B U L L E T I N

de la
lutte contre les déversements

ISSN 0381-4459

VOLUME 15 (4)
DÉCEMBRE 1990

INTRODUCTION À LA COMBUSTION *IN SITU* DU PÉTROLE DANS LES CAS DE DÉVERSEMENT

par : Merv Fingas et
Nanci Laroche, Division des urgences/science
Centre de technologie environnementale de River Road
Environnement Canada
Ottawa (Ontario)

Introduction

La combustion *in situ* du pétrole dans les cas de déversement demeure une question épineuse depuis la fin des années 1960, où elle a été mise à l'essai pour la première fois. Elle n'a jamais été entièrement reconnue comme une option valable pour le nettoyage des lieux d'un déversement, en raison surtout du manque de compréhension des produits de combustion et des principes régissant la combustibilité de type aqueux. Une étude approfondie est en cours afin d'élucider les nombreux aspects relatifs à la combustion du pétrole. Un regroupement de plus de 15 organismes des États-Unis et du Canada ont uni leurs efforts pour étudier la combustion et réaliser des expériences à grande échelle. Cette initiative entraînera une acceptation plus générale de la combustion *in situ* comme moyen valable de lutter contre les déversements de pétrole.

La combustion présente des avantages distincts sur d'autres mesures défensives. En tout premier lieu, elle permet d'éliminer rapidement une grande quantité de pétrole. Elle offre la possibilité d'éliminer en une seule journée une quantité de pétrole que des moyens mécaniques récupéreraient en un mois. Elle peut en grande partie prévenir la contamination du littoral et les dommages causés au biote en éliminant le pétrole avant qu'il ne se répande et ne s'étende à d'autres régions. En deuxième lieu, la combustion *in situ* nécessite un minimum d'équipement et beaucoup moins d'efforts que toutes les autres techniques. Elle peut être mise

Ce numéro est consacré à la combustion *in situ* du pétrole dans les cas de déversement. Le premier article de Merv Fingas et de Nanci Laroche donne une vue d'ensemble de la combustion. Il souligne principalement le fait que la plupart des huiles peuvent brûler sur l'eau si elles forment une nappe suffisamment épaisse. Cette épaisseur est de 2 à 3 mm pour la majorité des huiles. Une analyse des émissions provenant de la combustion d'un certain nombre de nappes a été réalisée et indique que cette technique ne soulève aucun problème sérieux. Toutefois, d'autres études sur les émissions sont en cours. Le deuxième article de Brian Mitchell décrit une étude où l'on utilise le ferrocène pour réduire les émissions de fumées. Cette technique permet de réduire jusqu'à 90 % le volume des fumées.

Le prochain numéro traitera également de la combustion *in situ* du pétrole dans les cas de déversement et comprendra un article exhaustif portant sur les émissions d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) produites par les feux de pétrole.

Canada

Environnement Canada Environment Canada

en oeuvre dans des endroits où il est impossible d'utiliser d'autres méthodes à cause de la distance ou de l'absence d'infrastructures. Troisièmement, la combustion est une solution finale comparativement à la récupération mécanique qui exige le transport, l'entreposage et l'élimination du pétrole recueilli. Chacune de ces étapes requiert de l'équipement, du personnel, du temps et de l'argent. Il arrive souvent que ces ressources ne soient pas disponibles en quantité suffisante lorsqu'un déversement majeur se produit. Finalement, la combustion peut s'avérer la seule solution possible dans certaines situations. Le pétrole déversé parmi les glaces ou sur la glace est un exemple où aucune solution de rechange à la combustion n'existe.

La combustion présente évidemment certains désavantages. Le premier et le plus visible est l'important panache de fumée noire qui se dégage pendant la combustion. Le présent article traite des constituants de ce panache et des principales préoccupations qu'il soulève. Le deuxième désavantage est que la nappe d'hydrocarbures doit avoir une certaine épaisseur pour brûler. Les nappes trop minces ne brûlent pas. Chacun sait que le pétrole se répand rapidement en formant une pellicule de plus en plus mince. La plupart des nappes se répandent très rapidement et, avec le temps, deviennent si minces qu'elles ne peuvent plus brûler. Il est possible de contrecarrer ce phénomène en emprisonnant le pétrole en couches plus épaisses, et en le brûlant par la suite, grâce à des barrages flottants résistants au feu. Cette méthode présente le désavantage évident de nécessiter des bateaux, des barrages flottants, du personnel et du temps. Toutefois, il importe de souligner que la concentration du pétrole à des fins de combustion nécessite moins d'équipement que la récupération au moyen d'écrémeurs. En dernier lieu, la combustion du pétrole n'est pas une solution attirante pour certains, comparativement à la récupération et à la réutilisation. En réalité, le pétrole récupéré à la suite d'un déversement est rarement réutilisé. Le plus souvent, le pétrole recueilli est incinéré, car il contient trop de contaminants pour que son traitement soit économiquement rentable. De plus, les installations de traitement de pétrole contaminé sont souvent difficilement accessibles.

Le tableau 1 présente l'historique des cas de combustion *in situ* de pétrole. Le premier déversement majeur que l'on a tenté de nettoyer par la combustion est celui du *Torrey Canyon* en Grande-Bretagne. Les militaires ont bombardé l'épave avec des bombes et des dispositifs incendiaires de nature diverse, mais n'ont pas réussi à obtenir le résultat désiré. Les raisons de cet insuccès ont été nombreuses et ont fait en sorte que cette méthode a été délaissée. À peine deux ans plus tard, les autorités hollandaises ont réussi des essais de combustion de nappes de pétrole en mer et sur la côte. En 1970, les Suédois ont brûlé du mazout C déversé dans les glaces à la suite d'un accident. Cette expérience a été couronnée de succès, mais ces deux essais sont passés quasi inaperçus dans le reste du monde. Plusieurs essais dont le succès a été limité ont été effectués jusqu'au début des années 1980. Plusieurs études ont été réalisées, mais les résultats étaient variables et confus. Des contradictions existaient quant à ce qui brûle et ce qui ne brûle pas, de même qu'au sujet de l'efficacité de la combustion. Cette technique a été reconnue par de nombreux pays comme étant potentiellement valable dans les régions arctiques, mais n'a pas été utilisée ailleurs, sauf lors de quelques incidents isolés. Au début des années 1980, plusieurs organismes ont entrepris des études qui ont fourni les bases de la connaissance actuelle de la combustion comme moyen de lutte contre les déversements. Malgré les efforts déployés et de nombreux essais concluants, on n'a recours à la combustion que dans de rares cas.

Il est à souhaiter que l'information fournie dans le présent bulletin contribue à détruire quelques-uns des mythes au sujet de la combustion et entraîne l'acceptation de cette technique comme moyen de lutter contre les déversements.

Émissions provenant de la combustion du pétrole déversé

Les nombreuses préoccupations au sujet des émissions atmosphériques demeurent l'obstacle le plus important à l'utilisation généralisée de la combustion. Jusqu'à récemment, aucune étude exhaustive n'avait été réalisée sur les constituants de ces émissions. Une revue des

Tableau 1 Historique des essais et des études de combustion

Année	Pays/lieu	Description	Parrainage/ référence	Type de pétrole	Résultats
1967	G.-B.	*Torrey Canyon*	Déversement	Brut	Réservoirs du pétrolier difficiles à enflammer avec des dispositifs militaires
1969	Hollande	Série d'expériences	Gouv./industrie	Brut	Essai du dispositif d'inflammation KONTAX, combustion réussie des nappes de pétrole
1970	Canada	*Arrow*	Déversement	Mazout C	Succès limité de la combustion de nappes endiguées
1970	Suède	*Othello/Katelysia*	Déversement	Mazout C	Succès de la combustion parmi les glaces
1970	Canada	Deception Bay	Déversement	Essence/ huile	Succès de la combustion de nappes et de pétrole répandus parmi les glaces
1973	Canada	Rimouski - exp.	EC	Brut	Démonstration qu'un rendement élevé est possible (75 %)
1975	Canada	Balaena Bay - exp.	Gouv./industrie	Brut	Démonstration de la facilité de la combustion sur glace
1976	É.-U.	*Argo Merchant*	Déversement	Brut	Impossibilité de brûler des nappes minces répandues en haute mer
1976	Canada	Yellowknife - exp.	APOA	Bruts	Paramètres influant sur la combustion, ne s'agit plus seulement du type de pétrole
1978-1982	Canada	Série d'expériences	Energetex/EC	Variété	Démonstration que la limite de la combustion est l'épaisseur de la nappe
1979	Atlantique	*Atlantic Empress/ Aegean Captain*	Déversement	Brut	Des nappes non endiguées peuvent brûler sur la mer peu de temps après le déversement.
1979	Canada	*Imperial St. Clair*	Déversement	Essence/ diesel	Combustion facile du pétrole parmi les glaces
1980	Canada	McKinley Bay - exp.	ACRDPM	Bruts	Essais de dispositifs d'inflammation, mesures du taux de combustion
1981	Canada	McKinley Bay - exp.	ACRDPM	Bruts	Émulsions difficiles à brûler
1983	Canada	*Edgar Jordain*	Déversement	Carburant	Rendement et succès de la combustion parmi les glaces
1983	É.-U.	Mer de Beaufort - exp.	ABSORB	Bruts	Succès de la combustion sur la glace brisée
1984	Canada	Série d'expériences	EC	Variété	Combustion de nappes non endiguées possible dans certaines conditions seulement
1984-1985	É.-U.	Mer de Beaufort - exp.	ABSORB	Bruts	Combustion possible sur différentes couvertures de glace
1984-1986	É.-U.	OHMSETT - exp.	USMMS/USCG	Bruts	La concentration de glace n'importe pas, puisque les émulsions ne brûlent pas.
1985	Canada	Atlantique - exp.	FREE	Brut	Facilité de combustion parmi les glaces
1985	Canada	Esso - Calgary - exp.	FREE	Brut	Facilité de combustion dans les chenaux navigables
1986	Canada	Ottawa - exp./anal.	EC	Variété	Les analyses montrent que la teneur en HAP est à peu près identique dans le pétrole et dans les résidus.
1986	É.-U.	Seattle et Deadhorses - exp.	ACS	Bruts	Premier essai concluant de l'«Helitorch»
1986-1991	É.-U.	*NIST* - exp.	USMMS	Variété	Théorie sur la combustion, le rendement, la suie et le transfert de chaleur
1986-1991	Canada	Ottawa - analyse des résultats précédents	EC	Bruts	Les HAP et autres produits de combustion ne représentent pas un problème majeur.
1989	É.-U.	*Exxon Valdez*	Déversement	Brut	Succès démontrant que la combustion est pratique et facile

Abréviations

ABSORB = Alaska Beaufort Sea Offshore Response Body
APOA = Arctic Petroleum Operators Association
ACRDPM = Association canadienne de recherche sur les déversements de pétrole en mer
USMMS = United States Minerals Management Services
ACS = Alaska Clean Seas
EC = Environnement Canada
FREE = Fonds renouvelable pour l'étude de l'environnement
USCG = United States Coast Guard

publications sur le sujet effectuée par les auteurs montre que les nombreux documents publiés sur les émissions provenant de la combustion de pétrole déversé ne sont fondés que sur des spéculations. Un de ces articles traite des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) émis par les feux de pétrole et de la menace qu'ils représentent sur le pool génétique mondial. Il semblerait que cette conclusion repose sur des expériences en laboratoire, mais une lecture attentive révèle que la quantité de HAP contenue dans les échantillons en question n'a même pas été mesurée. De plus, la technologie permettant de mesurer les HAP de façon précise et économique n'existait pas jusqu'à il y a cinq ans. Malheureusement, la combustion sous toutes ses formes est un procédé discutable en raison des craintes qu'elle soulève à propos des sous-produits générés. L'analyse de ceux-ci demeure toujours difficile, bien que la technologie permette maintenant de détecter certains composés clés et d'effectuer des comparaisons avec les niveaux ambiants de pollution.

La figure 1 illustre une combustion type et présente les principaux éléments qui font l'objet d'inquiétude. Les émissions comprennent le panache de fumée, les matières particulaires qui précipitent du panache, les gaz de combustion, les hydrocarbures résultant d'une combustion incomplète et les résidus qui demeurent sur les lieux de la combustion. Bien qu'elles soient constituées en majeure partie de carbone, les particules de suie contiennent une variété de produits chimiques par absorption ou adsorption. L'analyse complète des émissions résultant de la combustion signifie la mesure de tous ces éléments.

La préoccupation majeure concerne les HAP contenus dans la suie et libérés sous forme de gaz. L'analyse des émissions gazeuses révèle que la quantité de HAP présente est négligeable. On a recueilli la suie résultant de plusieurs essais de combustion et mesuré la teneur en HAP. Dans tous les cas, la concentration totale de HAP de l'huile de départ, de la suie et des résidus est la même. En fait, la quantité de HAP présente dans les résidus peut servir à déterminer le type de pétrole qui a brûlé. Les HAP sont consumés à la même vitesse que les autres constituants du pétrole et ne sont pas créés au cours de la combustion. La distribution du poids moléculaire des HAP de la suie diffère de celle des HAP de l'huile de départ. La suie renferme une plus forte concentration de HAP de poids moléculaire élevé et une concentration moindre de HAP de poids moléculaire faible. Bien que cela présente un risque, car les HAP de poids moléculaire élevé sont généralement plus toxiques, ce risque est atténué du fait que la concentration totale de HAP demeure constante et n'augmente pas lors de la combustion. Tous les pétroles bruts contiennent des HAP, dont la teneur peut varier entre 0,001 et 1 %. Durant la combustion, les HAP se décomposent pour former des gaz fondamentaux, à l'exception de ceux qui demeurent dans les résidus et la suie. Le pourcentage de résidus provenant d'un feu de pétrole brut varie, mais se situe généralement entre 1 et 10 %. Par conséquent, les HAP ne présentent pas un risque très important dans l'évaluation des effets environnementaux des feux de pétrole.

La deuxième préoccupation à propos de la combustion du pétrole brut a trait à tous les

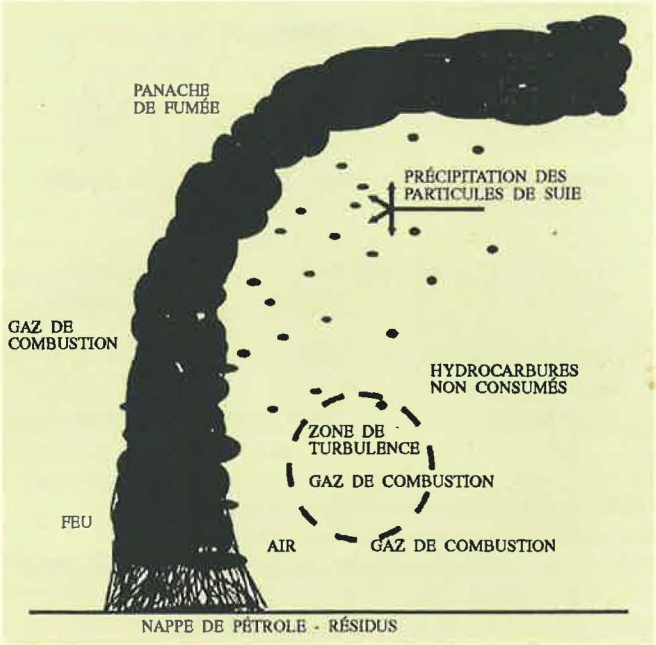


Figure 1 Schéma illustrant les principales émissions produites par la combustion

autres composés susceptibles d'être produits. Cette question étant très vaste, elle n'a pas été abordée dans de nombreuses études. Il y a deux ans, les auteurs du présent article ont mené avec des collaborateurs une étude dont l'objectif était l'extraction et l'analyse complète par diverses techniques de tous les constituants de la suie et des résidus. Cette étude n'a pas été concluante, mais elle a permis de déterminer qu'aucun composé parmi plusieurs centaines détectés ne présente un risque environnemental important. L'analyse de la suie a révélé que le constituant principal était le carbone et que tous les autres composés détectables n'étaient présents qu'à raison de quelques parties par million ou moins. Les composés les plus fréquents, aldéhydes, cétones, esters, acétates et acides, résultaient de l'oxygénation incomplète du pétrole. Des analyses similaires exécutées sur les résidus montrent que ceux-ci contiennent les mêmes produits minoritaires à des concentrations équivalentes. Le pétrole non consumé constitue la plus grande partie des résidus. Des analyses spécifiques de certains composés hautement toxiques, les dioxines et les dibenzofuranes, ont donné des résultats négatifs, même dans le cas de la combustion de nappes de pétrole à la surface de l'eau salée. Bien que non concluantes, ces expériences suggèrent qu'aucun sous-produit de combustion toxique n'est formé. Des études plus poussées sur cet aspect figurent au programme du regroupement canado-américain sur la combustion du pétrole.

Les émissions gazeuses provenant de la combustion du pétrole ont fait l'objet de quelques études. Les produits de combustion habituels, soit le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre et le monoxyde de carbone en faible quantité, sont présents comme on s'y attendait. Les études portant sur le dioxyde de soufre indiquent que la concentration de ce composé dans les émissions gazeuses est proportionnelle à la teneur en soufre du pétrole, comme on s'y attendait également. La concentration des composés de soufre dans le pétrole varie de 0,1 à 5 % (en poids). La modélisation d'un panache de fumée montre qu'une combustion type ne libère pas de dioxyde de soufre en concentrations hautement toxiques et, qu'à une distance de un kilomètre, les concentrations produites sont bien inférieures au niveau limite admissible. La combustion entraîne également l'évaporation et la libération des composés volatils contenus dans le pétrole. Des études préliminaires révèlent la présence de benzène, de toluène et de xylènes dans les échantillons prélevés sous le vent par rapport au feu de pétrole. On a également déterminé que ces composés se dégagent également d'une nappe d'hydrocarbures non soumise à l'action du feu. Les connaissances actuelles ne permettent pas de formuler de conclusions définitives à propos de ces émissions.

La quantité de suie produite par des feux de pétrole *in situ* n'a pas encore été déterminée. Aucune technique de mesure n'a été mise au point, car les émissions provenant de ces feux s'étendent sur une grande distance. On estime que la production de suie représente entre 1 et 3 % du volume de pétrole initial. La difficulté de ces estimations est accrue en raison de la précipitation des particules de suie contenues dans le panache de fumée. Ce phénomène semble se produire à un taux exponentiel à mesure que l'on s'éloigne du foyer d'incendie. La combustion de nappes de pétrole répandues sur la glace montre que la précipitation de suie est grande à proximité de la nappe et qu'elle devient imperceptible à une distance qui dépend de la quantité de pétrole consumée. Dans une expérience où on a

Figure 2 Combustion de pétrole sur glace - expérience de Balaena Bay

brûlé cinq barils d'huile, la distance couverte par la suie était inférieure à 3 m environ. De plus, le panache de fumée devenait translucide à environ 300 m en raison de la dilution et de la perte de suie par précipitation. Certains chercheurs ont tenté d'estimer la production de suie en évaluant la répartition du carbone. Ils ont mesuré la quantité de suie et la concentration de dioxyde de carbone à un même point dans le panache de fumée. L'estimation de la production de suie s'obtient en prenant le pourcentage de suie en fonction de la quantité totale de carbone contenue dans la suie et le dioxyde de carbone. Cette méthode donne des estimations élevées et est imparfaite, car la suie est en grande partie confinée au panache de fumée et le dioxyde de carbone est émis sur une très grande distance. La quantité de suie doit faire l'objet d'études plus approfondies.

En résumé, les travaux effectués à ce jour n'ont pas démontré que la combustion du pétrole déversé entraîne un grave problème de pollution de l'air. D'autres recherches sont présentement effectuées afin que toutes les émissions possibles soient prises en considération.

Inflammation

Une grande partie des recherches antérieures a porté sur l'inflammation des nappes d'hydrocarbures, l'hypothèse voulant que l'inflammation soit la clé d'une bonne combustion dans le cas du pétrole répandu à la surface de l'eau. Les études effectuées au cours des dix dernières années démontrent que l'inflammation est relativement peu importante. Les recherches indiquent plutôt que c'est l'épaisseur de la nappe qui est le facteur décisif et que l'inflammation n'est importante que dans certaines circonstances. Pour s'enflammer, les huiles lourdes nécessitent un temps de chauffage plus long et une flamme plus chaude que les huiles légères. De nombreuses sources d'inflammation peuvent fournir une quantité suffisante de chaleur pendant une période suffisamment longue.

Figure 3 Commencement de combustion de pétrole près d'un dispositif d'inflammation

Plusieurs dispositifs d'inflammation ont été mis au point. Le dispositif «Dome» conçu par la société *Dome Petroleum* est très simple et se compose de boîtes de jus et d'un agent propulseur. De nombreux dispositifs de ce genre ont été construits et sont maintenant entreposés dans un dépôt d'approvisionnement dans l'Arctique. Environnement Canada et les militaires canadiens ont créé un dispositif muni d'un détonateur à retardement hautement perfectionné. Commercialisé sous le nom de «Pyroid», il n'est cependant plus produit de nos jours. On utilise certains de ces appareils de temps à autre pour des feux en nappe expérimentaux. Des travaux ont également porté sur un dispositif d'inflammation au laser, mais n'ont jamais porté fruit. L'«Helitorch» est le dispositif d'inflammation le plus perfectionné sur le marché. Il s'agit d'un appareil suspendu à un hélicoptère qui distribue des sachets de carburant gélifié enflammé. Il a été mis au point pour l'industrie forestière et sert à allumer des contre-feux. Il est peu coûteux et s'est avéré très fiable dans le cadre des essais.

La combustion de nappes expérimentales et accidentelles a été réalisée par des moyens beaucoup moins perfectionnés. La nappe créée par le déversement de l'*Edgar Jordain* a été enflammée par un rouleau de papier hygiénique imbibé de carburant diesel. Dans le cas du déversement qui s'est produit sur la côte est, le pétrole a été allumé au moyen d'un absorbant imprégné d'huile. L'essai de combustion sur les lieux du déversement de l'*Exxon Valdez* a été effectué avec un sac

«baggie» rempli d'essence gélifiée. Ces exemples illustrent qu'il est très facile d'allumer une nappe de pétrole sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à des moyens perfectionnés.

Figure 4 Combustion de pétrole - expérience de McKinley Bay

Conditions de combustion

Presque toutes, sinon toutes les huiles peuvent brûler sur l'eau ou sur le sol si elles forment une nappe suffisamment épaisse. Cette affirmation est contraire à la croyance antérieure voulant que les huiles n'aient pas toutes la même combustibilité. Il est intéressant de noter que cette croyance s'est maintenue malgré les succès remportés dans la combustion des nappes accidentelles. Un article approfondi sur le sujet a même décrit le mazout C comme étant incombustible. Des essais récents démontrent que la plupart des huiles peuvent être brûlées *in situ*.

La règle primordiale de la combustion *in situ* est qu'une nappe doit avoir une épaisseur minimale de 2 à 3 mm pour pouvoir s'enflammer. Les nappes continuent de brûler jusqu'à ce que leur épaisseur atteigne de 1 à 2 mm environ. La raison de l'importance de l'épaisseur de la nappe est le transfert de la chaleur. En effet, une chaleur suffisante est nécessaire pour vaporiser le pétrole afin d'obtenir une combustion continue. Dans le cas des pellicules très minces, la majeure partie de la chaleur se perd dans l'eau, et la combustion ne peut être maintenue.

Les conditions météorologiques peuvent influer sur la combustion des nappes d'hydrocarbures en rendant l'inflammation plus difficile. Le pétrole altéré nécessite un temps d'inflammation plus long et une température un peu plus élevée. Ce facteur ne présente pas de problème pour la plupart des dispositifs d'inflammation, car ceux-ci génèrent une température assez élevée et brûlent suffisamment longtemps pour enflammer la plupart des types de pétrole.

L'influence du contenu en eau sur l'inflammation du pétrole est semblable à celle des altérations climatiques. On sait que le pétrole qui est complètement émulsifié avec de l'eau ne peut s'enflammer. Par contre, il peut s'enflammer et brûler si l'émulsion est partielle. Dans le cas du déversement de l'*Exxon Valdez*, le pétrole se présentait sous forme d'émulsion (contenant probablement moins de 20 % d'eau), ce qui n'a eu aucun effet sur l'inflammabilité et le rendement de la combustion. On croit que le feu détruit l'émulsion eau dans l'huile. C'est pourquoi le contenu en eau peut ne pas poser de problème si on arrive à enflammer la nappe. On ignore toujours à quel point il est possible d'enflammer une émulsion. Au cours d'un essai, une huile plus lourde renfermant environ 10 % d'eau n'a pas brûlé, une autre qui en contenait 50 % s'est consumée, et une troisième qui en contenait environ 70 % a également brûlé. Le problème posé par les émulsions peut être résolu puisqu'il existe des dispersants chimiques efficaces capables de dissocier suffisamment l'émulsion pour que le feu puisse être allumé.

Très peu d'études ont été réalisées sur la combustion du pétrole répandu sur le littoral. Comme les substrats sont généralement mouillés, on suppose que l'épaisseur minimale requise est la même que pour la combustion sur l'eau, soit de 2 à 3 mm. Cependant, il arrive que le pétrole se dépose en couches beaucoup plus minces. De plus, la combustion peut entraîner la pénétration plus profonde des hydrocarbures dans les sédiments. Par ailleurs, la combustion n'est pas prise en considération lorsque des habitations ou d'autres installations sont situées à proximité des côtes contaminées. Lorsque les conditions sont idéales, et particulièrement en

cas de déversement majeur en région éloignée, la combustion du pétrole répandu sur le littoral peut s'avérer le moyen le plus efficace et le moins destructeur de nettoyer les rives contaminées.

Rendement et taux de combustion

Le rendement de la combustion se définit comme étant le pourcentage de pétrole éliminé en fonction de la quantité de résidus. On ne tient généralement pas compte de la quantité de suie produite puisque celle-ci est habituellement faible et difficile à mesurer. Le rendement dépend dans une large mesure de l'épaisseur de la nappe de pétrole. Les nappes de plus de 2 à 3 mm environ peuvent s'enflammer et brûler jusqu'à être réduites à une épaisseur d'environ 1 à 2 mm. Si une nappe de 2 mm est réduite à 1 mm, le rendement maximal est de 50 %. Par contre, si une nappe de 20 mm est réduite à 1 mm, l'efficacité de la combustion passe à 95 %. Des études en cours démontrent que d'autres facteurs, comme le type de pétrole ou le contenu en eau, n'exercent qu'un effet très limité sur ces valeurs. Cette affirmation va à l'encontre de la croyance antérieure voulant que le rendement dépende principalement du type de pétrole.

Les résidus de la combustion de pétrole déversé se composent en grande partie de pétrole non consumé, dont une partie des constituants plus légers et volatils ont été éliminés. Ils sont adhésifs et, pour cette raison, plus faciles à ramasser avec des techniques manuelles.

La plupart des nappes d'hydrocarbures brûlent à une vitesse d'environ 2 à 3 mm par minute, ce qui signifie qu'à chaque minute leur épaisseur est réduite de 2 à 3 mm. Plusieurs essais montrent que cette vitesse ne varie pas de façon significative selon le type de pétrole, les altérations climatiques ou la teneur en eau. Il est possible de brûler approximativement 5 000 L de pétrole par mètre carré par jour (ou environ 100 gal/pi^2•d^{-1}). C'est ainsi qu'il est possible de brûler en deux jours environ la cargaison d'un gros pétrolier déversée sur une étendue équivalente à la surface de son pont supérieur. Le pétrole de deux ou trois réservoirs contenu dans un pétrolier type peut brûler dans environ six heures dans les mêmes conditions. Voilà pourquoi la combustion *in situ* du pétrole déversé est une mesure défensive très intéressante. C'est la seule technique qui permette d'éliminer autant de pétrole en si peu de temps.

Méthodes de combustion

Il est habituellement nécessaire de contenir les déversements afin de concentrer le pétrole en nappes suffisamment épaisses pour qu'elles puissent s'enflammer et brûler efficacement. Il existe maintenant des barrages flottants légers et résistants au feu qui facilitent la combustion. La combustion expérimentale effectuée sur les lieux du déversement de l'*Exxon Valdez* illustre comment le pétrole a pu être brûlé sans risquer d'endommager le navire. Deux bateaux de pêche ont remorqué un barrage résistant au feu à l'aide de longs câbles. Le barrage a été remorqué lentement jusqu'à ce que sa capacité soit atteinte, puis déplacé à l'écart de la nappe principale, où on a pu enflammer le pétrole recueilli. Le feu ne pouvait se propager à la nappe principale en raison de la distance.

Figure 5 Combustion de pétrole parmi les glaces - expérience de OHMSETT

La capacité d'un barrage flottant type est d'environ 50 000 L de pétrole (10 000 gal), quantité qui

Figure 6 Combustion d'un devérsement accidentel dans une tranchée dans le sud du Canada

brûle en près de 45 minutes. Il faut environ trois heures pour remplir un barrage, le déplacer à distance de la nappe et brûler son contenu. Une équipe (deux remorqueurs et un barrage flottant résistant au feu) peut brûler environ trois barrages de pétrole en une journée de travail. S'il y a deux postes par jour, il est possible avec le même équipement de brûler quotidiennement environ 300 000 L de pétrole. À ce rythme, tout le pétrole déversé par l'*Exxon Valdez* aurait pu être brûlé en cinq jours environ par 25 équipes de travail. Ce temps peut être réduit si l'on peut brûler une partie de la nappe sans devoir l'endiguer. La combustion *in situ* sans barrage flottant ne peut être réalisée que si la nappe possède une épaisseur suffisante (de 2 à 3 mm) pour être enflammée. Pour la plupart des pétroles bruts, cette solution n'est possible que quelques heures suivant le déversement. Le pétrole déversé en mer s'étend rapidement jusqu'à ce qu'il atteigne une épaisseur d'équilibre. L'épaisseur des nappes des pétroles bruts légers varie de 0,01 à 0,1 mm, tandis que celle des pétroles bruts lourds et des huiles lourdes se situe entre 0,05 et 0,5 mm. Les pellicules ainsi formées sont beaucoup trop minces pour s'enflammer. Si le pétrole ne forme pas de pont continu jusqu'au pétrolier et que ce dernier n'est pas menacé par le feu, il est possible de procéder à la combustion. Il importe de toujours considérer le navire lui-même ainsi que les possibilités d'un nouveau déversement. L'*Exxon Valdez* est encore un bon exemple. Le pétrolier n'a perdu que le cinquième de sa cargaison. Un incendie aurait pu augmenter de beaucoup l'importance du déversement. Aussi longtemps qu'il y avait un risque de retour de flammes jusqu'au navire, la combustion *in situ* sans barrage flottant remorqué à distance n'était pas une solution acceptable. Toutefois, s'il avait été possible de brûler le pétrole sur les lieux du déversement environ six heures après l'accident, on estime que la moitié du pétrole répandu aurait brûlé en moins de deux heures en raison de la grande superficie de la nappe à ce moment-là.

Les éléments naturels peuvent aussi contenir le pétrole déversé. Plusieurs chercheurs ont montré que la glace pouvait servir de barrière naturelle. Le pétrole déversé dans des eaux couvertes de glaces peut être éliminé par combustion dans différentes circonstances. La combustion de plusieurs nappes expérimentales et accidentelles s'est avérée une méthode éprouvée pour éliminer le pétrole déversé sur la glace. À l'occasion, il arrive que ce soit le littoral qui retienne le pétrole répandu. Dans ce cas, on peut procéder à la combustion s'il n'y a à proximité aucune habitation ni aucune matière combustible comme une forêt.

Le pour et le contre de la combustion

La combustion doit être envisagée après avoir soupesé les différents aspects en jeu : préoccupations au sujet des émissions, possibilité d'éliminer une grande quantité de pétrole dans un court laps de temps, sécurité des travailleurs affectés au nettoyage et intégrité du pétrolier. La tendance actuelle est que les émissions ne présentent pas de réel danger, particulièrement à une distance supérieure à quelques kilomètres. Il faut également tenir compte du fait que la combustion n'est efficace que pendant un temps limité suivant le déversement. Si l'on tarde à prendre une décision, la combustion devient de plus en plus difficile, voire même impossible. Les effets néfastes que peut causer le pétrole à l'eau et à la côte doivent également être pris en considération. En matière de lutte contre les déversements, la combustion est actuellement considérée comme la seule technique permettant d'éliminer une grande quantité de pétrole en très peu de temps.

Remerciements

Nous remercions chaleureusement Al Allen, Ian Buist et John Fraser d'avoir lu le manuscrit et fourni des données supplémentaires.

Lectures complémentaires

Combustion de pétrole déversé

Allen, A.A., «Combustion dirigée du pétrole déversé par l'*Exxon Valdez*», *Bulletin de la lutte contre les déversements*, Vol. 15, n° 2, p. 1-5, 1990.

Battelle, Pacific Northwest Laboratories, *Combustion: An Oil Mitigation Tool*, Prepared for U.S. Department of Energy, Environmental Control Technology Division, Washington, D.C., 1979.

Buist, I.A., "A Preliminary Feasibility Study of *in-situ* Burning of Spreading Oil Slicks", *Proceedings of the 1987 Oil Spill Conference*, American Petroleum Institute, Washington, D.C., p. 359-367, 1987.

Evans, D.D., "*In-situ* Burning of Oil Spills", *Alaska Arctic Offshore Oil Spill Response Technology Workshop Proceedings*, Washington, D.C., p. 47-55, 1988.

Evans, D.D., Mulholland, G.W., Lawson, J.R., Tennyson, E.J., Tebeau, P.A., Fingas, M.F. et J.R. Gould, "Burning of Oil Spills", *Proceedings of the 1991 Oilspill Conference*, (sous presse), American Petroleum Institute, Washington, D.C., 1991.

Evans, D., Walton, D., Baum, H., Lawson, R., Harris, R., Ghoniem A. et J. Holland, "Measurement of Large Scale Oil Spill Burns", *Compte rendu : 13e Colloque technique annuel du programme de lutte contre les déversements d'hydrocarbures en mer et dans l'Arctique*, Environnement Canada, Ottawa, Ontario, p. 1-38, 1990.

Evans, D.D., "Combustion of Oil Spills on Water", *Technology Assessment and Research Program for Offshore Minerals Operations*, OCS Study MMS 88-0057, Reston, Virginie, p. 169-179, 1988.

Goodier, J.L. et R.J. Siclari, *Combustion: An Oil Spill Mitigation Tool Phase II: The Burning of the M/T Burmah Agate (Ex-Danaland)*, U.S. Department of Energy Report DOE/TIC-11471, Washington, D.C., 1981.

Huchnall, D.J., *Chemistry of Hydrocarbon Combustion*, Chapman and Hall Ltd., London, 1985.

Mitchell, J.B.A. et D.J.M. Miller, "Studies of the Effects of Metallic and Gaseous Additives in the Control of Soot Formation in Diffusion Flames", *Combustion and Flame*, Vol. 75, Elsevier Science Publishing Co., New York, p. 45-55, 1989.

Saber, A.J., "Combustion Terminology", *Engineering Digest*, p. 19-25, 1984.

S.L. Ross Environmental Research Ltd. et Energetex Engineering, *in-situ* Burning of Uncontained Oil Slicks, Environnement Canada, rapport EE-60, Ottawa, Ontario, 1985.

Twardus, E.M., *A Study to Evaluate the Combustibility and Other Physical and Chemical Properties of Aged Oils and Emulsions*, Environnement Canada, rapport EE-5, Ottawa, Ontario, 1980.

Émissions

Benner, B.A. (Jr), Bryner, N.P., Wise, S.A. Mulholland, G.W., Lao, R.C. et M.F. Fingas, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions from the Combustion of Crude Oil on Water", *Environmental Science Technology*, Vol. 24, n° 9, p. 1419-1427, 1990.

Day, T., MacKay, D., Nadeau S. et R. Thurier, "Emissions from *in-situ* Burning of Crude Oil in the Arctic", *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 11, p. 139-152, 1979.

Evans, D.D., Baum, H., Mulholland, G., Bryner, N. et G. Forney, "Smoke Plumes from Crude Oil Burns", *Compte rendu : 12e Colloque technique annuel du programme de lutte contre les déversements d'hydrocarbures en mer et dans l'Arctique*, Environnement Canada, Ottawa, Ontario, p. 1-22, 1989.

Mitchell, J.B.A., *The Use of Additives to Control Smoke Emission from the Burning of Crude Oil*, rapport final, Department of Physics, University of Western Ontario, 1990.

Mitchell, J.B.A., "The Effectiveness of Ferrocene in Reducing Smoke Emission from Burning Crude Oil", *Compte rendu : 13e Colloque technique annuel du programme de lutte contre les*

déversements d'hydrocarbures en mer et dans l'Arctique, Environnement Canada, Ottawa, Ontario, p. 75-85, 1990.

Essais *in situ*

Belicek, K. et J. Overall, *Some Aspects of Weathering and Burning of Crude Oil in a Water-and-Ice Environment*, Canadian Marine Drilling Ltd., rapport technique, Calgary, 1976.

Brzustowski, T. et K. Aziz, "*In-situ* Burning of the Products of a Subsea Blowout", Arctec Canada Ltd. , Ottawa, Ontario, 1977.

Buist, I.A., "Disposal of Spilled Hibernia Crude Oils and Emulsions: *In-situ* Burning and the "Swirlfire" Burner", *Compte rendu : 12e Colloque technique annuel du programme de lutte contre les déversements d'hydrocarbures en mer et dans l'Arctique,* Environnement Canada, Ottawa, Ontario, p. 245-277, 1989.

Buist, I.A. et E.M. Twardus, "Burning Uncontained Oil Slicks: Large Scale Tests and Modelling", *Compte rendu : 8e Colloque technique annuel du programme de lutte contre les déversements d'hydrocarbures en mer et dans l'Arctique,* Environnement Canada, Ottawa, Ontario, p. 103-130, 1985.

Buist, I.A. et E.M. Twardus, "*In-situ* Burning of Uncontained Oil Slicks", *Compte rendu : 7e Colloque technique annuel du programme de lutte contre les déversements d'hydrocarbures en mer et dans l'Arctique,* Environnement Canada, Ottawa, Ontario, p. 127-154, 1984.

Coupal, B. , *Controlled Combustion Tests Carried Out Near Rimouski*, Environnement Canada, rapport EPS-4- EC-76-2, Ottawa, Ontario, 1976.

Evans, D.D., "*In-situ* Burning of Oil Spills: Appendix B - Case Histories of Attempts to Use Burning in Response to an Oil Spill, *Alaska Arctic Offshore Oilspill Response Technology Workshop Proceedings*, Washington, D.C., p. 77-81, 1988.

Hossain, K. et D. Mackay, *A Study of the Combustibility of Weathered Crude Oils and Water-in-Oil Emulsions*, Environnement Canada, rapport EE-12, Ottawa, Ontario, 1981.

Smith N.K. et A. Diaz, "In-place Burning of Prudhoe Bay Crude Oil in Broken Ice, 1985 Testing at OHMSETT", *Compte rendu : 8e Colloque technique annuel du programme de lutte contre les déversements d'hydrocarbures en mer et dans l'Arctique,* Environnement Canada, Ottawa, Ontario, p. 176-191, 1985.

Smith, N.K. et A. Diaz, "In-place Burning of Crude Oils in Broken Ice", *Proceedings of the 1987 Oil Spill Conference*, American Petroleum Institute, Washington, D.C., p. 383-387, 1987.

Dispositifs d'inflammation et techniques d'endiguement

Allen, A.A., *Refinement of Aerial Ignition Systems (Test and Evaluation of the Helitorch for the Ignition of Oil Slicks)*, Alaska Clean Seas, Anchorage, Alaska, 1987.

Buist, I.A. et L.R. McAllister, "The Development and Testing of a Fireproof Boom:, *Compte rendu : 6e Colloque technique annuel du programme de lutte contre les déversements d'hydrocarbures en mer et dans l'Arctique,* Environnement Canada, Ottawa, Ontario, p. 70-84, 1983.

Buist, I.A. et L.R. McAllister, "Dome Petroleum's Fireproof Boom - Development and Testing to Date", *Compte rendu : 4e Colloque technique annuel du programme de lutte contre les déversements d'hydrocarbures en mer et dans l'Arctique,* Environnement Canada, Ottawa, Ontario, p. 479-497, 1981.

Energetex Engineering, *Étude des activeurs de combustion utilisés pour brûler les nappes d'hydrocarbures*, Environnement Canada, rapport SPE 3-EC-79-8F, Ottawa, Ontario, 1979.

Energetex Engineering, *Environmental Testing of Dome Air-deployable Igniter*, Final Report to Dome Petroleum Ltd. , 1982.

Frish, M.B., Gauthier, V., Frank, J. et P. Nebolsine, *Laser Ignition of Oil Spills: Telescope Assembly and Testing*, Environnement Canada, rapport EE-113, Ottawa, Ontario, 1989.

Frish, M.B., DeFaccio, M.A., Nebolsine, P.E. et G.A. Simons, "Laser Ignition of Arctic Marine Oil Spills", *Oil & Chemical Pollution*, Vol. 3, N° 5, Elsevier Science Publishers, New York, p. 355-365, 1986-1987.

Meikle, K.M., "Incendiary Device for Oil Slick Ignition", *Compte rendu : 4e Colloque technique annuel du programme de lutte contre les déversements d'hydrocarbures en mer et dans l'Arctique,* Environnement Canada, Ottawa, Ontario, p. 499-513, 1981.

S.L. Ross Environmental Research Limited, *Igniter Requirements for a Major Oil Spill from a Vessel in the Canadian Arctic,* Environnement Canada, rapport EE-56, Ottawa, Ontario, 1984.

Twardawa, P. et G. Couture, "Incendiary Devices for the *in-situ* Burning of Oil Spills", *Compte rendu : 3e Colloque technique annuel du programme de lutte contre les déversements d'hydrocarbures en mer et dans l'Arctique,* Environnement Canada, Ottawa, Ontario, p. 281-289, 1980.

Waterworth, M.D., "The Laser Ignition Device and its Application to Oil Spills", *Proceedings of the 1987 Oil Spill Conference,* American Petroleum Institute, Washington, D.C., p. 369-371, 1987.

Whittaker, H. , "Laser Ignition of Oil Spills", *Proceedings of the 1987 Oil Spill Conference,* American Petroleum Institute, Washington, D.C., p. 389-394, 1987.

Williams, R.E. et T.S. Cooke, "Feasibility of Using a Bubble Barrier for the Containment/ Incineration of Spilled Oil", *Compte rendu : 8e Colloque technique annuel du programme de lutte contre les déversements d'hydrocarbures en mer et dans l'Arctique,* Environnement Canada, Ottawa, Ontario, p. 212-227, 1985.

RÉDUCTION DES ÉMISSIONS DE FUMÉES RÉSULTANT DE LA COMBUSTION DU PÉTROLE BRUT GRÂCE À L'UTILISATION DU FERROCÈNE ET DE SES DÉRIVÉS

par : J.B.A. Mitchell
Département de physique
University of Western Ontario
London (Ontario) Canada
N6A 3K7

Introduction

Les déversements de pétrole brut en mer préoccupent grandement la population. Ils peuvent causer de graves dommages écologiques aux régions côtières, d'où la nécessité de procéder à des nettoyages coûteux. Il existe un certain nombre de méthodes qui minimisent les dommages provoqués par le pétrole déversé en mer, notamment les techniques d'écrémage qui permettent de récupérer le pétrole répandu à la surface de l'eau, et l'utilisation de dispersants chimiques qui fractionnent la nappe de pétrole en gouttelettes davantage susceptibles de s'évaporer, se disperser, se dissoudre et se dégrader biologiquement. Dans le cas des déversements majeurs, l'expérience a toutefois démontré que ces mesures ne sont pas d'une grande efficacité[1] puisqu'elles ne permettent habituellement de récupérer qu'environ 5 à 10 % du pétrole répandu. De façon générale, les dommages subis par les régions littorales dépendent des conditions climatiques et de l'emplacement du déversement par rapport à la côte.

La combustion, une méthode utilisée au cours d'essais limités, s'est avérée très efficace. De fait, dans le cas des nappes de pétrole épaisses, la combustion permet d'éliminer jusqu'à 98 % de la quantité de pétrole répandue à la surface de l'océan[2]. S'il n'existe aucun risque de dommages causés par le feu aux terres ou aux propriétés adjacentes, la combustion du pétrole déversé ne présente aucun danger environnemental global. Puisque le pétrole une fois raffiné est destiné à être brûlé, la combustion du pétrole répandu n'entraîne pas d'augmentation de la quantité de dioxyde de carbone qui, de toute façon, serait produite. Cependant, l'émission

de fumées peut présenter un problème à l'échelle locale. Les feux d'hydrocarbures produisent une quantité considérable de fumée épaisse et désagréable qui présente un danger environnemental au voisinage immédiat de l'incendie en raison des émissions de suie et de HAP. Des études effectuées par Environnement Canada sur les émissions à proximité d'un incendie de pneus important ont montré que les concentrations de polluants diminuent rapidement jusqu'à des taux non dangereux à moins de quelques kilomètres du feu[3].

La présente étude porte sur les efforts déployés pour réduire l'émission des fumées qui résulte de la combustion du pétrole brut grâce à l'utilisation d'additifs métalliques.

Propriétés des additifs

Un certain nombre d'additifs métalliques sont très efficaces pour réduire les fumées produites par une variété de systèmes de combustion. Howard et Kausch[4] ont passé en revue les additifs utilisés dans des chambres de combustion d'usage courant, y compris les chaudières, les moteurs et les brûleurs de laboratoire. Toutefois, il est en général préférable de concevoir les chambres de combustion de sorte qu'elles fournissent un apport suffisant d'oxydant pour que la suie formée durant la combustion soit brûlée et non libérée sous forme de fumée. Il arrive souvent que les additifs possèdent des caractéristiques indésirables, qu'ils soient eux-mêmes une source de pollution atmosphérique (p. ex., composés du plomb, du manganèse ou du baryum), qu'ils soient corrosifs comme les alcalis ou qu'ils aient des effets nuisibles sur le rendement de la combustion. Tel est le cas du ferrocène, un composé du fer, reconnu comme étant un agent réducteur de suie très efficace. Le problème associé au ferrocène est qu'il a tendance à laisser un dépôt d'oxyde sur les parois de la chambre de combustion, dépôt qui peut occasionner une grave dégradation (p. ex., effets néfastes sur le rendement à long terme d'un moteur).

Par contre, le ferrocène est un additif très intéressant lorsqu'il est question de combustion de pétrole déversé. Il est non toxique, et ses sous-produits de combustion sont le monoxyde de carbone, qui brûle par la suite au cours de l'incendie, ainsi que l'oxyde de fer qui est également non toxique. Le ferrocène est soluble dans l'huile mais insoluble dans l'eau. Par conséquent, il ne constitue aucun danger pour les organismes marins. Les dépôts d'oxyde de fer ne causent aucun problème dans le cadre de cette application. En effet, comme il s'agit d'un feu en nappe, le problème de la dégradation de la chambre à combustion ne se pose pas.

Propriétés physico-chimiques du ferrocène

Le ferrocène ou dicyclopentadiényl-fer a été l'un des premiers organométalliques synthétisés. De fait, Wilkinson et Fischer ont reçu le Prix Nobel de 1973 pour avoir élucidé sa structure. Le ferrocène est un composé dont l'atome de fer est logé «en sandwich» entre deux anneaux pentadiényles (figure 1). Sa formule moléculaire est C_5H_5 - Fe - C_5H_5 et son poids moléculaire est de 186,04. C'est une substance cristalline orange, insoluble dans l'eau et soluble à environ 4 % dans le pétrole brut. Il sert de produit de départ pour la synthèse d'une grande famille de dérivés chimiques ayant la propriété d'être très stables en présence de chaleur, caractéristique plutôt inhabituelle pour des composés organiques. Le point d'ébullition du ferrocène est de 249 °C, mais la sublimation commence à se produire dès 100 °C. Le ferrocène conserve toutefois sa structure jusqu'à 500 °C, propriété très importante dans le cadre de la présente application.

Un certain nombre d'études ont été réalisées afin d'élucider le mécanisme par lequel le ferrocène réduit la production de suie lors de la combustion. Grâce à des techniques de diffusion de la lumière laser, Bonczyk[5] a démontré que le nombre de particules de suie libérées par une flamme d'éthylène déjà alimentée de ferrocène augmente, bien que les particules demeurent de faible

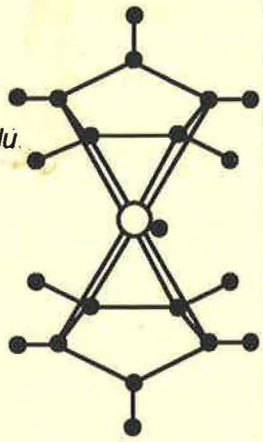


Figure 1
Structure du ferrocène

taille. Ces particules diffèrent des précurseurs de suie émis par une flamme non alimentée, qui s'agglomèrent pour former des particules plus grosses résistantes à l'oxydation. Mitchell *et al.*[6] ont étudié la formation de suie résultant de la combustion d'une nappe composée de 96 % de kérosène et de 4 % de ferrocène. Leurs résultats montrent que le ferrocène est un additif très efficace pour réduire la production de suie. Dans des conditions normales, la suie est électriquement chargée en raison de la perte d'électrons résultant de l'émission thermo-ionique. La présence d'une charge électrique modifie l'agglomération à l'intérieur de la flamme et, par conséquent, la taille finale des particules de suie. Mitchell *et al.*[6] ont montré que le ferrocène n'a aucun effet sur la charge électrique, mais qu'il augmente le taux d'oxydation de la suie. Au cours d'études précédentes[7] où on a utilisé des additifs alcalins, la charge électrique de la suie a été neutralisée, ce qui a entraîné une diminution du taux d'agglomération et produit des particules plus petites et plus facilement oxydables[8]. L'étude qui a peut-être le plus élucidé les effets du ferrocène sur la formation de la suie est celle de Ritrievi *et al.*[9], qui ont effectué des analyses d'Auger et Mossbauer sur la suie produite par une flamme d'éthylène contenant du ferrocène. Les auteurs de cette étude ont montré que les particules de suie sont constituées d'une couche extérieure de carbone enveloppant un noyau d'oxyde de fer. Cette observation a permis de confirmer l'hypothèse formulée pour la première fois par Cotton *et al.*[10] voulant que le ferrocène soit d'abord oxydé à l'intérieur de la flamme pour former une particule solide d'oxyde de fer qui sert de noyau à la formation subséquente de la suie. À la température élevée de la flamme, ces particules composées sont détruites par les réactions se produisant entre le carbone de la suie et l'oxyde de fer :

$2Fe_2O_3 + 3C - 4Fe + 3CO_2$
et
$FeO + C - Fe + CO$

Cette étude particulière a permis à Ritrievi *et al.* de conclure que le ferrocène augmente le volume de suie produite. Par contre, dans de nombreuses autres applications, il est reconnu que le ferrocène est très efficace pour réduire la formation de suie.

Méthodologie expérimentale

L'objectif de la présente étude était de comparer la production de suie résultant de la combustion d'une nappe de pétrole brut préalablement mélangé avec différentes concentrations d'une variété d'additifs métalliques, une attention particulière étant accordée au ferrocène. Dans le cadre de ces expériences réalisées en laboratoire, on a fait brûler des échantillons de pétrole de 15 g dans un creuset de porcelaine de 4 cm de diamètre situé sous une cheminée de 10 cm de diamètre. La suie aspirée par la cheminée a été recueillie sur un filtre de fibre de verre. On a fait circuler de l'air dans la cheminée et le filtre afin de faciliter le ramassage de la suie, mais le débit était réglé de façon à ne pas influer sur la combustion. Après chaque expérience, la suie a été recueillie, placée dans un cylindre gradué, tassée et mesurée. C'est une méthode très rudimentaire pour mesurer les volumes de suie, mais elle s'est avérée très instructive et, plus important encore, elle a donné des résultats très reproductibles. Les essais visant à mesurer la masse de suie comportaient un plus grand risque d'erreur. Comme les échantillons utilisés étaient très petits, la masse de suie qu'ils produisaient était très faible et ne pouvait être déterminée de façon précise au moyen de l'équipement disponible. De plus, l'utilisation de techniques optiques était impossible puisque les flammes étaient très instables et oscillaient au hasard à la surface du liquide.

Le pétrole brut Norman Wells, fourni pas *ESSO Resources Canada Ltd.*, a servi à la plupart des essais. Il s'agit d'un pétrole intermédiaire dont les propriétés physiques ont été compilées par Bobra *et al.*[11]. Une étude comparative a permis d'évaluer l'efficacité du ferrocène ajouté à des échantillons d'autres pétroles bruts, en particulier le Prudhoe Bay et l'Alberta Sweet Mix, fournis par Environnement Canada.

Quelques-uns des échantillons de suie recueillis ont été soumis à des essais analytiques de surface afin de déterminer la présence ou l'absence de métaux provenant des additifs utilisés.

Études sur le ferrocène

Des échantillons de pétrole contenant différentes concentrations de ferrocène ont été brûlés. La suie formée a été recueillie et mesurée (figure 2). En concentration de 4 % (par poids), le ferrocène a réduit les émissions de suie de 90 % par rapport aux échantillons de pétrole non traités. De faibles concentrations de ferrocène ont même entraîné des réductions importantes de la quantité de suie produite.

Le tableau 1 présente les résultats d'une série d'essais réalisés avec trois pétroles bruts différents, soit le Norman Wells, le Prudhoe Bay et l'Alberta Sweet Mix. L'efficacité du ferrocène est identique pour ces trois types de pétrole brut produits en Amérique du Nord, dont le poids varie de léger à lourd. Ces résultats sont très prometteurs, si l'on considère l'utilisation de la présente méthode pour réduire les émissions de fumées provenant de la combustion du pétrole brut. Il est, bien entendu, nécessaire de procéder à des essais de combustion sur une plus grande échelle avant que l'emploi d'additifs réduisant la formation de suie soit justifié.

Tableau 1 Résultats des essais

Pétrole	Concentration de ferrocène (% par poids)	Volume de suie (mL)	% de réduction
Norman Wells	0	2,3	0
Normal Wells	4	0,2	91
Norman Wells	2	0,3	87
Normal Wells	0	2,3	0
Alberta Sweet Mix (ASM)	0	1,2	0
(ASM)	2	0,2	83
(ASM)	0	1,2	0
(ASM)	2	0,35	71
Prudhoe Bay	0	1,6	0
Prudhoe Bay	2	0,1	94
Prudhoe Bay	0	1,6	0
Prudhoe Bay	2	0,25	84

Analyse de surface effectuée sur la suie de pétrole contenant du ferrocène

Un échantillon de suie provenant de la combustion de pétrole contenant 4 % de ferrocène, recueilli sur du papier de molybdène, a été soumis à plusieurs essais analytiques de surface. Une analyse radiologique par dispersion d'énergie (EDX) permettant de détecter la présence d'éléments situés en profondeur dans un échantillon a révélé que la suie recueillie contenait des traces de fer, comme l'illustre la figure 3.

On a également analysé l'échantillon au microscope Auger à balayage afin d'établir la distribution morphologique du fer. Cette technique ne peut analyser que la surface de l'échantillon, soit une épaisseur de 1 ou 2 nm.

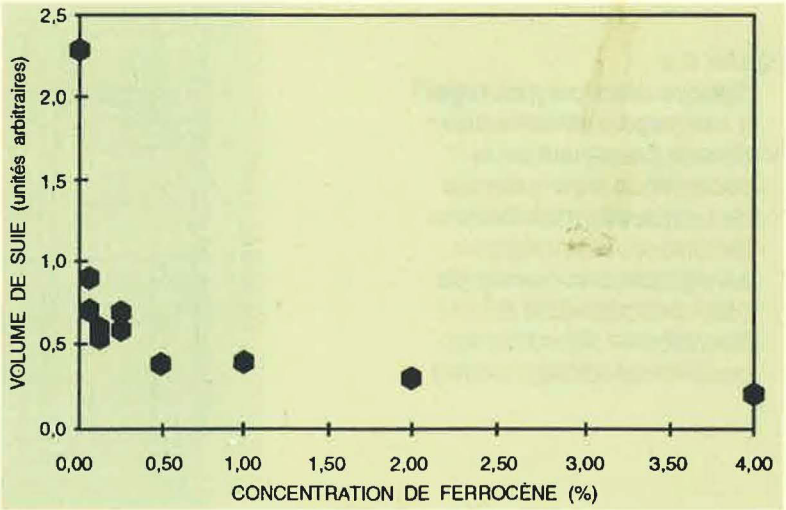
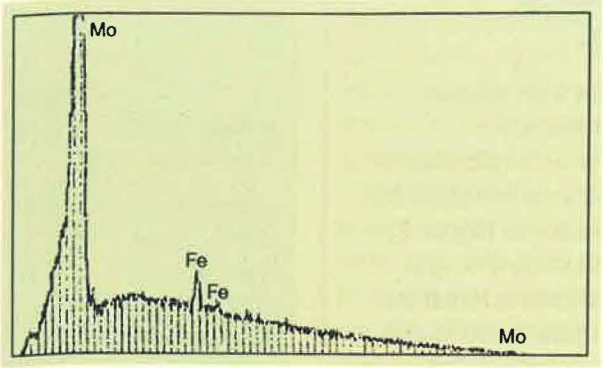


Figure 2 Volume de suie recueillie en fonction de la concentration de ferrocène des échantillons de pétrole Norman Wells

Figure 3
Spectre radiologique par dispersion d'énergie d'un échantillon de suie provenant de la combustion d'un mélange de pétrole Norman Wells et de ferrocène (noter la présence d'un pic correspondant au fer)



En ayant recours à des techniques de pulvérisation par bombardement ionique pour enlever la couche supérieure de l'échantillon, il est possible de répéter à plusieurs reprises l'analyse au microscope Auger à balayage et d'obtenir ainsi le profil de la présence d'un élément en fonction de sa profondeur dans l'échantillon. Les figures 4a, b et c montrent le spectre Auger réalisé au temps zéro, après 30 secondes et après 18 minutes suivant le bombardement ionique. Le taux de bombardement pour cet échantillon était de 31 nm/min. On constate que le carbone et l'oxygène sont présents à la surface de l'échantillon, mais que le fer en est essentiellement absent (figure 4a). On remarque également que sous la surface l'oxygène disparaît (figure 4b), et que le fer et l'oxygène coexistent plus en profondeur dans l'échantillon. (Les pics correspondant au molybdène sont dus au substrat sur lequel repose la suie). Une question se pose alors : l'oxygène détecté est-il lié au fer ou provient-il d'une couche d'oxyde à la surface du substrat de molybdène? Pour y répondre, on a eu recours à la spectroscopie de photoélectrons XPS. Comme pour la spectroscopie Auger, cette technique n'analyse que la surface de l'échantillon (sans résolution spatiale), mais est particulièrement utile en raison de sa sensibilité chimique. Lorsque des éléments sont détectés, il est possible de déterminer si des liens chimiques les unissent par l'examen du profil des caractéristiques spectrales. Dans le cas de l'échantillon étudié, cette analyse a révélé que les pics photoélectroniques correspondant au fer et au molybdène présentaient des saillies dues à des liaisons avec l'oxygène, même s'il n'a pas été possible de quantifier ce résultat. Il appert donc qu'au moins une partie du fer présent dans l'échantillon est sous forme d'oxyde.

Ces résultats appuient les conclusions de Ritrievi *et al.*[9] ainsi que le modèle du noyau et de l'oxydation proposé par Cotton *et al.*[10] pour expliquer la

Figure 4 a.
Spectre électronique Auger à balayage d'un échantillon de suie provenant de la combustion d'un mélange de pétrole Norman Wells et de ferrocène au temps zéro (noter la présence de pics correspondant à l'oxygène et l'absence de ceux correspondant au fer)

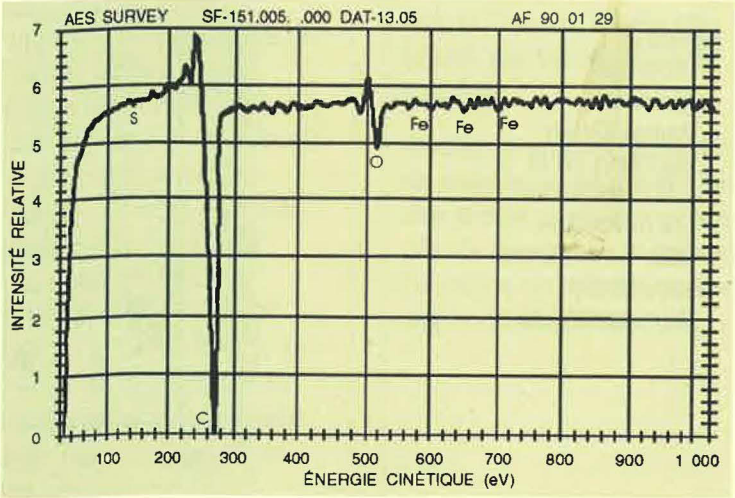
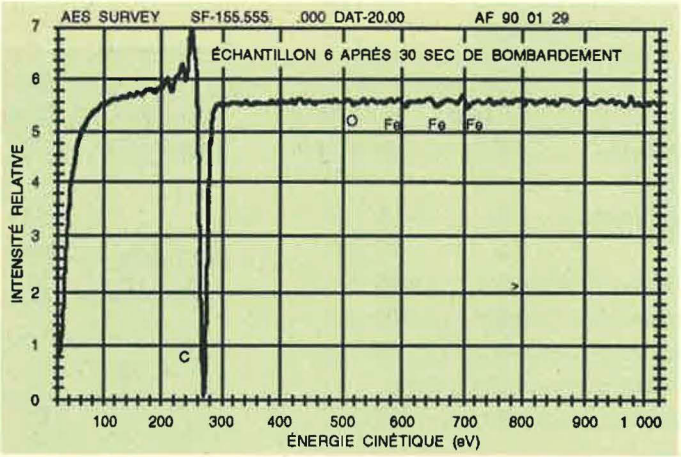


Figure 4b.
Spectre obtenu après 30 secondes de bombardement ionique (les pics correspondant à l'oxygène ont disparu)



formation de suie. L'analyse radiologique par dispersion d'énergie a permis de déterminer très rapidement la présence ou l'absence des métaux dans la suie et s'est avérée un outil extrêmement utile pour l'évaluation de l'efficacité des différents additifs.

Autres additifs

Les essais ont été réalisés avec des échantillons de pétrole et d'additif déjà mélangés. Dans le cas d'un déversement, il serait bien entendu nécessaire d'ajouter sur place l'inhibiteur au pétrole, ce qui peut présenter un problème si le pétrole flotte à la surface de l'eau. Comme le ferrocène est plus lourd que l'eau, si on le répand à la surface du pétrole, il s'enfonce simplement sans se mélanger. Un certain nombre de techniques ont été mises à l'essai afin de permettre au ferrocène de demeurer en contact avec le pétrole suffisamment longtemps pour s'y dissoudre[12]. L'un des problèmes rencontrés est que le ferrocène n'est pas très soluble dans la plupart des composés. Des études ont porté sur d'autres composés métalliques, leur objectif étant de déterminer l'efficacité de ces additifs, compte tenu que l'agent réducteur du volume de suie est le fer et non les ligands. Le tableau 2 dresse une liste des composés étudiés, de leurs points de fusion et d'ébullition, des volumes de suie produits ainsi que du pourcentage de réduction de la suie obtenus lors de la combustion d'un échantillon de 15 g de pétrole auquel ces différents additifs ont été ajoutés.

Tous les dérivés du ferrocène se sont montrés de bons inhibiteurs de suie, mais les autres composés organiques étudiés n'ont pas été particulièrement efficaces. Parmi ces composés, le naphténate de fer et le citrate de fer servent déjà d'agent inhibiteur de suie dans les chaudières[4]. Le stéarate de fer et l'éthyl-2 hexanoate de fer sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans le pétrole. Le ruthénocène est un composé du

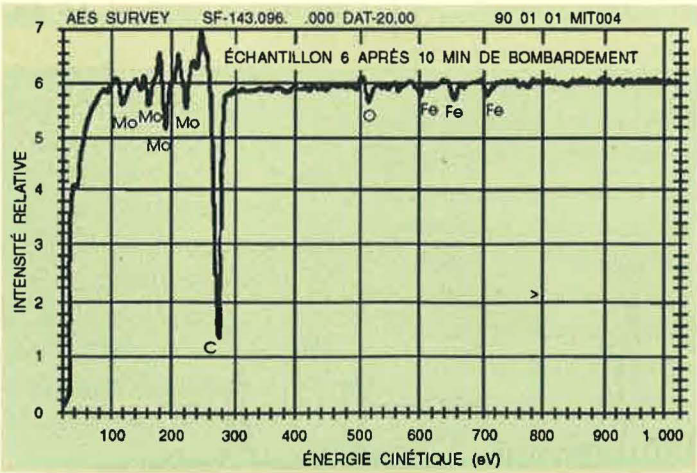


Figure 4 c.
Spectre obtenu après 18 minutes de bombardement ionique (noter la présence bien définie des pics correspondant au fer et à l'oxygène ; les pics du molybdène sont dus à la présence du substrat sur lequel repose la suie)

Tableau 2 Autres additifs étudiés

Nom de l'additif	Volume de suie (mL)	% de réduction de la suie	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
Pétrole seulement	2,8	0		150 - 450
Ferrocène	0,2	93	174 - 176	249
Butylferrocène	0,1	96	10 - 12	232
Éthylferrocène	0,4	86	-	-
Acétylferrocène	0,3	89	83	-
N,N-Diméthylamino-méthylferrocène	0,6	79	-	91 - 92
Dimère de dicarbonyle et de cyclopentadiényl-fer	0,65	77	194	-
Bis-pentaméthyl-cyclopentadiényl- fer	0,4	86	298 - 300	-
Stéarate de fer (III)	1,3	54	-	-
Éthyl-2 hexanoate de fer (III)	1,6	43	-	-
Naphténate de fer (III)	1,2	57	-	-
Citrate de fer	1,0	64	-	-
Ruthénocène	0,9	68	194 - 198	-
Dichlorure de titanocène	1,4	50	289 - 291	-
Acétylacétonate de zinc	1,5	46	136	-

ruthénium et possède la même structure que le ferrocène. Le dichlorure de titanocène est un autre composé métallique non toxique à structure cyclopentadiénylique, mais l'expérience nous a montré que les composés contenant des halogènes avaient tendance à augmenter la production de suie.

On a cru que le zinc pouvait être efficace, car, comme pour le fer, le carbone réduit l'oxyde pour donner l'élément métallique et des oxydes de carbone gazeux.

Des échantillons de suie recueillis après la combustion de pétrole contenant les différents additifs ont été soumis à une analyse radiologique par dispersion d'énergie. Les résultats se présentaient ainsi :

1. Du fer était présent dans la suie provenant de la combustion de tous les échantillons contenant des dérivés du cyclopentadiényle. Le pic correspondant au fer était particulièrement marqué dans le cas de l'éthylferrocène, comme le démontre la figure 5.
2. Aucune trace de fer n'était cependant présente dans les échantillons où l'additif utilisé était le stéarate, le citrate, le naphténate ou l'éthyl-2 hexanoate de fer.
3. Aucune trace de ruthénium, de titane ou de zinc n'a été détectée dans les échantillons provenant du pétrole contenant les additifs correspondants.

Discussion

Comme il a été mentionné précédemment, le ferrocène est un composé exceptionnel en raison de sa très forte stabilité thermique. On s'attend à ce que cette caractéristique se manifeste également chez les autres composés substitués du cyclopentadiényl-fer. Or, ce n'est

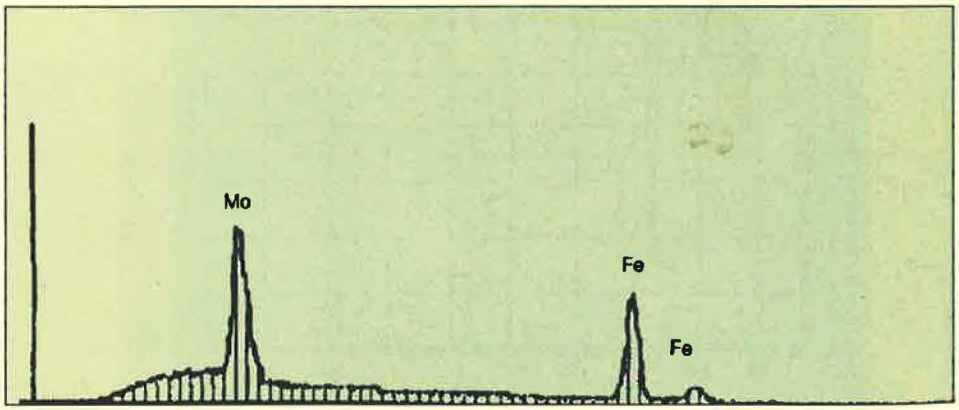


Figure 5
Spectre radiologique par dispersion d'énergie d'un échantillon de suie provenant de la combustion d'un mélange de pétrole Norman Wells et d'éthylferrocène (noter le pic important correspondant au fer)

pas le cas pour les autres composés organiques étudiés qui se décomposent généralement avant d'atteindre le point d'ébullition. Les produits de cette décomposition sont le monoxyde de carbone et l'oxyde de fer, dont le point de fusion est d'environ 1 500 °C.

Il importe de considérer la température de la nappe au cours de la combustion de l'un de ces échantillons. La température à la surface du pétrole est équivalente au point d'ébullition de la fraction pétrolière consumée à ce moment. Dans le cas du pétrole Norman Wells, cette température se situe généralement entre 150 °C et plus de 450 °C. Les composés qui ne contiennent pas d'anneaux cyclopentadiényliques se décomposent avant d'atteindre la surface de la nappe et ne libèrent donc pas de fer dans la zone de combustion au-dessus de la nappe. Par contre, les ferrocènes sont suffisamment stables pour résister à la traversée de la surface de la nappe et pénétrer dans la zone de combustion, où ils contribuent au processus de formation et d'oxydation de la suie. Ce modèle fournit une bonne explication qualitative de l'efficacité des ferrocènes par opposition à celle des autres composés organiques du fer.

Une autre question à laquelle ce modèle peut tenter de répondre concerne la concentration de ferrocène nécessaire pour réduire efficacement les émissions de suie provenant de la combustion d'une nappe de pétrole brut. Comme les chiffres précédents le démontrent, l'efficacité de l'additif est supérieure lorsque la concentration n'est que de quelques pour cent. Dans d'autres études[4], le ferrocène a été ajouté à des concentrations beaucoup plus faibles (100 ppm). De si faibles concentrations sont inefficaces dans le cas des nappes de pétrole, car le ferrocène se sublime à 100 °C. Par conséquent, sa concentration diminue continuellement à mesure que le pétrole est consumé. Au départ, il doit y avoir suffisamment de ferrocène dans le pétrole pour qu'il demeure présent jusqu'à ce que tout le pétrole soit consumé. Lorsqu'un combustible contenant du ferrocène est brûlé dans une chambre à combustion comme une chaudière ou un moteur, le combustible est vaporisé dans la chambre de combustion sous forme de gouttelettes. La température de chaque gouttelette augmente alors très rapidement dès que le combustible commence à brûler. Un additif comme le naphténate de fer peut être efficace dans une telle situation, puisque les particules d'oxyde de fer résultant de la décomposition de l'additif sont déjà dans la zone de combustion. De plus, l'évaporation de chaque gouttelette est tellement rapide que toute la quantité d'additif est utilisée avec efficacité.

D'excellents résultats ont été obtenus avec le butylferrocène (tableau 2), ce qui s'avère très intéressant, car ce composé est liquide à la température ambiante et se mélange donc plus aisément avec le pétrole. Sa densité (1,172) est supérieure à celle de l'eau, mais il peut être mélangé avec du kérosène, par exemple, pour produire une solution dont la densité se compare à celle du pétrole brut. Malheureusement, il est beaucoup plus coûteux que le ferrocène et doit faire l'objet de nombreux autres essais avant d'être considéré comme un substitut de choix du ferrocène.

Études projetées

Les expériences décrites dans le présent rapport indiquent que le ferrocène et ses dérivés peuvent réduire efficacement les émissions de fumées résultant de la combustion d'échantillons de pétrole brut en laboratoire. Elles fournissent également un début d'explication du mécanisme régissant l'inhibition de la production de suie et des raisons pour lesquelles un additif est plus efficace qu'un autre. Il est évident qu'en cas de déversement de pétrole, l'incendie créé serait considérablement plus important. De plus, il est loin d'être certain qu'une technique efficace en laboratoire fonctionne dans la réalité. Il faudra procéder à des essais sur une échelle beaucoup plus grande avant de pouvoir considérer l'utilisation de tels additifs comme un moyen pratique d'éliminer la production de fumées durant les opérations de combustion. Des études préliminaires ont été réalisées dans nos laboratoires au moyen de bassins de 50 cm de diamètre. D'importantes réductions du volume de suie ont été observées, mais elles sont beaucoup plus difficiles à quantifier. Des essais à beaucoup plus grande échelle sont prévus en collaboration avec *ESSO Resources Canada Ltd.*, Environnement Canada ainsi que le *National Institute for Science and Technology* des États-Unis.

Remerciements

Le soutien financier offert par *ESSO Resources Canada Ltd.* a été chaleureusement apprécié. Nous remercions particulièrement Ron Goodman, de cette entreprise, et Merv Fingas, d'Environnement Canada, de leurs suggestions éclairées et leur encouragement continu. Nous tenons également à remercier Ross Davidson de même que le personnel de *Surface Science Western* de leur collaboration dans l'exécution des analyses de surface.

Références

1. Fingas, M.F., Kolokowski, B. et E.J. Tennyson, *Compte rendu : 13e Colloque technique annuel du programme de lutte contre les déversements d'hydrocarbures en mer et dans l'Arctique*, 6-8 juin 1990, Edmonton, Alberta, p. 265-287 (1990).
2. Evans, D., Walton, W., Baum, H., Lawson, R., Rehm, R., Harris, R., Ghoniem, A. et J. Holland, *Compte rendu : 13e Colloque technique annuel du programme de lutte contre les déversements d'hydrocarbures en mer et dans l'Arctique*, 6-8 juin 1990, Edmonton, Alberta, p. 1-38 (1990).
3. Fingas, M.F., communication personnelle (1990).
4. Howard, J.B. et Kausch, *Prog. Energy Combust. Sci., 6*:263 (1980).
5. Bonczyk, P., *United Technologies Report* (1987).
6. Mitchell, J.B.A., Miller, D.J.M. et M. Sharpe, *Combust. Sci. and Tech.* (sous presse) (1990).
7. Mitchell, J.B.A. et D.J.M. Miller, *Combust. Flame, 75*:45 (1989).
8. Bonczyk, P., *Combust. Flame, 51*:219 (1983).
9. Ritrievi, K.E., Longwell, J.P. et A.F. Sarofim, *Combust. Flame, 70*:17 (1987).
10. Cotton, D.H., Friswell, N.J. et D.R. Jenkins, *Combust. Flame, 17*:87 (1971).
11. Bobra, M., "A Catalogue of Crude Oil and Oil Product Properties", Environnement Canada, rapport EE-114 (1989).
12. Mitchell J.B.A., *Internal Reports to ESSO Resources Canada Ltd.*

M.F. Fingas
Rédacteur technique
Division des urgences/science
Direction du développement technologique
Environnement Canada
Conservation et Protection
Laboratoires de River Road
Ottawa (Ontario) KIA 0H3
Téléphone : (6I3) 998-9622

Danièle Tittley
Éditeur
Direction du développement technologique
Environnement Canada
Conservation et Protection
Ottawa (Ontario) KIA 0H3
Téléphone : (819) 953-9366

Le Bulletin de la lutte contre les déversements a été publié pour la première fois en I976. De caractère modeste, il avait pour but de permettre un échange de renseignements sur les mesures d'intervention en cas de déversement ainsi que sur d'autres sujets connexes. Le bulletin compte maintenant au-delà de 2 000 abonnés et il est diffusé dans plus de 40 pays.

Pour que le bulletin élargisse la portée de son contenu et qu'il renseigne davantage sur ce qui se fait dans l'industrie et à l'étranger dans le domaine de la lutte contre les déversements et de leur prévention, nous invitons les lecteurs à soumettre des articles sur leurs travaux et leurs opinions dans ce domaine.