

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université M'Hamed Bougara



Faculté des Sciences del'Ingénieur

Département Génie des Procédés Industriels

Mémoire de Master

Spécialité:Génie des Procédés Industriels

Option: Génie des Procédés Organiques et Macromoléculaires

Thème

**ETUDE DE LA FORMATION DE DEPOTS AU NIVEAU DES
FILTRES DE L'UNITE DE TRAITEMENT DES GAZ
ASSOCIÉS (UTGA) A TIN FOUYE TABANKOURT(TFT)**

Présenté par :

Mlle MAMECHE Amel

Promoteur :

M.AKSAS Hammouche

PROMOTION 2016

Dédicaces

Je rends grâce à dieu le tout puissant qui m'a aidé à réaliser ce modeste travail.

Je dédie ce Modeste travail à:

Mes très chères parents qui m'ont toujours encouragées, aidées, conseillées, et qui se sont sacrifiés pour ma réussite sans oublié mes frères et sœurs.

Toutes mes amis et tous ceux que je connais.

Remerciements

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Le présent travail a été réalisé au niveau de la Division Technologie & Développement (ex Centre de Recherche et Développement CRD BOUMERDES)

J'exprime mes remerciements à M.AKSAS Hammouche Chef de Département Génie des Procédés Industriel et M. KHODJA Mohamed Directeur Recherche DTD, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, ainsi que pour leurs nombreux et précieux conseils. Comme j'exprime mes reconnaissances à M.MALKI Moussa pour la confiance qu'il m'a témoignée en nous proposant ce sujet.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui ont participé à la réalisation de ce travail sans oublier le personnel de l'unité traitement de gaz associé UTGA-TFT, en particulier M. HAOUA Dahmen.

Et tous les laborantins (es) du Département TCF de la division DTD (EX-CRD Boumerdes).

Je tiens également à remercier les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail.

Résumé

L'unité de traitement du gaz associé de TFT (Tin FouyéTabenkort) `` UTGA – TFT``, construite par JGC dans les années 80, rencontre des problèmes de formation d'un dépôt au niveau des filtres et conduites situés en aval des tamis de déshydratation ``sécheurs``. Au cours de ce modeste travail, que nous nous sommes proposées de le faire, nous nous sommes intéressés à l'analyse de trois (03) échantillons de dépôts, quatre (04) échantillons d'eau ainsi que trois échantillons du tamis (vierge et utilisé), dans le but de connaître l'origine de la formation de ces dépôts, ainsi que de suggérer des solutions. Les résultats obtenus nous ont permis de confirmer la présence des carbonates dans ces dépôts. Notre travail, nous a permis à la fin de tester différents solvants pour trouver le meilleur traitement chimique d'élimination de ces dépôts.

Mots Clés : UTGA-TFT ; Tamis ; Dépôts ; Bicarbonates de sodium ; Traitement chimique

Table des Matières

Liste des abréviations	I
Liste des tableaux	II
Liste des figures.....	III
Liste des annexes.....	V
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Présentation de l'unité.....	3
1.1 Présentation du champs TFT.....	3
1.1.1 Situation géographique de TFT	3
1.1.2 Historique du développement	4
1.1.3 Description de l'unité de traitement de gaz associé (UTGA).....	5
1.2 Problèmes rencontrés au niveau du champ TFT	9
1.3 Hypothèses données	13
Chapitre 2 : Généralités sur le pétrole et le gaz	14
2.1 Généralités sur le pétrole	14
2.1.1 Définition	14
2.1.2 Historique	14
2.1.3 Origine du pétrole brut	14
2.1.4 Classification des pétroles.....	15
2.1.5 Généralité sur l'exploitation d'un gisement	18
2.1.6 La récupération du pétrole.....	20
2.2 Généralités sur le gaz.....	25
2.2.1 Définition de gaz naturel	25
2.2.2 Historique	25
2.2.3 Origine du gaz naturel	25
2.2.4 Types de gaz naturel	26
Chapitre 3 : Les eaux dans les champs pétroliers.....	29
3.1 Introduction	29
3.2 Eaux de gisement	29
3.3 Eaux d'injection (water flood)	30
3.4 Incompatibilité des eaux d'injection et de gisement	31
3.4.1 Définition	31
3.4.2 Problème d'incompatibilité des eaux	31
3.4.3 Le but de l'étude de la compatibilité	34
Chapitre 4 : Les dépôts inorganiques	35
4.1 Introduction	35
4.2 Les Dépôts Minéraux.....	35
4.2.1 Les sulfates	36
4.2.2 Les Carbonates	39
4.2.3 Les savons de calcium	41

4.3 Mécanisme de formation des dépôts minéraux	41
4.4 Les dépôts organiques	43
4.4.1 Les dépôts de paraffines.....	44
4.4.2 Les dépôts d'asphaltènes.....	44
Chapitre 5 : Moyens de lutte contre les dépôts	45
5.1 Introduction	45
5.2 Traitement par inhibiteurs	45
5.3 Traitement chimique par solvants	48
5.3.1 Les différentes familles de solvants.....	48
5.3.2 Solubilité des sels	48
Chapitre 6 : Matériels et méthodes	54
6.1 Introduction	54
6.2 Echantillons et leurs points de prélèvement	54
6.2.1 Eaux de process	54
6.2.2 Points des prélèvements des eaux de process	55
6.2.3 Eau d'injection et eau de gisement	56
6.2.4 Dépôts	56
6.2.5 Tamis vierge et utilisé.....	57
6.2.6 Points des prélèvements des dépôts	58
6.3 Equipements et appareils	58
6.4 Analyses physico- chimiques des eaux	59
6.4.1 Analyses physiques	59
6.4.2 Analyses chimiques	63
6.5 Etude de compatibilité	81
6.6 Analyses des dépôts.....	83
6.6.1 Analyses par diffractometrie des rayons X (DRX)	83
6.6.2 Analyse par spectrometrie de fluorescence X (FX)	89
6.7 Traitement chimique des dépôts	93
Chapitre 7 : Résultats et discussions.....	100
7.1 Analyse physico-chimique de l'eau	100
7.1.1 Eaux échantillonnées "eaux de process"	100
7.1.2 Eaux de gisement et d'injection	103
7.2 Etude de compatibilité des eaux d'injection et de gisement	105
7.3 Analyse des dépôts	106
7.3.1 Analyses par diffractométrie des rayons x (DRX).....	106
7.3.2 Résultats d'analyse par fluorescence X	107
7.4 Elimination des dépôts par voie chimique	109
7.4.1 Traitement à l'eau	109
7.4.2 Traitement aux acides usuels	113
Conclusion générale.....	121
Bibliographie	123
Annexe A : Tamis moléculaire.....	125

Annexe B : Nettoyage chimique industriel des échangeurs E 402, E 403 A et B, filtres et conduites reliant ces installations de l'UTGA	128
--	------------

Liste des abréviations

A /B : Train de compression

D : Ballon d'aspiration et refoulement

E : Refroidisseur (aérorefrigérant)

K : Compresseur

KT : Turbine à gaz

H : Réchauffeur (four)

C : Stripper

G : Pompe de drainage

E402 : Echangeur de chaleur gaz /gaz

E403 : Echangeur de chaleur gaz/liquide

D301 : A.B.C Sécheurs de gaz

100 : Section haute pression

200 : Section basse pression

300 : Section déshydratation

400 : Section traitement

Liste des tableaux

Tableau 5.1: La solubilité et produits de solubilité de certains sels	50
Tableau 6.1: Etude de compatibilité.....	82
Tableau 6.2: Les erreurs relatives d'analyse	91
Tableau 6.3: Résultats d'analyses FX	91
Tableau 6.4: Etapes d'étude de dissolution des dépôts dans les solvants	94
Tableau 6.5: Taux dissolution des dépôts filtre A dans l'eau distillée et l'eau de Lias en fonction de température.....	96
Tableau 6.6: Influence de température sur la dissolution de dépôt de la conduite intermédiaire dans l'eau (distillée et Lias)	96
Tableau 6.7: Influence de la concentration des différents acides sur la dissolution de dépôts de filtre A	97
Tableau 6.8: Influence de la concentration sur la dissolution de dépôt de filtre B	98
Tableau 6.9: Influence de la concentration des différents acides sur la dissolution de dépôt de la conduite intermédiaire A-B	99
Tableau 7.1: Résultats des analyses physico-chimiques des eaux de process	100
Tableau 7.2: Résultats des analyses physico-chimiques des eaux de gisement et d'injection	103
Tableau 7.3: Résultats d'analyses de diffraction des rayons X	106
Tableau 7.4: Taux dissolution des dépôts filtre A, filtre B et conduite intermédiaire filtre A-B dans l'eau distillée et l'eau de Lias en fonction de température.....	109
Tableau 7.5: Influence de la concentration des différents acides sur la dissolution de dépôts de filtre A filtre B et conduite intermédiaire A-B	113

Liste des figures

Figure 1.1: Situation géographique du site TFT	3
Figure 1.2: Schéma de principe du réseau centres de séparation-UTGA-.....	6
Figure 1.3: Schéma simplifié de l'UTGA.....	7
Figure 1.4:Dépôts BaSO ₄ dans les conduites.....	10
Figure 1.5:Coupon installé à la sortie pompes départ 14" station après 60 jours d'exposition.....	10
Figure 1.6: Fréquence de nettoyage des filtres pour chaque année depuis leur premier emplacement	11
Figure 1.7: Les filtres.....	12
Figure 1.8: Tamis moléculaire lors de la vidange des sécheurs après 5 ans de fonctionnement.....	12
Figure 1.11 : Différence de couleur des billes support vierge et ceux usées.....	13
Figure 1.9: tamis dégradé enlevé du sommet des sécheurs	13
Figure 1.10: tamis dégradé enlevé du bas des sécheurs.....	13
Figure 2.1 : Processus de migration des hydrocarbures.....	19
Figure 2.2 : Représentation microscopique de roche-réservoir	20
Figure 2.3:drainage naturel résultant de la pression du gaz et de l'eau du gisement [5].....	21
Figure 2.4:Drainage secondaire : augmentation de la pression de l'eau au sein du gisement par injection d'eau.....	22
Figure 2.5:Drainage tertiaire, rendement d'exploitation amélioré par injection de vapeur ou d'additifs chimiques.....	23
Figure 2.6: Les différents types de source géologique du gaz naturel	26
Figure 3.1 : Mécanisme de formation du Sulfate de baryum (BaSO ₄).....	33
Figure 4.1 : Les dépôts de sulfates	37
Figure 4.2:CaSO ₄ Région BRN	38
Figure 5.1:(a) dispersion des nucléus formés et (b) stabilisation des dépôts en croissance	46
Figure 5.2:La dissolution de certains composés dans certains solvants.....	51
Figure 5.3:Courbe de solubilité	52
Figure 5.4:Solubilité de l'ozone en fonction de la température.....	52
Figure 5.5:Solubilité des gaz en fonction de la pression.....	53
Figure 6.1 : Eaux de process	54
Figure 6.2: Points des prélèvements des eaux de process	55
Figure 6.3: Eau de gisement et eau d'injection.....	56
Figure 6.4: Dépôts des filtres et de conduite intermédiaire.....	56
Figure 6.5: Tamis vierge et utilisé.....	57
Figure 6.6: Points des prélèvements des dépôts	58
Figure 6.7: pH-mètre.....	59
Figure 6.8: Turbidimètre	60
Figure 6.9: Conductivimètre.....	61
Figure 6.10: Dispositif de Filtration sous vide.....	72
Figure 6.11 : Spectrophotomètre a flamme.....	78

Figure 6.12: Courbe d'étalonnage de sodium Na ⁺	79
Figure 6.13: Courbe d'étalonnage de potassium K ⁺	80
Figure 6.14: Schéma d'étude de compatibilité des eaux.....	81
Figure 6.15: Schéma d'un diffractomètre de rayons X	84
Figure 6.16 : Diffractogramme de l'échantillon dépôt de filtre A.....	85
Figure 6.17:Diffractogramme de l'échantillon dépôt de filtre B	86
Figure 6.18: Diffractogramme de l'échantillon dépôt de conduite intermédiaire des	87
Figure 6.19:Schéma simplifié de principe de la fluorescence X	89
Figure 6.20: Etapes d'étude de dissolution des dépôts dans les solvants.....	94
Figure 7.1:Composition chimique des eaux de process	101
Figure 7.2: Concentration des MES dans l'eau de process.....	102
Figure 7.3: étude de compatibilité des eaux d'injection Lias et l'eau de gisement Ordovicienne.....	105
Figure 7.4 : Composition chimique des tamis moléculaires (vierges et dégradé)107	
Figure 7.5: Comparaison de composition chimique des dépôts et de tamis dégradé	108
Figure 7.6: Influence de température sur la dissolution du dépôt dans l'eau (eau distillée et eau de Lias).....	110
Figure 7.7 : Influence de la température sur la dissolution de dépôts de filtre B dans l'eau distillée et l'eau de Lias.....	111
Figure 7.8: Influence de température sur la dissolution de dépôts de la conduite intermédiaire dans l'eau (distillée et Lias)	111
Figure 7.9: Comparaison des taux de dissolution des trois dépôts dans l'eau distillée	112
Figure 7.10: Comparaison de taux de dissolution des trois dépôts dans l'eau de Lias	112
Figure 7.11: Influence de la concentration des différents acides sur la dissolution de dépôts de filtre A	114
Figure 7.12: Influence de la concentration des différents acides sur la dissolution de dépôt de filtre B.....	115
Figure 7.13: Influence des concentration des différents acides sur la dissolution de depots de la conduite intermédiaire A-B	116
Figure 7.14: Comparaison de taux de dissolution des trois dépôts dans l'acide acétique.....	117
Figure 7.15: Comparaison de taux de dissolution des trois dépôts dans l'acide chlorhydrique	118
Figure 7.16: Comparaison de taux de dissolution des trois dépôts dans l'acide fluorhydrique.....	118
Figure 7.17: Comparaison de taux de dissolution des trois dépôts dans l'acide nitrique	118

Liste des annexes

Annexe A : Tamis moléculaire

Annexe B : Nettoyage chimique industriel

Introduction générale

De nos jours le domaine pétrolier est très demandé où l'énergie occupe une place prépondérante dans la vie de l'être humain. Les sciences et les progrès techniques ont permis à l'homme de découvrir de nouvelles techniques de récupération de pétrole en vue de créer une énergie artificielle remplaçant l'énergie naturelle des gisements afin d'améliorer la production.

Parmi les techniques de récupération les plus utilisées on peut citer la récupération par le gaz (gas lift) ou par l'injection d'eau.

Lors de l'exploitation des gisements plusieurs problèmes sont rencontrés tel que la formation de dépôt de sel, la corrosion... etc. Pour minimiser ces problèmes, un traitement des fluides injectés est nécessaire comme c'est le cas de l'unité de traitement de gaz associé (UTGA – TFT) qui permet non seulement de récupérer les gaz torchés mais aussi d'augmenter la production de brut.

Au niveau de cette dernière un autre problème a été rencontré auquel nous nous sommes intéressés: c'est la formation de dépôt au niveau des filtres situés en aval des sécheurs. Le choix de ce problème est basé sur la gravité de ce dernier qui est responsable de l'arrêt complet de l'unité ce qui engendre une perte importante de production.

Notre étude a été réalisée conjointement au sein de la division laboratoire « EX-CRD » et à l'UTGA – TFT. Cette étude a pour but de caractériser ces dépôts et leur traitement chimique.

Pour déterminer l'origine du problème, nous avons tout d'abord effectué des analyses physico-chimiques sur des échantillons d'eaux prélevés sur différents points concernés du site ainsi que l'incompatibilité des eaux de gisement et des eaux d'injection (eau de Liais).

Ensuite, nous avons réalisé des analyses qualitatives et quantitatives par diffraction des rayons X et fluorescence X sur des dépôts échantillonnés au niveau des filtres ainsi que sur des tamis moléculaires (1/8 et 1/16) neuf et dégradé de l'unité TFT.

Et enfin, nous avons procédé au traitement chimique de ces dépôts :

- par de l'eau distillée et l'eau de Lias à différentes températures,
- par l'utilisation de différents acides. Pour mesurer leur efficacité, une comparaison entre les acides a été faite en tenant compte de deux facteurs : la nature de l'acide et sa concentration.

Cette étude a été articulée en 4 parties :

- Présentation de l'unité ainsi que les problèmes rencontrés ;
- Une partie théorique consacrée à une étude bibliographique sur le pétrole, le gaz et les eaux dans les champs pétroliers ainsi que les dépôts et leurs moyens de lutte ;
- Une partie pratique qui présente le matériel, les préparations d'échantillons et les différentes techniques expérimentales utilisées, ainsi que les résultats bruts de l'ensemble des méthodes d'analyse ;
- Enfin une dernière partie qui englobe les différentes synthèses des résultats obtenus ainsi que les discussions adéquates sur les différentes étapes de l'étude.

Chapitre 1 : Présentation de l'unité

1.1 Présentation du champs TFT

Le champ de TFT avec un rythme journalier de 11500 Tonnes (en l'an 2000) occupe la 2^{ème} position après Hassi Messaoud en matière de production de pétrole brut.

Le champ de TFT produit aussi du gaz, du condensât et du GPL. Le gaz, qui a été initialement torché sera par la suite récupéré et traité au niveau d'une unité de traitement de gaz, construite par JGC durant les années 80.

1.1.1 Situation géographique de TFT

La région de TFT se situe à 300 Km du Nord-ouest de Ain Amenas, à 500 Km au Sud-est de Hassi Messaoud et à 1300 km au Sud-est d'Alger. Elle recouvre une aire de 4000 Km².

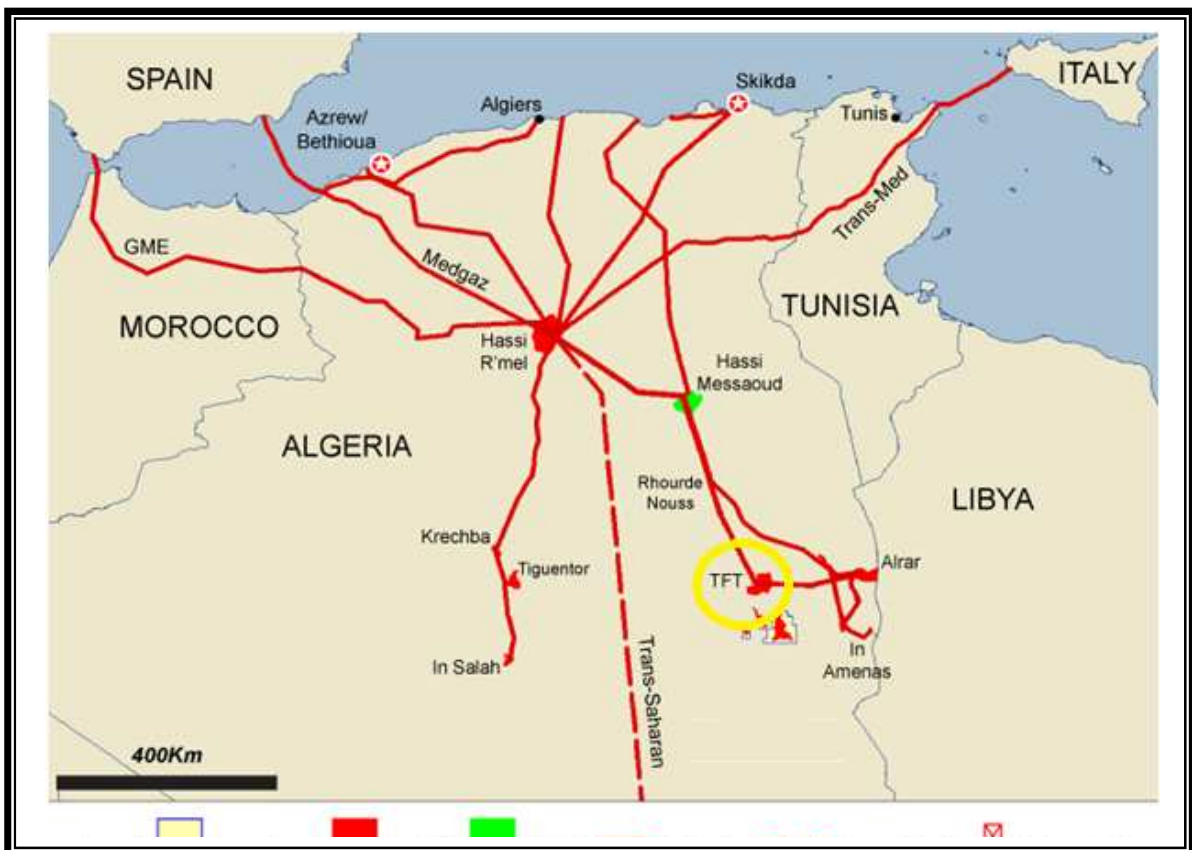


Figure 1.1: Situation géographique du site TFT

L'installation de récupération des gaz torchés comme c'est le cas de TFT avec l'avènement de certaines machines peuvent traiter des quantités énormes de gaz, permettant non seulement de récupérer ces gaz mais aussi d'augmenter la production de brut.

Le gaz torché qui représente les gaz associés au brut est un mélange souvent très riche en méthane et qui contient généralement en proportion décroissante tous les hydrocarbures, en outre il renferme en quantité variable d'azote et de gaz carbonique, des composés soufrés ainsi que de l'eau provenant de la couche productrice. Il se trouve sous pression dans les roches poreuses du sous-sol, souvent en solution avec du pétrole brut.

Après la séparation du pétrole brut au niveau des centres de séparation (CS), on récupère le gaz associé qui subit un traitement dans le but de retirer certains constituants présents dans ce gaz tel que l'eau (par procédés de déshydratation) afin qu'il puisse répondre aux spécifications de qualités commerciales et réglementaires.

1.1.2 Historique du développement

Le réservoir de TFT Ordovicien (2000 m) produit la plus grande partie de la production de la région de TFT et son exploitation a commencé en Novembre 1968. Jusqu'en 1975, les puits forés étaient au nombre de 52, dont 49 producteurs. La surface embrassée par les forages ne présentait que 40% de la surface de TFT. La production d'huile en 1974 a atteint 2634 000 tonnes.

En raison de la diminution de la pression de gisement conduisant à l'épuisement de l'énergie du réservoir, le projet de maintien de pression est introduit en 1980. Les résultats ont commencé à se manifester à partir de 1984 où il a été produit 2751 651 tonnes, 4976886 tonnes en 1991, 4410176 tonnes en 1994 et 3504200 tonnes en 1998.

Dans le but d'augmenter le taux de récupération à plus de 25% et de récupérer les gaz torchés, un autre projet est entré en service en 1987 avec la construction de l'usine de traitement de gaz par JGC. Actuellement 400 puits d'huile sont forés dans le réservoir ordovicien du gisement de TFT.

1.1.3 Description de l'unité de traitement de gaz associé (UTGA)

La station UTGA d'une capacité de traitement de $4,4 \times 10^6 \text{ Sm}^3/\text{J}$ assure la récupération des gaz associés produits aux centres de séparation initialement torchés. Ces gaz sont collectés par un réseau de collecte puis comprimés à 80 kg/cm^2 , séchés et traités tout en produisant les condensats qui seront injectés dans l'huile. Le gaz traité est utilisé pour lifter les puits d'huile de TFT, les puits Ordovicien et producteurs d'eau moyenne pression (MP). L'excédent de gaz étant traité est commercialisé par pipe vers Hassi-R'mel.

L'unité en question regroupe la production haute pression (HP) et basse pression (BP) des centres de séparation CS (1-2-3-4-5) et Amassak.

Chaque centre de séparation est muni des vannes automatiques HP et BP vers l'usine. En cas de saturation au niveau de l'usine les vannes de torches de gaz s'ouvrent pour éviter la remontée de pression dans le séparateur.

Et ainsi la torche ne doit s'allumer que légèrement pour des raisons de sécurité.

❖ Capacité de l'UTGA

- Débit de gaz à traiter : **4,4** millions $\text{S m}^3/\text{J}$ Soit **2,2** millions $\text{S m}^3/\text{J}$ / train.
- Débit du gaz de vente : **3** millions $\text{S m}^3/\text{J}$.
- Débit du gaz lift : **1,4** millions $\text{S m}^3/\text{J}$.
- Débit de condensat : Hiver : **170** tonnes/J Eté : **500** tonnes/J.
- Taux d'humidité : < 50 ppm.
- Pression de sortie : **80** kg/cm^2 .
- Pression d'entrée HP: **6** kg/cm^2 .
- Pression d'entrée BP : **0,6** kg/cm^2

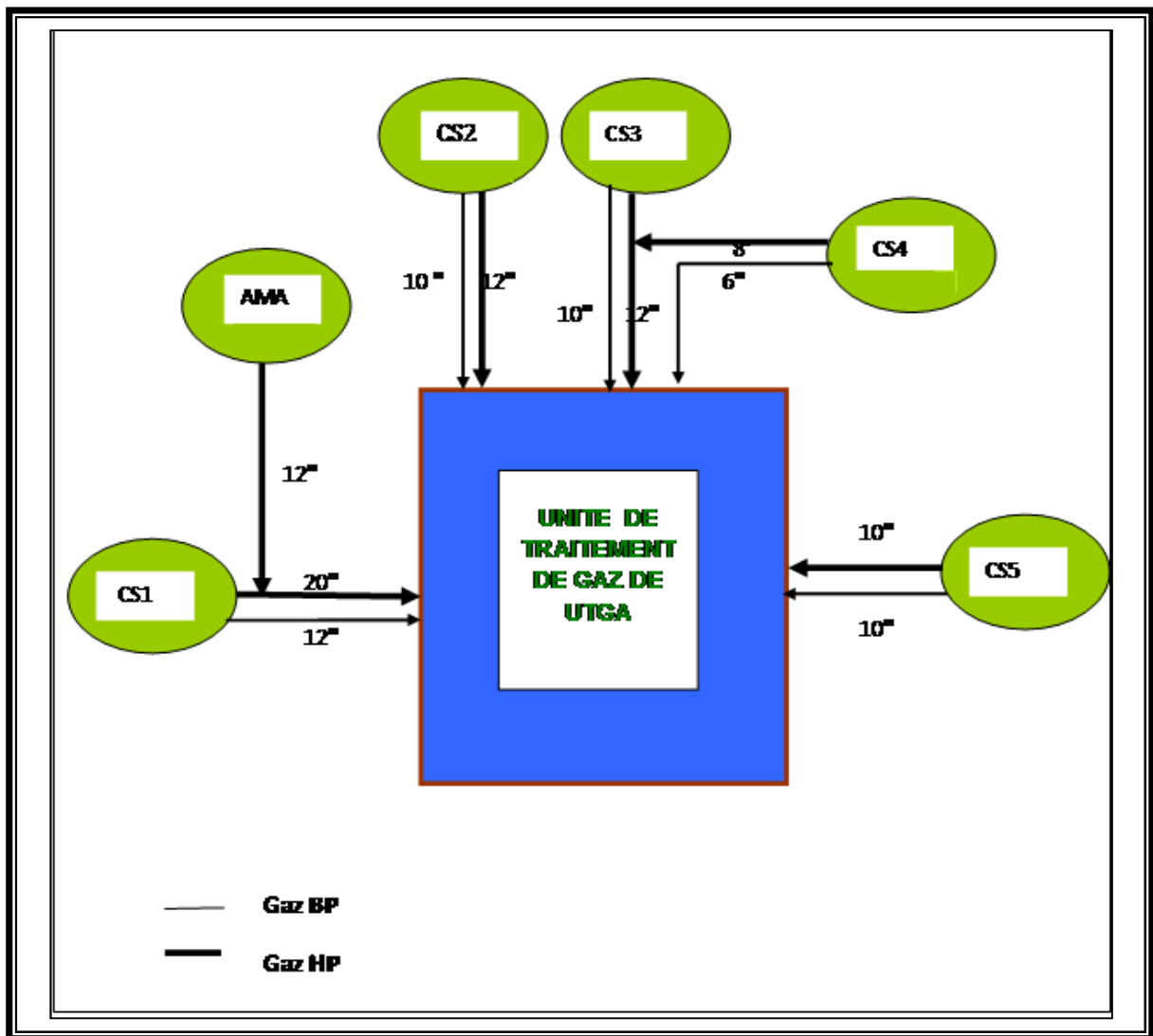


Figure 1.2: Schéma de principe du réseau centres de séparation-UTGA-

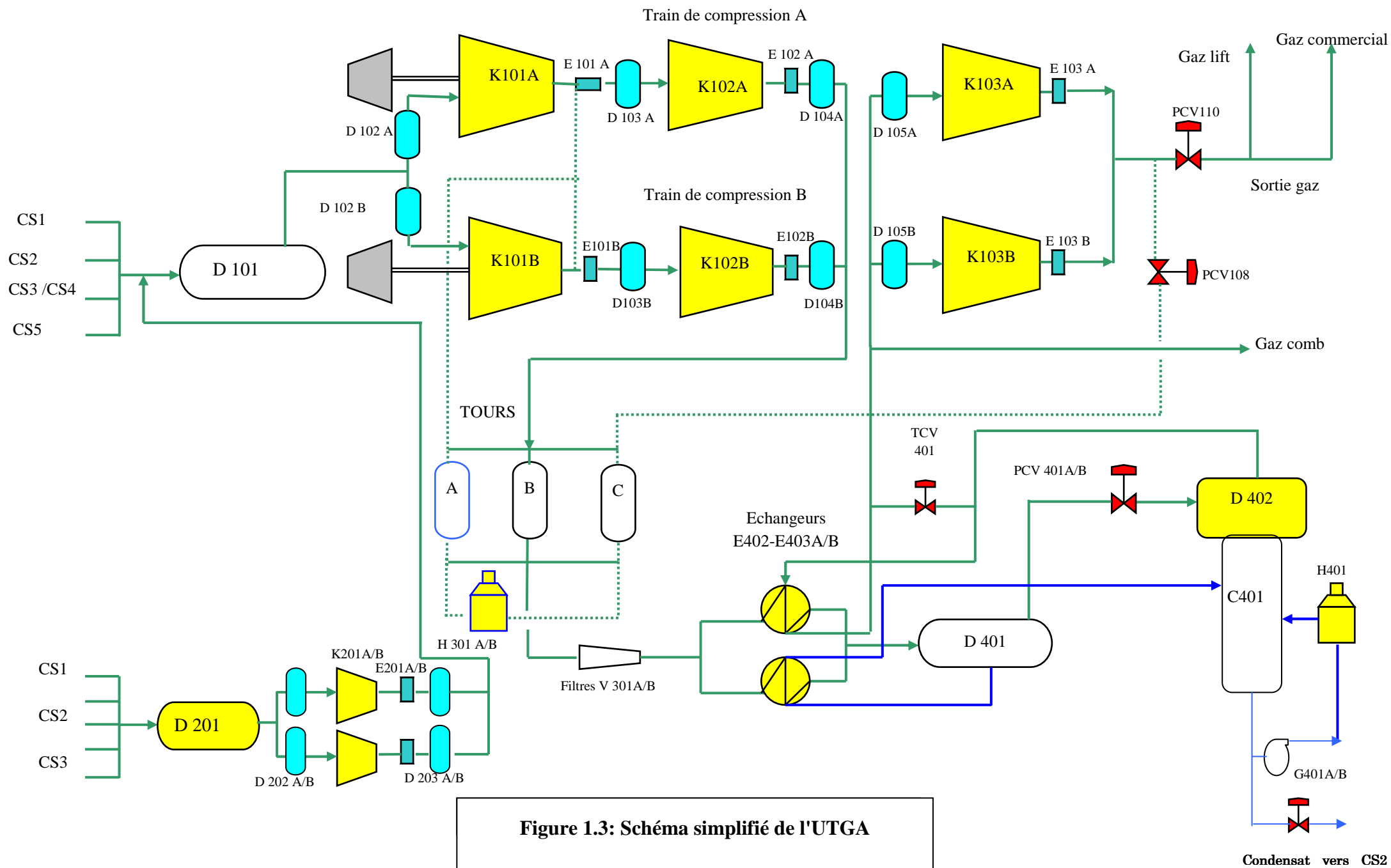


Figure 1.3: Schéma simplifié de l'UTGA

➤ **Station**

La station implantée près du centre CS2se compose essentiellement d'une section de réception du gaz (HP, BP), d'une section de compression du gaz BP et d'une section de compression HP, suivi d'une section de déshydratation et d'une section de traitement du gaz.

A la sortie du dernier compresseur, la pression du gaz atteint 80 bars afin de maintenir la pression d'injection suffisante pour l'expédition par canalisation en tête de différent puits de production.

✓ **Section réception gaz**

Le gaz haute pression et basse pression arrive respectivement dans les ballons D101 et D201 aux pressions de 6 kg/cm^2 et $0,6 \text{ kg/cm}^2$, où il est débarrassé de son liquide.

✓ **Section compression basse pression BP**

Elle comprend deux unités de compression BP comportant chacune un compresseur centrifuge, un aéroréfrigérant et un ballon de récupération d'eau. Elle a pour fonction de relever la pression de $0,6 \text{ kg/cm}^2$ à 6 kg/cm^2 permettant ainsi au gaz d'être mélangé avec le gaz haute pression.

✓ **Section compression et recompression haute pression**

Elle comprend deux unités de compression HP qui comportent chacune trois compresseurs montés en série et entraînés par une turbine à gaz, Ces unités ont deux objectifs :

- De comprimer le gaz jusqu' à une pression de 80 kg/cm^2 absolue, au refoulement de 2^{ème} étage pour l'envoyer à la section séchage.
- De comprimer le gaz revenant de la section traitement de 22 kg/cm^2 à 80 kg/cm^2 en vue de son expédition vers le gazoduc Alrar-HassiR'Mel.

A signaler aussi que le gaz qui a servi à la régénération de l'unité de déshydratation, est mélangé avec le gaz sortant de compresseur 1^{ère} étage en amont de l'aeroréfrigérant.

✓ **Section de déshydratation**

Sa fonction est de réduire la teneur en eau jusqu'à un ordre inférieur à 1ppm. Cette section est constituée de trois sécheurs à tamis moléculaire type 4 A°. Ils sont installés en parallèle d'une manière que durant un cycle l'un est en phase d'adsorption, le deuxième en phase de chauffage et le troisième en phase de refroidissement.

La température de régénération est de l'ordre de 290°C. Le chauffage de ce gaz se fait par l'intermédiaire de deux fours. H-301A/B.

Le gaz servant au refroidissement et la régénération est pris à partir du gaz de commercialisation.

✓ **Section de traitement du gaz**

Elle assure la production du gaz traité ainsi que l'extraction et la stabilisation de condensât ou il est expédié vers la station de séparation CS2, et mélangé au pétrole brut. Le gaz traité retourne vers le compresseur 3^{ème} étage où il est envoyé vers le gazoduc AlrarH.R'mel.

1.2 Problèmes rencontrés au niveau du champ TFT

Les problèmes les plus fréquents qui perturbent sérieusement la production du pétrole sur le champ TFT sont les dépôts minéraux et plus spécialement les dépôts de BaSO₄ dus à l'incompatibilité de l'eau d'injection avec l'eau de gisement qui se forment dans les puits producteurs et qui provoquent une chute sensible du débit de production.

Lorsqu'un dépôt survient dans un puits producteur d'huile, on observe des perturbations dans le suivi de l'évolution des paramètres de production de ce dernier. Ces perturbations sont causées par un rétrécissement du diamètre intérieur du tubing, conséquence de ces dépôts comme le montre les photos suivantes :



Figure 1.4: Dépôts BaSO₄ dans les conduites

Un autre problème est rencontré au niveau des unités en aval qui est la corrosion bactérienne causée par des bactéries sulfato-réductrice. Ces dernières sont des bactéries anaérobies très actives dont la source énergétique provient de leur pouvoir oxydo-réducteur. Ces bactéries se trouvent surtout dans les eaux de gisement pétrolières. Elles interviennent indirectement dans la détérioration des aciers par libération de H₂S qui attaque le métal. On trouve aussi la corrosion des bacs de stockage par les eaux salées décantées.

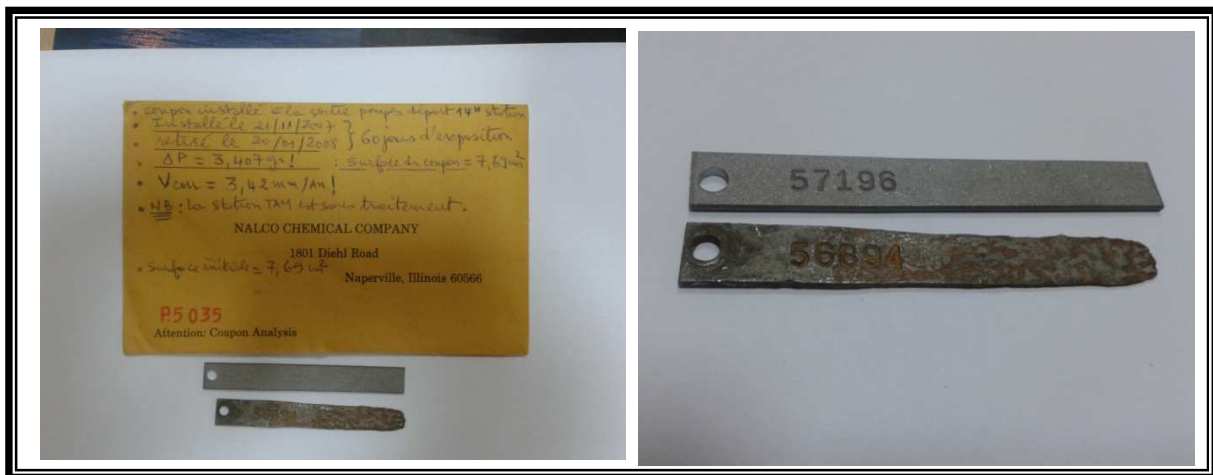


Figure 1.5: Coupon installé à la sortie pompes départ 14" station après 60 jours d'exposition

Au niveau de l'unité de traitement de gaz associé (UTGA) en plus du problème de corrosion au niveau des faisceaux des aéroréfrigérants d'autres types de problèmes ont été rencontrés tel que :

- La dégradation des tamis moléculaires et création d'un chemin préférentiel par le gaz.
- L'entraînement des tamis et des billes de support par le gaz à cause de la mauvaise étanchéité de la grille inférieure des sécheurs.
- L'entraînement de quantité énorme d'huile d'étanchéité du compresseur HP (épuiement de trois bacs d'huile lubrifiante de 11000 litres pendant un mois).
- Le bouchage fréquent des filtres par formation de dépôts.

Parmi ces problèmes cités nous nous sommes intéressés au problème de formation de dépôt au niveau des filtres situés en aval des sécheurs, là où des bouchages sont fréquents et donc un nettoyage fréquent de ces derniers.

L'histogramme suivant présente la fréquence de nettoyage en fonction du temps :

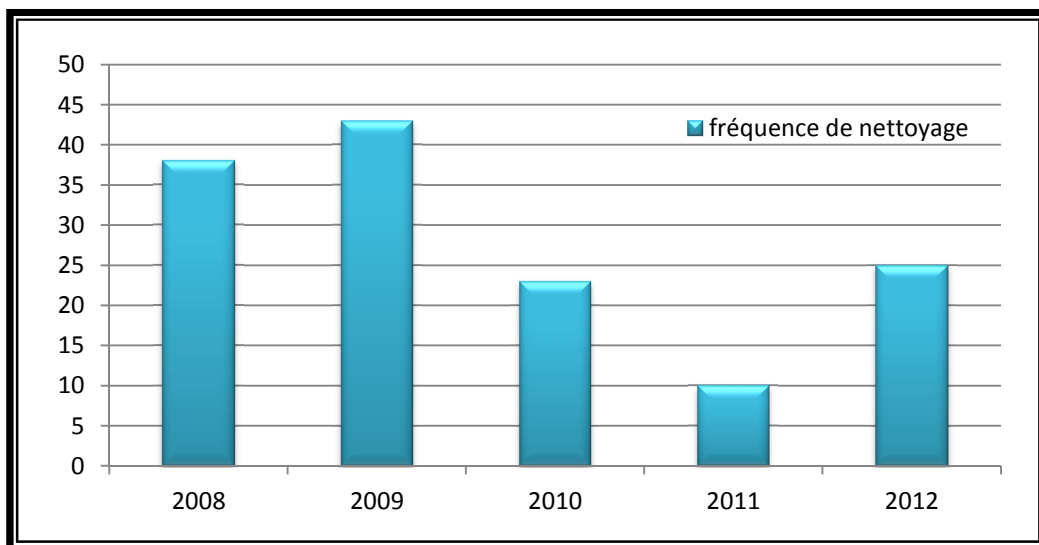


Figure 1.6: Fréquence de nettoyage des filtres pour chaque année depuis leur premier emplacement

On remarque que la fréquence de nettoyage aux premières années est très importante (>38 fois).



Figure 1.7: Les filtres

Les photos suivantes montrent le tamis moléculaire après une vidange des déshydrateurs lors



du changement du tamis moléculaire:

Figure 1.8: Tamis moléculaire lors de la vidange des sécheurs après 5 ans de fonctionnement

On constate que le tamis moléculaire est totalement effrité en formant des roches solides, de plus on remarque aussi la transformation de sa couleur original (beige) vers une couleur noirâtre.

Remarque : Lors de la vidange des sécheurs on a remarqué que la couleur du tamis usé situé au sommet de ces derniers (sécheurs) était noir foncé par rapport à celui récupéré du bas des sécheurs. Cela peut être expliqué par l'accumulation des huiles d'étanchéité entraînées par le gaz dans la partie supérieure où elles sont brûlées lors de la régénération à

290°C provoquant la formation de coke sur les billes et les bâtonnets du tamis. Les photos suivantes montrent la différence de couleur des tamis moléculaire et des billes support.



Figure 1.9: tamis dégradé enlevé du sommet des sécheurs



Figure 1.10: tamis dégradé enlevé du bas des sécheurs



Figure 1.11 : Différence de couleur des billes support vierge et ceux usées

1.3 Hypothèses données

La formation du dépôt dans les zones situées après les sécheurs et même dans les échangeurs laisse supposer qu'il s'agit d'un dépôt dû à :

- L'incompatibilité des eaux d'injection avec les eaux de gisement ;
- L'entraînement du tamis moléculaire dégradé à cause de la mauvaise étanchéité au niveau des déshydrateurs ;
- L'entraînement des sels par les gouttelettes d'eau échappant des déshydrateurs à cause de la mauvaise déshydratation.

Chapitre 2 : Généralités sur le pétrole et le gaz

2.1 Généralités sur le pétrole

2.1.1 Définition

Le pétrole brut est un liquide noir, quelques fois à reflets verdâtres qui contiennent généralement des composés organiques et souvent un peu des traces des composés oxygénés, azotés et soufrés à l'état de combinaison organiques. Généralement plus léger que l'eau, sa densité varie entre 0,7 et 0.9. Il est plus ou moins fluide suivant son origine, et son odeur est habituellement forte et caractéristique. Il provient de la décomposition d'organismes marins accumulés ou des bassins sédimentaires, au fond des océans et des lacs. [1]

2.1.2 Historique

Le pétrole est connu et utilisé depuis la plus haute antiquité. A partir des années 1850, le pétrole fait l'objet d'une exploitation et d'une utilisation industrielle.

Il est exploité en 1857 en Roumanie, et en 1859 aux Etats-Unis, dans l'état de Pennsylvanie. A partir de 1920-1970 est marquée par une série de grandes découvertes de gisements, particulièrement au Moyen-Orient, qui fait l'objet de toutes les couvertures. Les marchés des produits pétroliers se développent également ; outre les carburants comme l'essence, le gazoil et le fioul lourd, qui accompagnent l'essor des transports dans leur ensemble, l'industrie pétrolière génère une myriade de produits dérivés, au nombre desquels les matières plastiques : les textiles, le caoutchouc artificiel, les colorants, les intermédiaires des synthèses pour la chimie et la pharmacie. Les marchés permettent de valoriser la totalité des composants du pétrole. [2]

2.1.3 Origine du pétrole brut

Le pétrole est un produit de l'histoire géologique d'une région et sa formation passe par la succession d'étapes qui prennent parfois des milliards d'années.

- **La première étape** : accumulation de la matière organique dans les sédiments.

En règle générale, la biosphère¹ recycle la quasi-totalité des sous-produits et débris. Cependant, une petite minorité de la matière « morte » sédimente, c'est-à-dire qu'elle s'accumule par gravité et est enfouie au sein de la matière minérale, et dès lors coupée de la biosphère. [3]

- **La deuxième étape** : formation du kérogène

C'est la transformation de la matière organique par des bactéries anaérobies qui utilisent l'oxygène et l'azote contenus dans les molécules organiques, laissant ainsi le carbone et l'hydrogène qui peuvent alors se combiner pour former de nouvelles molécules : les hydrocarbures.

Cette transformation biochimique conduit à la formation d'un composé solide appelé kérogène disséminé sous forme de petits filets dans le sédiment minéral appelé roche-mère. [4]

- **La troisième étape** : maturation du kérogène en pétrole

Le kérogène va subir une dégradation thermique –phénomène de pyrolyse- conduisant à l'apparition des molécules d'hydrocarbures de plus en plus complexes. Ce phénomène provoque également une expulsion d'eau et de CO₂ plus ou moins importante selon la quantité initiale d'oxygène.

La roche mère doit être suffisamment imperméable afin que le temps de séjour du kérogène soit suffisamment long pour que le phénomène de pyrolyse ait lieu. [4]

2.1.4 Classification des pétroles

Après la découverte d'un gisement du pétrole et avant leur traitement en appliquant les divers procédés du raffinage, le pétrole doit subir au niveau du laboratoire certaines analyses afin de le classer tel qu'on distingue trois sortes de classification. [6]

¹La biosphère désigne à la fois un espace vivant et un processus dynamique sur la planète Terre

2.1.4.1 Classification chimique

Cette méthode est basée sur la prédominance d'hydrocarbure qui constitue le pétrole, on distingue :

- A. Hydrocarbures aliphatiques:** Ce sont les hydrocarbures paraffiniques (saturés), les oléfines et les acétyléniques à chaîne ouverte (non saturés).
- B. Hydrocarbures cycliques :** Généralement le cycle de ces hydrocarbures comprend 05 ou six atomes de carbone on distingue les hydrocarbures saturés, les non saturés et les hydrocarbures mixtes.

➤ **Les hydrocarbures Saturés**

Ce sont les hydrocarbures naphténiques ayant la formule C_nH_{2n} qui sont divisés en naphténiques monocyclique, bicyclique et polycyclique.

Ex : C_6H_{12} ou C_5H_{10}

➤ **Les hydrocarbures non saturés**

Ce sont les aromatiques dont la formule chimique est C_nH_{2n-6} qui se présentent dans le pétrole sous forme de BTX (Benzène, Toluène, Xylène), naphthalène, anthracène, pyrène... etc.

Ex : le benzène C_6H_6

➤ **Les hydrocarbures mixtes**

L'union des hydrocarbures cycliques et aliphatiques donne des molécules mixtes (cycle+chaîne) qui sont :

- Paraffino - Aromatiques.
- Paraffino - Naphténiques.
- Naphteno - Aromatiques.
- Paraffino – Naphteno - Aromatiques.

Les propriétés de ces molécules mixtes sont en fonction de l'importance du cycle ou des chaînes dans la structure.

Remarque:

La composition chimique du pétrole brut est donnée par la teneur en paraffine, oléfine, naphtène et aromatique dite le PONA de la fraction pétrolière. [6]

2.1.4.2 Classification industrielle

Dans le domaine industriel le pétrole est classé selon la densité en :

- Pétrole léger avec $\rho_{15}^{15} < 0,828$.
- Pétrole moyen avec $0,828 < \rho_{15}^{15} < 0,884$.
- Pétrole lourd avec $\rho_{15}^{15} > 0,884$.

2.1.4.3 Classification technologique

Cette méthode peut classer le pétrole selon:

A. La teneur en soufre : D'après cette classification on distingue le pétrole :

- A faible teneur, lorsque le pétrole ne contient pas plus de 0,5 %.
- A moyenne teneur, lorsque le pétrole contient entre 0,5 à 2%.
- Sulfuré lorsque sa teneur est supérieure à 2%.

B. La teneur potentielle en fractions claires :

- Teneur élevée > 45% (pétrole léger).
- Teneur moyenne entre 30 et 45% (pétrole moyen).
- Teneur faible < 30% (pétrole lourd).

La méthode technologique est la plus complète et permet de choisir le schéma adéquat de traitement. Cependant, l'impression de cette classification augmente au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente.

En effet, différents facteurs ont été proposés pour classer le pétrole brut en groupes bien définis chimiquement. C'est le cas notamment du facteur de caractérisation K_{uop} . [5]

2.1.5 Généralité sur l'exploitation d'un gisement

2.1.5.1 Définition

Un gisement est formé d'un ou plusieurs réservoirs rocheux souterrains contenant des hydrocarbures liquides et/ou gazeux ; et d'origine sédimentaire à de très rares exceptions. La roche réservoir est poreuse et perméable, sa structure est limitée par des barrières imperméables qui piègent les hydrocarbures. [3]

2.1.5.2 La formation des gisements de pétrole

Lors de la formation de l'huile et du gaz à partir du kérogène, les gouttelettes d'hydrocarbure sont disséminées dans la roche-mère et ne pourraient pas être exploitées si des phénomènes de migration et de concentration ne s'étaient pas produits. [4]

Le pétrole a tendance à migrer jusqu'à ce qu'il rencontre un piège, ce dernier comporte une couche poreuse dans laquelle s'est accumulé le pétrole, c'est ce que l'on appelle la roche magasin ou roche réservoir. Au-dessus de cette roche magasin se trouve une couche suffisamment imperméable pour empêcher le pétrole de migrer vers la surface appelée « roche couverture ». [5]

A. Processus de migration

Quand la pression du gaz formé lors de la pyrolyse du kérogène en profondeur devient suffisante pour vaincre "l'imperméabilité" de la roche-mère, il se produit une migration des fractions liquide et gazeuse à travers les pores de la roche-mère.

On dit que les hydrocarbures sont "expulsés" de la roche-mère et subissent une migration primaire. Ils entament alors une migration secondaire vers le haut en étant transportés, essentiellement, sous l'effet de la pression de l'eau à travers une roche perméable.

Lors de leur remontée, les hydrocarbures sont arrêtés par une couche imperméable mais se concentrent dans les pores de la roche perméable pour former une accumulation : la roche s'appelle alors roche-réservoir.

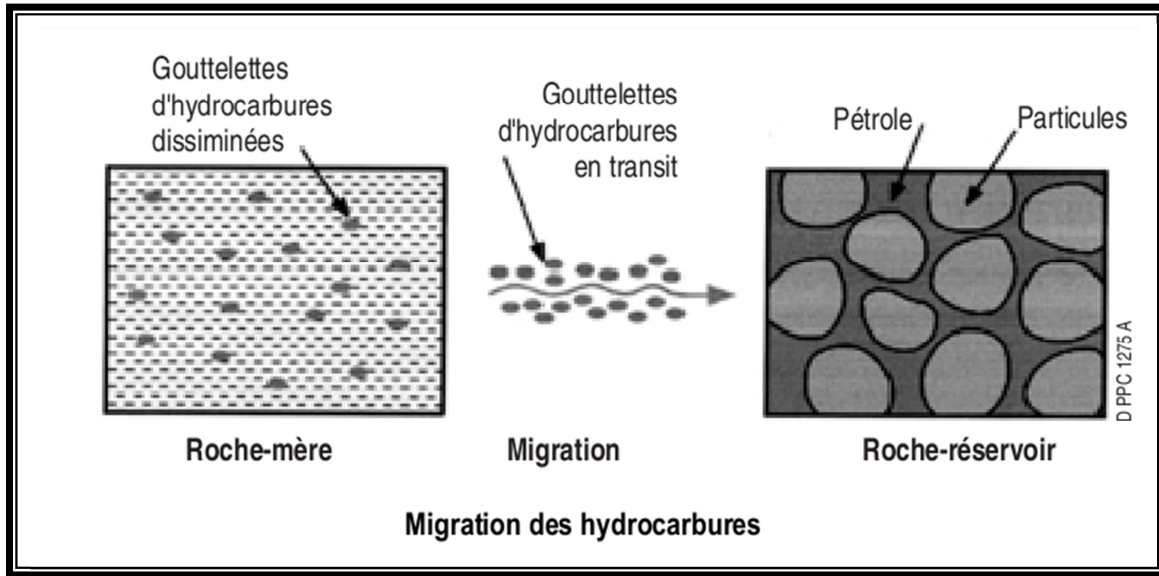
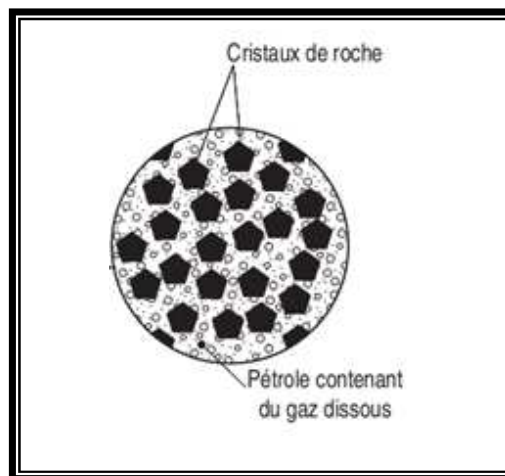


Figure 2.1 :Processus de migration des hydrocarbures

B. Formation d'un piège

La migration des hydrocarbures se fait grâce au déplacement de l'eau dans les formations rocheuses.

En effet, les eaux souterraines se trouvent non seulement dans les couches superficielles mais également en grande profondeur où elles circulent très lentement. Ce sont elles qui en migrant



entraînent les gouttelettes d'hydrocarbures. [4]

Figure 2.2 : Représentation microscopique de roche-réservoir

2.1.5.3 Caractéristiques d'un gisement

Une roche-réservoir est caractérisée par trois paramètres principaux qui vont déterminer sa potentialité à produire des hydrocarbures :

- **La porosité** : est le rapport entre le volume des pores et le volume total de la roche. On s'intéresse particulièrement à la porosité utile, c'est-à-dire l'ensemble des pores communiquant entre eux et avec l'extérieur. Les roches-réservoirs ont des porosités très variables en général comprises entre 5 % et 25 %.
- **La perméabilité** : qui caractérise l'aptitude de la roche à laisser s'écouler les hydrocarbures à travers ses pores. Plus la perméabilité est faible, plus l'écoulement sera difficile.

Il est à noter qu'une faible perméabilité est moins gênante dans un gisement gazier que dans un gisement d'huile du fait de la plus faible viscosité du gaz

- **La saturation** : qui mesure la nature des fluides occupant les pores de la roche-réservoir.
- [4]

2.1.6 La récupération du pétrole

Le taux de récupération varie d'un gisement à l'autre. Il dépend notamment de la configuration du réservoir (hétérogénéités, propriétés des roches) et des caractéristiques de l'huile en place qui est plus ou moins fluide.

Augmenter le taux de récupération serait donc un moyen d'accroître la production de manière plus rapide, plus sûr, et sans doute moins onéreuse que de lancer de nouvelles campagnes d'exploration.

Améliorer le taux de récupération passe par la mise en œuvre de techniques diverses, allant d'une implantation optimale des puits à la bonne gestion de la production sur toute la durée de la vie d'un gisement, en passant par divers procédés tels que l'injection d'eau, de gaz ou de polymères afin de maximiser l'extraction du brut, les experts classent les techniques de récupération en trois catégories : primaire, secondaire et tertiaire.

2.1.6.1 Récupération primaire

Au premier temps le pétrole brut est produit par phases successives de manière éruptive dont la forte compression des gaz émanant des réservoirs est associée à la pression naturelle exercée par les différentes couches géologiques. Ces conditions au début, sont largement suffisantes pour faire jaillir le pétrole en surface. [5]

Le taux de récupération primaire se situe entre 5 % et 10 % pour les bruts extra-lourds. Il peut atteindre 25% sur certains gisements de la mer du Nord contenant un pétrole léger, très fluide. [4]

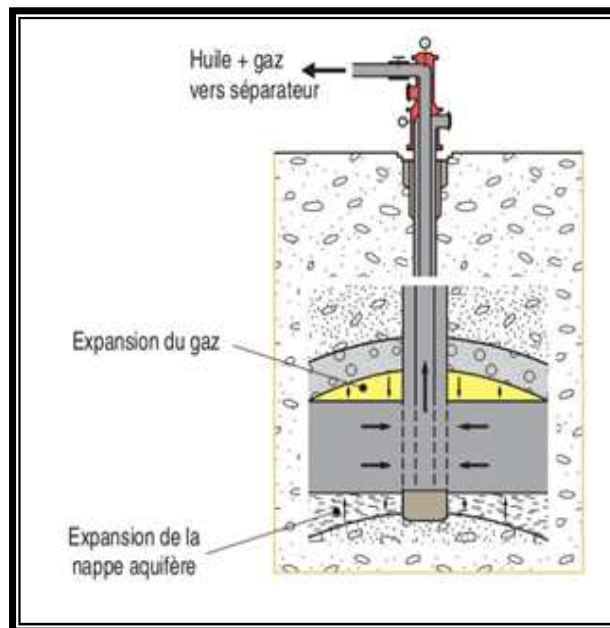


Figure 2.3: drainage naturel résultant de la pression du gaz et de l'eau du gisement [5]

2.1.6.2 Récupération secondaire

A mesure que le pétrole et le gaz sont produits, la pression baisse à l'intérieur du réservoir. Afin de stabiliser cette pression au-dessus du "point de bulle" et d'augmenter la quantité d'huile récupérée, des fluides sont injectés dans le gisement, en premier lieu de l'eau ou du gaz.

Selon la structure du gisement, ces deux fluides sont parfois utilisés alternativement, Ce procédé est baptisé WAG (Water AlternateGas) le gaz étant injecté à la partie inférieure du gisement et l'eau à sa partie supérieure afin d'améliorer le balayage et avoir d'un taux de récupération plus

élevé, car l'enjeu est important puisqu'une augmentation de 1% du taux de récupération conduit à l'exploration des milliards de tonnes de pétrole supplémentaires. [4]

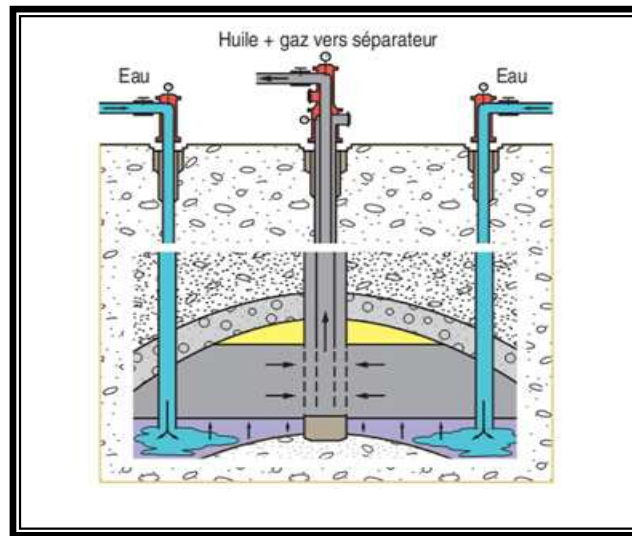


Figure 2.4: Drainage secondaire : augmentation de la pression de l'eau au sein du gisement par injection d'eau

2.1.6.3 Récupération tertiaire

Les procédés de récupération tertiaire font appel à des méthodes nouvelles ou déjà connues, mais réadaptées grâce à l'évolution des technologies. Ils n'interviennent que dans la production d'environ 2 millions de barils par jour actuellement, soit à peine 2 % de la production mondiale. Ce sont des procédés qui sont généralement mis en œuvre dans les dernières phases de la vie d'un gisement. Mais ils portent l'espoir d'augmenter encore les taux de récupération de quelques points supplémentaires.

Les techniques de récupération tertiaire visent à pousser plus efficacement le brut vers les puits de production, à augmenter la fluidité du pétrole qu'on cherche à récupérer ou au contraire, à diminuer la perméabilité de certaines couches du sous-sol dont les caractéristiques nuisent à un balayage efficace du réservoir. [5]

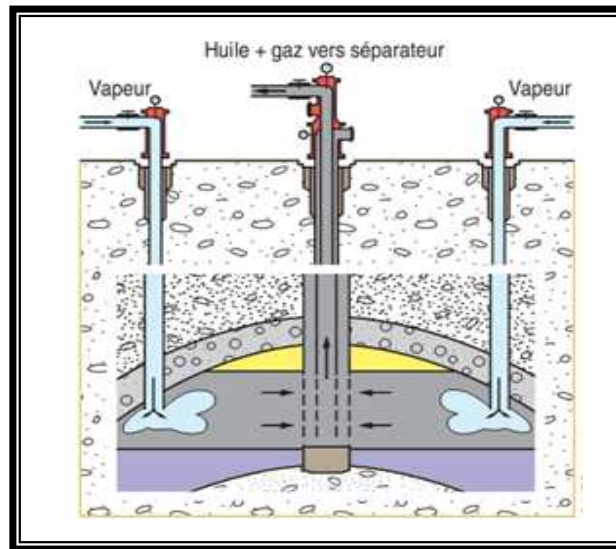


Figure 2.5: Drainage tertiaire, rendement d'exploitation amélioré par injection de vapeur ou d'additifs chimiques.

A. Injection des polymères

Les opérations de balayage destinées à pousser le pétrole vers les puits de production rencontrent des limites dans le cadre de la récupération secondaire. « L'eau est à cent fois moins visqueuse qu'un pétrole conventionnel. Si on veut obtenir un balayage-piston efficace, il faut l'épaissir pour donner au fluide injecté une viscosité aussi proche que possible de celle du brut qu'on veut récupérer. Pour y parvenir, on utilise des polymères dosés sur mesure en fonction des caractéristiques du gisement» [5]

L'eau n'étant pas miscible au pétrole, 30 à 80% d'huile reste piégée dans les pores du réservoir après les deux premières récupérations.

La principale raison du piégeage de l'huile dans les roches magasins, est la valeur élevée de la tension interfaciale entre cette huile et l'eau chargée de la mobiliser.

Il a été montré que cette tension interfaciale devait être abaissée à des valeurs de 10^{-2} dyne/cm pour pouvoir déplacer l'huile, d'où l'injection de solution, micellaires et de polymères. [3]

B. Injection de CO₂

Le gaz carbonique présente une bonne affinité avec le pétrole, d'une part, il diminue les forces capillaires qui retiennent l'huile dans les pores de la roche, d'autre part, il diminue la viscosité et fait augmenter le volume du pétrole, rendant ainsi la production plus facile. La mise en œuvre de ce procédé suppose évidemment de pouvoir disposer de CO₂. [5]

C. Injection de vapeur

Pour augmenter la fluidité du pétrole, notamment lorsqu'il s'agit de bruts lourds, extra-lourds ou de sables bitumineux de la vapeur est injectée pour réchauffer une partie du réservoir. C'est une technique qui se révèle efficace lorsque les gisements sont peu profonds. Au delà de 1000 mètres de profondeur, on perd trop d'énergie. Le fluide qui arrive en bas n'est plus de la vapeur mais de l'eau chaude.

Deux méthodes sont principalement utilisées pour réchauffer le brut :

- Les injections cycliques ou «Huff and Puff» ;
- La récupération gravitaire assistée par injection de vapeur ou SAGD (SteamAssistedGravity Drainage).[5]

D. Oxydation et combustion in situ :

Une autre technique est envisagée pour récupérer les bruts légers ou plus lourds : réchauffer la roche en faisant brûler une partie du pétrole dans le gisement lui-même. La combustion doit être alimentée par une injection d'air. Ce sont les fractions les plus lourdes du pétrole qui brûlent (5% à 10 % du brut contenu). Le front de combustion qui atteint une température de 600° C à 800° C pousse l'huile vers les puits de production. [5]

2.2 Généralités sur le gaz

2.2.1 Définition de gaz naturel

Le gaz naturel est un combustible fossile, il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures présent naturellement dans des roches poreuses sous forme gazeuse. [7]

2.2.2 Historique

Le gaz naturel a été découvert au Moyen-Orient au cours de l'antiquité. Dans les premiers temps de l'exploration du pétrole, le gaz naturel était souvent considéré comme un sous-produit sans intérêt qui entravait même le travail des ouvriers forcés de s'arrêter pour laisser échapper le gaz des poches découvertes lors du forage. Aujourd'hui, et en particulier depuis les crises pétrolières des années 70, le gaz naturel est devenu une source importante d'énergie dans le monde.

L'industrie du gaz naturel a été fortement régulée pendant de nombreuses années car elle était considérée comme un monopole d'Etat. Au cours des 30 dernières années, un mouvement vers une plus grande libéralisation des marchés du gaz naturel et une forte dérèglementation des prix de ce produit ont débuté. Cette tendance eut pour conséquence d'ouvrir le marché à une plus grande concurrence et de rendre l'industrie du gaz naturel plus dynamique et plus innovante. En outre, grâce à de nombreux progrès technologiques, la découverte, l'extraction et le transport du gaz naturel vers les consommateurs peuvent se faire de manière plus aisée. Ces innovations ont également permis d'améliorer les applications existantes et d'en imaginer de nouvelles. Le gaz naturel est de plus en plus utilisé pour la production d'électricité. [1]

2.2.3 Origine du gaz naturel

Les constituants du gaz naturel peuvent avoir trois modes de formation bactérienne, thermique et inorganique.

- **Gaz bactérien (biochimique)** : dû à l'action des bactéries sur les débris organiques qui s'accumulent dans les sédiments.
- **Gaz thermique** : au cours de l'évolution des bassins sédimentaires, les sédiments qui sont portés à des températures et des pressions croissantes vont subir une dégradation

thermique qui va donner à côté des hydrocarbures légers une large gamme de composés non organiques.

- **Gaz inorganique** : son origine est due à des réactions du type Fisher-Tropsch à partir de composé simple ; ce mode de formation est secondaire ; par exemple les sources hydrothermales contiennent par fois du méthane [2].

2.2.4 Types de gaz naturel

Il existe plusieurs formes de gaz naturel, se distinguant par leur origine, leur composition et le type de réservoirs dans lesquels ils se trouvent. Néanmoins, le gaz est toujours composé principalement de méthane et issu de la désagrégation d'anciens organismes vivants. Aux différents types de gaz naturels cités ci-après, on pourrait adjoindre le biogaz, un substitut renouvelable. [7]

A : Gaz associé (aux gisements de pétrole)

B : Gaz conventionnel non associé

C : Gaz de houille

D : Gaz de réservoir ultracompact

E : Gaz de schiste

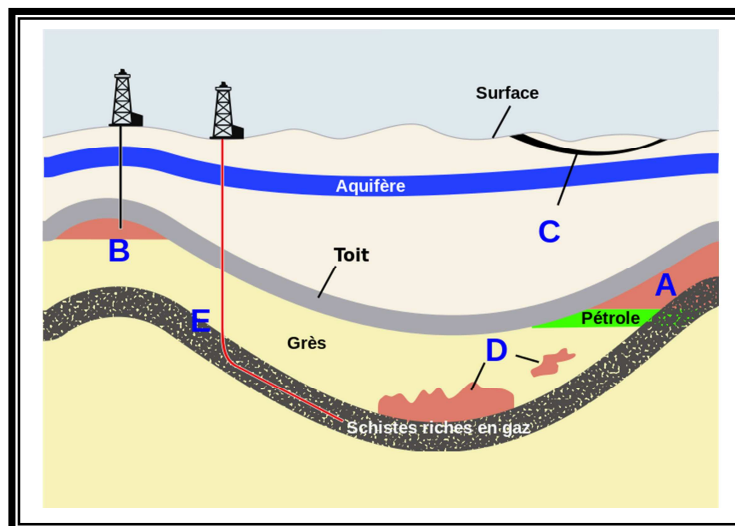


Figure 2.6: Les différents types de source géologique du gaz naturel

2.2.4.1 Gaz conventionnel non associé

C'est la forme la plus exploitée de gaz naturel. Son processus de formation est similaire à celui du pétrole. On distingue le gaz thermogénique primaire, issu directement de la pyrolyse du kérogène, et le gaz thermogénique secondaire, formé par la pyrolyse du pétrole.

C'est principalement ce type de gaz conventionnel non associé qui alimente le marché international du gaz naturel et ses réseaux de transport par gazoducs et méthaniers. [7]

2.2.4.2 Gaz associé

Il s'agit de gaz présent en solution dans le pétrole. Il est séparé lors de l'extraction de ce dernier. Pendant longtemps, il était considéré comme un déchet et détruit en torchère, ce qui constitue un gaspillage de ressources énergétiques non renouvelables et une pollution inutile. Aujourd'hui, une partie est soit réinjectée dans les gisements de pétrole (contribuant à y maintenir la pression et à maximiser l'extraction du pétrole), soit valorisée. La destruction en torchère représentait toujours 150 Gm³/an en 2007. [7]

2.2.4.3 Gaz de charbon

Le charbon contient naturellement du méthane et du CO₂ dans ses pores. Historiquement, ce gaz a surtout été connu pour la menace mortelle qu'il présente sur la sécurité des mineurs ; il est alors resté dans la mémoire collective sous le nom de grisou. Cependant, son exploitation est en plein développement, en particulier aux États-Unis. L'exploitation porte sur des strates de charbon riches en gaz et trop profondes pour être exploitées de façon conventionnelle. [7]

2.2.4.4 Gaz de schiste

Certains schistes contiennent aussi du méthane piégé dans leurs fissurations. Ce gaz est formé par la dégradation du kérogène présent dans le schiste, mais comme pour le gaz de charbon, il existe deux grandes différences par rapport aux réserves de gaz conventionnel. La première est que le schiste est à la fois la roche source du gaz et son réservoir. La seconde est que l'accumulation n'est pas discrète (beaucoup de gaz réunis en un point) mais continue (le gaz est présent en faible concentration dans un énorme volume de roche), ce qui rend l'exploitation bien plus difficile. [7]

2.2.4.5 Les hydrates

Les Hydrates de méthane sont des structures de glace contenant du méthane prisonnier. Ils sont issus de l'accumulation relativement récente de glace contenant des déchets organiques et la dégradation est biogénique.[7]

Chapitre 3 : Les eaux dans les champs pétroliers

3.1 Introduction

L'eau est un élément essentiel pour l'exploration et la production de pétrole et de gaz. Que ce soit pour la récupération assistée du pétrole (RAP) ou pour la récupération assistée chimique, en vue d'une réutilisation ou d'un rejet, la qualité de l'eau est déterminante. Les lignes de process pour le traitement de l'eau doivent satisfaire aux exigences liées aux gisements mais aussi à celles liées aux réglementations locales et aux contraintes environnementales.

3.2 Eaux de gisement

Il faut savoir que la production du brut s'accompagne toujours d'une production de gaz de pétrole et d'une quantité d'eau plus ou moins important suivant le gisement. La présence d'eau est due à des causes diverses, à savoir des causes naturelles ; soit de la roche magasin elle-même qui peut en retenir des quantités considérables, Cette dernière est généralement très chargée en sels jusqu'à sursaturation. le sel prédominant est le chlorure de sodium mais il est toujours accompagné de quantités variables de sels de calcium, potassium, magnésium, baryum et strontium, sous forme de sulfates de carbonates, bicarbonates et chlorures.

L'eau de gisement accompagne le pétrole brut dans le gisement de production ; cette eau de gisement ou de formation peut provenir soit de l'aquifère qui se trouve à la base des gisements pétrolières, soit de la roche magasin elle-même.

Il existe différents types d'eaux de gisement tels que :

- **Eaux de condensation** : qui correspondent à la fraction d'eau en phase vapeur accompagnant les fluides de gisement. Elles sont théoriquement moins chargées en éléments chimiques. Elles sont produites à la tête des puits par condensation en quantité relativement faible.
- **Eaux de formation** : qui sont communément attribuées à l'aquifère du gisement et accompagnent la mise en place des hydrocarbures. Elles sont variées et classées suivant les éléments chimiques dominants qu'elles renferment.

- **Eaux interstitielles** : ce sont des eaux que l'on retrouve dans les petits espaces entre les minuscules grains d'une roche.
- **Eaux connées** : le « connée » veut dire née, produite ou générée ensemble. une eau connée peut être considérée comme une eau interstitielle d'origine syngénétique (formée au même moment que la roche mère). Une eau connée est donc une eau fossile qui est sans contact avec l'atmosphère durant une grande partie d'une période géologique. [8]

3.3 Eaux d'injection (water flood)

C'est le procédé le plus ancien, et encore le plus employé. Son but est d'augmenter la récupération, mais aussi d'accélérer la production, ou précisément de diminuer son déclin. Le moyen utilisé est souvent un maintien de pression.

L'injection peut être soit du type réparti dans la zone à l'huile, soit du type périphérique dans un aquifère existant.

Quant aux sources en eau, il s'agit le plus souvent de couches aquifères situées à faible profondeur, de l'eau de mer ou de l'eau en surface à terre (lacs, rivières).

Par ailleurs, il faut que l'eau soit injectable : perméabilité suffisante et compatibilité avec l'eau du gisement. En effet, le mélange d'eau injectée avec l'eau en place peut provoquer des précipités inscrutables (BaSO_4) qui bouchent les puits. On distingue deux catégories d'eau. [9]

➤ L'eau de lavage

Elle est en générale injectée à la base du tubing en vue de nettoyer de temps à autre les puits et dissoudre les dépôts de sel "chlorure de sodium" qui s'y trouvent.

Certains eaux de formation peuvent contenir 350g/l de chlorure de sodium et être ainsi si proche de la saturation qu'une très faible variation de température ou une faible évaporation d'eau due à la chute provoquant une précipitation importante de NaCl sur les parois du tubing jusqu'au bouchage et réduction de la section du tubing qui conduit à la chute de production.

Afin de remettre les puits en production, on intervient sur le NaCl en envoyant tout simplement une quantité d'eau douce. Parfois l'injection d'eau pose de sérieux problèmes d'incompatibilité avec les eaux de gisement. En effet, les eaux de gisement peuvent contenir des ions de baryum, calcium, et de strontium, et lorsqu'elles sont mise en contact

avec des eaux, soit de lavage, soit de maintien de pression qui contiennent des ions sulfatés. Il en résulte la formation des dépôts dans les installations. [10]

➤ **L'eau de maintien de pression**

Elle est utilisée comme moyen de production lorsque la pression statique absolue en tête de puits diminue rapidement au cours d'exploitation d'un gisement et que la récupération d'huile en place n'atteindra qu'un très faible pourcentage des réserves estimées, si on n'a pas recours à un procédé artificiel, permettant de suppléer à l'insuffisance de drainage naturel. [10]

3.4 Incompatibilité des eaux d'injection et de gisement

3.4.1 Définition

L'injection d'eau reste toutefois l'une des techniques les plus utilisées dans la récupération secondaire du pétrole, et le succès de celle-ci dépend primordialement de la compatibilité des eaux d'injection avec eaux de gisement. Elles ne doivent en aucun cas provoquer une réduction de la perméabilité de la roche réservoir ; ni même une corrosion des installations de fond comme de surface. [10]

3.4.2 Problème d'incompatibilité des eaux

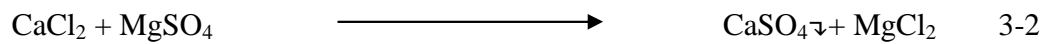
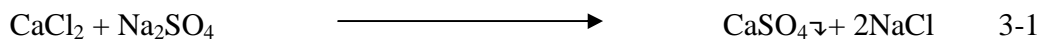
Dans le puits, avant forage, les minéraux des eaux de formation sont dissous et en équilibre avec ceux qui constituent la roche réservoir. Ce n'est qu'au moment du forage et de l'exploitation du puits qu'ils risquent de précipiter dans le réservoir, du fait des modifications des conditions thermodynamiques (T, P et pH). Les dépôts les plus couramment rencontrés sont :

- Le carbonate de calcium (CaCO_3) dû à l'augmentation du pH (fuite du CO₂ du forage et de l'exploitation du gisement) qui induit la baisse de la solubilité des ions CO_3^{2-} qui se complexent avec les ions Ca^{2+} puis précipitent.
- Les sulfates de baryum/strontium/calcium (Ba/Sr/CaSO_4), selon la composition de la roche réservoir. Ils peuvent se former lors de l'injection d'eau de mer, riche en ions SO_4^{2-} qui s'associent avec les minéraux de l'eau de formation (Ca^{2+} , Ba^{2+} et/ou Sr^{2+}). [13]

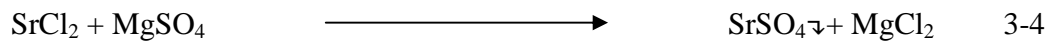
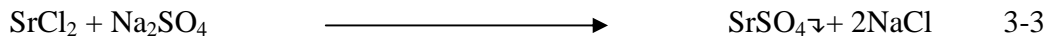
Les dépôts sulfatés montrent souvent un fort impact sur la productivité des puits. La plupart du temps, ces dépôts sont dus à une incompatibilité entre l'eau de réservoir qui peut contenir une quantité importante de calcium, de strontium et de baryum et un autre fluide qui peut être l'eau d'injection ou le fluide de complétion². [11]

Dans ce cas, on peut avoir la formation des dépôts suivants :

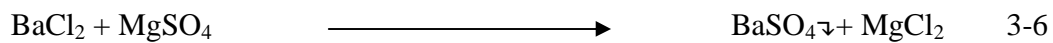
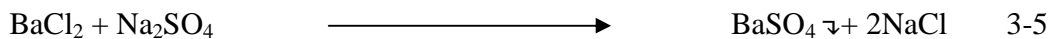
- **Sulfate de calcium (CaSO₄):** La solubilité du sulfate de calcium est élevée, donc les dépôts de sulfate de calcium ne se rencontrent qu'exceptionnellement.



- **Sulfate de strontium (SrSO₄):** La solubilité du sulfate de strontium est intermédiaire entre celle du sulfate de calcium et celle du sulfate de baryum.



- **Sulfate de baryum (BaSO₄):** La solubilité du sulfate de baryum est négligeable, de l'ordre de quelques ppm. En conséquence, tout contact d'une eau de réservoir qui contient du baryum avec une eau qui contient du sulfate entraîne la formation de barytine (sulfate de baryum).



² Ensemble des opérations qui permettent de mettre un puits en production

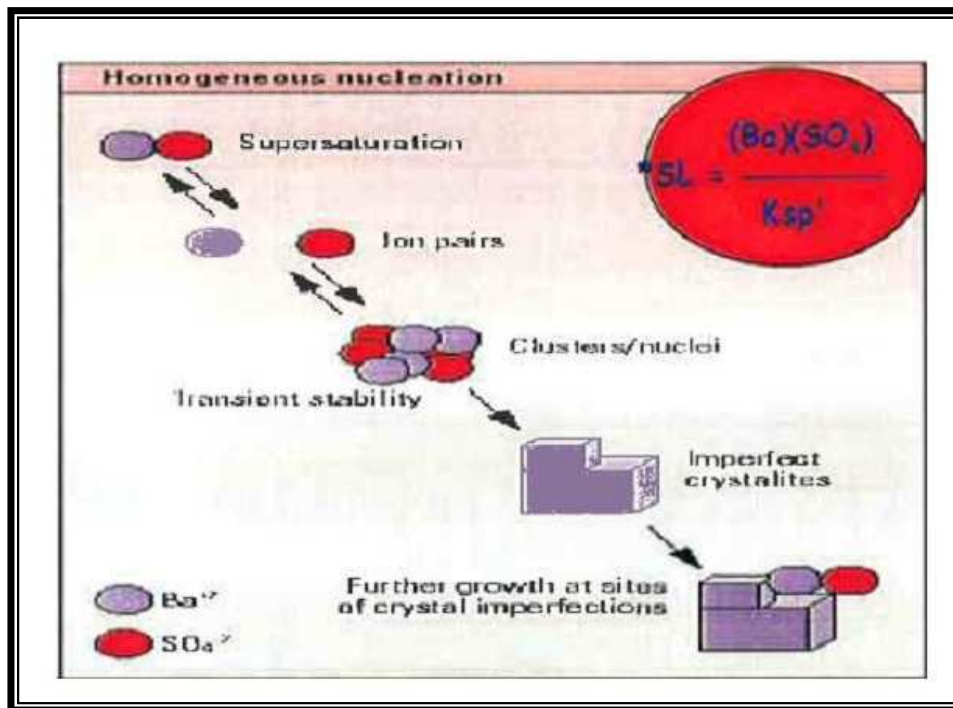


Figure 3.1 :Mécanisme de formation du Sulfate de baryum ($BaSO_4$)

- **Carbonates de calcium :**



Sachant, qu'une eau peut être chimiquement pure, malgré ses différents composants. Elle présente un équilibre ionique entre ses cations et ses anions.

En ajoutant une autre eau contenant d'autres ions, cet équilibre est rompu, alors on a la formation de composés insolubles qui précipitent quitte à rétablir cet équilibre.

Deux eaux sont dites compatibles, si la réaction entre leur composant chimique ne donne pas au mélange des composés insolubles. [12]

3.4.3 Le but de l'étude de la compatibilité :

Dans le procédé de récupération secondaire de l'huile d'un gisement par injection d'eau le facteur compatibilité des eaux joue un rôle primordial. De nombreuses obstructions de conduites et de puits injecteurs et producteurs ainsi que de nombreuses détériorations par corrosion d'équipements de puits et de réseaux de collecte, ont été en effet observées au cours de l'injection d'eaux incompatibles.

Il résulte alors des efforts coûteux pour le reconditionnement des puits, les remplacements de conduites et dans le cas le plus grave, la perte des puits.

Chapitre 4 : Les dépôts inorganiques

4.1 Introduction

Dans l'industrie pétrolière, les différents problèmes de dépôts survenus au cours de l'exploitation ont engendré beaucoup de problèmes, avec toutes les conséquences économiques et les contraintes de production qui en résultent.

Ces dépôts représentent un vrai problème dans le ralentissement de la production, et contre lesquels les industriels luttent pendant bien des décennies.

Certains de ces dépôts ont pour origine les sels contenus dans les eaux de gisement ou bien les eaux utilisées au cours de l'exploitation. A côté des dépôts inorganiques, il existe un autre type de dépôts d'origine organique (dépôts organiques) qui ont pour origine certaines matières contenues naturellement dans le pétrole.

Indésirables, les dépôts viennent changer considérablement le bon fonctionnement des installations (modification des écoulements, bouchages, etc.).

4.2 Les Dépôts Minéraux

Le dépôt de sels inorganiques, globalement qualifiés de tartre, est un problème fréquent dans les opérations visant à la récupération du pétrole. Une des raisons de la précipitation de tels sels réside dans le mélange de fluides incompatibles contenant des ions distincts susceptibles de se combiner en précipitant pour former ce tartre. Ainsi dans les exploitations off-shore, on injecte de grandes quantités d'eau de mer contenant de fortes concentrations en ions sulfate dans le réservoir contenant des ions baryum, calcium et éventuellement strontium. Le contact de ces deux fluides entraîne la précipitation des sulfates de baryum, calcium et strontium tant dans le puits producteur que dans les installations de surface et autres canalisations. Le carbonate de calcium se forme par modification des équilibres thermodynamiques liés aux variations de pression et de température. [22]

Dans la catégorie des dépôts minéraux, on retrouve trois sous-ensembles :

- Les sulfates.
- Les carbonates.
- Les savons de calcium.

4.2.1 Les sulfates

Les sulfates proviennent d'un mélange de deux eaux. L'une avec des ions alcalino-terreux (baryum, strontium, calcium) et l'autre avec des ions sulfates (SO_4^{2-}). Le dépôt se constitue donc au moment du mélange et une de ses caractéristiques principales est une cinétique de formation immédiate. [14]

On les retrouve dans la formation (à cause de l'injection d'eau), et le risque principal est donc de colmater des zones de drainage ou de venir modifier les conditions de production aux environs du puits. [14]

D'une manière générale, les sulfates alcalino-terreux ne sont pas solubles par les acides.

Par conséquent on utilisera un inhibiteur de formation que l'on injectera en premier de manière à créer une interface entre l'eau d'injection et l'eau de gisement. Les inhibiteurs utilisables pratiquement sont des « retardateurs de cristallisation » et fonctionnent par effet de seuil (concentration maximale). La durée de la protection dépend des concentrations, des propriétés de la roche ainsi que des hétérogénéités de la formation (variable de 15 jours à 1 an).

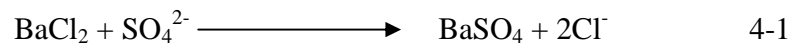
Les dépôts de sulfate fréquemment rencontrés sont: le sulfate de baryum et le sulfate de calcium. [14], [15]

➤ Sulfate de Baryum (BaSO_4)

Les problèmes posés par les dépôts de sulfate de baryum proviennent de l'incompatibilité de deux eaux. Certaines eaux de gisements contiennent des sels de baryum Ba^{2+} en solution. Si ces eaux viennent en contact avec une eau de surface qui contient des sulfates (SO_4^{2-}), le sulfate de baryum précipite. Ce contact peut avoir lieu lors du lavage continu pratiqué pour éviter les dépôts de sels ou lors de l'injection d'eau douce dans le gisement pour le maintien de pression de ce gisement. L'eau injectée finit par atteindre les puits producteurs dans les quels le mélange se fait et la précipitation du sulfate de baryum a lieu.

Les cristaux se collent alors aux parois des tubings formant ainsi un dépôt insoluble et très compact.[15]

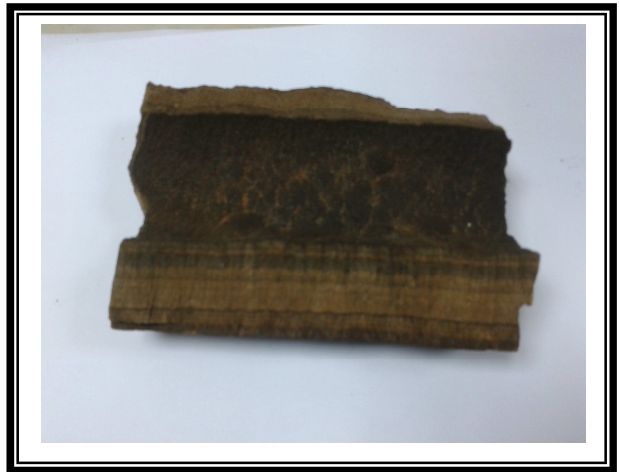
Sa formation à lieu suivant la réaction :



BaSO₄RegionBaguel



BaSO₄ Région TFT



BaSO₄ région In-Amenas

Figure 4.1 : Les dépôts de sulfates

Il faut retenir trois notions importantes dans le phénomène d'adsorption qui sont :

- Un précipité adsorbe préférentiellement ses propres ions, comme si le cristal devait continuer à croître.
- La précipitation du BaSO_4 commence par la formation de germes cristallins constitués par l'association de quelques ions Ba^{2+} et SO_4^{2-} .
- Ces germes grossissent par fixation (adsorption) de nouveaux ions Ba^{2+} et SO_4^{2-} . [16]

➤ **Sulfate de Calcium (CaSO_4)**

Le dépôt de sels de Sulfate de Calcium est l'un des dépôts courants rencontré lors de l'exploitation des gisements pétroliers dont l'origine principale est l'incompatibilité des eaux extraites des nappes phréatiques,

C'est un sel peu soluble mais il suffit qu'il se trouve à une concentration voisine de sa limite de solubilité pour qu'il y ait un risque de précipitation. Une des causes majeures de la formation des dépôts de sulfate de calcium est la baisse de pression que l'effluent subit le long du puits, l'évaporation partielle peut conduire aussi à la saturation, le précipité peut se former aussi par l'incompatibilité de deux eaux (eau de gisement et d'injection).



Figure 4.2: CaSO_4 Région BRN

Le dépôt de sulfate de calcium peut provoquer facilement des rétrécissements, si ce n'est des obturations des conduites, pouvant être à l'origine d'une carence de réalisation des objectifs d'injection par suite d'une chute des débits de production d'eau.[15]

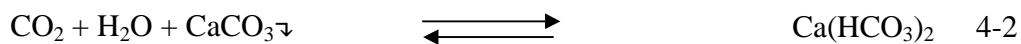
➤ Chlorure de Sodium (NaCl)

Les dépôts de Chlorures de Sodium sont une des causes fréquentes de dépôts de sels qui a pour conséquence le rétrécissement du diamètre des canalisations. Ce problème a pour origine le mélange de l'eau libre très chargée en chlorures qui vient naturellement avec le pétrole brut, avec les eaux des puits chargées en sodium.

4.2.2 Les Carbonates

Les carbonates sont dus à une précipitation par départ de CO₂ équilibrant, par augmentation de la température ou par une baisse de la pression. La formation est lente, car il y a des sursaturations qui durent longtemps.

Sa formation a lieu suivant la réaction (4-2):



L'effet inverse de la pression et de la température rend la prévision de formation difficile, c'est pourquoi on cherchera plutôt à utiliser un traitement préventif.

Pour cela, une conception astucieuse des installations (en tenant compte de la température (isolation) et des teneurs en CO₂) reste la meilleure approche pour lutter contre les dépôts de carbonates, le cas échéant, on pourra utiliser des inhibiteurs (retardateurs de cristallisation) ou des traitements acides.

Bien que les carbonates soient très solubles dans les acides, c'est une solution qui sera très peu utilisée, car la solubilité est accompagnée d'un dégagement de CO₂, ce qui représente une contrainte importante vis-à-vis de la corrosion.

Les inhibiteurs de carbonates peuvent être injectés en continu en amont du lieu de dépôt (mais cela nécessite un « liner » d'injection si le dépôt se forme dans le tubing), l'autre solution est d

'effectuer un « squeeze »³ dans la formation. Quand du gaz sec est utilisé pour le gas lift et à cause de son point de rosée, l'injection de gas lift favorise la vaporisation de l'eau de production ce qui augmente la saturation en sels et minéraux.

L'injection d'eau ou d'inhibiteur de carbonates dans le gas lift peut être une solution préventive.

Dans le tubing, les carbonates peuvent être enlevés par décapage à l'eau avec l'unité de « coiled tubing » (ou même avec une solution d'acide acétique). [14]

On peut trouver dans cette catégorie :

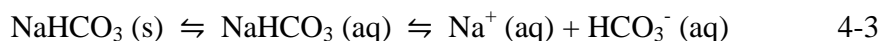
➤ **Les bicarbonates de sodium**

Le bicarbonate de soude (NaHCO_3) est une poudre cristalline blanche, également connu sous le nom de bicarbonate de sodium. Parmi les Caractéristiques du bicarbonate de soude on peut citer :

- Soluble dans l'eau
- peu soluble dans l'alcool
- fongicide abrasif
- doux
- saveur légèrement alcaline
- non inflammable

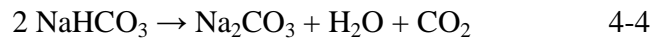
Elle fait le bonheur de toutes les personnes soucieuses de l'environnement pour ses nombreuses propriétés nettoyantes, assainissantes, désodorisantes et non polluantes (il est biodégradable et non toxique).

L'équilibre de NaHCO_3 en solution aqueuse peut être établi comme :



Le bicarbonate de sodium perd du dioxyde de carbone à 50 °C et est converti en carbonate de sodium à 100 °C.

³ Consiste en l'arrêt de la production du puits à traiter, puis injection d'un certain volume de solution aqueuse inhibitrice dans le réservoir et fermeture de celui-ci pour laisser l'inhibiteur s'adsorber sur la roche.



Sa solubilité dans l'eau est de l'ordre de 87g/l (à 20°C), alors que celle des carbonates de sodium (Na_2CO_3) est de l'ordre de 300g/l (à 20°C).[7]

4.2.3 Les savons de calcium

Il s'agit là d'un dépôt qualifié d'exotique. C'est en fait un organo-minéral qui ne se forme que dans des eaux basiques telles que celles existantes au Cameroun ou au Nigeria.

Ce sont essentiellement des savons de calcium. On en trouve dans le process (à l'interface huile/eau), mais aussi parfois dans les puits.

Leur comportement est similaire aux carbonates (Pression favorable, Température défavorable)

Pour ce dépôt on utilise mêmes inhibiteurs que ceux des carbonates. [14]

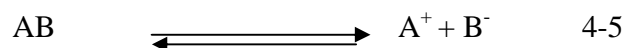
4.3 Mécanisme de formation des dépôts minéraux

La précipitation ne se produit que si la sursaturation (concentration en soluté supérieure à sa solubilité) est très importante et elle est accélérée par la présence de points spécifiques (impuretés, parois rocheuses) permettant d'initier la première étape de précipitation du dépôt : la nucléation, formation du premier germe solide dans la solution. Suivent alors les étapes de germination puis croissance du dépôt, tant que les conditions thermodynamiques sont favorables (concentration des minéraux au-dessus de la saturation) [17]

A. La sursaturation

En appliquant les lois thermodynamiques relatives aux équilibres chimiques on pourrait expliquer le phénomène de précipitation.

L'appliquant de la loi d'action de masse à une solution aqueuse saturée d'un corps AB, suivant la réaction de dissociation (4-5).



Permet d'introduire la relation suivante :

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \quad 4.1$$

Où : K : constante de dissociation

$[A^+]$ et $[B^-]$: concentrations exprimées en ion g/l.

$[AB]$: concentration en ion g/l.

$P_s = [A^+][B^-]$: produit de solubilité du corps AB.

Si on ajoute une solution des sels CD à la solution AB, le mélange va contenir les ions A^+ , B^- , C^- et D^+ .

En supposant que le sel AC est peu soluble, tous les ions A^+ , C^- resteront en solution si l'équation $[A^+][C^-] \leq P_s$ est satisfaite. Dans le cas contraire, le sel AC précipitera jusqu'à satisfaction de cette équation.

Le produit de solubilité est caractéristique du sel et des conditions thermodynamiques ; toute variation de ces dernières fera aussi varier le produit de solubilité et provoquera donc la précipitation.

B. Formation du germe (germination) :

La germination est le processus de formation des cristaux au sein d'une solution sursaturée. C'est le premier stade de la cristallisation. Les petits cristaux naissants sont appelés germes ou nuclei et peuvent croître.

La germination est une étape déterminante qui définit les caractéristiques du produit final (distribution en tailles des cristaux, morphologie, pureté, etc)

La période nécessaire pour regrouper des ions ou des molécules à l'intérieur d'un espace supposé sphérique caractériser par un rayon. La précipitation commence par la formation de germes ou pont sous forme déterminée et qui cristallisent progressivement.

Ils sont constitués par l'association de quelques ions par exemple : Ba^{2+} et SO_4^{2-} ces germes grossissent par fixation (adsorption) de nouveaux ions de Ba^{2+} et SO_4^{2-} le cristal grossit.

C. Croissance du cristal :

Lorsque les grains de cristal apparaissent, deux facteurs interviennent :

- La fréquence avec laquelle de nouveaux ions arrivent à la surface du cristal déjà formé. Cette fréquence est d'autant plus grande que leur concentration dans la solution est grande. Les grains de cristaux auront tendance à grossir plus vite si les concentrations des ions sont plus importantes.
- La vitesse avec laquelle les ions s'ordonnent dans le réseau cristallin. Si le premier facteur est prépondérant, les grains de précipité grossiront sous ordre, et l'on obtiendra des cristaux très irréguliers présentant des cavités et donc une plus grande surface (cristaux poreux). Au contraire, si le deuxième est prépondérant, les cristaux seront réguliers. [17]

D'après certaines recherches effectuées, on a pu constater que tous les minéraux n'ont pas le même comportement, en termes de solubilité, face à la baisse de pression ou augmentation de température.

Dans l'eau par exemple, les sulfates de calcium (gypse et anhydrite) sont moins solubles quand la température augmente (supérieure à 25°C et 80°C respectivement). La salinité des eaux joue également un rôle non négligeable sur la solubilité des minéraux à une concentration donnée en NaCl, le sulfate de strontium voit sa solubilité réduite avec l'augmentation de la température.

De la compréhension de la formation de ces dépôts a découlé l'étude des mécanismes d'inhibition et la recherche de molécules actives (Crabtree et al.,1999 ; Tomson et al.,2002). Il existe différents traitements pour combattre la formation de ces dépôts, plus ou moins coûteux à mettre en œuvre, dont on pourra citer les deux principaux : mécanique et chimique.[13]

4.4 Les dépôts organiques

Les hydrocarbures sont en condition supercritique dans le réservoir. Leur évacuation vers la surface provoque alors une sursaturation des alcanes les plus lourds. [14]

Il existe deux différents types de dépôts organiques, l'un est composé de paraffines et l'autre d'asphaltènes, les deux sont des composés naturels contenus dans la plupart des pétroles brutes. Face à ces problèmes, il faut procéder au traitement d'une manière propre à chaque dépôt.

4.4.1 Les dépôts de paraffines

Quand la température du brut diminue, les paraffines cristallisent graduellement en particules sous forme d'aiguilles ou de petites plaques. Lors de la cristallisation des différentes paraffines, un réseau à trois dimensions se forme dans le brut entraînant une forte augmentation de la viscosité pouvant éventuellement rendre l'écoulement impossible.

La solution contre leur formation peut être préventive (chauffage, réchauffage, isolation), ou curative de manière mécanique (grattage), ou encore de manière chimique (dispersants, solvants, détergents). [14]

4.4.2 Les dépôts d'asphaltènes

Le problème des asphaltènes se présente, dans son principe, de manière différente du problème des paraffines. Celui-ci est un problème de cristallisation par abaissement de température, tandis que le problème des asphaltènes semble être un problème de floculation d'une dispersion colloïdale.

Les dépôts d'asphaltènes sont considérés comme un des problèmes les plus récalcitrants dans l'industrie des hydrocarbures, de part sa complexité, et d'autre part par la multitude de facteurs qui provoquent ce phénomène.

Les asphaltènes sont les composés aromatiques les plus lourds ($>C_{100}$), et leurs molécules sont longues et plates. Le dépôt dû à une floculation des molécules asphalténiques colloïdales intervient en général là où le point de bulle est atteint.

Toutefois, les conditions de formation des asphaltènes ne sont que très peu maîtrisées aujourd'hui. De plus on notera qu'ils ne sont que très rarement solubles dans les alcanes légers et par conséquent il n'y a pas d'effet rétroactif.

Les remèdes utilisés consistent en des traitements chimiques par injection de produits comme de l'acide acétique ou par des grattages au xylène. [14]

Chapitre 5 : Moyens de lutte contre les dépôts

5.1 Introduction

La formation de dépôts minéraux pose un risque élevé pour l'industrie pétrolière et doit être traitée pour éviter des perturbations voire arrêts de production.

Etant donné l'incapacité actuelle à prévenir ces dépôts, alors on fait appel à des produits chimiques qui doivent agir soit comme inhibiteurs de précipitation, soit comme modificateur de morphologie cristalline. Dans le premier cas on utilise des produits à base d'EDTA⁴ qui complexent les ions bivalents et les empêchent de réagir avec des anions ; leurs inconvénients est qu'ils doivent être généralement utilisés en quantités stoechiométriques, ce qui peut poser des problèmes de rentabilité.[23],[24]

5.2 Traitement par inhibiteurs

Les inhibiteurs sont des espèces chimiques dont les mécanismes d'action sont divisés en trois catégories, décrites ci-dessous :

- Inhibition de la nucléation : déstabilisation thermodynamique des nucléi par adsorption de molécules d'inhibiteurs sur leurs sites de croissance.
- Dispersion des cristaux déjà formés : maintien en suspension des agrégats formés par une stabilisation électrostatique ou stérique due à l'adsorption de macromolécules, type polyélectrolytes, sur leur surface.(Fig4.1.(a))
- Ralentissement /Blocage de la croissance des cristaux par adsorption des molécules d'inhibiteurs sur les sites de croissance des dépôts en cours de formation. (Fig4.1(b))

⁴Ethylènediaminetétraacétique

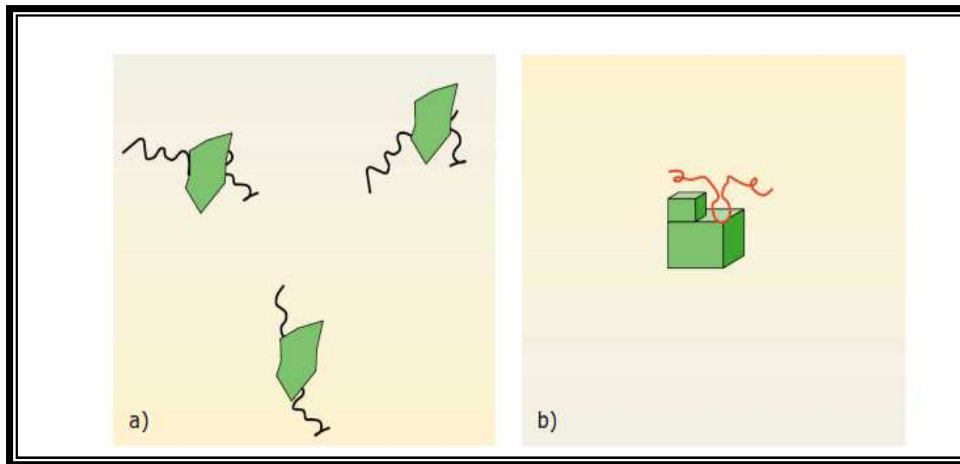


Figure 5.1:(a) dispersion des nucléus formés et (b) stabilisation des dépôts en croissance

Les inhibiteurs sont principalement des molécules ou petites macromolécules hydrosolubles, réparties en différentes classes selon leurs fonctions chimiques ou leurs structures. La plupart de ceux utilisés dans l'industrie du pétrole sont des composés phosphatés, organiques ou inorganiques, qui agissent à la fois comme dispersants des germes de dépôts en formation et en stabilisateurs des germes formés, bloquant leur croissance par agrégation d'autres cristal (crabtree et al., 1999). Ces actifs existent sous différents types : les phosphates [groupement $(\text{PO}_4)^{3-}$], ou les phosphonates [groupements (PO_3H_2)], dont le représentant le plus souvent mis en œuvre est le DTPMP [acide diéthylènetriamine penta (méthylène phosphonique)], qui bloquent la croissance. Les polyacrylates ou les polyélectrolytes avec des fonctions sulfonates sont aussi souvent utilisés et jouent le rôle d'inhibiteurs de croissance et de dispersant (Bazin et al., 2004). Toutefois, selon la zone géographique où est situé le gisement, les réglementations locales en vigueur peuvent obliger à utiliser d'autres types de molécules comme des polymères organiques biodégradables (Mer du Nord) (Bazin et al. 2004) [13]

➤ Action des inhibiteurs de dépôt

L'action des inhibiteurs de dépôt repose sur la perturbation de la nucléation et/ou la croissance ordonnée des cristaux des dépôts minéraux. La première application de l'inhibition de la formation de dépôts cristallins a consisté à utiliser de 1 à 10 ppm d'hexamétaphosphate de sodium qui a pour effet de retarder la précipitation d'une solution de carbonate de calcium

sursaturée. Les polyphosphates et plus récemment les phosphonates sont désormais utilisés couramment pour empêcher la formation de dépôts de sels minéraux.

En fonction des régions où ces opérations d'inhibition de dépôt sont requises, ces additifs peuvent être mis en œuvre par le traitement d'injection en continu ou par le traitement dit « squeeze ».

L'injection en continu peut être réalisée dans les puits d'injection ou dans les flux des puits en production. Le traitement « squeeze » est mis en œuvre dans le puits et la solution d'inhibiteur de dépôt y sera refoulée dans la formation à proximité du puits. Après plusieurs heures, lorsque le puits retourne à la production, l'inhibiteur de dépôt retenu dans les pores de formation sera dissout dans les fluides de production protégeant ainsi les installations de la précipitation de dépôt. Lorsque la concentration d'inhibiteur de dépôt dans les fluides de production tombe en-dessous d'un niveau minimum, il convient de répéter le traitement « squeeze » du puits. [23]

Des dérivés aminés et des tensioactifs, qui agiraient comme filmogènes ont été également essayés avec un certain succès.

Des polymères naturels tels que l'amidon, la gomme adragante, la cellulose carbonylméthylque, les algines, les lignosulfonates, et les gélatines ont été employés la première fois pour la lutte contre les dépôts. Ces substances sont des modificateurs bien connus de leur taille en cristal et des dispersants des microcristalites.

Cependant elles tendent à s'oxyder à températures élevées et peuvent favoriser la décomposition du dépôt au carbone. En outre, des qualités relativement grandes sont exigées pour affecter l'entartrage.

Une approche postérieure était l'utilisation des agents de chélation qui forment les complexes solubles avec le latex formant des ions, une gamme précise des pH est nécessaire et leurs applications sont coûteuses et limitées. Plus récemment des quantités stoechiométriques de polymères synthétiques hydrosolubles de bas poids molaires ou les copolymères qui sont thermiquement stables assurant la protection de la corrosion pour les surfaces d'échange de chaleur ont été utilisés telque : l'acide polyacrylique, les polyamides et leurs copolymères.

Le degré de gravité des dépôts de sels inorganiques est variable : certains dépôts peuvent être éliminés par lavage à l'eau chaude (cas du chlorure de sodium), d'autres par lavage acide (cas du

carbonate de calcium), tandis que d'autres encore sont pratiquement difficiles à solubiliser une fois qu'ils se sont formés (sulfate de baryum ou de strontium). Ce traitement est appelé traitement par solvatation.

5.3 Traitement chimique par solvants :

Un solvant est une substance qui a le pouvoir de dissoudre d'autres substances, contrairement à l'eau, qui est un solvant minéral, la plupart des solvants sont organiques : acétone, éther,...

La solvatation d'un soluté dans l'eau dépend de la structure moléculaire de l'eau et du soluté [Schmid 2001]

5.3.1 Les différentes familles de solvants

On distingue 3 types de solvants

- Les **solvants apolaires aprotiques**: possédant un moment dipolaire permanent nul. Par exemple, le benzène, les hydrocarbures: alcanes ramifiés ou en ligne, alcanes cycliques, alcènes, etc.
- Les **solvants protiques**: ils possèdent des groupes OH ou NH. Comme O et N disposent de doublets non liants, ils peuvent solvater les anions, les cations et les molécules qui présentent des liaisons OH, NH ou même simplement des doublets non liants (cétones, ester ..), la liaison hydrogène s'établissant entre le groupe OH ou NH du solvant et le O ou le N de la molécule. *Exemples : eau, alcools, amines (primaire : RNH_2 et secondaire : $R,R'NH$), acides carboxyliques...*
- Les **solvants polaires aprotiques**: ils ne possèdent pas de OH ou de NH mais des C=O, des C-N, des C=N..... . On peut citer : cétones, aldéhydes, ester, amine tertiaire....

5.3.2 Solubilité des sels

Les sels sont des solides ioniques où les liaisons sont de type électrostatique ; leur étude physique et chimique montre que l'attraction s'effectue entre ions de deux catégories :

- Ions positifs : les cations
- Ions négatifs : les anions

Dissoudre un sel dans l'eau par exemple, revient donc à séparer les ions qui se trouvent dispersés dans le solvant et cela grâce au phénomène de solvatation. Pour rompre une liaison ionique, il faut donc fournir de l'énergie, les ions séparés sont moins stables que lorsqu'ils sont liés.

La solubilité d'un sel est très variable d'un cas à un autre : alors que de nombreux sels sont entièrement solubles comme le Na_2SO_4 , un certain nombre de sels sont partiellement solubles et d'autres insolubles comme le BaSO_4 . [27]

Dans le cas d'un composé ionique solide (AB) qui se dissocie en A^- et B^+ ioniques la concentration en grammes ions/litre, la constante d'équilibre de la réaction de dissolution est appelée produit de solubilité et est noté $\text{Ps}(T)$. Elle ne dépend que de la température et en générale, elle augmente avec celle-ci.

La solubilité S est en fonction de ce produit de solubilité et varie dans le même sens.

Le produit de solubilité permet d'expliquer et de prévoir si une réaction de précipitation se vérifie et si la précipitation est complète. Lorsque le produit des concentrations des deux ions en solution est supérieur à la valeur du produit de solubilité du sel correspondant, la précipitation de sel poursuit jusqu'à ce que le produit des concentrations de ces deux ions en solution n'égale pas le produit de solubilité.

Remarque :

La notion de solubilité ne s'applique qu'aux sels peu solubles.

Les sels sont dits solubles lorsque « S » (la solubilité) est de l'ordre de 10^{-1} mol/l, ils sont dits peu solubles lorsque « S » est de l'ordre 10^{-4} mol/l.

La solubilité d'un sel dans un solvant dépend de plusieurs paramètres qu'il y a lieu de préciser lorsqu'on donne la valeur de la solubilité d'un sel. [26]

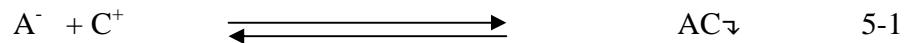
Tableau 5.1:La solubilité et produits de solubilité de certains sels [28]

Eléments	BaSO ₄	SrSO ₄	CaSO ₄	CaCO ₃
Produit de solubilité K _s	1,1 . 10 ⁻¹⁰	2,8 . 10 ⁻⁷	6,1 . 10 ⁻⁵	4,8 . 10 ⁻⁹
La solubilité S (mol/l)	1,05 . 10 ⁻⁵	5,3 . 10 ⁻⁴	7,8 . 10 ⁻³	6,9 . 10 ⁻⁵

Facteurs qui influent sur la solubilité et la vitesse de dissolution[30]

- **La vitesse de dissolution:** est la vitesse à laquelle le soluté se dissout dans un solvant.
- **La solubilité:**est la quantité de soluté qui se dissout dans une quantité de solvant donnée à une température donnée, mesurée en g/100ml.

Si l'on veut doser un anion A⁻ avec un cation C⁺, la réaction suivante(4-1) sera utilisée :



Où AC est le précipité insoluble.

Le produit de solubilité $P_s = [A^{-}] \times [C^{+}]$ est une constante connue.

(ex.: $P_s = 1.82 \cdot 10^{-10}$ pour AgCl).

➤ Effet d'ions étrangers

On peut montrer que la présence d'ions étrangers entraîne une croissance de la solubilité du précipité due en fait à l'augmentation de la force ionique. L'analyse gravimétrique sera donc moins précise en présence d'ions étrangers.

➤ Effet du pH

Le pH joue un rôle important. Par exemple, si la solution est basique, de nombreux métaux précipitent sous forme d'hydroxyde. Dans ce cas, la formation du précipité ne sera pas quantitative. D'une manière plus générale, le pH a un rôle sur les précipitations qui font intervenir un agent acide-base comme les acides organiques, les sulfures (ex : FeS, Fe(OH)₂ et

$\text{Fe}(\text{OH})_3$, les phosphates ou les carbonates. Les réactions secondaires pourront perturber le dosage. [29]

➤ **Excès de réactif**

Reprenons l'équation (4.1). Le but de l'analyse gravimétrique est de transformer tous les anions A^- en composé insoluble AC. Or $[\text{A}^-] = \text{Ps} / [\text{C}^+]$

On voit donc que lorsque la quantité de réactif, $[\text{C}^+]$, augmente, $[\text{A}^-]$ diminue. Nous aurons donc intérêt, pour augmenter la précision, à rajouter un excès de réactif (C^+). Mais l'addition d'un trop grand excès sera néfaste à cause de l'augmentation de la force ionique. [29]

➤ **Nature du soluté et du solvant**

Les forces interatomiques influent sur la solubilité. En effet, un soluté polaire est dissout par un solvant polaire et un soluté non polaire est dissout par un solvant non polaire. [30]

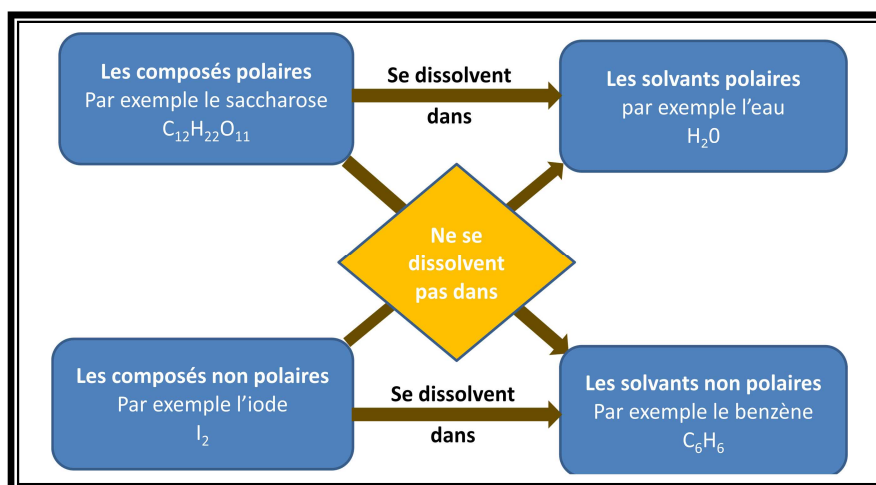


Figure 5.2: La dissolution de certains composés dans certains solvants

➤ **La température (Solide dans liquide)**

a) Si la dissolution d'un solide nécessite de l'énergie (endothermique), une élévation de température augmentera la solubilité.

b) Si la dissolution d'un solide dégage de l'énergie (exothermique), une élévation de température diminuera la solubilité. [30]

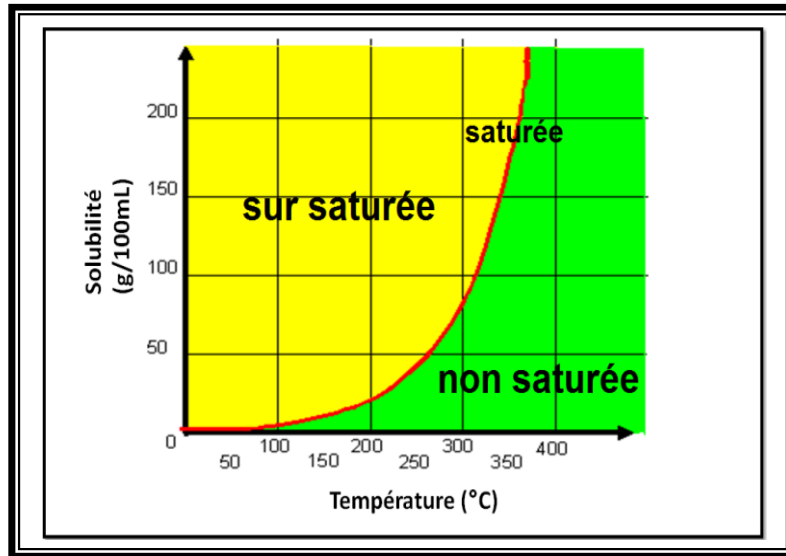


Figure 5.3: Courbe de solubilité

➤ La température (gaz dans liquide)

Plus la température est élevée, moins soluble est le gaz.

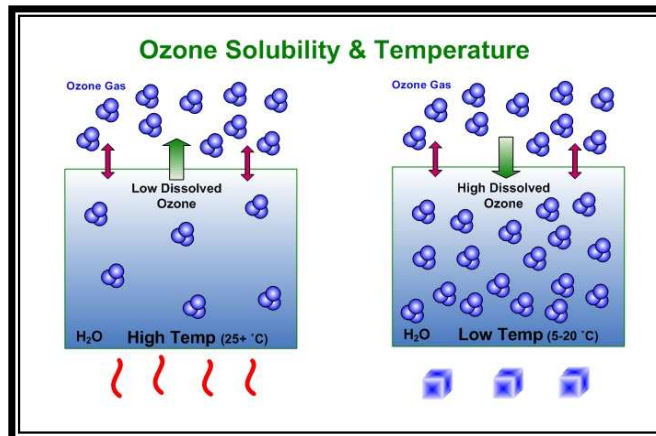


Figure 5.4: Solubilité de l'ozone en fonction de la température

➤ **La pression**

a) La pression n'a pas d'effet sur la solubilité d'un liquide ou d'un solide. (parce qu'ils ne sont pas compressibles)

b) La pression influence la solubilité d'un gaz. Plus il y a de pression, plus le gaz est soluble.

[30]

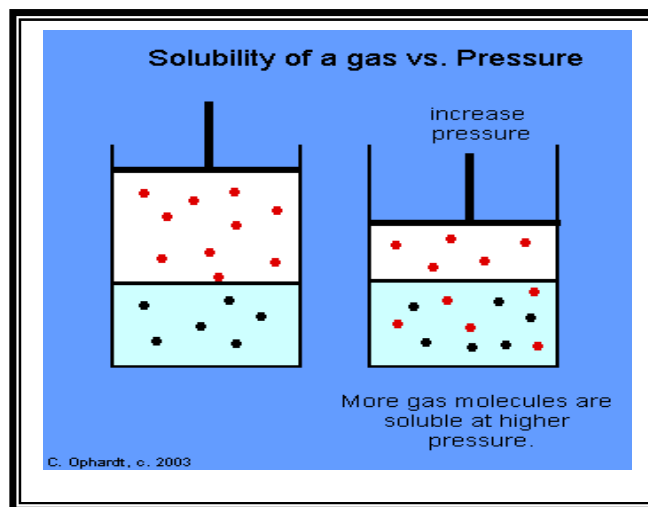


Figure 5.5: Solubilité des gaz en fonction de la pression

➤ **La surface de contact**

Lorsqu'on diminue la taille des particules en les écrasant ou en les cassant, on augmente la vitesse de dissolution puisqu'il y a plus de surface en contact avec le solvant. [30]

Chapitre 6 : Matériels et méthodes

6.1 Introduction

Pour répondre aux différentes hypothèses concernant la problématique de dépôts, plusieurs analyses ont été effectuées sur l'ensemble des échantillons au niveau du laboratoire Chimie et Traitement des Eaux (CTE) au niveau du Département Traitement et Contrôle des Fluides, Direction Assistance aux Unités Industrielles (AUI), de la Division Technologies & Développement (Ex-CRD).

Les travaux effectués sont :

- Analyses physico-chimiques des échantillons d'eaux suivants :
 - A : Eau entrée tour d'adsorption;
 - B : Eau sortie tour d'adsorption ;
 - C : Eau d'injection " Lias " de la région TFT
 - D : Eau de gisement " Ordovicienne " de la région TFT
- Une étude de compatibilité des eaux d'injection et de gisement
- Analyses qualitatives et quantitatives par rayons X des dépôts échantillonnés au niveau des filtres et les tamis moléculaire (neuf et utilisé) de l'unité de traitement de gaz associé.
- Traitement chimique : Etude de dissolution des dépôts dans les solvants.

6.2 Echantillons et leurs points de prélèvement

6.2.1 Eaux de process



Filtration



Eaux filtrées après 48H



Figure 6.1: Eaux de process

6.2.2 Points des prélèvements des eaux de process

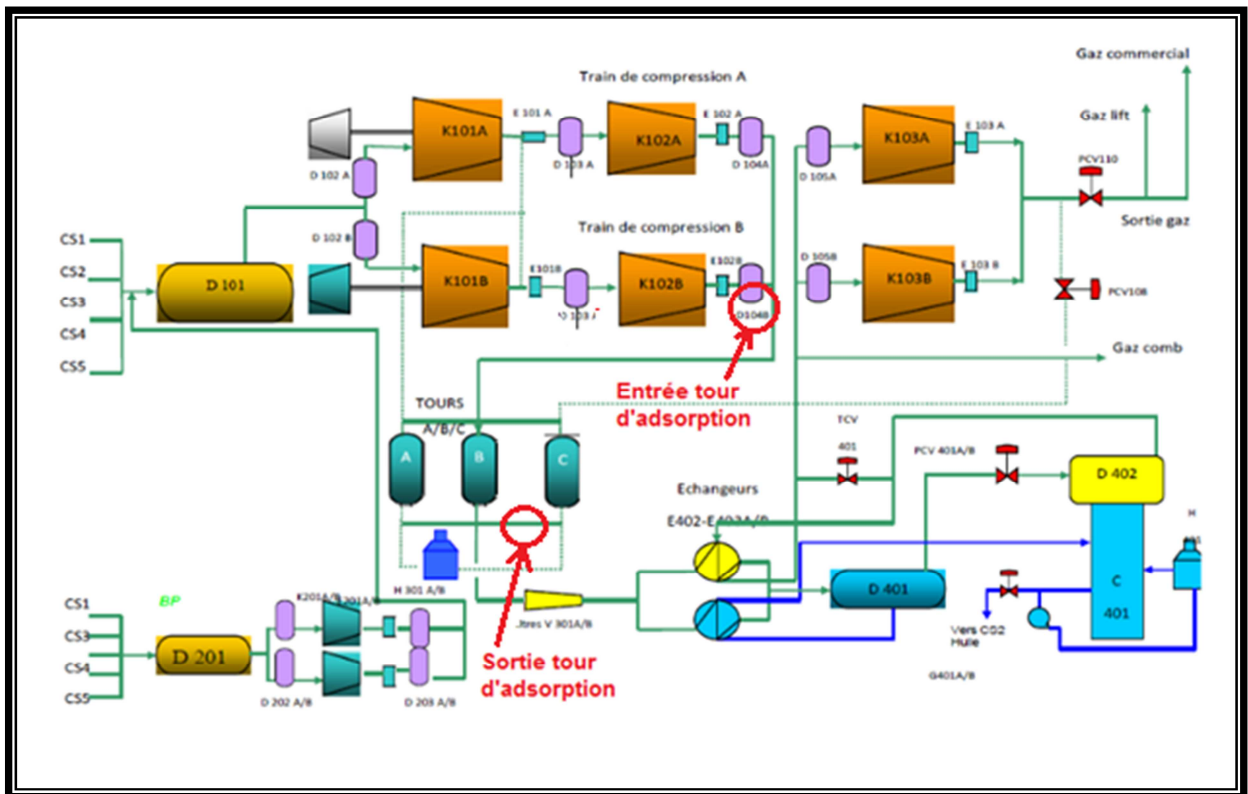


Figure 6.2: Points des prélèvements des eaux de process

6.2.3 Eau d'injection et eau de gisement



Figure 6.3: Eau de gisement et eau d'injection

6.2.4 Dépôts



Dépôt prélevé du filtre -A-



Dépôt prélevé du filtre -B-



Dépôt prélevé des conduites intermédiaires
des filtres -A.B-

Figure 6.4: Dépôts des filtres et de conduite intermédiaire

6.2.5 Tamis vierge et utilisé



Tamis vierge (Batonnets 1/16)



Tamis vierge (Batonnets 1/8)



Tamis utilisé

Figure 6.5: Tamis vierge et utilisé

6.2.6 Points des prélèvements des dépôts

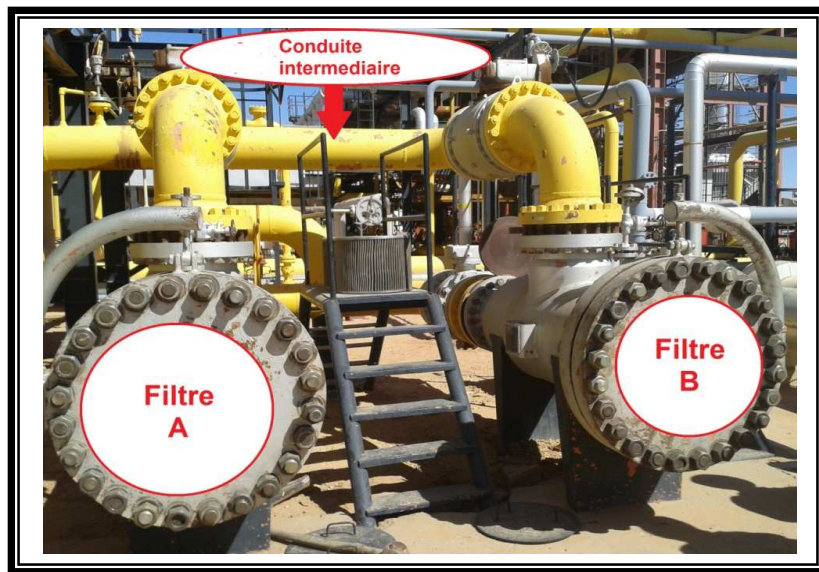


Figure 6.6: Points des prélèvements des dépôts

6.3 Equipements et appareils

- pH mètre : WTW / inoLab
- Turbidimètre : HACH-2100N Turbidimeter
- Conductimètre : WTW- Cond 1970i
- Etuve réglée à 105°C : MEMMERT
- Dessiccateur
- Dispositif de filtration sous vide
- Dosimètre (Précision : 0.01ml) : TITRONIC- SCHOTT Instruments /DIGIRATE JENCONS
- Agitateur : STUART Hotplatestirrer/ SB 162-3
- Balance analytique (Précision : 0.0001g) : SARTORIUS/M-pac/ AX224
- Plaque chauffante : STUART
- Four : MEMMERT
- Spectrophotomètre à flamme : JANWAY PFP
- Diffractomètre de marque PANalytical X'Pert PRO MPD.
- Spectromètre séquentiel (à dispersion de longueur d'onde) Bruker-Axs: SRS 3400
- Logiciel pour le traitement des données : Spectra 3000 AT.

6.4 Analyses physico- chimiques des eaux

6.4.1 Analyses physiques

➤ Mesure de pH

- ✓ **Principe :** C'est une méthode potentiométrique utilisant une électrode de verre spécifique aux ions H^+ .

La notion de pH qui traduit « l'acidité » d'une solution rend compte de la concentration en ions H^+ (H_3O^+) de la solution grâce à la relation suivante :

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Un pH-mètre est composé d'un millivoltmètre électronique relié à deux électrodes rassemblées dans la sonde.

Le pH-mètre mesure la tension (différence de potentiel) entre ces deux électrodes. Celle-ci est directement liée au pH de la solution dans laquelle la sonde est immergée.

✓ **Mode opératoire :**

On introduit dans un bêcher une prise d'essai de 50 ml de l'échantillon, on immerge l'électrode de pH dans la solution et on lit la valeur affichée par l'appareil après stabilisation.

✓ **Appareillage :**

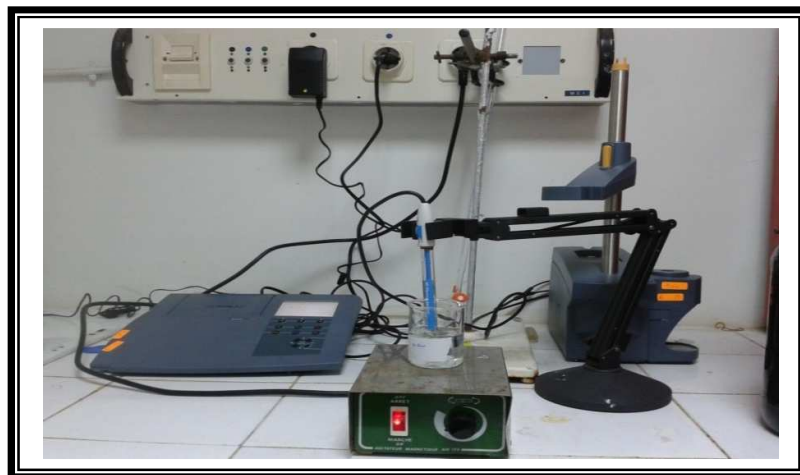


Figure 6.7: pH-mètre

✓ **Résultats d'analyse**

	A	B	C	D
pH	6,1	6,4	4,30	5,43

➤ **Mesure de turbidité :**

✓ **Principe :** La turbidité est définie comme l'expression de la diffusion et de l'absorption (par opposition à la transmission) de la lumière au travers d'un échantillon. Elle est provoquée par la présence de particules en suspensions (colloïdes, algues, microorganismes, argile...). Le taux de lumière diffusée et absorbée est proportionnel à la concentration en particules dans la solution.

✓ **Mode opératoire :**

On remplit la cellule de l'appareil par l'échantillon on la met dans le turbidimètre après l'avoir agité puis on lit la première valeur.

✓ **Appareillage :**

Figure 6.8: Turbidimètre

✓ **Résultats d'analyse**

	A	B	C	D
Turbidité (NTU)	9,94	27,5	2,02	406

➤ **Mesure de conductivité :**

✓ **Principe :** La mesure de la conductivité d'une solution s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comportant deux électrodes de platine. Le conductimètre affiche directement une conductivité.

✓ **Mode opératoire :**

On met un volume d'échantillon dans le bêcher, ensuite on plonge l'électrode du conductimètre dans la solution et on lit la valeur affichée par l'appareil.

✓ **Appareillage :**

Figure 6.9: Conductivimètre

✓ **Résultats d'analyse**

	A	B
Conductivité en $\mu\text{S}/\text{cm}$ à $T^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$	53	127,7

➤ **Détermination des matières en suspension dans l'eau (MES)**

- ✓ **Principe :** L'eau est filtrée et le poids de matières retenues par le filtre est déterminé par pesée différentielle.
- ✓ **Equipements et réactifs utilisés :**

Equipements utilisés	Réactifs utilisés
<ul style="list-style-type: none"> - Etuve réglée à 105°C - Balance de précision - Dessiccateur - Dispositif de filtration sous vide - Filtres millipores de 0.45µm - Eprouvette de 100 ml préalablement lavée à l'eau distillée et séchée dans l'étuve à 105 °C 	<ul style="list-style-type: none"> - Eau distillée

✓ **Mode opératoire:**

On pèse un filtre vide après l'avoir nettoyé à l'eau distillée, le faire sécher à 105°C pendant 20 mn puis le refroidir dans un dessiccateur et on note son poids P₁.

On procède ensuite à une filtration sous vide de 100ml de l'échantillon en faisant laver plusieurs fois l'éprouvette pour récupérer la totalité des matières solides et enfin on sèche le filtre à 105 ° C pendant 30 mn, on le refroidit dans un dessiccateur pendant 20 mn puis on le pèse et on note son poids P₂.

✓ **Expression des résultats**

La quantité des matières en suspension MES exprimé en mg/l est déduit de l'expression :

$$\text{MES (mg/l)} = \frac{(P_2 - P_1) \cdot 10^3}{PE}$$

P₁ : Poids en mg du filtre vide

P₂ : Poids en mg du filtre plein

PE : Prise d'essai de l'eau à analyser en ml

✓ **Résultats d'analyse**

	A	B
MES (mg/l)	154	1559

6.4.2 Analyses chimiques**6.4.2.1 Méthode Complexométrique :**

- ✓ **principe:** Le dosage volumétrique de certains ions métalliques basés sur l'emploi de réactif organique qui est dit complexant, tel que le dosage du Ca^{2+} , Mg^{2+} et du Fer par l'Ethylène Diamine Tétracétique (EDTA) en présence d'un indicateur coloré.

➤ **Dosage du calcium :**

- ✓ *Equipements et réactifs utilisés :*

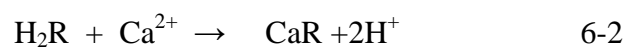
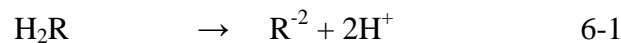
Equipements utilisés	Réactifs utilisés
<ul style="list-style-type: none"> - Dosimètre - Agitateur - Balance analytique - Pipette de 1 ml et 20 ou 25 ml - Poire - Bêchers de 50 ml préalablement lavés à l'eau distillée et séchés à l'étuve à 105 °C 	<ul style="list-style-type: none"> - Eau distillée - Solution de KOH ou NaOH à 20% préparée par dissolution de 200 g de NaOH ou KOH dans l'eau distillée et diluer à 1000 ml - Solution d'EDTA à 0.01 N : Préparée par dissolution de 3.722g d'EDTA dans l'eau distillée et diluer à 1000 ml. - Indicateur coloré le muréxhyde: Mélanger et bien broyer dans un mortier en porcelaine 0.4 g de muréxhyde plus 100 g de KCl - TEA : Solution de triéthanolamine

✓ **Mode opératoire :**

On introduit dans un bêcher 25ml d'eau à analyser, on Ajoute 5 ml de solution de NaOH, cinq (05) gouttes de triéthanolamine et une pincée de muréxide. On le met sous agitation et on titre avec la solution d'EDTA jusqu'au virage de la coloration du rose au violet. On note le volume V_1 , affiché sur le dosimètre.

✓ **Les réactions :**

On caractérise l'indicateur par la formule H_2R

✓ **Expression de résultat :**

$$[Ca^{2+}] \text{ en mg/l} = \frac{V_1 \cdot 40,08 \cdot 10^3 \cdot N \cdot D}{PE}$$

V_1 : Volume d'EDTA versé en ml

N : Normalité de la solution d'EDTA

D : Dilution

PE : Prise d'essai de l'eau à analyser en ml

$40,08 \cdot 10^3$: Masse atomique du calcium en milligramme

✓ **Résultats d'analyse**

	A	B	C	D
Calcium (Ca^{+2}) (mg/l)	4.21	11.02	269	33924

➤ **Dosage du magnésium :**



✓ *Equipements et réactifs utilisés :*

Equipements utilisés	Réactifs utilisés
<ul style="list-style-type: none"> - Dosimètre - Agitateur - Pipette de 20 à 25 ml - Bêchers de 50 ml préalablement lavés à l'eau distillée et séchés dans l'étuve à 105 °C - Balance analytique 	<ul style="list-style-type: none"> - Eau distillée - Solution Tampon à pH 10 : Préparée par dissolution de 67.5 g de chlorure d'ammonium (NH₄Cl) dans 570 ml de solution ammoniacale (NH₃). Ce mélange est agité jusqu'à homogénéisation puis ajusté à un litre avec de l'eau distillée. Lorsque la solution est prête, il est procédé à la vérification de son pH. - Solution EDTA - Indicateur coloré Noir Eriochrome - TEA : Solution de triéthanolamine

✓ *Mode opératoire:*

On introduit 20 ou 25 ml d'eau à analyser dans un bêcher. On ajoute cinq (05) gouttes de triéthanolamine pour masquer l'effet du fer et 5 ml de la solution Tampon. On introduit une pincée de l'indicateur coloré Noir Eriochrome et enfin on met le mélange sous agitation et on le titre avec la solution d'EDTA jusqu'au virage de la couleur rouge brunâtre au bleu. On note le volume V₂ de l'EDTA versé, affiché sur le dosimètre.

✓ **Expression des résultats :**

La teneur en ion magnésium est déduite de l'expression

$$[\text{Mg}^{2+}] \text{ en mg/l} = \frac{(\text{V}_2 - \text{V}_1) \cdot 24.32 \cdot 10^3 \cdot \text{N} \cdot \text{D}}{\text{PE}}$$

V_2 : Volume d'EDTA en ml nécessaire au titrage de la somme Ca+Mg

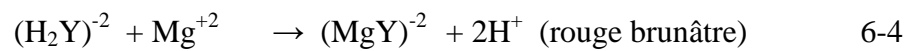
V_1 : Volume d'EDTA en ml nécessaire au titrage du calcium Ca

N : Normalité de la solution d'EDTA

PE : Prise d'essai de l'eau à analyser en ml

D : Dilution

$24.32 \cdot 10^3$: Masse atomique du magnésium en milligramme

✓ **Les réactions :**✓ **Résultats d'analyse**

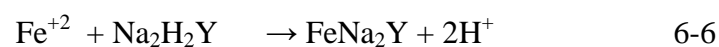
	A	B	C	D
Magnésium (Mg^{2+})(mg/l)	3.77	7.17	64	5408

➤ **Dosage du fer:**✓ **Equipements et réactifs utilisés :**

Equipements utilisés	Réactifs utilisés
<ul style="list-style-type: none"> - Dosimètre - Agitateur pH mètre - Plaque chauffante - Balance analytique - Pipette de 50 ml - Erlenmeyer de 250 ml préalablement lavé à l'eau distillée et séché dans l'étuve à 105 °C 	<ul style="list-style-type: none"> - Eau distillée - Solution d'EDTA à 0.01 N - Acide chlorhydrique dilué à 1/3 avec de l'eau distillée - Acide nitrique dilué à 1/3 avec de l'eau distillée - Solution d'acide sulfosalicylique : préparé par dissolution de 20 g d'acide sulfosalicylique (C₇H₁₀O₈S) dans l'eau distillée et diluer à 1000 ml - Solution d'hydroxyde de potassium ou de sodium à 20% : Préparé par dissolution de 200g de KOH ou NaOH dans l'eau distillée et diluer à 1000 ml

✓ **Mode opératoire:**

On met 50 ml d'eau à analyser dans un Erlenmeyer, on ajoute 10 gouttes d'acide chlorhydrique puis on le met sur la plaque chauffante. Lorsque l'ébullition est atteinte, on ajoute 5 gouttes d'acide nitrique et on laisse bouillir 2 minutes puis refroidir. A l'aide de la solution d'hydroxyde, on ramène le pH à la valeur 2.5, puis on ajoute 3 à 5 ml d'acide sulfosalicylique, s'il y a apparition de la coloration brune, on opère au titrage à l'EDTA à l'aide du dosimètre jusqu'à disparition de la coloration brune et on note le volume V d'EDTA consommé.

✓ **Réaction :**

✓ **Expression des résultats :**

La teneur en fer total dissous exprimée en mg/l est déduite de l'expression :

$$C_{\text{Fer total}} = \frac{V.N.D.55,85.10^3}{PE}$$

V : Volume d'EDTA versé en ml

N : Normalité de la solution d'EDTA

PE : Prise d'essai de l'eau à analyser en ml

D : Dilution

$55,85.10^3$: Masse atomique du fer en milligramme

✓ **Résultats d'analyse**

	A	B	C	D
Fer (Fe⁺²) (mg/l)	2.57	5.03	0	108

6.4.2.2 Méthode gravimétrique➤ **Dosage de sulfates**

✓ **Principe :** Il consiste à précipiter le corps à doser sous forme d'un précipité soit à l'état pur, soit sous forme d'un composé de composition chimique bien connue.

A l'aide de cette méthode on fait le dosage du sulfate par la précipitation avec le chlorure de baryum (**BaCl₂**)

✓ **Equipements et réactifs utilisés :**

Equipements utilisés	Réactifs utilisés
<ul style="list-style-type: none"> - Plaque chauffante - Pipette de 50 ml - Four réglé à 850°C - Creuset en platine - Filtres Wattman n° 42 sans cendre - Balance analytique - Dessiccateur - Pipette de 50 ml - Bêcher de 250 ml préalablement lavés à l'eau distillée et séchés dans l'étuve à 105 °C 	<ul style="list-style-type: none"> - Eau distillée - Acide chlorhydrique concentré - Indicateur coloré : Hélianthine : Dissoudre 0.035 g de l'indicateur dans 100ml d'eau distillée - Chlorure de baryum à 10% : dissoudre 100 g de BaCl₂ dans l'eau distillée et diluer à 1000 ml

✓ **Mode opératoire:**

Après avoir introduit 50ml d'eau à analyser dans un bêcheron ajoute 2ml de l'acide chlorhydrique jusqu'à obtention de la coloration rose puis on porte la solution à ébullition sur la plaque chauffante en ajoutant goutte à goutte sous agitation 20ml de la solution BaCl₂. On retire le bêcher de la plaque chauffante et on laisse décanter pendant 1 h. Ensuite, on procède à une filtration sur un papier filtre sans cendre en lavant le précipité à l'eau distillée bouillante jusqu'à ne plus voir de nuage blanc au fond ou sur les parois du bêcher. On met le filtre contenant le précipité dans un creuset en platine préalablement lavé à chaud à l'acide chlorhydrique, rincé à l'eau distillée, mis au four à 850°C pendant 30 minutes, refroidi dans un dessiccateur pendant 5 mn puis pesé.

✓ **La réaction:**

✓ **Expression des résultats :**

La teneur en ions sulfates exprimés en mg/l est déduite de l'expression :

$$[\text{SO}_4^{2-}] \text{ en mg/l} = \frac{\Delta P \cdot 10^3 \cdot 411,52}{\text{PE}}$$

$\Delta P \cdot 10^3$: Masse du précipité en mg

411,52 : Le rapport de la masse atomique des sulfates SO_4 10^3 et la masse molaire du BaSO_4 .

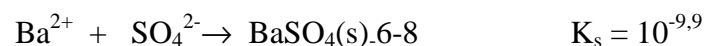
Remarque : on a remarqué l'absence du précipité de sulfate de baryum donc l'absence des ions sulfates dans l'eau d'entrée tour d'adsorption ce qui nous pousse à faire un dosage de baryum.

✓ **Résultats d'analyse**

	A	B	C	D
Sulfates (SO_4^{2-}) (mg/l)	Traces	Traces	1300	0

➤ **Dosage du baryum :**

✓ **Principe :** On précipite les ions Ba^{2+} à l'état de BaSO_4 en utilisant H_2SO_4 en léger excès. Le précipité de BaSO_4 est plus facilement filtré si la précipitation a lieu en milieu chlorhydrique dilué chaud et si on laisse le précipité grossir avant de le filtrer. La principale cause d'erreur réside dans les phénomènes d'adsorption. Le précipité doit être très soigneusement lavé. On filtre sur papier "sans cendre" et on calcine dans un creuset de silice ou de porcelaine préalablement taré:



La solubilité de BaSO_4 dans l'eau à 25°C est d'environ 3 mg/L. En milieu acide la solubilité augmente à cause de l'équilibre:



Par exemple, en milieu HCl 2M, la solubilité de BaSO₄ est d'environ 101 mg/L. Cependant, il est nécessaire de travailler en milieu acide pour éviter la formation de sels de baryum insolubles en milieu neutre avec des ions chromates, carbonates ou phosphates. La meilleure concentration de HCl est 0,05M - 0,1M.

✓ **Equipements et réactifs utilisés :**

Equipements utilisés	Réactifs utilisés
<ul style="list-style-type: none"> - pH mètre - Agitateur - Système de filtration sous vide - Plaque chauffante - Verre fritté n°4 - Balance analytique - Dessiccateur - Bêchers de 250 ml préalablement lavés à l'eau distillée et séchés dans l'étuve à 105 °C - Pipettes de 50 ml et de 10 ml - Papier filtre plissé 	<ul style="list-style-type: none"> - Eau distillée - L'eau oxygénée H₂O₂ à 30% p.a - Solution ammoniacale NH₄OH à 30 % - Solution tampon CH₃COOH à 0.135 M + CH₃COONH₄ à 0.1 M : Diluer [7.8 ml de CH₃COOH (99.5%, densité=1.05) + 8.2 g de CH₃COONa] dans de l'eau distillée, ajuster à 1000 ml - Chromate de potassium K₂CrO₄ à 10% : Dissoudre 10 g de K₂CrO₄ dans l'eau distillée et diluer à 100 ml

✓ **Mode opératoire :**

On prend 50 ml de l'échantillon dans un bêcher, on ajoute cinq (05) gouttes de H₂O₂ et on le laisse bouillir sur une plaque chauffante jusqu'à dégagement total de H₂O₂, on ajoute cinq (05) gouttes d'ammoniaque et on laisse le tout bouillir encore deux (02) minutes, on laisse refroidir la solution puis on la filtre à l'aide d'un papier filtre.

On règle le pH de filtrat récupéré jusqu'à 4.6 avec un système tampon (CH₃COOH + CH₃COONH₄) puis on ajoute 10 ml de K₂CrO₄ et on réchauffe la solution pendant 10 mn sur une plaque chauffante et on la laisse reposer pendant 1 heure. On lave un verre fritté n°4 avec une solution diluée de HCl puis avec de l'eau distillée et on le sèche dans une étuve à 105 °C pendant 30 mn puis on le met dans un dessiccateur pendant 20 mn pour enfin le peser et on note son poids vide P1.

On filtre la solution à travers le verre fritté à l'aide du système de filtration tout en lavant plusieurs fois le bêcher avec une solution diluée de K₂CrO₄ pour récupérer le

maximum de dépôts et on met le verre fritté dans l'étuve à 105°C pendant 30 mn puis dans le dessiccateur pendant 20 mn pour refroidir et enfin le peser et on note le poids P2.

✓ **Appareillage :**



Figure 6.10: Dispositif de Filtration sous vide

✓ **Expression des résultats**

La teneur en ion baryum est déduite de l'expression :

$$[\text{Ba}^{2+}] \text{ en mg/l} = \frac{\Delta P \cdot 10^3 \cdot 542,13}{\text{PE}}$$

$\Delta P \cdot 10^3$: (P2-P1) Poids du BaCrO_4 exprimé en mg

PE : Prise d'essai de l'eau à analyser en ml

542,13 : Le rapport masse atomique du baryum $\text{Ba}^{2+} \cdot 10^3$
masse molaire du BaCrO_4

✓ **Résultats d'analyse**

	A	B	C	D
Baryum (Ba^{+2})(mg/l)	Traces	Traces	0	1051

➤ **Résidu sec « l'extrait sec » :**

✓ **Principe :** Transformer tous les ions en fluorures non hygroscopiques évitant ainsi une erreur importante due à l'hydratation des sels pendant la mesure.

✓ **Equipements et réactifs utilisés :**

Equipements utilisés	Réactifs utilisés
<ul style="list-style-type: none"> - Pipette de 10 à 20 ml - Etuve réglée à 105°C - Capsule anti-grimpante - Balance analytique - Dessiccateur 	<ul style="list-style-type: none"> - Eau distillée - Fluorure de sodium NaF

✓ **Mode opératoire :**

Dans une capsule anti-grimpante on introduit une pincée de fluorure de sodium et on la laisse sécher dans l'étuve à 105°C pendant une heure et on la laisse refroidir dans un dessiccateur puis on la pèse, soit **P1** le poids de la capsule + **NaF**. On prélève une prise d'essai de 10 ou 20 ml (en fonction du degré de minéralisation d'eau à analyser), on l'introduit dans la capsule en agitant avec précaution pour faire dissoudre le fluorure de sodium puis on le laisse sécher à l'étuve jusqu'à évaporation complète de l'eau et le maintenir à l'étuve pendant 20 à 30 mn, après constat d'évaporation totale, on le laisse refroidir au dessiccateur puis on le pèse. Soit **P2**, le poids de la capsule + **NaF** + résidu sec.

✓ **Expression des résultats :**

L'extrait sec ou le résidu sec exprimé en mg/l est déduit de l'expression :

$$\text{Extrait sec (mg/l)} = \frac{(P_2 - P_1) \cdot 10^3}{PE}$$

P_1 : Poids en mg de la capsule + NaF

P_2 : Poids en mg de la capsule + NaF + résidu sec

✓ **Résultats d'analyse**

	A	B	C	D
Extrait sec (mg/l)	0,46	0,46	4110	232810

6.4.2.3 Méthode acidimétrique➤ **Dosage de carbonates et bicarbonates:**

✓ **Principe :** Cette mesure est basée sur la neutralisation d'un certain volume d'eau par un acide minéral, en présence d'un pHmètre pour suivre le pH.

✓ **Equipements et réactifs utilisés :**

Equipements utilisés	Réactifs utilisés
<ul style="list-style-type: none"> - Dosimètre - Agitateur - pH mètre - Pipette de 20 à 25 ml - Bêchers de 50 ml préalablement lavés à l'eau distillée et séchés dans l'étuve à 105 °C 	<ul style="list-style-type: none"> - Eau distillée - Acide chlorhydrique titré à 0.05 N : Diluer 4.2 ml de HCl à 35% et de densité 1.18 dans de l'eau distillée ajuster à un (01) litre

✓ **Mode opératoire:**

Dans un bêcher on introduit 20 ou 25 ml d'eau à analyser et on détermine son pH, si la valeur du pH lue est supérieure à 8.3, on verse l'acide lentement jusqu'à l'obtention de cette valeur et on note le volume V1 affiché sur le dosimètre. On continue à verser l'acide lentement jusqu'à pH=4.3 et on note le volume V2 affiché sur le dosimètre.

✓ **Expression des résultats :**

Les concentrations en carbonates et bicarbonates exprimées en mg/l sont données par les expressions suivantes :

$$[\text{CO}_3^{2-}] \text{ en mg/l} = \frac{V1 \cdot 60 \cdot 10^3 \cdot N}{PE}$$

PE

$$[\text{HCO}_3^-] \text{ en mg/l} = \frac{V2 \cdot 61 \cdot 10^3 \cdot N}{PE}$$

PE

V1 : Volume d'acide en ml nécessaire à la neutralisation à pH =8.3

V2 : Volume d'acide en ml nécessaire à la neutralisation à pH =4.3

N : Normalité de la solution d'acide

PE : Prise d'essai de l'eau à analyser en ml

$60 \cdot 10^3$: Masse atomique des carbonates en milligramme

$61 \cdot 10^3$: Masse atomique des bicarbonates en milligramme

✓ **Résultats d'analyse**

	A	B	C	D
Bicarbonates (HCO_3^-)(mg/l)	45.75	89,98	204	129
Carbonates (CO_3^{2-})(mg/l)	0	0	0	0

6.4.2.4 Méthode argentimétrique :

➤ **Dosage de chlorure:**

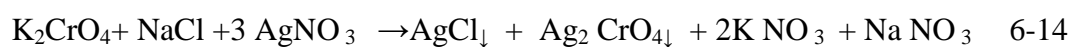
- ✓ **Principe :** C'est un dosage par formation d'un précipité insoluble. Dans cette méthode la réaction est terminée quand l'addition en excès d' Ag^+ ne donne plus de précipité. Cela veut dire toute la quantité de Cl a précipité.

✓ **Equipements et réactifs utilisés :**

Equipements utilisés	Réactifs utilisés
<ul style="list-style-type: none"> - Dosimètre - Agitateur - Balance analytique - Pipette de 20 à 25 ml - Bêchers de 50 ml préalablement lavés à l'eau distillée et séchés dans l'étuve à 105 °C 	<ul style="list-style-type: none"> - Eau distillée - Solution titrée de nitrate d'argent AgNO_3 à 0.1 N. Cette solution est obtenue par dissolution de 17 grammes de AgNO_3 dans l'eau distillée et diluer à 1000 ml - Indicateur coloré : La solution de chromate de potassium est préparée par dissolution de 100 g de K_2CrO_4 dans l'eau distillée et diluer à 1000 ml

✓ **Mode opératoire :**

On introduit dans un bêcher 20 ou 25 ml d'eau à analyser et on ajoute cinq (05) gouttes d'indicateur coloré puis on met la solution sous agitation et on titre avec la solution de AgNO_3 jusqu'au début du virage au rouge brique. On note le volume V_1 , affiché sur le dosimètre.

✓ **Les réactions :**• **Réaction d'indicateur :**• **Réaction de titrage :**• **Réaction générale :**

✓ **Expression des résultats :**

$$[\text{Cl}^-] = \frac{\text{V.N.D.} \cdot 35,457 \cdot 1000}{\text{P.E}}$$

V : Volume d'AgNO₃ versé en ml

N : Normalité de la solution d'AgNO₃

D : La dilution

PE : Prise d'essai de l'eau à analyser en ml

35,457.10³ : Masse atomique du Chlore en milligramme

✓ **Résultats d'analyse**

	A	B	C	D
Chlorure (Cl) (mg/l)	0.02	0.02	558	140410

6.4.2.5 Dosage du sodium et du potassium par photométrie de flamme :

- ✓ **Principe :** Lorsqu'une solution est pulvérisée dans une flamme, l'eau ou le solvant s'évapore ; les sels et leurs produits de décomposition sont dissociés à l'état d'atomes ou de radicaux. Ceux-ci sont excités par l'énergie thermique de la flamme ; leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'une radiation de fréquence caractéristique de l'élément mis en solution et dont l'intensité est fonction de sa concentration.

✓ **Equipements et réactifs utilisés :**

Equipements utilisés	Réactifs utilisés
- Spectrophotomètre à flamme	- Solutions étalons (hydroxyde de sodium et hydroxyde de potassium)

✓ **Mode opératoire :**

On lit l'absorption des solutions étalons des concentrations connues C1, C2, C3, C4, C5 avec le spectromètre de flamme puis on trace la courbe de la concentration en fonction de l'absorption des solutions « la courbe d'étalonnage de Na^+ et de K^+ ». A l'aide de la courbe d'étalonnage on détermine la concentration correspondante.

➤ **Appareillage :**



Figure 6.11 : Spectrophotomètre a flamme

Dosage du sodium Na^+ :

C ppm	2	4	6	8	10	C entré	C sortie
D	64	126	162	200	220	88	143

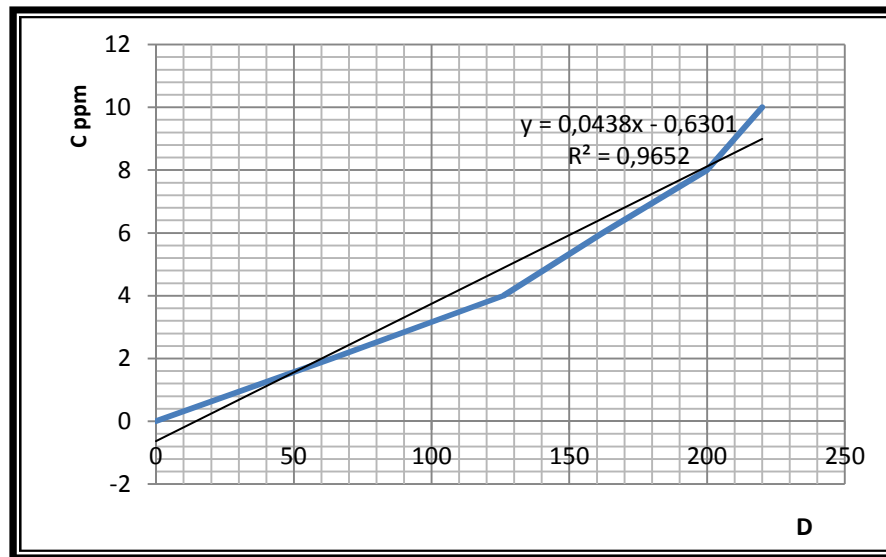


Figure 6.12: Courbe d'étalonnage de sodium Na^+

➤ **Expression des résultats**

Après le traçage des courbes d'étalonnage on obtient une équation de cette courbe de formule générale : $Y = aX + b$

Où : Y : la concentration en ppm

X : l'absorbance (D)

a et b : des constantes

➤ **Résultats d'analyse**

	A	B	C	D
Sodium (Na^+) (ppm)	3.15	5.52	763	39039

➤ **Dosage du potassium K^+ :**

C ppm	2	4	6	8	10	C entré	C sortie
D	19,3	33,8	49,9	62	79,6	2,6	3,2

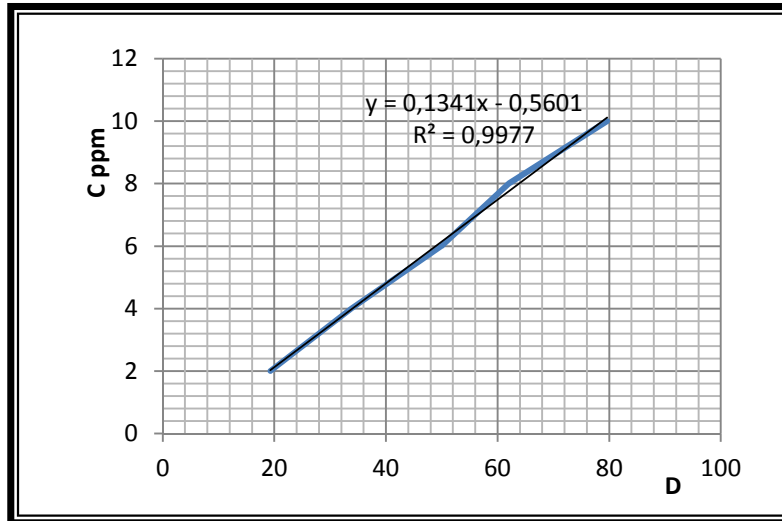


Figure 6.13: Courbe d'étalonnage de potassium K^+

➤ Résultats d'analyse

	A	B	C	D
Potassium (K^+) (ppm)	0.09	0.16	36,5	1779

6.5 Etude de compatibilité

La connaissance des compositions des eaux étudiées au départ est indispensable pour prévoir la précipitation des sels dans les conditions d'études.

➤ **Mode opératoire:**

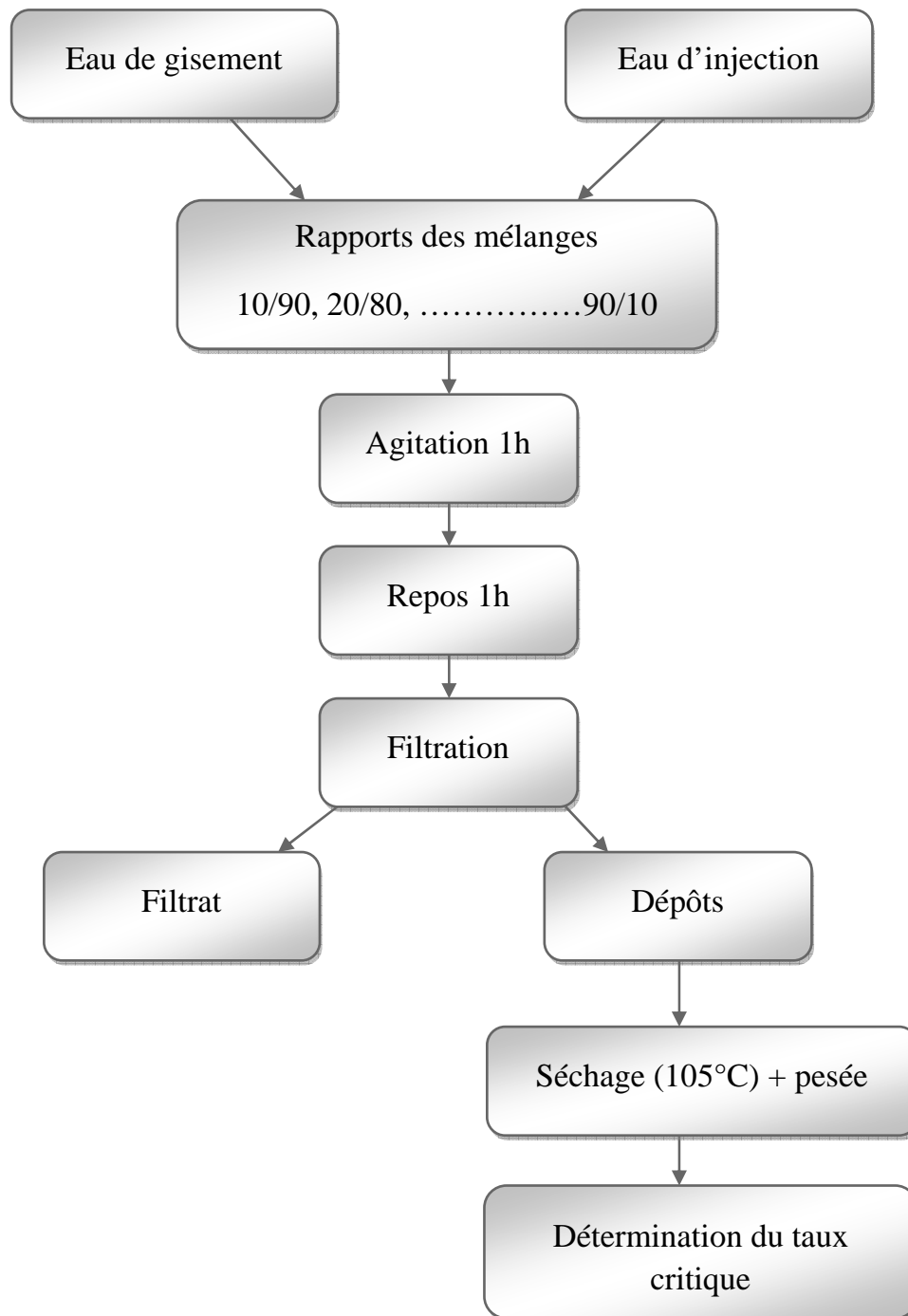


Figure 6.14: Schéma d'étude de compatibilité des eaux

➤ **Résultats de l'étude**

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 6.1: Etude de compatibilité

Rapport lias/ordovicien	Dépôt obtenu(g/l)
00/100	0
10/90	0.400
20/80	0.454
30/70	0.885
40/60	1.120
50/50	0.817
60/40	0.786
70/30	0.528
80/20	0.385
90/10	0.209
100/00	0

6.6 Analyses des dépôts

6.6.1 Analyses par diffractométrie des rayons X (DRX)

➤ Principe

La technique de diffraction par les rayons X permet de déterminer l'arrangement des atomes constitutifs d'une structure. Cette méthode permet d'obtenir des informations à des échelles de l'Angström.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre de marque PANalytical X'Pert PRO MPD.

➤ Moyen matériel :

- Tube radiogène céramique LFF (Long Fine Focus), anode en cuivre, 45 KV & 40 mA
- Longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ [Å]: 1,5418
- Angle de départ [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 2,0000
- Angle final [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 70,0000
- Taille du pas [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 0,0170
- Temps du pas [s]: 62.0270
- Détecteur rapide X'Celerator multicanaux

➤ Mode opératoire

Le principe consiste à monter l'échantillon solide finement broyé sur un porte échantillon adéquat, puis soumis à un faisceau des rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes. Un spectre de diffraction émis par cet échantillon est alors enregistré.

Les données analytiques ainsi acquises et interprétées sont directement stockées sur le micro-ordinateur Dell P4 qui pilote le X'Pert PRO MPD.

Remarque : L'analyse par diffraction de rayons X ne porte que sur la partie cristalline et dans les limites de détection de la technique.

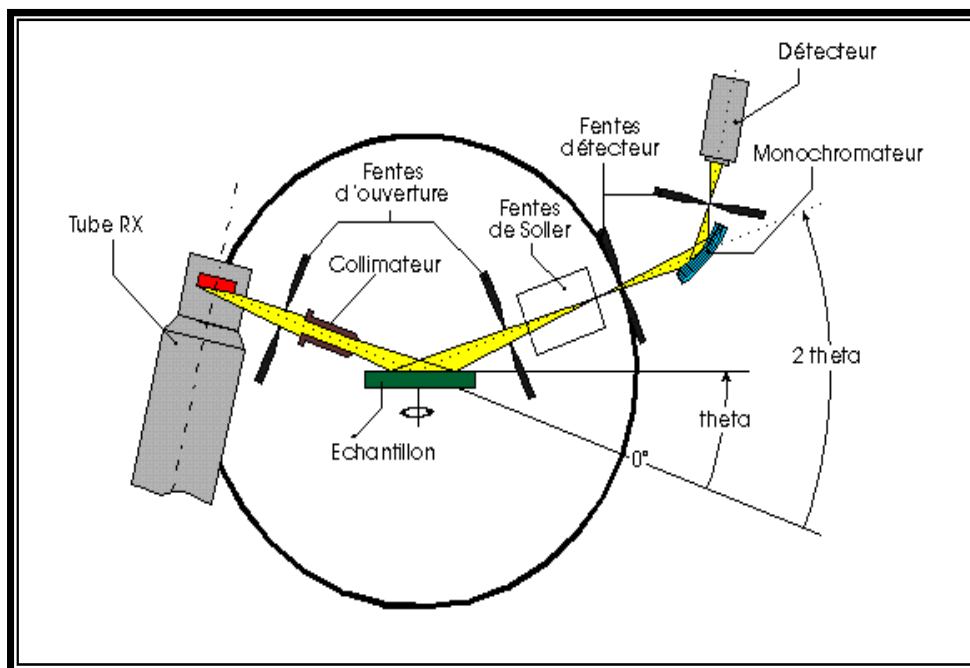


Figure 6.15: Schéma d'un diffractomètre de rayons X

➤ Résultats d'analyses

L'analyse par radiocristallographie a déterminée les phases minérales suivantes comme indiqué dans les diffractogrammesci dessous :

➤ Echantillon N° 1: Filtre A

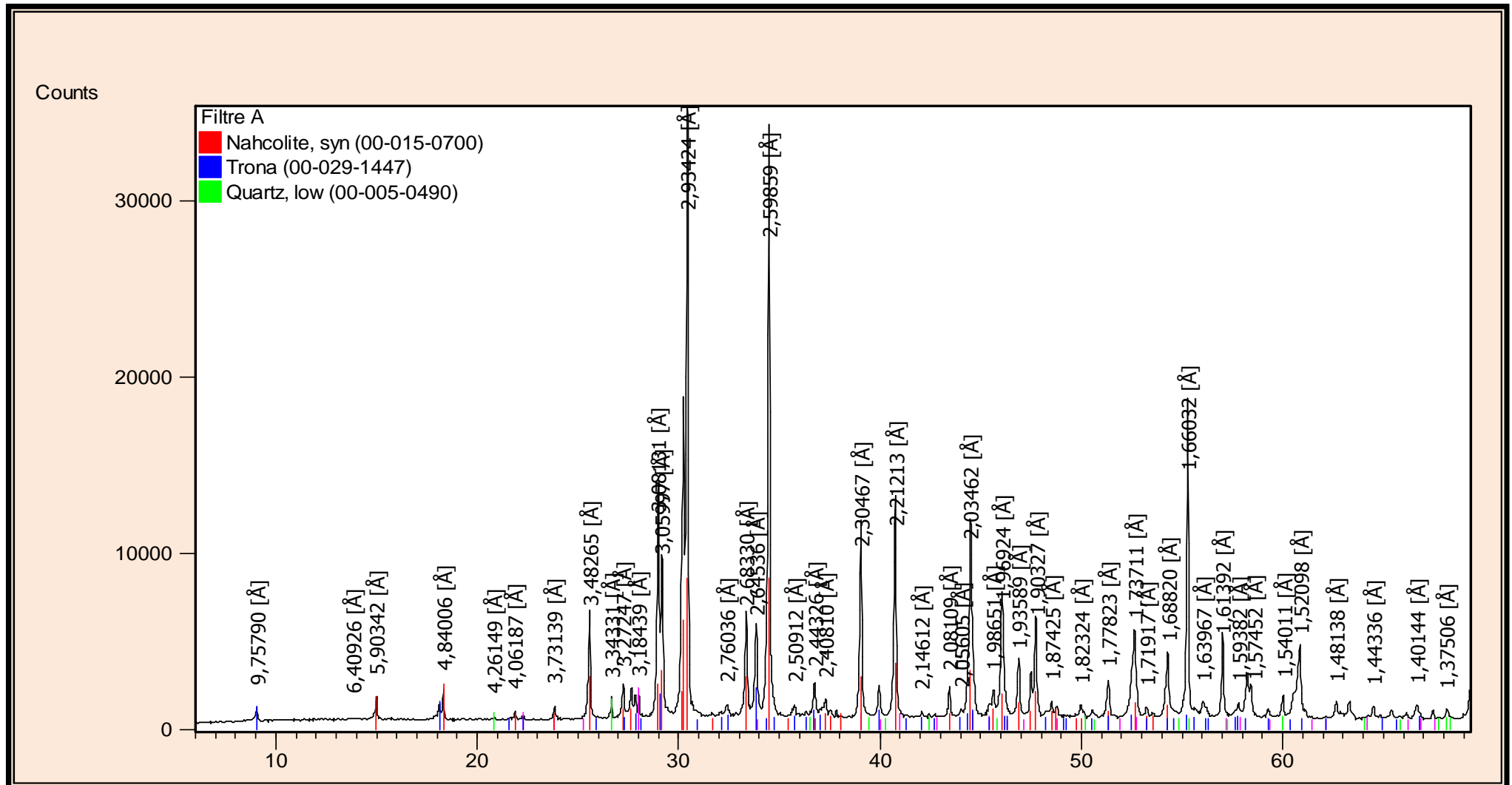


Figure 6.16 :Diffractogramme de l'échantillon dépôt de filtre A

➤ Echantillon N° 2: Filtre B

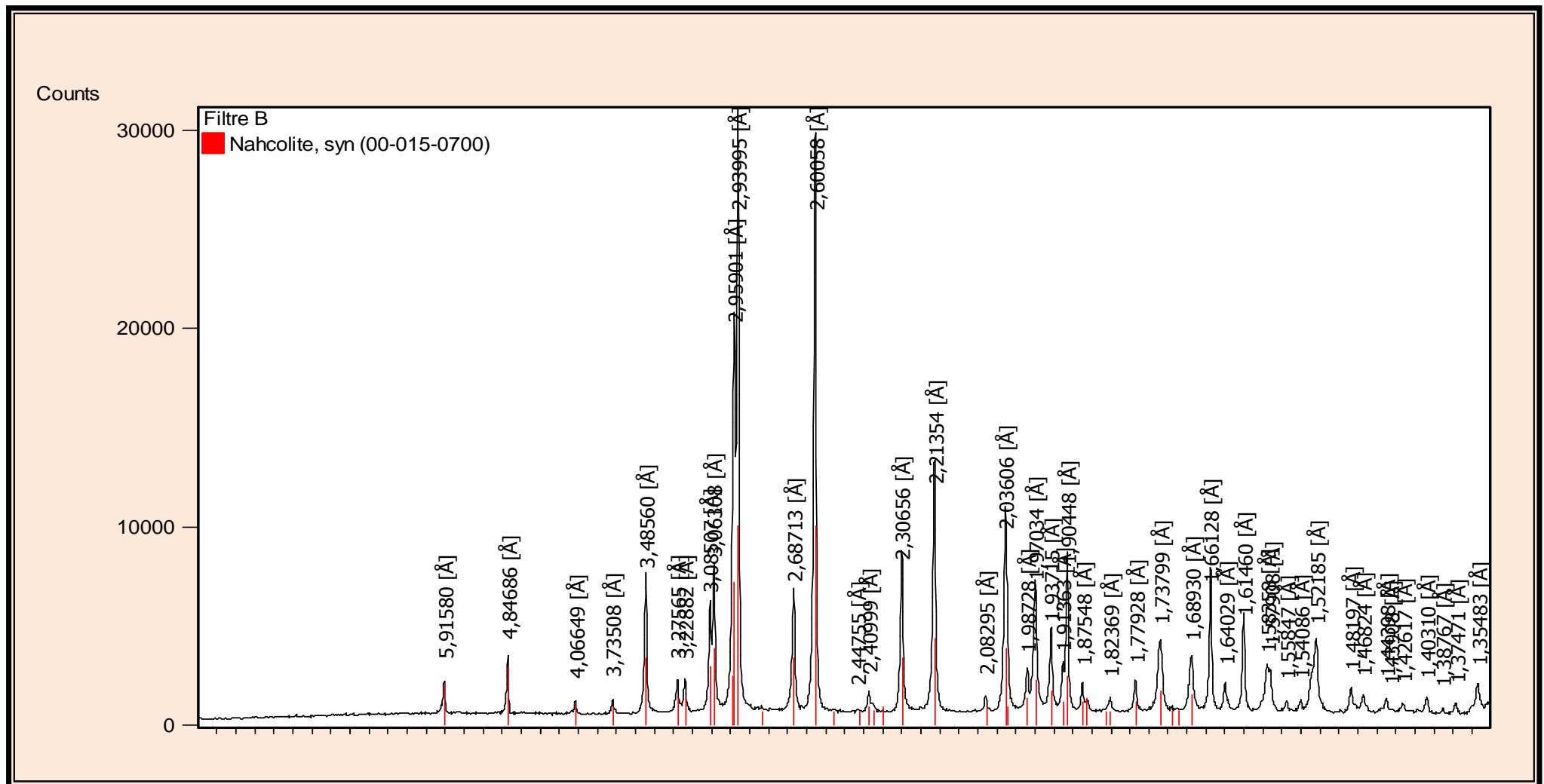


Figure 6.17: Diffractogramme de l'échantillon dépôt de filtre B

➤ Echantillon N° 2: Conduite intermédiaire A-B

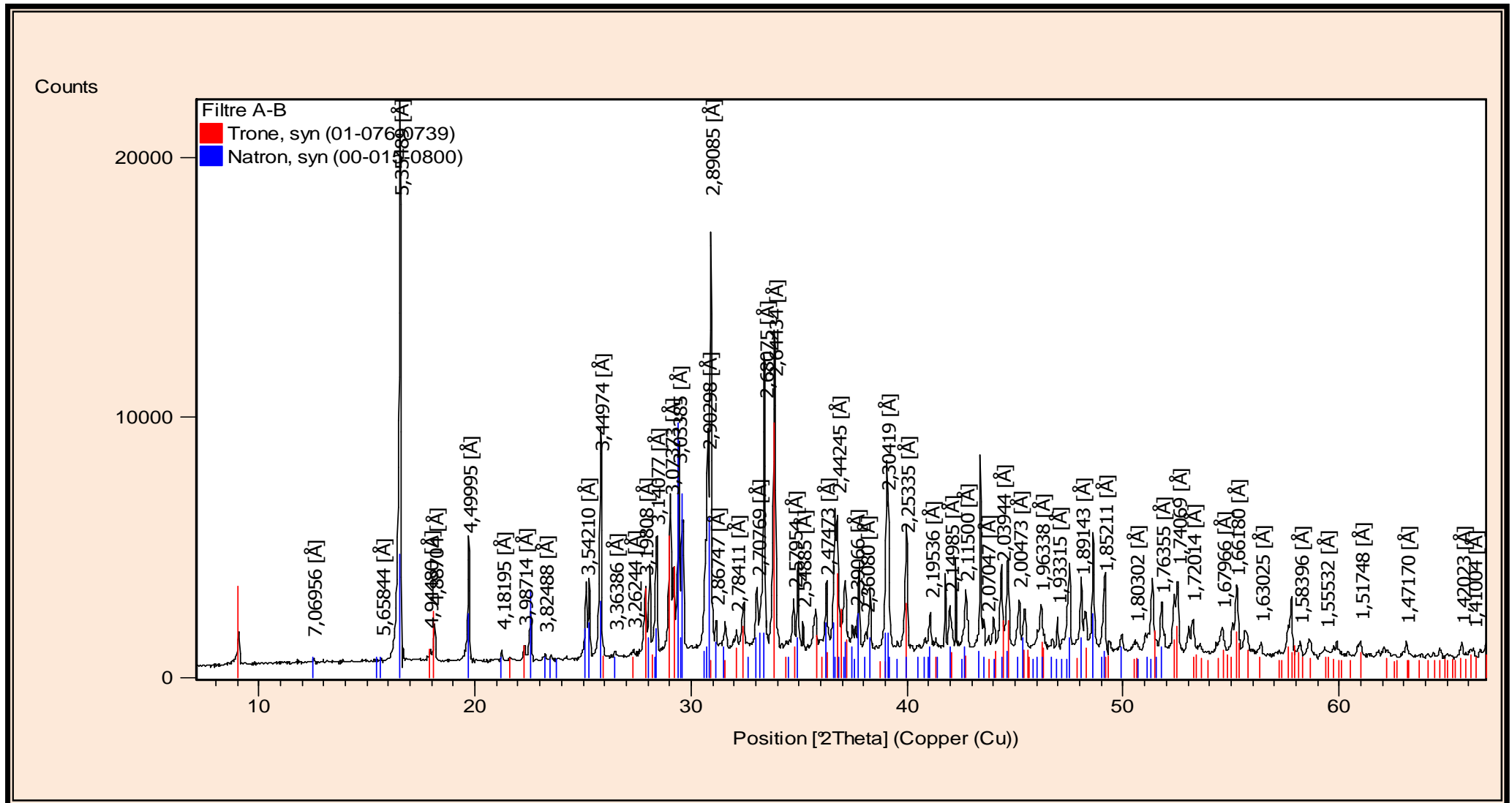


Figure 6.18: Diffractogramme de l'échantillon dépôt de conduite intermédiaire des

➤ **Résultats et discussions:**

➤ **Filtre A**

Les résultats de la diffraction des rayons X de dépôt de filtre A figure 6.16 montre la présence des composés minéraux suivants:

- Nahcolite Na H C O_3
- Trona⁵ $\text{Na}_3 \text{H (C O}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$
- Quartz Si O_2 en trace

➤ **Filtre B**

Les résultats de la diffraction des rayons X de dépôt de filtre B figure 6.17montrent la présence du composé minéral suivant:

- Nahcolite Na H C O_3

➤ **Conduite intermédiaire A-B**

Les résultats de la diffraction des rayons X du dépôt du filtre conduite intermédiaire figure 6.19 montre la présence des composés minéraux suivants:

- Trona $\text{Na}_2 \text{C O}_3 \text{ Na H C O}_3 (\text{H}_2 \text{O})$
- Natron $\text{Na}_2 \text{C O}_3 \cdot 10 \text{H}_2 \text{O}$

⁵ Est un minéral très rare, combinaison naturelle de carbonate de sodium, de bicarbonate de sodium et d'eau de constitution.

6.6.2 Analyse par spectrométrie de fluorescence X (FX)

➤ Principe

Un faisceau de rayons X est projeté sur l'échantillon à étudier. Les éléments de celui-ci, absorbent l'énergie ainsi reçue et la restituent sous forme de fluorescence, les radiations émises dépendant des sauts d'énergie des électrons entre les différentes couches électroniques des atomes, et sont donc caractéristiques de chacun des éléments. Cette émission se traduit donc par un pic d'énergie caractéristique, lequel est mesuré par un détecteur qui transforme les paramètres de l'émission en valeurs physiques permettant de visualiser l'émission sous forme de pics caractéristiques des divers éléments présents dans l'échantillon. On obtient ainsi une analyse élémentaire, c. à d. une analyse qui fournit la liste des éléments de façon qualitative ou semi quantitative.

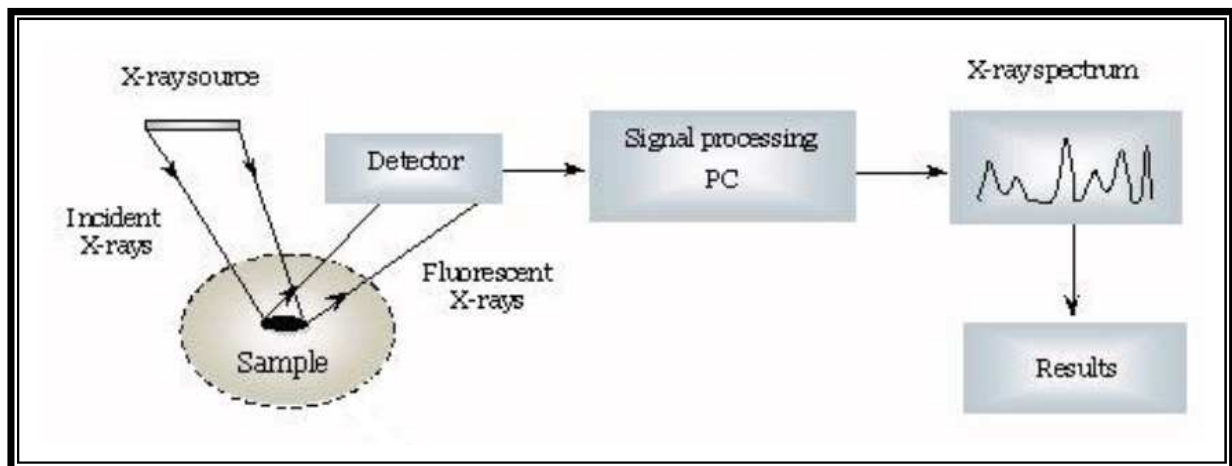


Figure 6.19:Schéma simplifié de principe de la fluorescence X [9]

➤ Conditions d'analyse

- Spectromètre séquentiel (à dispersion de longueur d'onde) Bruker-Axs: SRS 3400
- Anode en rhodium
- Logiciel pour le traitement des données : Spectra 3000 AT.

➤ Mode opératoire :

L'échantillon à l'état brut (sans séchage), réduit en poudre est mélangé à du tétraborate de lithium dans une certaine proportion, puis il est fondu à 1200°C afin d'obtenir un verre transparent homogène (perle boratée). Si l'échantillon ne s'y prête pas, il est préparé sous forme de pastille.

Un programme d'analyse établie par type d'échantillon domaine de concentration, incluant les éléments chimiques à doser. La perle, ou la pastille obtenue est soumise à une source de rayonnement X primaire, il s'ensuit une excitation des atomes qui vont émettre un rayonnement X secondaire de fluorescence caractéristique de la composition chimique de l'échantillon à analyser.

La concentration d'un échantillon inconnu est déterminée par des courbes d'étalonnage qui sont tracées pour chaque élément après avoir fixé tous les paramètres de mesure (kV-mA, cristal analyseur, collimateur, la longueur d'onde d'émission, le temps de mesure et le détecteur).

La perte au feu (PAF) est obtenue par calcination de l'échantillon brut à l'état naturel (sans séchage) dans un four à 1050°C pendant deux heures.

Elle exprime la fraction volatile de l'échantillon (humidité, CO₂, matière organique etc.)

Pour pouvoir étudier un échantillon, il nous faut donc :

- Générer des rayons X susceptibles d'exciter un atome et d'éjecter un électron,
- Récupérer et compter les photons émis en fonction de leurs niveaux d'énergie,
- Analyser le signal obtenu.

➤ **Résultats d'analyse**

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-joint (tableau 6.3), avec les erreurs relatives d'analyse suivantes dans le tableau 6.2 :

Tableau 6.2: Les erreurs relatives d'analyse

Erreur des éléments chimiques											
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	SO ₃
+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
1.01	0.266	0.329	0,192	0.131	0.008	0.136	0.04	0.03	0.03	0.03	0.521

Erreur des éléments chimiques (Suite & fin)							
ZrO ₂	SrO	Rb ₂ O	PbO	ZnO	CuO	NiO	BaO
+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
0.01	0.007	0.005	0.006	0.01	0.01	0,006	0.03

Tableau 6.3: Résultats d'analyses FX

% éléments chimiques												
N°	Désignation	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃
1	Tamis moléculaire 1/8	36,64	29,28	0,47	0,18	0,58	0,015	13,79	0,30	0,162	0,095	0,011
2	Tamis moléculaire 1/16	36,21	28,80	0,44	0,22	0,69	0,018	13,90	0,43	0,232	0,090	0,012
3	Tamis dégradé	5,83	4,19	0,69	0,12	0,11	0,023	31,67	0,45	0,123	0,041	0,019
4	Dépôt filtre A	1,73	0,50	0,24	0,19	0,16	0,024	33,61	0,09	0,040	0,036	0,015
5	Dépôt filtre B	0,74	0,62	0,24	<0,01	0,07	0,025	34,78	0,28	0,111	0,029	0,013
6	Dépôt conduite intermédiaire des filtres (A-B)	<0,01	0,11	0,06	<0,01	<0,01	0,022	26,73	0,49	0,062	0,027	0,018

(Suite)

% éléments chimiques (Suite & fin)												
N°	Désignation	SO ₃	ZrO ₂	SrO	Rb ₂ O	PbO	ZnO	CuO	NiO	BaO	PAF	Total
1	Tamis moléculaire 1/8	0,06	0,0285	0,0045	0,0018	0,0052	<0,001	0,0372	0,0018	<0,001	18,44	100,10
2	Tamis moléculaire 1/16	0,06	0,0231	0,0044	0,0030	0,0056	<0,001	0,0287	0,0014	<0,001	18,34	99,50
3	Tamis Dégradé	0,05	0,0333	0,0013	<0,001	0,0074	<0,001	0,0366	0,0061	<0,001	55,90	99,30
4	Dépôt filtre A	0,04	0,0318	0,0014	<0,001	0,0080	0,0045	0,0302	0,0044	0,0298	62,41	99,19
5	Dépôt filtre B	0,07	0,0301	<0,001	0,0021	0,0078	0,0058	0,0284	0,0037	0,0367	61,99	99,09
6	Dépôt conduite intermédiaire des filtres(A-B)	0,06	0,0326	<0,001	<0,001	0,0083	0,0051	0,0328	0,0051	0,0345	71,80	99,49

6.7 Traitement chimique des dépôts :

Le but de cette partie est d'essayer un certain nombre de solvants pour faire dissoudre nos dépôts en jouant aussi sur certains paramètres tel que la température.

➤ **Mode opératoire :**

- Prendre un bêcher de 250ml
- Verser 100 ml d'un solvant choisi
- Mettre le bêcher sur une plaque d'agitation.
- Verser une quantité P_0 (1 gr) de dépôts dans le bêcher.
- Laisser le tout sur agitation pendant 1 heure.
- Sécher le filtre à 105°C pendant 20 mn, le refroidir dans un dessiccateur pour enfin le peser, noter son poids P_1 .
- Verser le contenu du bêcher sur le filtre puis le laver plusieurs fois pour récupérer la totalité des matières solides.
- Sécher le filtre à 105 ° C pendant 30 mn, le refroidir dans un dessiccateur pendant 20 mn puis le peser, noter son poids P_2 .

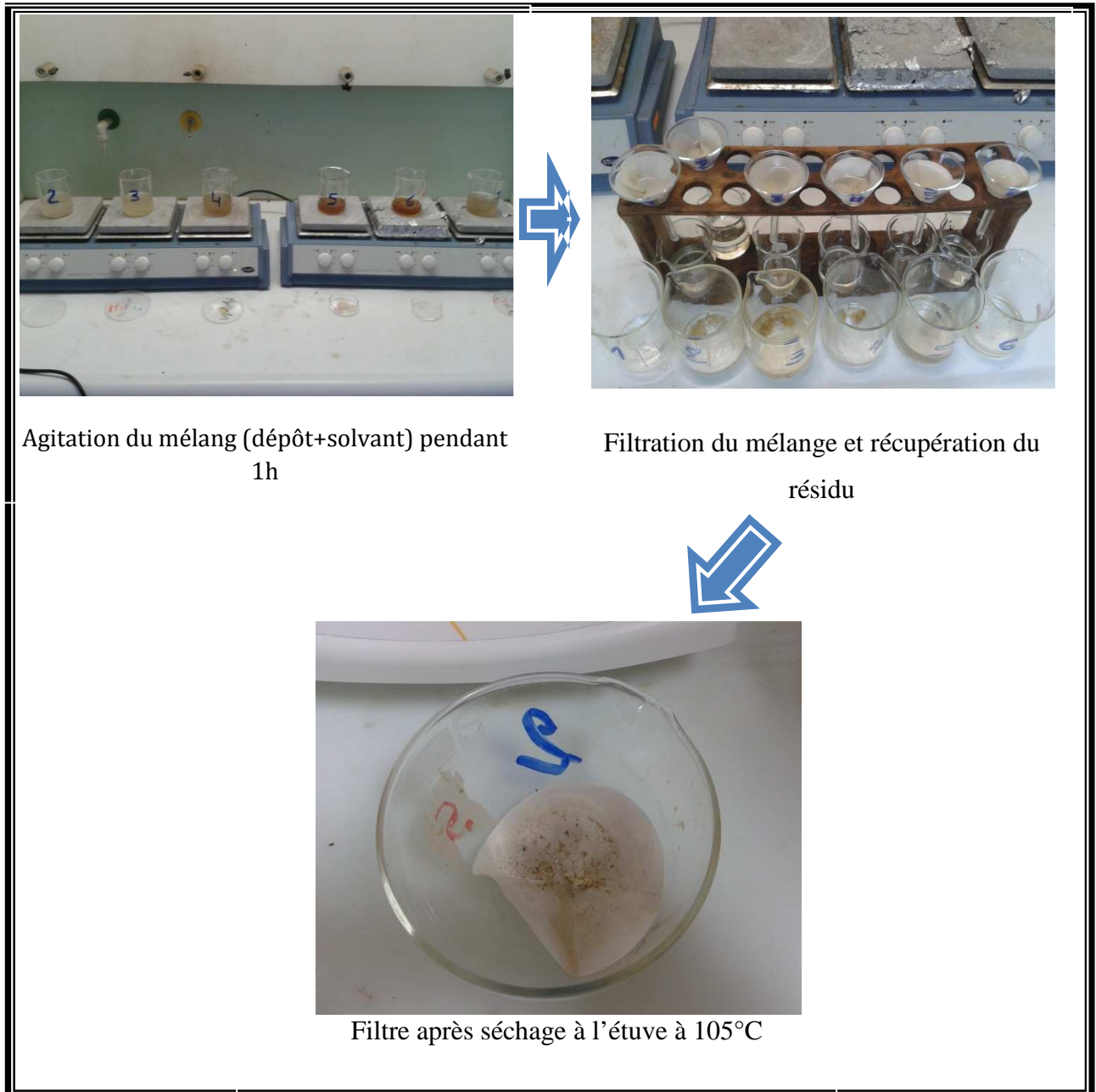


Figure 6.20: Etapes d'étude de dissolution des dépôts dans les solvants

➤ **Expression des résultats**

Le taux de dissolution exprimé en (%) est déduit de l'expression :

$$\text{Taux dissolution (\%)} = [P_0 - (P_1 - P_2)] \times 100$$

P_0 : Poids en mg du dépôt mis initialement dans le bêcher (1 gr).

P_1 : Poids en mg du filtre vide.

P_2 : Poids en mg du filtre plein.

➤ **Résultats d'analyse**

A. Traitement à l'eau :

Les différentes opérations dans l'eau ont été réalisées de 25, 50 et 80 °C.

➤ **Dépôt filtre A:**

Tableau 6.4 : Taux dissolution des dépôts filtre A dans l'eau distillée et l'eau de Lias en fonction de température

Solvants	températures (°C)	Dépôt filtre A			
		P1	P2	P2-P1	TD
Eau distillée	25	0.9409	1.0502	0.1093	89.07%
	50	0.9624	1.0863	0.1239	87.61%
	80	0.9464	1.0867	0.1403	85.97%
Eau lias	25	0.9319	1.2316	0.2997	70.03%
	50	0.9611	1.2673	0.3062	69.38%
	80	0.9717	1.313	0.3413	65.87%

➤ **Dépôt filtre B:****Tableau 6.5: Taux dissolution des dépôts filtre A dans l'eau distillée et l'eau de Lias en fonction de température**

Solvants	Températures (°C)	Dépôt filtre B			
		P1	P2	P2-P1	TD
Eau distillée	25	0.9476	0.9652	0.0176	98.24%
	50	0.9612	1.01	0.0488	95.12%
	80	0.9356	0.9865	0.0509	94.91%
Eau lias	25	0.944	1.1459	0.2019	79.81%
	50	0.9738	1.1852	0.2114	78.86%
	80	0.954	1.1876	0.2336	76.64%

➤ **Dépôt conduite intermédiaire des filtres A-B:****Tableau 6.6: Influence de température sur la dissolution de depot de la conduite intermédiaire dans l'eau (distillée et Lias)**

Solvants	températures (°C)	Dépôts Conduite intermédiaire des filtres A-B			
		P1	P2	P2-P1	TD
eau distillée	25	1.1149	1.1197	0.0048	99.52%
	50	1.0729	1.0932	0.0203	97.97%
	80	1.2028	1.2353	0.0325	96.75%
eau lias	25	0.9667	1.163	0.1963	80.37%
	50	0.9426	1.1577	0.2151	78.49%
	80	0.9587	1.1764	0.2177	78.23%

B. Traitement aux acides usuels

Les acides utilisés sont : L'acide acétique, l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique et l'acide nitrique

➤ Filtre A:

Tableau 6.7: Influence de la concentration des différents acides sur la dissolution de dépôts de filtre A

Solvants	Concentrations	Filtre A			
		P1	P2	P2-P1	TD
acide acétique CH ₃ COOH	0,01N	0.9293	1.071	0.1417	85.83%
	0,1 N	0.925	1.0136	0.0886	91.14%
	1N	0.9158	1.0007	0.0849	91.51%
Acide chlorhydrique HCl	0,01N	0.9133	0.9777	0.0644	93.56%
	0,1 N	0.9421	0.9744	0.0323	96.77%
	1N	0.9451	0.9585	0.0134	98.66%
Acide fluorhydrique HF	0,01N	1.1175	1.1897	0.0722	92.78%
	0,1 N	1.1985	1.2335	0.035	96.50%
	1N	1.032	1.0651	0.0331	96.69%
acide nitrique HNO ₃	0,01N	1.1447	1.2205	0.0758	92.42%
	0,1 N	1.1005	1.144	0.0435	95.65%
	1N	1.1906	1.2164	0.0258	97.42%

➤ **Dépôt filtre B:****Tableau 6.8:Influence de la concentration sur la dissolution de dépôt de filtre B**

Solvants	Concentrations	Dépôt filtre B			
		P1	P2	P2-P1	TD
acide acétique CH ₃ COOH	0,01N	0.9045	0.9753	0.0708	92.92%
	0,1 N	0.9152	0.975	0.0598	94.02%
	1N	0.9303	0.9575	0.0272	97.28%
Acide chlorhydrique HCl	0,01N	0.9325	0.965	0.0325	96.75%
	0,1 N	0.9429	0.9647	0.0218	97.82%
	1N	0.9375	0.954	0.0165	98.35%
Acide fluorhydrique HF	0,01N	1.1179	1.2265	0.1086	89.14%
	0,1 N	1.1385	1.2439	0.1054	89.46%
	1N	1.13	1.2031	0.0731	92.69%
acide nitrique HNO ₃	0,01N	1.104	1.2269	0.1229	87.71%
	0,1 N	1.1233	1.2169	0.0936	90.64%
	1N	1.1488	1.1701	0.0213	97.87%

➤ **Dépôt conduite intermédiaire des filtres A-B:****Tableau 6.9:Influence de la concentration des différents acides sur la dissolution de dépôt de la conduite intermédiaire A-B**

Solvants	Concentrations	Dépôt conduite intermédiaire des filtres A-B			
		P1	P2	P2-P1	TD
acide acétique CH ₃ COOH	0,01N	0.9428	0.962	0.0192	98.08%
	0,1 N	0.926	0.9429	0.0169	98.31%
	1N	0.916	0.9282	0.0122	98.78%
Acide chlorhydrique HCl	0,01N	0.9493	0.9639	0.0146	98.54%
	0,1 N	0.9111	0.9215	0.0104	98.96%
	1N	0.9581	0.9659	0.0078	99.22%
Acide fluorhydrique HF	0,01N	1.1492	1.1916	0.0424	95.76%
	0,1 N	1.1116	1.1501	0.0385	96.15%
	1N	1.1547	1.1738	0.0191	98.09%
acide nitrique HNO ₃	0,01N	1.2312	1.2723	0.0411	95.89%
	0,1 N	1.146	1.1846	0.0386	96.14%
	1N	1.1641	1.1881	0.024	97.60%

Chapitre 7 : Résultats et discussions

7.1 Analyse physico-chimique de l'eau :

7.1.1 Eaux échantillonnées "eaux de process" :

Les eaux échantillonnées à l'entrée et à la sortie de la tour d'adsorption présentent un pH presque acide. Les valeurs de turbidité et de conductivité de l'eau sortie tour ont presque triplé par rapport à celles de l'entrée tour comme le montre le tableau 7.1

Tableau 7.1: Résultats des analyses physico-chimiques des eaux de process

Echantillons	Entrée		Sortie	
	C (mg/l)	C (meq/l)	C (mg/l)	C (meq/l)
pH	6,1		6,4	
Turbidité en NTU	9,94		27,5	
Conductivité en $\mu\text{S/cm}$ à $T^\circ=25^\circ\text{C}$	53		127,7	
MES (mg/l)	154		1559	
les ions dosés	C (mg/l)	C (meq/l)	C (mg/l)	C (meq/l)
carbonates (CO_3^{2-})	0	0	0	0
Bicarbonates (HCO_3^-)	45.75	0.75	89,98	1.4750
chlorures (Cl)	0.02	0.0006	0.02	0.0005
sulfates (SO_4^{2-})	Trace	-	Trace	-
Total	-	0.7506	-	1.4755
baryum (Ba^{2+})	Trace	-	Trace	0
Calcium (Ca^{2+})	4.21	0.2104	11.02	0.5511
Magnésium (Mg^{2+})	3.77	0.3100	7.17	0.59
Fer (Fe^{2+})	2.57	0.0920	5.03	0.1799
Sodium (Na^+)	3.15	0.1371	5.52	0.2399
potassium (K^+)	0.09	0.0023	0.16	0.0042
Total	-	0,7378		1.5652
Extrait sec à $(105)^\circ\text{C}$	0,46	/	0,46	/

On remarque également que la quantité des ions bicarbonates dans l'eau est importante. Cette présence et notamment avec l'existence des ions alcalins (Na^+ , K^+) ou alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+}) peuvent engendrer la formation des sels de bicarbonates. L'augmentation de la concentration de l'ensemble des anions et des cations, a presque doublé à la sortie de tour d'adsorption (Figure 7-1). Il est à noter que le fer existe également en quantité faible et que sa valeur dans l'eau de sortie de tour d'adsorption est supérieure à celle de l'entrée de tour.

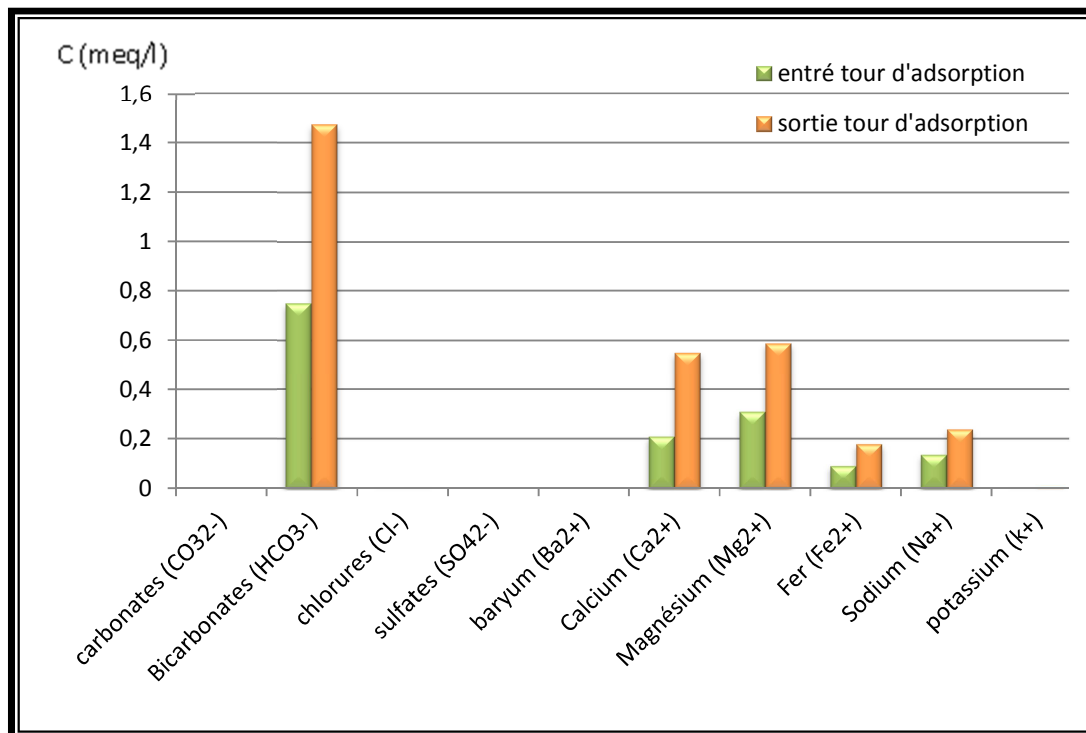


Figure 7.1:Composition chimique des eaux de process

Ceci nous permet de conclure que l'augmentation de la concentration de l'ensemble des ions dans les eaux de process est due à l'élimination d'une partie de la phase aqueuse (séchage) au niveau de la tour d'adsorption.

En ce qui concerne les MES et d'après la figure 7.2, on constate que la quantité des matières en suspension dans l'eau de sortie tour est environ 10 fois supérieure à celle de l'entrée. Cette augmentation importante de la concentration implique une existence d'une source de matière solide non négligeable.

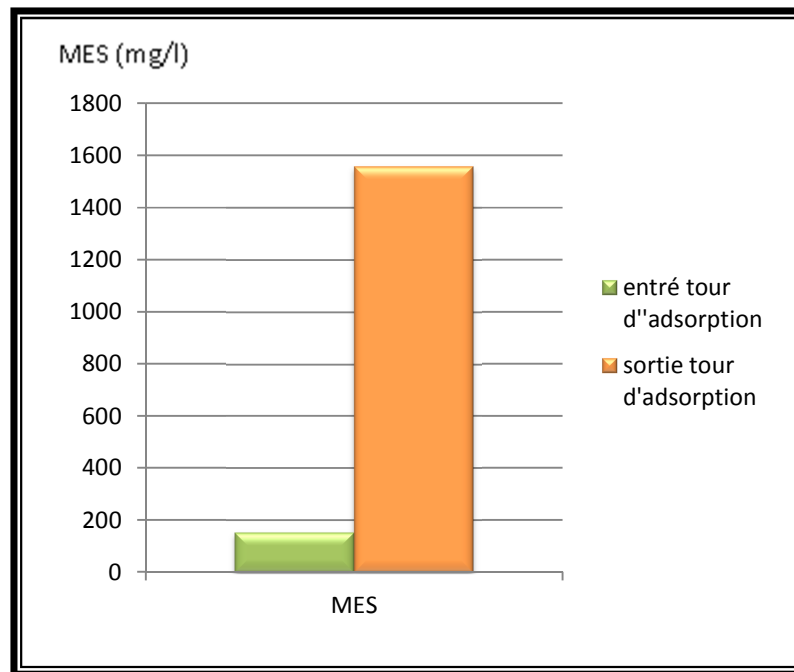


Figure 7.2: Concentration des MES dans l'eau de process

Ceci nous permet de conclure que l'augmentation des concentrations en MES dans les eaux de process est due à l'entraînement des tamis moléculaires dégradés.

7.1.2 Eaux de gisement et d'injection :

Les résultats des analyses physico-chimiques des eaux de gisement et d'injection sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 7.2: Résultats des analyses physico-chimiques des eaux de gisement et d'injection

Echantillons	Eau Ordovicien (gisement)		Eau Lias (injection)	
	C (mg/l)	C (meq/l)	C (mg/l)	C (meq/l)
pH	5,43		4,30	
Turbidité en NTU	406		2,02	
les ions dosés	C (mg/l)	C (meq/l)	C (mg/l)	C (meq/l)
carbonates (CO₃²⁻)	0	0.00	0	0.00
Bicarbonates (HCO⁻)	129	2.11	204	3.34
chlorures (Cl)	140410	3960.45	558	15.74
sulfates (SO₄²⁻)	0	0.00	1300	27.07
Total	-	3962.56	-	46.15
baryum (Ba²⁺)	1051	15.31	0	0.00
Calcium (Ca²⁺)	33924	1692.81	269	13.42
Magnésium (Mg²⁺)	5408	444.88	64	5.26
Fer (Fe²⁺)	108	3.87	0	0.00
Sodium (Na⁺)	39039	1698.10	763	33.19
potassium (k⁺)	1779	45.50	36,5	0.93
Total	-	3900	-	52.80
Extrait sec à 105°C	232810	-	4110	-

A la lumière de ces résultats on remarque que l'eau d'injection Lias est plus acide ($\text{pH}=4,3$) que l'eau de gisement Ordovicienne est acide ($\text{pH}=5,34$) et que cette dernière est très riche en chlorure ($[\text{Cl}^-]=140410 \text{ mg/l}$) et aussi riche en alcalin et alcalino-terreux ($[\text{Ba}^{2+}]=1051 \text{ mg/l}$, $[\text{Ca}^{2+}]=33924 \text{ mg/l}$, $[\text{Na}^+]=39039 \text{ mg/l}$). Par contre l'eau d'injection Lias est riche en sulfates ($[\text{SO}_4^{2-}]=1300 \text{ mg/l}$) et aussi riche en sodium ($[\text{Na}^+]=763 \text{ mg/l}$).

7.2 Etude de compatibilité des eaux d'injection et de gisement:

Une étude de compatibilité des eaux d'injection et des eaux de gisement a été réalisée dans le but de quantifier le dépôt de sel en fonction des différents ratios et pour déterminer aussi le seuil maximal de formation de ce dépôt.

Les résultats obtenus sont représentés sur le graphe suivant qui présente la masse de dépôt en fonction du taux de mélange

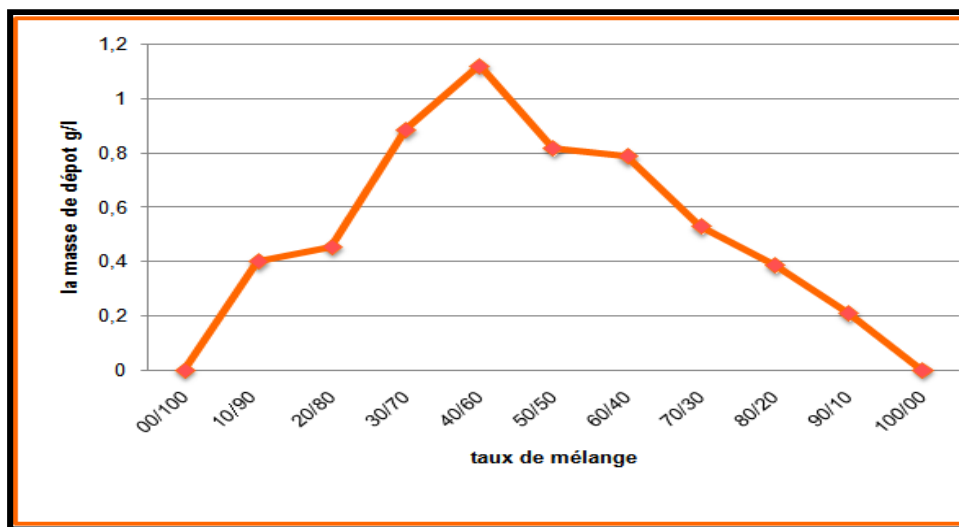


Figure 7.3: étude de compatibilité des eaux d'injection Lias et l'eau de gisement Ordovicienne

Les résultats obtenus montrent que les eaux d'injection Lias et du gisement Ordovicien sont incompatibles sur toute l'échelle des taux de mélange donc quelque soit le ratio utilisé il y a formation de dépôt. La masse du dépôt obtenu par mélange de ces deux eaux augmente jusqu'à atteindre un maximum pour un taux de mélange (40/60), donc le seuil maximal est obtenu avec 40% d'eau d'injection. Ce dernier représente le taux critique.

Nous pouvons conclure que malgré la coexistence des ions sulfates dans l'eau d'injection (Lias) et les ions baryum dans l'eau de gisement Ordovicienne, on remarque l'absence des sels d'incompatibilité des deux (02) eaux et les dépôts A, B, et A-B à savoir : sulfates de baryum, de calcium, de magnésium, Etc.

7.3 Analyse des dépôts

Les analyses des différents échantillons ont été réalisées sur des échantillons suivant :

- Dépôts des Filtres A et B ainsi que le dépôt de la conduite A-B ont été récupérés après une durée de service de 15 Jours
- Les eaux de process entrée et sortie tour d'adsorption « tamis »
- Tamis dégradé après une durée de service plus de 05 ans.
- Tamis vierge (1/8 et 1/16).

7.3.1 Analyses par diffractométrie des rayons x (DRX)

Les résultats de la diffraction des rayons X des dépôts des filtres A, B et de la conduite intermédiaire des filtres A-B représentés sur les figures 6.16 , 6.17 et 6.18 montre la présence des composés minéraux présentés dans le tableau suivants:

Tableau 7.3: Résultats d'analyses de diffraction des rayons X

échantillons	Dépôt de filtre A	Dépôt de filtre B	Dépôt de la conduite intermédiaire
Composés minéraux	Nahcolite Na H C O_3 Trona $\text{Na}_3\text{H}(\text{C O}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$ Quartz Si O_2 en trace	Nahcolite Na H C O_3	Trone $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{NaHCO}_3(\text{H}_2 \text{O})$ Natron $\text{Na}_2 \text{C O}_3 \cdot 10 \text{H}_2 \text{O}$

On remarque que les dépôts sont composés majoritairement de carbonate et bicarbonate de sodium ainsi qu'une faible présence de silice dans le dépôt de filtre A.

7.3.2 Résultats d'analyse par fluorescence X (en %)

Les résultats obtenus des tamis moléculaires sont regroupés dans l'histogramme suivant :

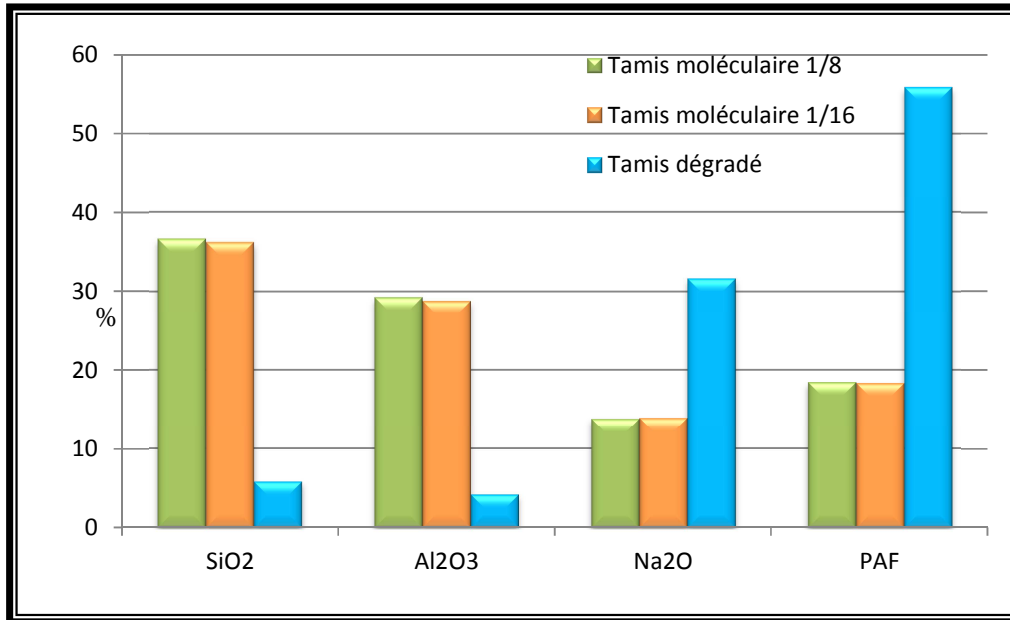


Figure 7.4 : Composition chimique des tamis moléculaires (vierges et dégradé)

On retient d'après la figure 7.4 que les tamis neufs (1/8 et 1/16) sont composés essentiellement de silice (environ 40%), d'alumine (environ 30%), de PAF (environ 20%) avec une quantité moindre d'oxyde de sodium (environ 15%), tandis que le tamis dégradé est riche en PAF (> 55%) et d'oxyde sodium (> 30 %) avec des faibles quantités de silice et d'alumine.

La figure 7.5 illustre la comparaison entre la composition chimique des dépôts et du tamis dégradé.

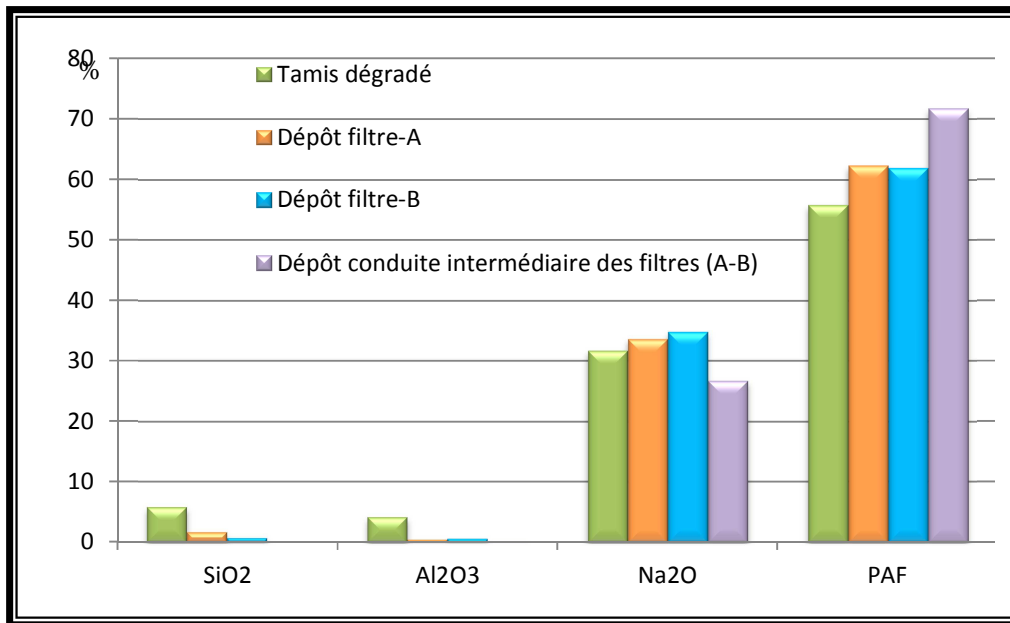


Figure 7.5: Comparaison de composition chimique des dépôts et de tamis dégradé

On remarque d'après l'histogramme et le tableau 6.2 que la composition chimique des deux dépôts des filtres A et B est similaire tel qu'une présence importante de PAF et Na₂O est détectée, de plus quelques traces d'autres éléments (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ et CaO). Concernant le dépôt de la conduite intermédiaire des filtres A-B on observe un important pourcentage au PAF.

On en déduit que la présence de la silice et d'alumine dans les dépôts A et B est causée par un entrainement des tamis moléculaires dégradés.

La présence du sodium au sein de la matrice (dépôt A, B et A-B) montre aussi que ce dernier provient de la dégradation des tamis en plus du sodium présent dans les eaux de process.

Les résultats d'analyse des différents échantillons (liquides & solides « dépôts + tamis ») montrent qu'une partie des dépôts A, B et A-B est due à la présence des carbonates provenant des eaux de process et l'autre partie de la dégradation du tamis.

7.4 Elimination des dépôts par voie chimique :

Suite à notre étude sur la formation et l'élimination des dépôts au niveau de UTGA – TFT, plusieurs méthodes d'élimination des dépôts peuvent être utilisés :

- L'élimination par voie mécanique : Traitement mécanique après ouverture des équipements en question;
- L'élimination par voie Chimique : Dissolution du dépôt par des solvants appropriés.

Le choix des solvants a été orienté par la nature du dépôt suite à des analyses vues ci-dessus. Les résultats obtenus ont montré la présence surtout des carbonates.

7.4.1 Traitement à l'eau :

Les différentes opérations dans l'eau ont été réalisées à 25, 50 et 80 °C.

Les résultats concernant le taux de dissolution des dépôts filtre A , filtre B et filtre intermédiaire A-B dans l'eau distillée et l'eau de Lias en fonction de la température sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 7.4: Taux dissolution des dépôts filtre A, filtre B et conduite intermédiaire filtre A-B dans l'eau distillée et l'eau de Lias en fonction de température

Solvants	Températures (°C)	Taux de Dissolution		
		A	B	A-B
eau distillée	25	89.1%	98.2%	99.5%
	50	87.6%	95.1%	98.0%
	80	86.0%	94.9%	96.8%
eau lias	25	70.0%	79.8%	80.4%
	50	69.4%	78.9%	78.5%
	80	65.9%	76.6%	78.23%

D'après ces résultats on peut déduire que la solubilité des dépôts est plus favorisée dans l'eau distillée que dans l'eau de Lias car cette dernière est riche par d'autres sels et que dans les trois dépôts des filtres (A, B et A-B) l'augmentation de la température influence négativement leur solubilité.

Les résultats du tableau sont également illustrés sur les figures 8.13, 8.14, et 8.15.

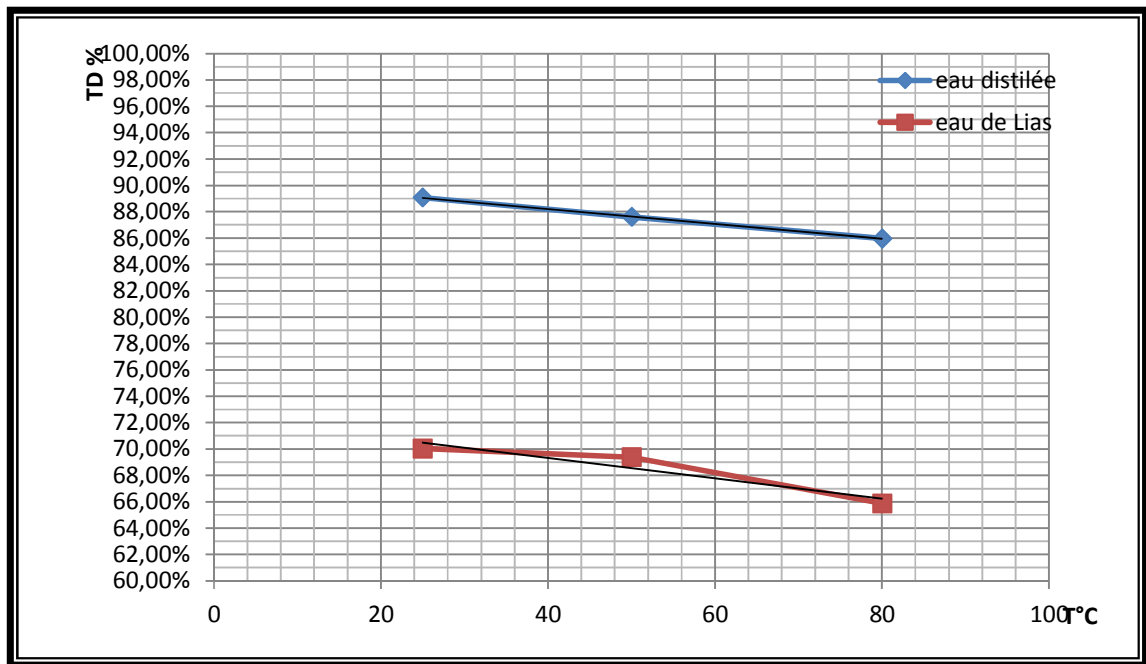


Figure 7.6: Influence de température sur la dissolution du dépôt dans l'eau (eau distillée et eau de Lias)

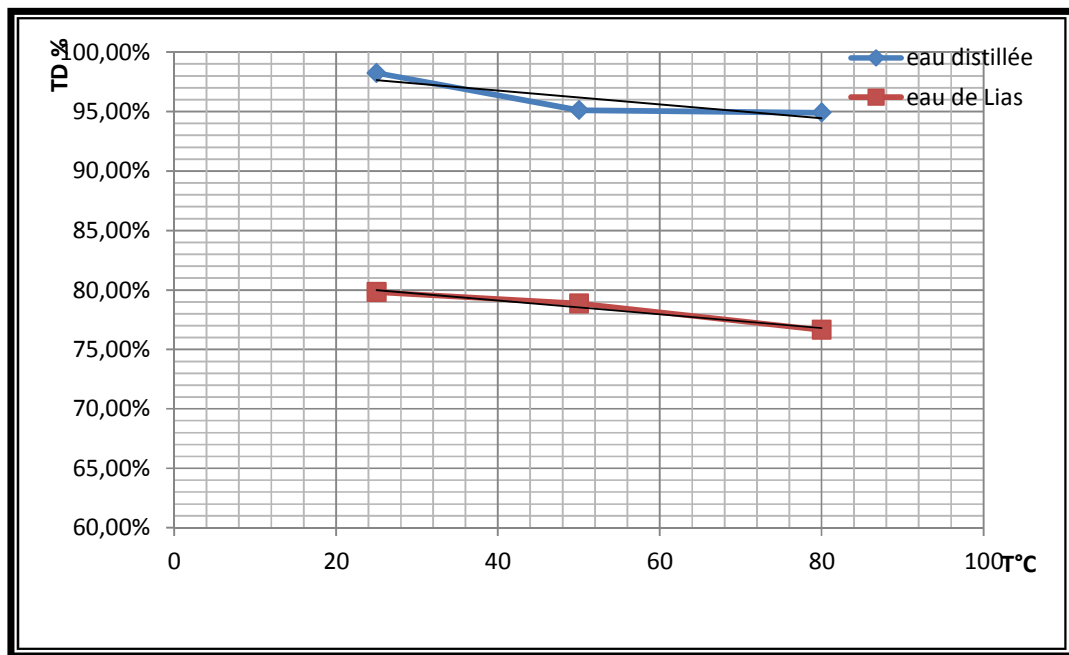


Figure 7.7 : Influence de la température sur la dissolution de dépôts de filtre B dans l'eau distillée et l'eau de Lias

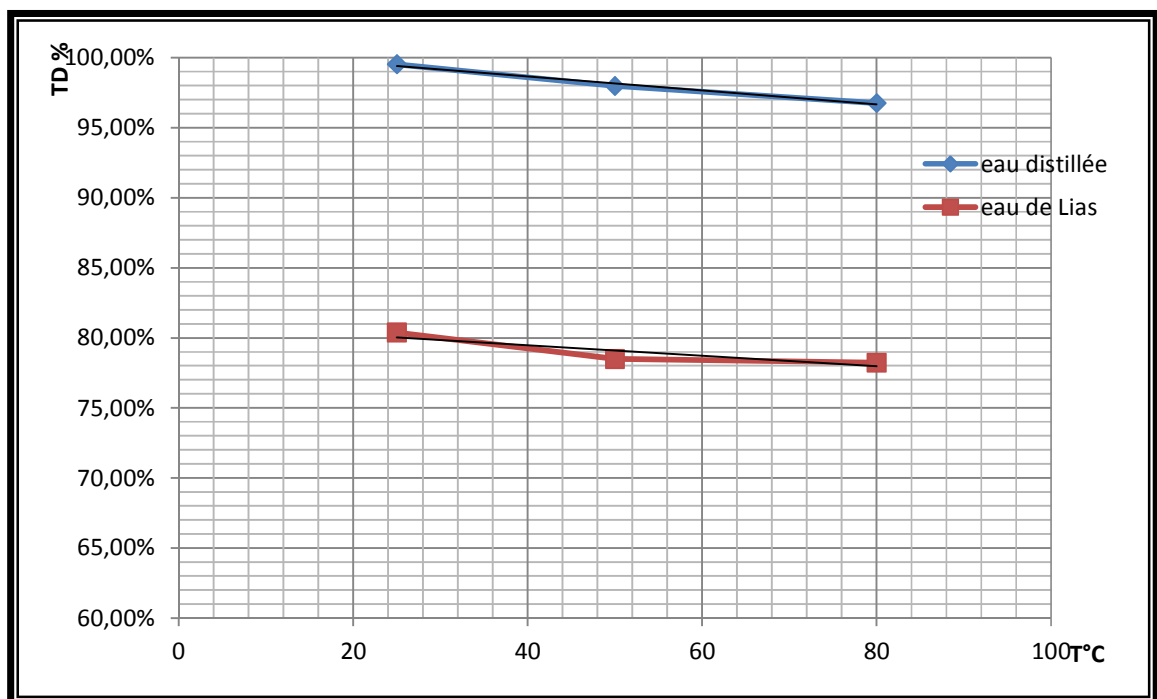


Figure 7.8: Influence de température sur la dissolution de dépôts de la conduite intermédiaire dans l'eau (distillée et Lias)

➤ **Comparaison entre la dissolution des trois dépôts:**

Pour voir la différence de dissolution entre les trois dépôts dans l'eau, on compare le taux de dissolution de ces derniers pour un même solvant et dans les mêmes conditions.

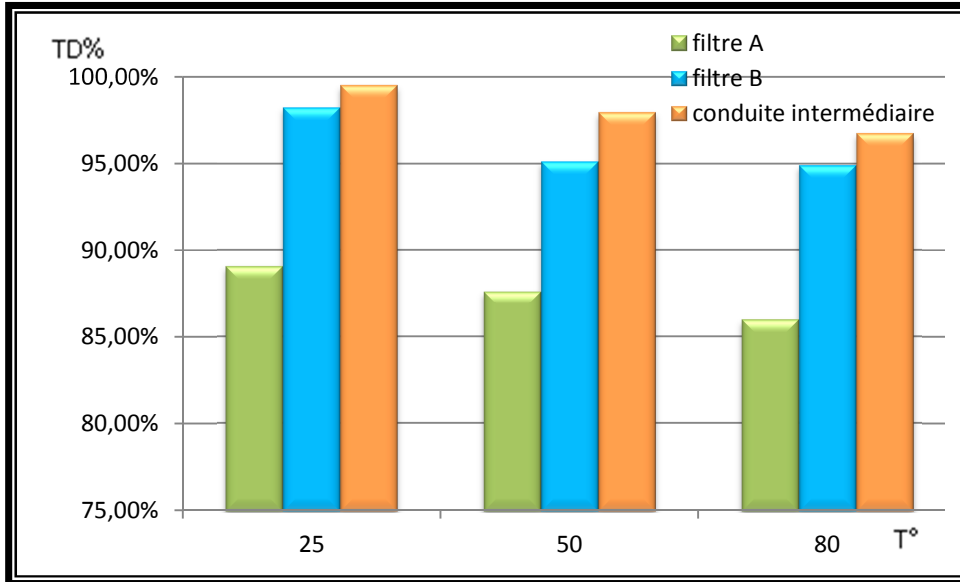


Figure 7.9: Comparaison des taux de dissolution des trois dépôts dans l'eau distillée

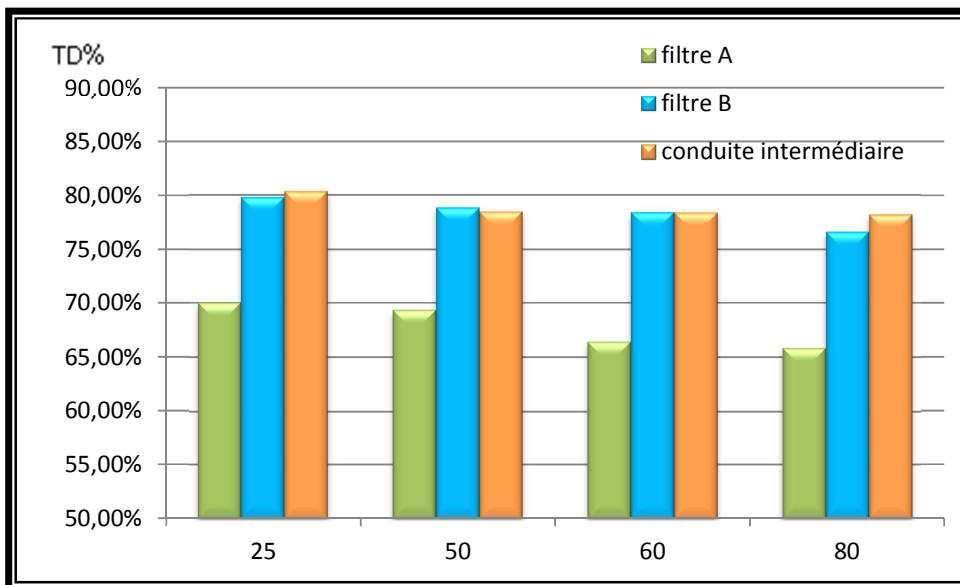


Figure 7.10: Comparaison de taux de dissolution des trois dépôts dans l'eau de Lias

D'après les figures 7.9 et 7.10, La dissolution de dépôt de la conduite intermédiaire des filtres A-B est meilleure par rapport aux deux autres dépôts soit dans l'eau distillée ou l'eau de Lias.

7.4.2 Traitement aux acides usuels

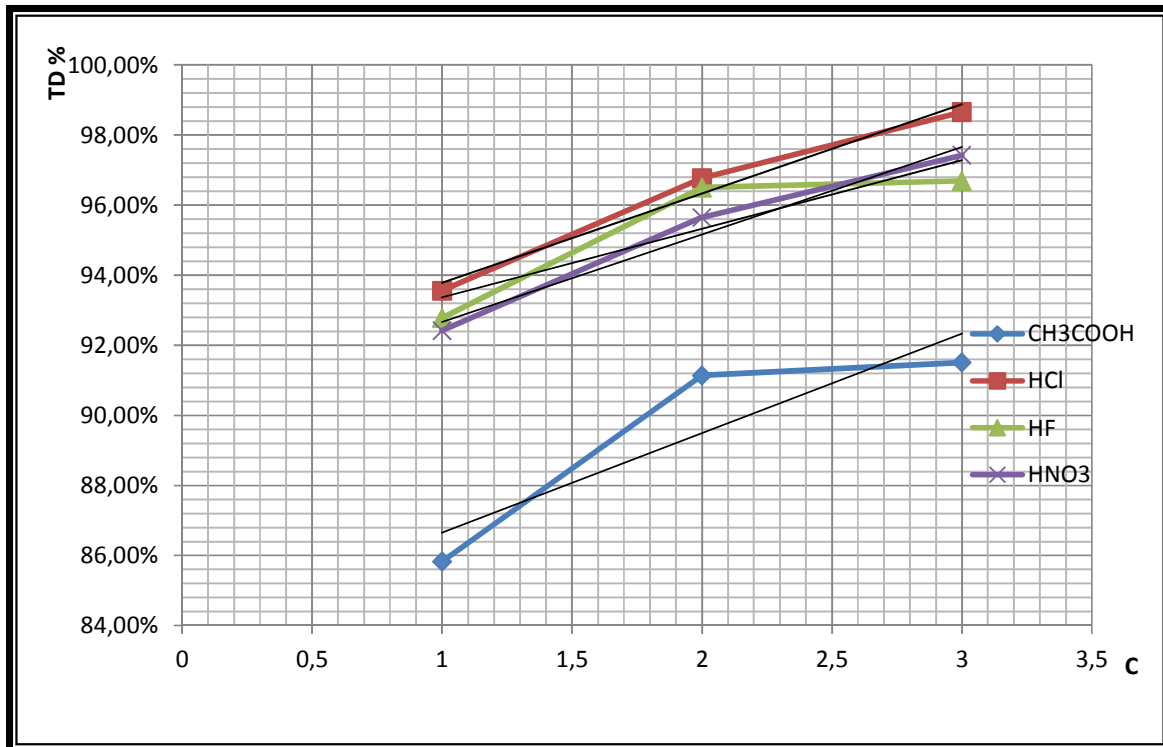
Les résultats de l'influence de la concentration des différents acides sur la dissolution des dépôts filtre A, filtre B et conduite intermédiaire filtre A-B sont résumés dans le tableau suivant :

Les acides utilisés sont : L'acide acétique, l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique et l'acide nitrique

➤ **Dépôt de filtre A:**

Tableau 7.5:Influence de la concentration des différents acides sur la dissolution de dépôts de filtre A filtre B et conduite intermédiaire A-B

Solvants	Concentrations	Taux de Dissolution		
		A	B	A-B
acide acétique CH ₃ COOH	0,01N	85.8%	92.9%	98.08%
	0,1 N	91.1%	94.0%	98.31%
	1N	91.5%	97.3%	98.78%
Acide chlorhydrique HCl	0,01N	93.6%	96.8%	98.54%
	0,1 N	96.8%	97.8%	98.96%
	1N	98.7%	98.0%	99.22%
Acide fluorhydrique HF	0,01N	92.8%	89.1%	95.76%
	0,1 N	96.5%	89.5%	96.15%
	1N	96.7%	92.7%	98.09%
acide nitrique HNO ₃	0,01N	92.4%	87.7%	95.89%
	0,1 N	95.7%	90.6%	96.14%
	1N	97.4%	97.9%	97.60%



Ces résultats sont également illustrés sur les figures 7.11, 7.12 et 7.13.

Figure 7.11: Influence de la concentration des différents acides sur la dissolution de dépôts de filtre A

Pour le dépôt du filtre A on peut déduire que l'efficacité de dissolution est supérieure à 80% quelque soit la concentration pour l'ensemble des acides et que pour l'ensemble des concentrations l'acide acétique est moins efficace (taux de dissolution est de 86%-91%). L'acide chlorhydrique a été trouvé le meilleur pour différentes concentration.

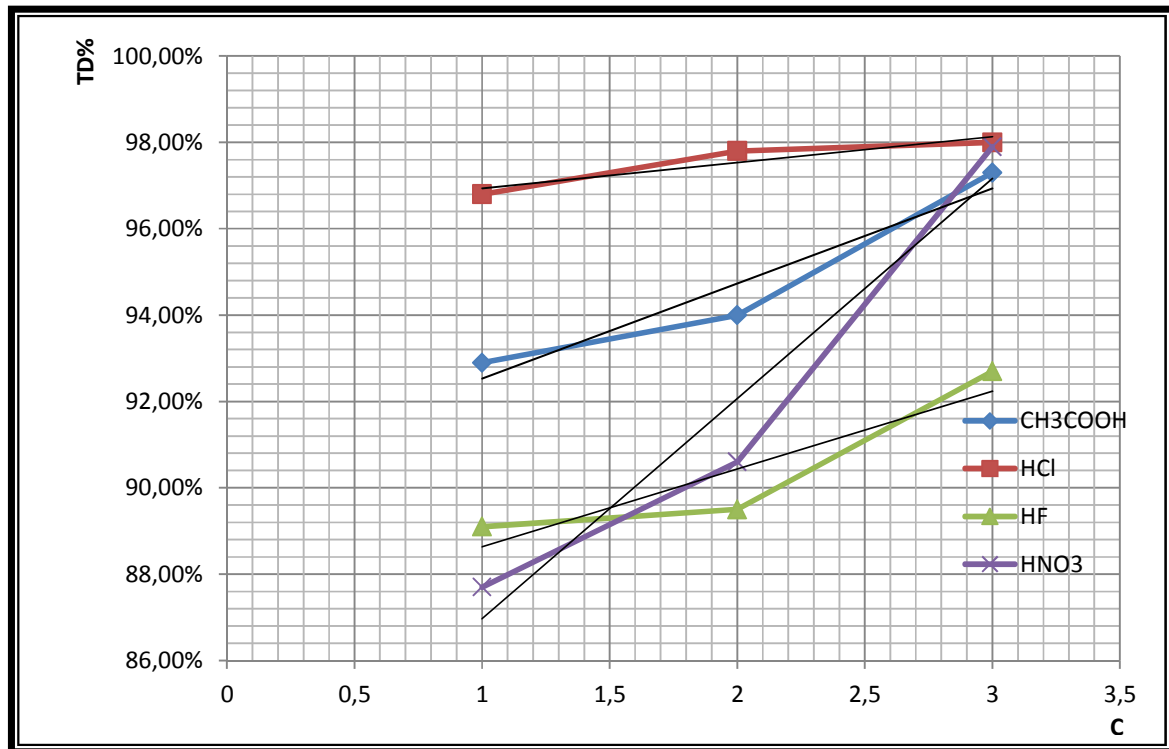


Figure 7.12: Influence de la concentration des différents acides sur la dissolution de dépôt de filtre B

Pour le dépôt du filtre B, on constate que le taux de solubilité pour l'ensemble des acides est de 88% - 98% à différentes concentrations.

On note également que l'efficacité est moyenne pour l'acide fluorhydrique et l'acide acétique par contre elle est meilleure pour l'acide nitrique.

On peut conclure qu'à faible et moyenne concentration l'acide chlorhydrique est meilleur.

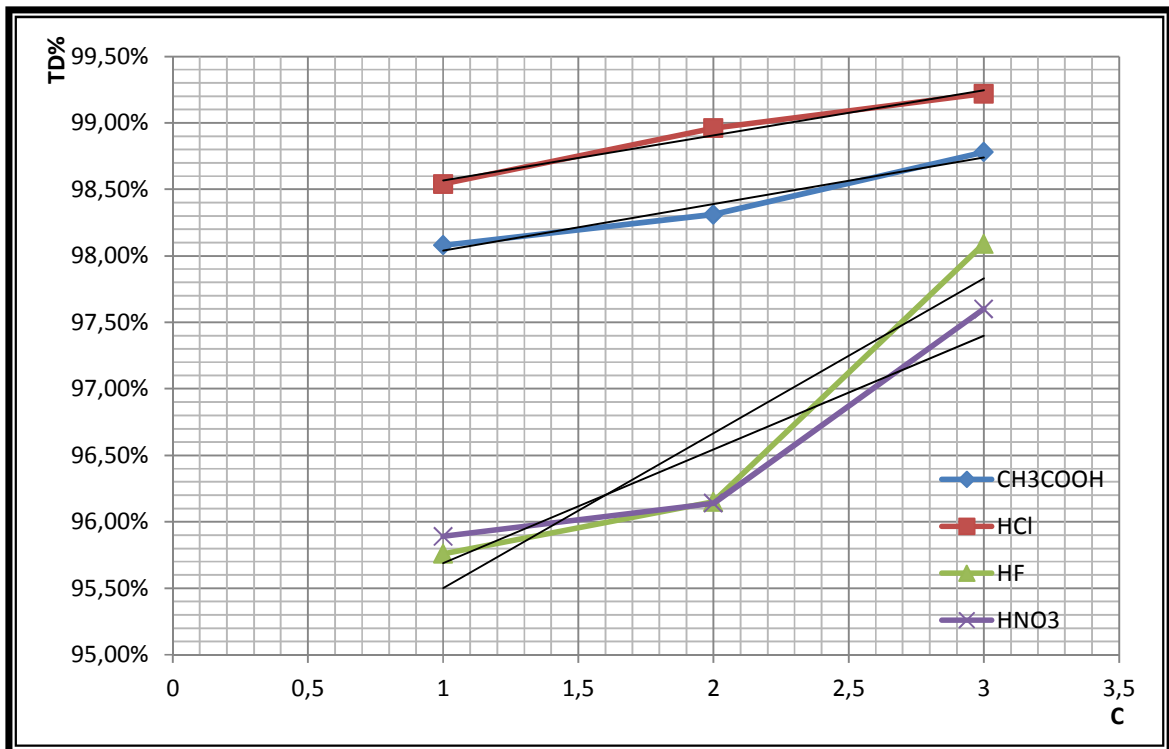


Figure 7.13: Influence des concentration des différents acides sur la dissolution de depots de la conduite intermédiaire A-B

Pour le dépôt conduite intermédiaire A-B, on remarque que pour l'ensemble des acides quelque soit la concentration l'efficacité est supérieure à 96%, donc augmenter la concentration ne sert à rien.

➤ **Comparaison entre la dissolution des trois dépôts:**

Pour détecter la différence de dissolution entre les trois dépôts, on procède a une comparaison du taux de dissolution de ces derniers dans chaque solvants dans les mêmes conditions (concentration ; température)

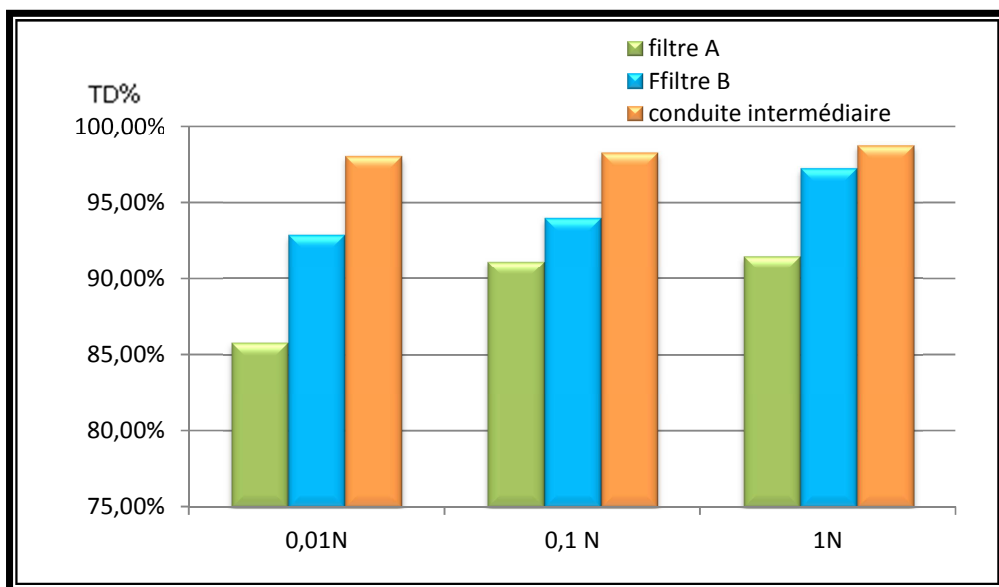


Figure 7.14: Comparaison de taux de dissolution des trois dépôts dans l'acide acétique

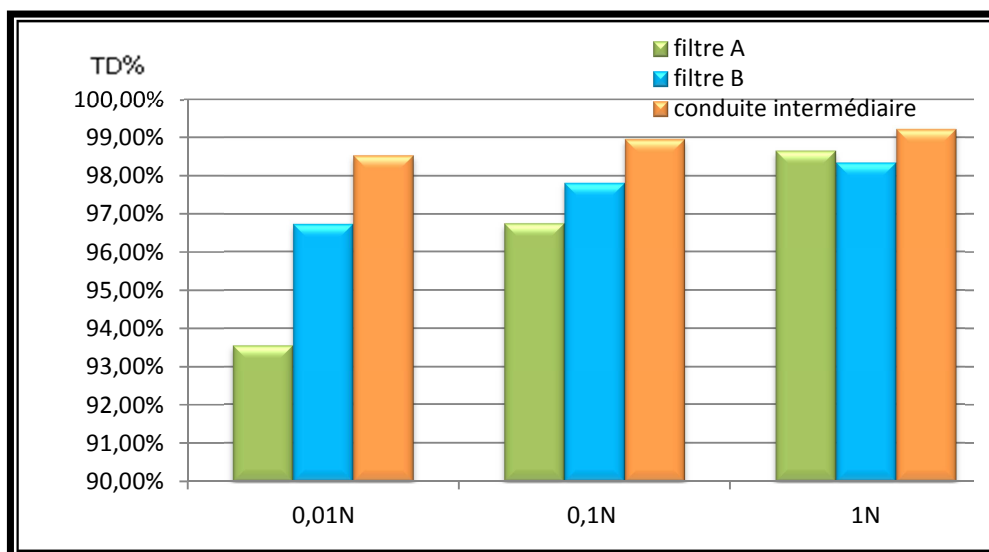


Figure 7.15: Comparaison de taux de dissolution des trois dépôts dans l'acide chlorhydrique

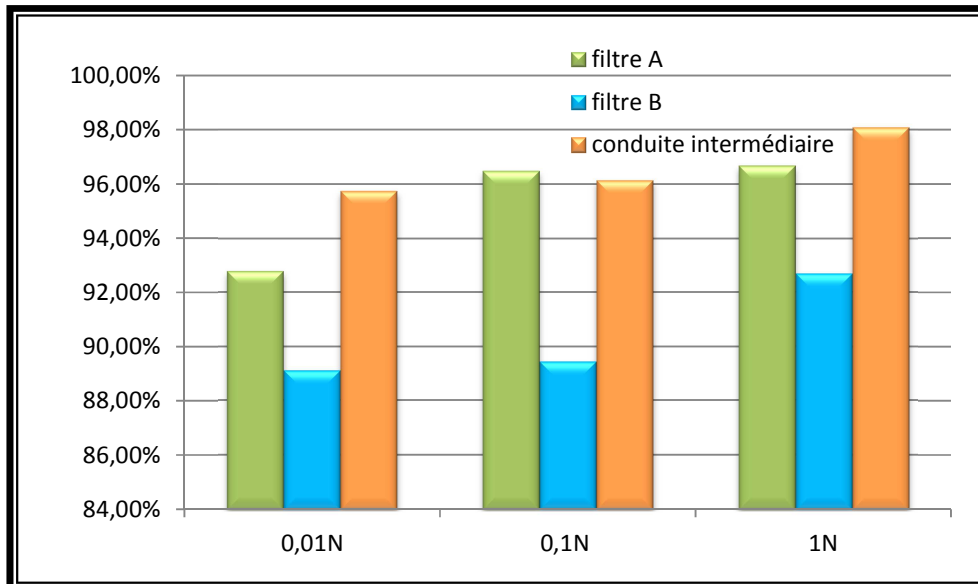


Figure 7.16: Comparaison de taux de dissolution des trois dépôts dans l'acide fluorhydrique

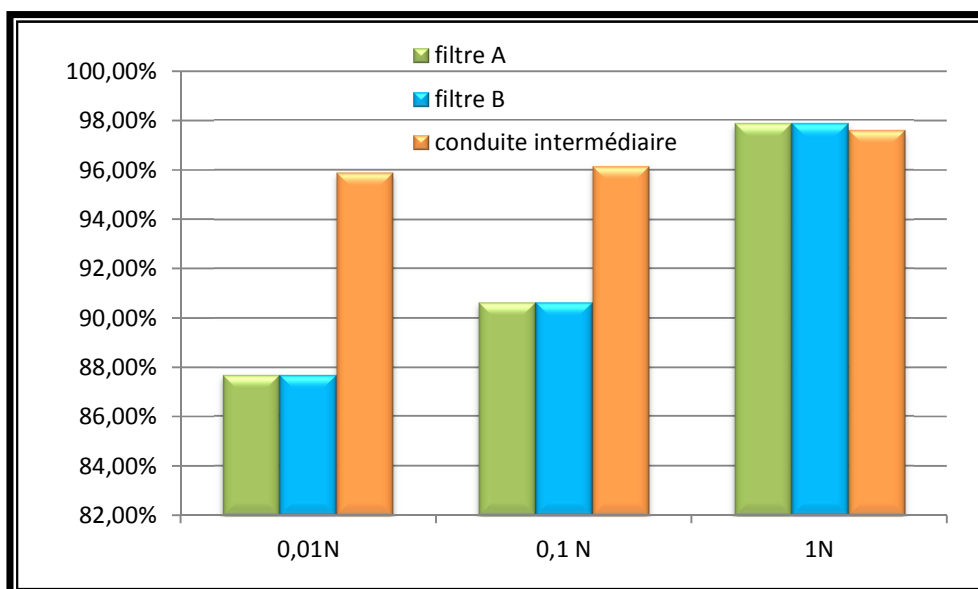


Figure 7.17: Comparaison de taux de dissolution des trois dépôts dans l'acide nitrique

D'après les figures illustrées ci-dessus on peut déduire que la dissolution de dépôt de la conduite intermédiaire des filtres A-B est meilleure dans les solvants acides utilisés à n'importe quelle concentration, cela peut être dû à la composition chimique (71,8% de PAF).

On note aussi que cette différence de dissolution des trois dépôts est peut être due à la présence de silice et d'alumine dans les dépôts des filtres et qui sont difficiles à dissoudre.

La figure (7.16) se diffère des autres figures où on remarque que le taux de dissolution de dépôt de filtre A est important par rapport au dépôt de filtre B par contre dans les autres solvants la dissolution des dépôts des deux filtres A et B est presque identique.

Cela est expliqué par :

- La silice n'est guère attaquée que par l'acide fluorhydrique
- L'alumine est plus soluble dans les milieux basiques.

➤ **Résultats de traitement chimique réalisés par Halliburton:**

Suite à l'arrêt de l'UTGA – TFT, La société Halliburton a réalisé le traitement chimique par l'acide acétique à 10 % (voir annexe B).

➤ **Conclusion :**

- On remarque que l'efficacité est peu influencée par l'augmentation de concentration ;
- A une concentration donnée l'efficacité des 04 acides diminue de l'acide chlorhydrique à l'acide acétique :



- Le choix de l'acide acétique par Halliburton pour le détartrage des équipements a été fait suite à la passivité de ce dernier par rapport aux autres acides (HCl, HF et HNO₃) qui sont plus agressifs.
- Suite à l'ouverture de la conduite intermédiaire avant le filtre B (Vanne comprise), on remarque que le traitement à l'acide acétique n'a pas été très efficace (voir annexe B).
- L'efficacité des acides est meilleure par rapport à l'eau.

En date du 10/07/1999, un nettoyage chimique par une solution d'acide chlorhydrique (3.6 %) a été réalisé par les personnels de l'UTGA – TFT. Les résultats obtenus en 1999 étaient meilleures par rapport à ceux obtenues par Haliburton. (voir annexe B)

D'autres solvants organiques ont été testés à savoir : Le benzène, le Toluène, l'Heptane, l'Acétone et l'éthanol sur les différents dépôts et les résultats obtenus ont été non satisfaisants.

Conclusion générale

Les résultats d'analyses et le traitement chimique effectués sur les différents échantillons prélevés lors de notre visite de l'unité de traitement de gaz associé UTGA -TFT- nous ont permis de faire les conclusions suivantes :

- Les dépôts formés au niveau des filtres (A et B) et la conduite intermédiaire des filtres (A et B) sont de même nature qui est à base de bicarbonate de sodium.
- L'incompatibilité des eaux de gisement (Ordovicienne) et d'injection (Lias) n'est pas responsable de la formation des dépôts étudiés.
- La formation de dépôt de bicarbonate de sodium est le résultat de la rencontre des bicarbonates existant déjà dans l'eau de process entraîné par le gaz et le sodium provenant de la dégradation des tamis moléculaires.
- La dégradation des tamis moléculaires est due essentiellement à l'entraînement des huiles de lubrification, le fonctionnement des tamis pendant une longue période (cinq ans) qui dépasse sa durée de vie (trois ans) et l'emplacement des tamis déjà périmé ou proche de leur date de péremption.
- les acides sont les meilleurs solvants de bicarbonate de sodium par rapport aux solvants organiques.
- Parmi les acides utilisés pour le traitement chimique de dépôt on peut s'orienter vers l'acide chlorhydrique qui est d'une efficacité importante mais cela en complétant ce travail avec une étude d'agressivité de ce solvant sur le métal des équipements pour le choix d'un inhibiteur approprié.

Suite à notre étude on propose les recommandations suivantes :

- Respecter la période de fonctionnement des tamis moléculaires.
- Mettre une bonne étanchéité (joint non dégradable par la température) de la grille inférieure des sécheurs pour éviter l'entraînement des tamis et des billes de support par le gaz.
- Proposer une autre configuration des différents composants du tamis moléculaire d'une manière à éviter l'entraînement des bâtonnets.

- Vérification du cycle des huiles de lubrification (vannes) afin de régler le problème d'entraînement des huiles.
- Mettre en service un hygromètre en ligne afin de suivre en permanence la teneur en eau dans le gaz déshydraté.
- Enfin il est recommandé de surveiller périodiquement l'état du tamis.

Bibliographie

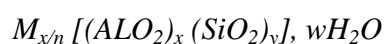
- [1] <http://www.universalis.fr/encyclopedia/petrole-le-petrole-brut/>.
- [2] <http://fr.wikipedia.org/wiki/P%C3%A9trole>
- [3] Technique d'exploitation pétrolière R-Cossé.
- [4] formation –exploration et production des gisements « formation industrie IFP-training » enspm
- [5] Comment augmenter le taux de récupération du pétrole dans les gisements ? IFP
- [6] cours de raffinage «M^r.OTHMANIN» faculté des hydrocarbures ‘‘INH’’.
- [7] http://fr.wikipedia.org/wiki/Gaz_naturel
- [8] J-F.Granier, propriété des fluides de gisement, tome 2, 1998.
- [9] Traitement des eaux d'injection pour récupération secondaire revue de l'IFP, février 1965 N°7
- [10] division production chimique pétroliers industrie pétrolières, CATALOGUE CECA
- [11] « Etude des problèmes des venues d'eau dans les champs d'huile ». Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de MAGISTER, Spécialité: Génie pétrolier Option: Exploitation pétrolière Par BELAZZOUG Fateh ; université kasdimerbahouargla ;2012
- [12] Choix d'un anti-dépôt de sulfate de baryum pour le complexe industriel nord CINA. Mémoire INCH 2006.
- [13] Etude des mécanismes de libération d'actifs nanodisperses application au traitement de puits par Céline Rondon Vilatte l'université bordeaux I-école doctorale des sciences chimiques
- [14] Exploration & Production -LE PROCESS-Les produits chimiques-SUPPORT DE FORMATION Cours EXP-PR-PR060 Révision 0.1-TOTAL.
- [15] M.Iordacheseo; « dépôts cristallins dans la production du pétrole » revue IFP vol 25 n°56 mai 1970.
- [16] Spécification de produits minéraux pour fluide de forage édition TECHNIP- Paris
- [17] Charlot, Gaston. Les méthodes de la chimie analytique, analyse quantitative minérale.

-
- [18] CECA ARKEMA group (<http://www.cecachemicals.com>)- (Carbonisation Et Charbons Actifs)
- [19] Catalogue CECA (Division produits chimiques pétroliers 1975)
- [20] Nouveau traité de chimie minérale / T. 16: Fluor, chlore, brome, iode, astate, manganèse, technétium, rhénium / par A. Chrétien ... [et al.].
- [21] « Étude expérimentale de la cristallisation du bicarbonate de sodium » par Yi ZHU ; université Libre de Bruxelles (ULB) Faculté des sciences Appliquées/Ecole polytechnique Service de chimie Industrielle ; 2004
- [22] Inhibiteurs de dépôts inorganiques, notamment dans les puits pétroliers, notamment en conditions haute pression/haute température ; Brevets ; Christian Hurtevent, Rosangela Pirri ; 21 sept. 2005 ; EP1261652 B1 ; Ceca S.A.
- [23] CECA ARKEMA group (<http://www.cecachemicals.com>)- (Carbonisation Et Charbons Actifs)
- [24] Catalogue CECA (Division produits chimiques pétroliers 1975)
- [25] Lucid-state CLS- Les solvants par Fosco Publié le 18/08/2010 (<http://lucid-state.org/forum/content.php/496-Les-solvants?s=f5b697f6de87cdb698d9b87ab3fd3118>)
- [26] Revue IFP « application to the development of statement to inhibit the deposition of barium sulphate » Sep-Oct 1992. Volum 4 n°5
- [27] GERMANI-COLSROQUER. Traitement des eaux
- [28] ANALYSE QUANTITATIVE , Vladimir N. Alekseev , Mir, 1970 - 592 pages
- [29] Travaux pratiques de chimie analytique –pharmacie 1ere année -2002-2003- GRAVIMETRIE-
- [30] Solubilité et dissolution ,PPT, scouturier.pbworks.com/f/**Solubilité**+et+**dissolution**.pptx)
- [31] Caractérisation d'un dépôt dans un puits pétrolier de champ de Tin Fouyé Tabankort ; boukerdounemalika et Kacimiimene ; université M'Hamed Bouguerra-Faculté des sciences de l'ingénieur ; 2008
- [32] Jean RODIER, Bernard LEGUBE, Nicole MERLET et coll, l'analyse de l'eau. 2009.
- [33] K. Guellil, N. MAZOUZ; analyse minéralogique et chimique d'échantillons. période d'exécution : Septembre 2013.

Annexe A : Tamis moléculaire

➤ *Tamis moléculaires :*

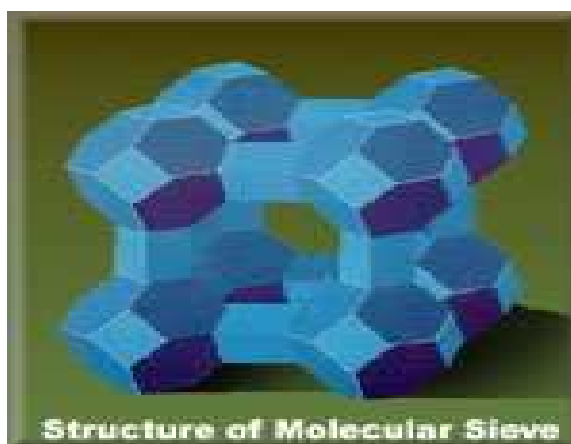
Les tamis moléculaires sont des cristaux microporeux de silico-aluminates alcalins ou alcalino-terreux de formule générale :



M: monovalent (Na, Li, K) ou bivalent (Ca, Mg, Ba)

N : étant la valence du cation

x et y: des nombres entiers (y/x égal ou supérieur à 1)



Structure tamis moléculaire

Leur système cristallin est tel qu'après élimination de leur eau de cristallisation, à température élevée, il conserve une structure constituée par un réseau de cavités de même diamètre reliées entre elle par des pores de taille uniforme. Le diamètre effectif des pores varie suivant le type de tamis et la nature du cation (de 3°Å à 1°Å)

Leur préparation se fait par cristallisation hydro thermique à partir de gels d'alumino silicates entre 20° et 175°C . Les cristaux obtenus sont desséchés dans le même intervalle de température.

L'élimination de l'eau contenue dans les cavités ou (activation) s'effectue entre 400° et 650°C d'où on obtient une poudre cristalline ou granulés auquel on ajoute un liant (environ 20% du poids). Dans notre cas le tamis moléculaire utilisé est une zéolite synthétique du type A de formule de base donnée par constructeur : $\text{Na}_{12} [(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] 27\text{H}_2\text{O}$. Où Na^+ cation métallique qui maintient la neutralité électrique de la charpente anionique des cristaux et nous renseigne sur le diamètre effectif des pores du tamis moléculaires qui est de 4,2°A.

Pour exemple : - Le cation potassium (K)= 3°A

- Le cation calcium Ca = 5°A

Les tamis moléculaires sont stables jusqu'à 537 °C, ils sont régénérables entre 200° et 400°C. ils sont avides d'eaux et fournissent les meilleurs adsorbant connus pour le séchage des gaz et des liquides dans le domaine des faibles teneurs en eau. Toute fois les tamis moléculaires sont alcalins dans la nature et possèdent un pH dans l'eau distillée de 9 à 10,5 (pour TFT , pH= 8,8).

➤ **Les avantages:**

- Point de rosée très bas (sous 70 bars)
- Simplicité de la mise en œuvre et du design
- Pas de problèmes de moussage
- Grande sélectivité

➤ **Les inconvénients :**

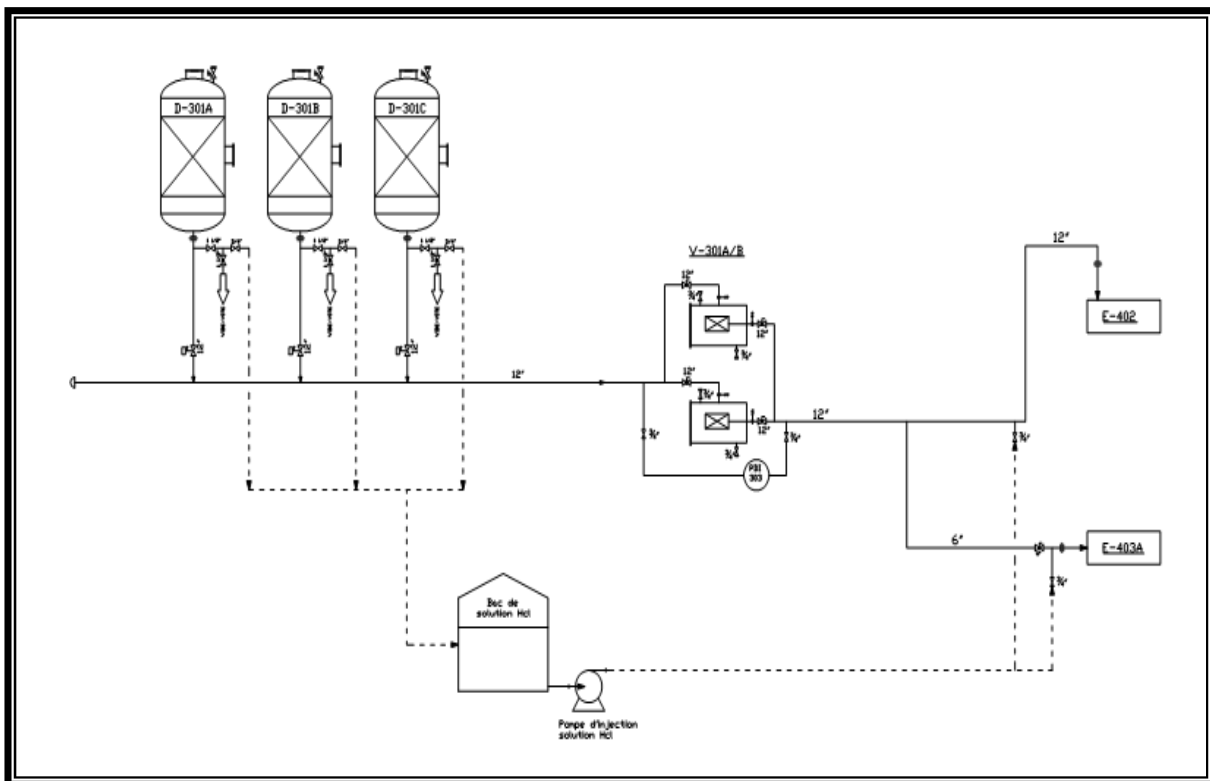
- investissement important
- demande une importante quantité de chaleur pour la régénération.

❖ Configuration des tamis moléculaire de l'UTGA :



Annexe B : Nettoyage chimique industriel des échangeurs E 402, E 403 A et B, filtres et conduites reliant ces installations de l'UTGA

1. Circuit de nettoyage :



2. Nettoyage effectué par le personnel de l'unité UTGA lui-même.

Date de l'opération : 10/07/1999.

➤ Produits chimique de nettoyage :

- 12 fûts d'acide chlorhydrique
- 70 litres de l'inhibiteur de corrosion A 260
- 20 litres de surfactant F 078
- 140 litres de séquestrant EDTA

- 01 fût de NaOH agent de neutralisation.

➤ **Procédure de traitement:**

L'opération se déroule en cinq phases:

- Remplissage et circulation à l'eau, vidange.
- Remplissage et circulation à l'acide chlorhydrique
- Rinçage avec de l'agent séquestrant. (EDTA)
- Rinçage et circulation avec l'agent neutralisant
- Rinçage à l'eau et vidange.

3. Nettoyage effectué par HALLIBURTON

➤ **Produits chimique de nettoyage :**

Chemicals Required per 1000 Gallons				
Chemical		Fresh Water	Neutralizer Fluid	10% Acetic Acid
FE-1A	gal /Mgal			100
MSA-II	gal /Mgal			6
LOSURF-300	gal /Mgal			2
MUSOL-A	gal /Mgal			70
K-35	gal /Mgal		17	
Water	gal /Mgal	1000	999	822

➤ **Identification des produits chimique :**

1- MUSOL A

Nom commercial du produit : MUSOL A SOLVENT

Famille chimique : Mélange

Application : solvant

Fabricant/fournisseur : Halliburton Energy Services

Composition/information sur les ingrédients :

Substance	Pourcentage(%)
Alcool d'oxylated	10-30%
Ether monobutylique d'éthylène glycol	60-100%

2- FE-1A :

Nom commercial du produit : FE-1A acidizing composition

Famille chimique : Acide organique Anhydride

Application : Additif

Fabricant/fournisseur :HalliburtonEnergy Services

Composition/information sur les ingrédients :

Substance	Pourcentage(%)
Acide acetique	30-60%
Anhydride acétique	60-100%

➤ Point d'ouverture du circuit nettoyé :



➤ Résultats de nettoyage effectué par HALLIBURTON :



La conduite intermédiaire après le nettoyage chimique par l'acide acétique



Filtre après deux jours du nettoyage par l'acide acétique