valoriser ainsi que les cendres issues de la combustion de SBE.

Les avantages de l'utilisation de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique au lieu de l'acide chlorhydrique sont multiples :

- L'acide sulfurique est moins cher que l'acide chlorhydrique
- L'attaque par l'acide chlorhydrique dégage de vapeur de HCl gazeux nocif pour les utilisateurs
- L'acide sulfurique et l'acide phosphorique sont moins corrosifs que l'acide chlorhydrique
- Les attaques par l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique conduisent à l'obtention des rejets solides de sulfate de calcium CaSO4 et de phosphate de calcium Ca3(PO4)2 faciles à isoler par contre l'attaque par l'acide chlorhydrique conduit à une solution de (Ca++,2Cl-) difficile à évaporer pour isoler CaCl2 solide très hygroscopique.
- L'acide phosphorique est un produit national à valoriser pour traiter les schistes bitumineux riches en calcite pour d'une part préparer les SBE et regagner les phosphates Ca3(PO4)2 après neutralisation avec la chaux

## Références

(1a) Mohammed NEJMA : Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences Rabat ( 1989) et références citées.

(1b) Omar BEKRI : Doctorat d'Etat faculté des sciences de Rabat (1996) et références citées.

(2 ) El hassan KHOUYA; Salah ICHCHO; Khadija LEGROURI; Hassan HANNACHE ;Said FAKHI ;Abdelmajid NOURWDINE ;René PAILLER ;Roger NASLAIN , Annales de chimie ,Vol.31 n°5,pp.583-596 (2006)

(3a) Procédé d'activation des schistes bitumineux. Brevet d'invention OMPIC n° 24030 , n°de dépôt 24422 date de publication 01-07-1997 ,inventeurs :Ahmed AZZOU ;Hassan HANNACHE ;Omar BEKRI ;Mina OUMAM

(3) Activation,refining ,and use of oil shale .Brevet déposé en Afrique de sud patent journal , Mars 2009 p.594 ,inventeurs Hassan HANNACHE et Omar BEKRI .

(4) Maryem EL KIRAM et Akhlak EL AIDI : Projet de fin d'étude de l'Ecole Nationale de l'Industrie Minérale 2004 ENIM.

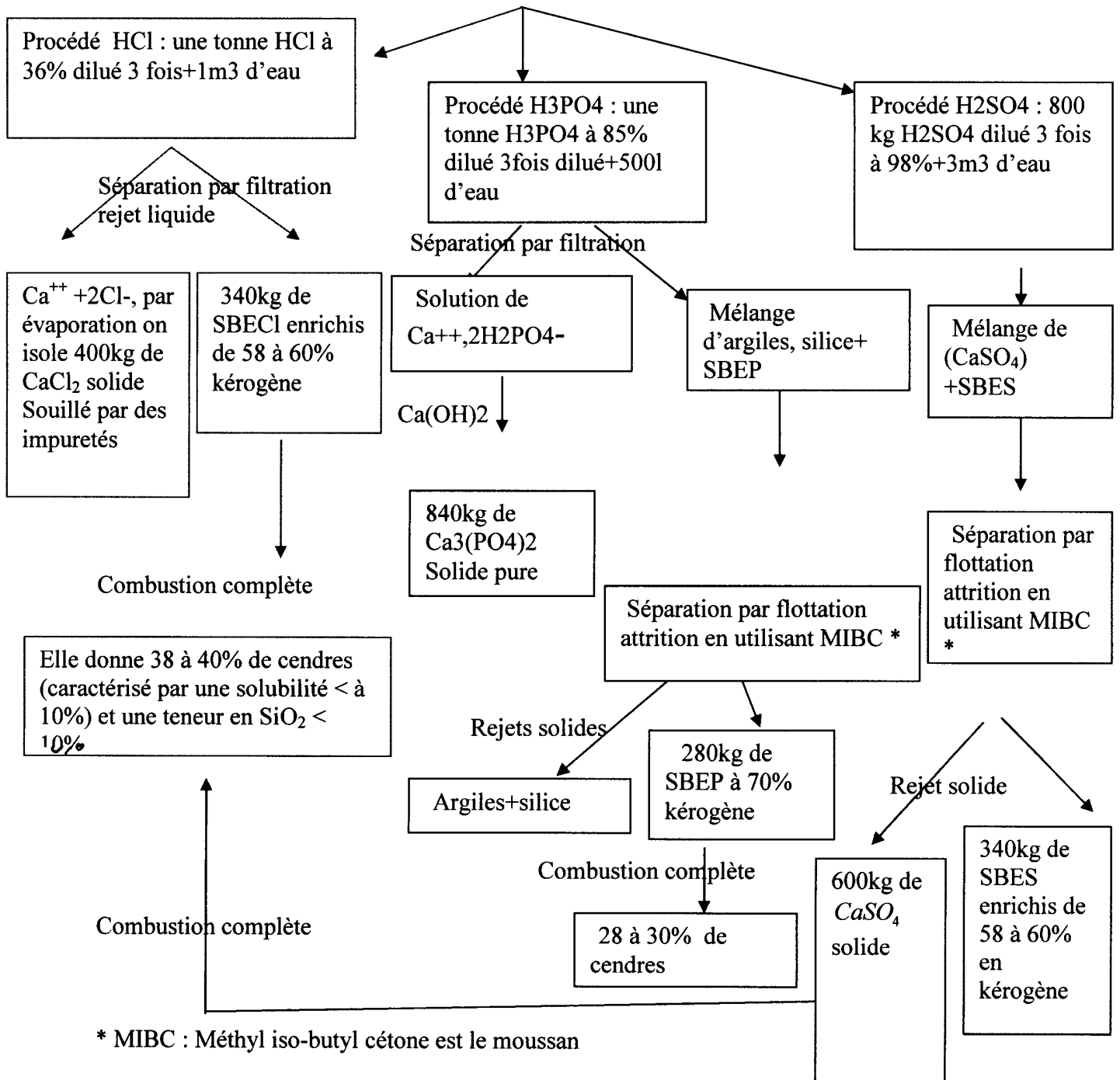
(5) Mohamed .HALIM :Doctorat d'Etat ,faculté des Sciences Rabat (199

### Revendications :

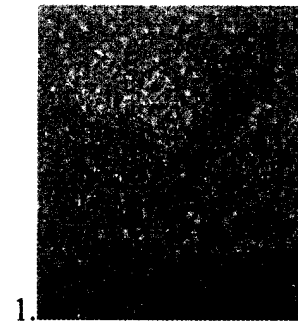
1. Enrichissement des schistes bitumineux pauvres en kérogène par voie humide pour isoler les schistes bitumineux enrichis SBE titrant de 58 à 60% de kérogène soit par HCl soit par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de 70% par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
2. l'utilisation de l'acide sulfurique comme réactif d'enrichissement.
3. séparation par méthode de flottation attrition de Schisto-gypse (CaSO<sub>4</sub>) de schistes enrichis.
4. Elimination de sulfate de calcium par lavage successif de schistes enrichis.
5. le schiste bitumineux enrichis peuvent être utilisés directement comme combustible ou pour produire des huiles bitumineux après élimination des carbonates et des produits solubles suite à l'attaque par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.
6. Ces nouveaux procédés permettent de réduire plus que les 2/3 de la matière stérile des schistes bitumineux bruts ce qui baisse les frais de transports des produits finis.
7. La régénération de phosphates sous forme de Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> après neutralisation de la solution d'attaque (Ca<sup>++</sup> + H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) par la chaux ,ainsi que la calcite de schiste est valorisée

**Schéma de L'enrichissement de schistes bitumineux**

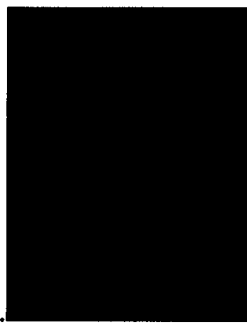
Pour une tonne de Schistes bitumineux bruts broyés à 2mm







1.



2.



3.



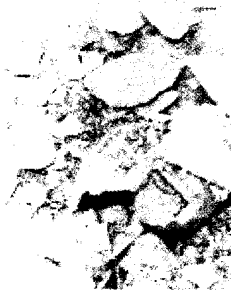
4.



5.



6.



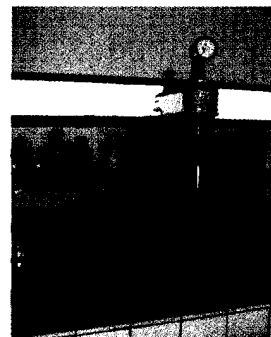
7.



8.



9.



10.



11.

- 1. SB de Timahdit,      2. Kérogène de SB de Timahdit étalon .      3. SBECI
- 4. SBES.                      5. SBEP,      6. Résidu de CaCl<sub>2</sub> obtenu après évaporation de l'eau à sec.
- 7. CaSO<sub>4</sub> issu de l'attaque H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 8. Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>) obtenue par la voie d'attaque H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- 9. Les cendres issues de la combustion complète de schistes enrichi
- 10. La cellule de flottation utilisée pour la séparation des phases
- 11. Le test de combustion directe de schistes bitumineux obtenus